



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica

TESIS DOCTORAL

TERMOESTABLES HÍBRIDOS ORGANO-INORGÁNICOS.

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES.

Autora: Silvia González Prolongo

Directores: Dr. Juan Baselga Llidó

Dr. Juan Carlos Cabanelas Valcárcel

Leganés, 2003



Resumen

Se han preparado varios poliorganosiloxanos basados en el poli(3-aminopropilmetilsiloxano) (PAMS), mediante hidrólisis y condensación del monómero 3-aminopropilmetildietoxisilano (APDES). La modificación de su funcionalidad se ha llevado a cabo por reacción con pequeñas cantidades de fenilglicidil éter (PGE), formando aductos PAMS:PGE. Se ha analizado la miscibilidad de los polisiloxanos sintetizados con una resina epoxídica base, el diglicidil éter del bisfenol-A (DGEBA). Las mezclas resultantes son inmiscibles inicialmente, aunque el avance de la reacción epoxi/amina provoca su homogeneización parcial.

Se ha estudiado el curado de los diferentes endurecedores poliaminosiloxánicos, PAMS y PAMS:PGE, con DGEBA. Se ha analizado el efecto que ejerce la presencia de grupos amina secundarios en la mezcla inicial, así como la influencia de la concentración inicial de grupos hidroxilo, capaces de catalizar la reacción epoxi/amina. La reacción se ajusta a un modelo autocatalítico, presentando una autoaceleración a relativas bajas conversiones. Al aumentar la proporción de aminas secundarias en la mezcla inicial, la reacción no-catalizada pierde importancia respecto a la autocatalizada. Por otra parte, el calor de reacción y la energía de activación obtenidos son comparables a los reportados para el curado de resinas epoxi con diaminas convencionales.

Mediante diversas técnicas microscópicas, se ha analizado la morfología de los sistemas curados, observándose cierto grado de heterogeneidad composicional provocado por la inmiscibilidad inicial de los componentes. Se han encontrado "pseudodominios" ricos en silano distribuidos homogéneamente por la matriz epoxi. Dichos dominios están constituidos por gradientes de concentración en forma de capas concéntricas. Se ha comprobado que dicha heterogeneidad afecta a las propiedades mecánicas y que disminuye a medida que aumenta el grado de entrecruzamiento.

También se ha estudiado la capacidad de absorción de agua de la resina DGEBA/PAMS. La máxima cantidad de agua absorbida es del 3% en peso. Se ha propuesto un nuevo procedimiento para el estudio del hinchamiento producido por la entrada de agua a través de n-FTIR.

Abstract

Several polyorganosiloxanes were prepared. The synthesis of poly(3-aminopropyl methylsiloxane) (PAMS) was carried out by hydrolysis and condensation of 3-aminopropyl methyldiethoxysilane monomer (APDES). The functionality modification of PAMS was done by subsequent reaction with phenylglycidyl ether (PGE), forming PAMS:PGE adducts. The miscibility of the synthesised polysiloxanes with an epoxy resin, bisphenol A diglycidyl ether (DGEBA) was analysed. The initial mixtures are immiscible, but the epoxy/amine reaction induces a partial compatibilisation.

The curing reaction of DGEBA with the different polysiloxane hardeners, PAMS or PAMS:PGE, was studied. The influence of initial hydroxyl groups concentration, able to catalyse the epoxy/amine reaction, and also, the presence of secondary amines in the initial mixture, were analysed. Reaction follows an autocatalytic model, showing autoacceleration at low conversion. When the secondary amine and hydroxyl groups concentrations are high in the initial mixture, the curing process occurs mainly by the catalytic reaction. The non-catalytic path becomes almost negligible. The obtained reaction heat and activation energy are similar to the reported for DGEBA curing with conventional diamines.

The morphology of the cured products has been analysed by several microscopy techniques. A compositional heterogeneity was observed, caused by the initial immiscibility of the components. The siloxane is concentrated in "pseudodomains" distributed homogeneously in the epoxy matrix. Concentric layers of gradient concentration constitute these domains. This heterogeneity affects to the mechanical properties and decreases with crosslinking degree.

Water absorption capacity of DGEBA/PAMS system has been also studied. The maximum water absorption is 3% w/w. A novel procedure has been proposed for studying the swelling phenomena by n-FTIR.



Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis directores de Tesis, Juan Baselga y Juan Carlos Cabanelas, por su apoyo y comprensión, pero sobre todo por lo mucho que he aprendido junto a ellos.

Igualmente quiero agradecer al Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Carlos III de Madrid el haberme permitido disponer de sus equipos e infraestructura para la realización de este trabajo. Especialmente, agradezco a D. José Manuel Torralba su ayuda y dedicación.

Agradezco al Centro de Apoyo Tecnológico (CAT) y al Laboratorio Integrado de Caracterización de Materiales (LICAM) de la Universidad Rey Juan Carlos el haberme dejado utilizar sus instalaciones y la gran ayuda que me han prestado en la realización de los ensayos y experimentos.

Expresar también mi agradecimiento a mis compañeros de despacho y laboratorio (Dania, María, Sergio, Juani, Nikos y Antonio) por su amistad e incansable comprensión. También deseo agradecer a todos los miembros del departamento su agradable convivencia en estos años.

Quiero mostrarme sinceramente agradecida a D. Antonio Rey que impulsó mi curiosidad e interés por la investigación.

I am grateful to Professor Pascault for all he has done for me. I want to thank to Thomas, Odde and the rest of the members of Macromolecules Laboratory of INSA his help and friendship. They got that I felt as at home in my stay in France.

Finalmente, quiero expresar mi agradecimiento a D. Alejandro Ureña por la confianza que ha puesto en mí y la gran oportunidad que me acaba de brindar.

Y en especial, quiero agradecer a toda mi familia; a mis hermanas, Tina, Merche, Mabel y Elo; a mi hermano Carlos; a mis cuñados/a Ramón, Paco, Pepe, Javier y Monse; a mis sobrinos, Mabelita, Daniel, Andrés, Pablo y Laura; por su cariño, apoyo y comprensión. Pero especialmente quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mi madre, sin ti esto no habría sido posible. Por último, quiero expresar mi agradecimiento a Gilberto por su infinita comprensión y apoyo, y por estar a mi lado siempre, cuando más lo he necesitado.

A mi madre y a Gilberto

ÍNDICE

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I.1. RESINAS EPOXÍDICAS.....	1
I.1.1. Principales características, aplicaciones y limitaciones.	1
I.1.2. Sistemas multifásicos. Empleo de siliconas en formulaciones epoxídicas.	3
I.2. CURADO DE POLÍMEROS TERMOESTABLES.....	7
I.2.1. Mecanismo cinético de la reacción epoxi/amina.	7
I.2.2. Técnicas experimentales utilizadas para el seguimiento del curado.	10
I.2.3. Transformaciones durante el curado. Gelificación y vitrificación.	13
I.3. MORFOLOGÍA Y PROPIEDADES DE POLÍMEROS TERMOESTABLES.....	15
I.3.1. Microestructura.	15
I.3.2. Propiedades mecánicas.	17
I.3.3. Capacidad de absorción de agua.	18
I.4. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.....	19

CAPÍTULO II. EXPERIMENTAL: PROCEDIMIENTOS Y TÉCNICAS

II.1. MATERIALES.....	21
II.2. SÍNTESIS DE POLIAMINOSILOXANOS.....	22
II.3. CURADO DE RESINAS EPOXI CON POLIAMINOSILOXANOS.....	23
II.4. PREPARACIÓN DE PROBETAS MEDIANTE INYECCIÓN.....	24
II.5. INSTRUMENTACIÓN Y MÉTODOS OPERATIVOS.....	25
II.5.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	25
II.5.2. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (n-FTIR, FTIR).	29
II.5.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectrometría de Rayos-X (EDS-SEM).	30
II.5.4. Ensayos mecánicos: microdureza, tracción e impacto.	35
II.5.5. Otras técnicas.	38

CAPÍTULO III. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

III.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS REACTIVOS EPOXÍDICOS.....	47
III.1.1. Caracterización de la resina epoxídica: DGEBA.	47
III.1.2. Caracterización del modificador epoxídico: PGE.	59
III.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS REACTIVOS	
 SILOXÁNICOS.....	66
III.2.1. Caracterización del monómero: APDES.	66
III.2.2. Síntesis y caracterización del poliaminosiloxano: PAMS.	73
III.2.2. Modificación del poliaminosiloxano. Formación y caracterización de aductos: PAMS:PGE.	85

CAPÍTULO IV. PROCESO DE CURADO

IV.1. MISCIBILIDAD DE LAS MEZCLAS

DGEBA/POLIAMINOSILOXANO.....111

IV.1.1. Análisis calorimétrico.	111
IV.1.2. Estudio mediante reflexión de luz.	116

IV.2. DIFERENCIAS DE REACTIVIDAD DE DGEBA Y PGE CON PAMS...121

IV.2.1. Análisis calorimétrico en régimen dinámico.	121
IV.2.2. Análisis calorimétrico en régimen isoterma.	123

IV.3. CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE CURADO.....127

IV.3.1. Análisis calorimétrico en régimen dinámico.	127
IV.3.2. Análisis calorimétrico en régimen isoterma.	133
IV.3.3. Estudio del curado por n-FTIR.	143
IV.3.3.1. Mecanismo de reacción.	150
IV.3.3.2. Autoaceleración	157

IV.4. EVOLUCIÓN DE LA TRANSICIÓN VÍTREA CON EL GRADO

DE CURADO.....167

IV.5. TRANSFORMACIONES DURANTE EL CURADO.....	173
IV.5.1. Gelificación.	173
IV.5.2. Vitricación.	175
IV.5.3. Diagramas CTT y TTT.	178

CAPÍTULO V. PROPIEDADES DE LAS RESINAS CURADAS

V.1. MORFOLOGÍA.....	183
V.1.1. Análisis de las transiciones térmicas por DMTA.	184
V.1.2. Estudio microscópico.	188
V.1.3. Análisis composicional por EDS-SEM.	196
V.2. PROPIEDADES MECÁNICAS.....	213
V.2.1. Microdureza.	214
V.2.2. Ensayo de tracción y análisis fractográfico.	217
V.2.3. Ensayo de impacto y análisis fractográfico.	223
V.3. ABSORCIÓN DE AGUA.....	228

CAPÍTULO VI. RESUMEN Y CONCLUSIONES

VI.1. RESUMEN.....	241
VI.2. CONCLUSIONES.....	242

CAPÍTULO VII. BIBLIOGRAFÍA 247

ANEXO I.....	253
---------------------	------------

GLOSARIO



CAPÍTULO I.

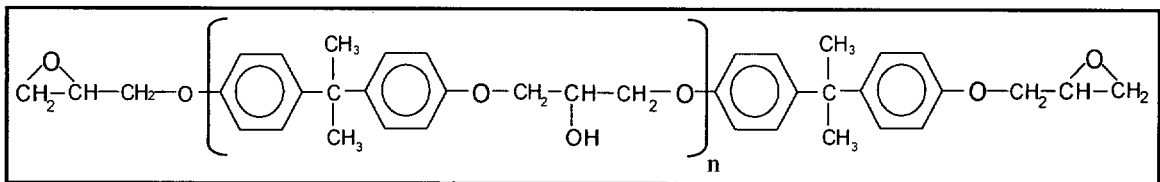
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I.1. RESINAS EPOXÍDICAS

I.1.1. Principales características, aplicaciones y limitaciones

Las resinas epoxi o epoxídicas constituyen una familia de compuestos reactivos caracterizada por la presencia del grupo oxirano. Son capaces de reaccionar con una amplia gama de endurecedores, sin liberar volátiles, formando polímeros densamente entrecruzados. En general, presentan elevada resistencia química, buenas propiedades mecánicas y una excelente adhesión a un gran número de sustratos. Además, la contracción durante la reacción de entrecruzamiento o curado es baja y la vida media de las formulaciones suele ser larga. Por ello, las resinas epoxídicas son sistemas ideales para aplicaciones como adhesivos, recubrimientos, y como matrices de materiales compuestos [May 1988, Goulding 1994].

La familia de resinas epoxi más común está constituida por oligómeros de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), cuya estructura molecular se muestra en el esquema I.1. El bajo coste de las materias primas que se emplean para sintetizarlo (propileno, fenol y acetona) y el proceso relativamente simple de fabricación justifican su bajo coste. Esta cualidad junto con las buenas propiedades que presenta hacen que sea la formulación epoxídica más utilizada.



Esquema I.1. Estructura molecular de DGEBA.

La existencia de fuertes interacciones intermoleculares, debidas a los grupos hidroxilo, junto con su rigidez estructural, provocada por los grupos fenileno e isopropilo, aunque compensada en parte por los enlaces éter del esqueleto, originan la alta viscosidad del DGEBA, aún con grados de polimerización bajos ($n < 0,1$). Esto también justifica los valores reportados para la temperatura de transición vítrea (T_g) que presentan sus homopolímeros, del orden de 80-110°C [Baselga 1992, Williams 1987]. Para conseguir un adecuado balance de propiedades, esta resina se puede mezclar con otros constituyentes (aceite epoxidado, novolacas epoxidadas, etc.) o bien, incorporar

químicamente polioles alifáticos, que proporcionan flexibilidad sin problemas de migración.

Sin embargo, es en la selección de los endurecedores y catalizadores donde se puede conseguir un abanico de propiedades más amplio, tanto de condiciones de curado, como de propiedades del material. Los sistemas epoxídicos pueden ser clasificados según su temperatura de curado, sistemas que curan a temperatura ambiente, moderada o alta. A continuación, se presentan las principales características, aplicaciones y limitaciones tecnológicas de cada uno de ellos:

a) *Curado a temperatura ambiente*

Para curados a temperatura ambiente (baja Tg), los endurecedores más empleados son aminas alifáticas (formando o no aductos), por su excelente reactividad, y poliaminas o poliamidoaminas, por su baja volatilidad, insensibilidad a la estequiometría y alta durabilidad. Su velocidad de curado suele ser baja, siendo necesario el empleo de catalizadores. Se suelen alcanzar grados de conversión en torno al 80% para tiempos de curado del orden de 48 horas. Debido a que la reacción no es completa, existe riesgo de carbonatación de las aminas no reaccionadas y de gran absorción de agua. Se requiere, por tanto, añadir en la formulación aditivos que prevengan o minimicen esta eventualidad. Estos sistemas se emplean en aplicaciones masivas, entre las que destacan: recubrimientos exteriores y marinos, inyección/reparación de obra civil y materiales compuestos para aplicaciones no aeronáuticas.

b) *Curado a temperaturas moderadas ($\approx 100^{\circ}\text{C}$)*

Los endurecedores empleados suelen ser poliamidoaminas o aminas aromáticas, que requieren temperaturas de curado entre 60 y 100°C, y anhídridos, que curan en torno a 120-140°C. Los ciclos de curado suelen ser largos, especialmente en el caso de aminas aromáticas. La modificación de la velocidad de reacción suele requerir la adición de catalizadores (aminas terciarias, fenoles o sales), la formación de aductos térmicamente lábiles (aductos con ácidos de Lewis) o el empleo de mercaptanos (extremadamente rápidos, pero dando polímeros de bajas prestaciones). Las resinas curadas con aminas aromáticas suelen presentar buena resistencia térmica y química, mientras que las principales ventajas de curar con anhídridos son su baja contracción, viscosidad y excelente resistencia térmica. Las aplicaciones de estos sistemas se concentran en

adhesivos estructurales y matrices para materiales compuestos. Las principales limitaciones que presentan estas formulaciones son el pobre rendimiento a alta temperatura cuando el endurecedor es una poliamidoamina, la gran toxicidad de las aminas aromáticas, y la elevada absorción de agua en el caso de anhídridos.

c) *Curado a alta temperatura (>200°C)*

En este último caso, el coste es una variable menor, el objetivo es conseguir polímeros de altas prestaciones destinados a aplicaciones específicas que requieren máxima resistencia térmica y química. Por ejemplo, adhesivos estructurales, recubrimientos anticorrosivos, tuberías en plantas químicas, encapsulación de componentes electrónicos y materiales compuestos reforzados con fibras de vidrio o de carbono para aplicaciones aeroespaciales. Para ello se deben eliminar los enlaces lábiles (C-H), o bien emplear resinas polifuncionales aromáticas, como N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-metilendiamina (TGMDA) o novolacas epoxidadas, y endurecedores de alta resistencia térmica: dicianodiamina (DICY), aminas aromáticas y anhídridos.

1.1.2. Sistemas multifásicos. Empleo de siliconas en formulaciones epoxídicas

La principal limitación de la mayoría de las resinas epoxídicas es que, debido a su alta densidad de entrecruzamiento, suelen presentar baja tenacidad [May 1988]. Esta fragilidad limita su utilidad en aplicaciones que requieren alta resistencia al impacto y fractura. Existe, por tanto, la necesidad de mejorar sus propiedades mecánicas sin sacrificar sus otras propiedades útiles, como una elevada T_g y buena resistencia química. Desde la década de los 70, la mayoría de las investigaciones relacionadas con las resinas epoxídicas, se han centrado en la introducción de modificadores, de naturaleza elastomérica al principio, y más recientemente también termoplástica, para mejorar las propiedades de estas resinas, especialmente su tenacidad. En algunos casos, se han obtenido resultados muy favorables, que ya tienen su aplicación en la industria [Kinloch 1989].

El polímero modificador suele ser miscible en la mezcla inicial de los precursores, pero a medida que avanza el curado, disminuye su solubilidad en el polímero termoestable, obteniéndose al final un sistema multifásico. Tanto el mecanismo de separación de

fases, como las morfologías que se obtienen son muy variadas, y dependen de diversos factores como: el método de introducción del polímero modificador, temperatura y ciclo de curado, composición, peso molecular, etc. [Elwell 1997]. Si la morfología de las microfases formadas es adecuada, se puede mejorar significativamente la tenacidad de estos materiales. La forma, el tamaño y la distribución de la fase segregada son críticos. Sólo si se consiguen dominios del polímero modificador del orden de 1-10 μ m distribuidos homogéneamente en la matriz epoxídica, se logran mejorar las propiedades de impacto, con valores de módulo de elasticidad y Tg aceptables, además de conseguir mantener la transparencia del producto [Kinloch 1989].

La incorporación de estos modificadores puede ser realizada de muy diversas formas, que se pueden agrupar esencialmente en dos técnicas generales [Dispenza 2001]:

Mezcla física o "Blending": Consiste en añadir directamente el polímero modificador a los precursores de la resina epoxi. La sencillez del método implica poco control de la morfología final. Se mezclan un polímero de peso molecular fijo con sustancias que están reaccionando entre sí, aumentando su peso molecular, y por tanto, modificándose la solubilidad entre los componentes a medida que avanza la reacción de curado. Además la unión física de dos polímeros, en muchas ocasiones, resulta débil. Para mejorar la solubilidad y adhesión de los polímeros entre sí, se puede introducir como polímero modificador, uno que posea grupos funcionales capaces de formar enlaces de hidrógeno con la matriz epoxídica.

Pre-reacción: El polímero modificador posee especies reactivas capaces de formar enlaces covalentes con uno de los precursores de la resina formándose un aducto, que posteriormente se hace reaccionar con el otro componente para obtener la resina modificada. Con esta técnica se obtiene un aumento de solubilidad inicial y un mejor control de la morfología final del sistema.

La naturaleza de los polímeros utilizados como modificadores de las resinas epoxídicas es muy variada: polímeros elastoméricos, termoplásticos y siliconas.

a) *Elastómeros*

Fueron los primeros modificadores de resinas epoxi utilizados, su empleo se reporta por primera vez en 1969 [McGarry 1969, Rowe 1969]. Entre los más ampliamente

utilizados se encuentran los copolímeros de acrilonitrilo-butadieno terminado en grupos amino o carboxilo (ATBN y CTBN, respectivamente) [Ohnaga 1994]. Se han desarrollado numerosas investigaciones para analizar la influencia de la temperatura de curado, el peso molecular del elastómero, el postcurado, la vitrificación y la gelificación en la evolución de la estructura [Chen 1993]. La principal limitación de estos sistemas proviene de la estructura insaturada del esqueleto elastomérico, que limita su estabilidad termooxidativa.

b) *Termoplásticos*

Entre los polímeros termoplásticos, se utilizan como modificadores de tenacidad polímeros termorresistentes, tales como polisulfonas, polifeniléter o polieterimidias [Pascault 1999]. Estos modificadores confieren ductilidad a la resina pero su elevada T_g , limita su flexibilidad a temperaturas medias y bajas. Algunos de estos polímeros no tienen aplicación por sí solos. Son improcesables debido a que, a la elevada temperatura que necesitan para ser procesados, se descomponen por lo que su adición a los precursores del polímero termoestable mejora su procesabilidad.

c) *Siliconas*

Los fluidos de silicona son polímeros organo-inorgánicos. Presentan la menor T_g y la mayor flexibilidad de cadena conocida de entre todos los polímeros, como consecuencia de las características de su esqueleto formado por enlaces siloxano, de gran energía y con una gran capacidad de rotación. Las propiedades comunes a todos los tipos de siliconas son excepcional estabilidad térmica, gran hidrofobicidad, elevada inercia química, alta resistencia al cizallamiento mecánico, elevada permeabilidad a gases y gran capacidad de disipación térmica. Todas estas propiedades hacen de las siliconas unos buenos candidatos para substituir a elastómeros, e incluso a los termoplásticos, como endurecedores de las resinas epoxi. Además en los materiales compuestos de matriz epoxídica, las fibras de vidrio reforzantes se suelen recubrir con una fina capa de un agente de acoplamiento, que suele ser un derivado silánico. Por eso, un material compuesto de matriz epoxi/siloxano debe presentar una buena unión matriz-fibras, evitando muchos de los problemas que presentan los materiales compuestos en sus interfases.

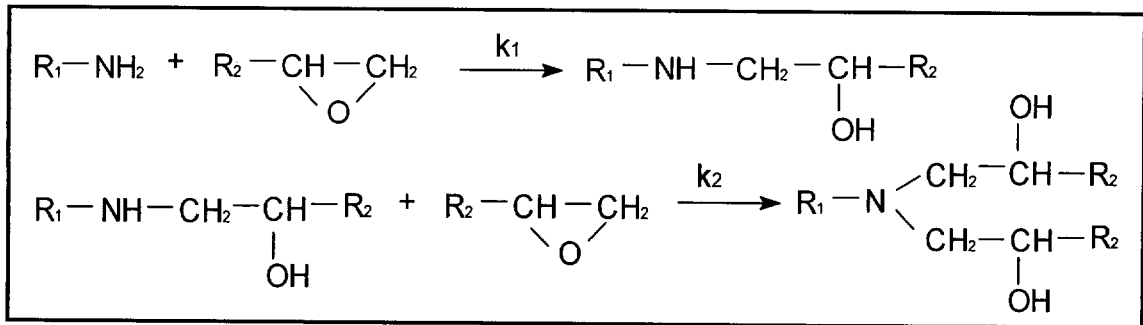
La incorporación de siliconas a sistemas epoxídicos es relativamente reciente. El primer trabajo publicado data de 1982 [Riffle 1982], pero es a partir de los trabajos derivados de la Tesis Doctoral de C. Tran (Universidad de Virginia) cuando comienzan a aparecer regularmente publicaciones en este campo [McGrath 1984]. Dado su bajo coste, el polidimetilsiloxano (PDMS) es el polímero más utilizado en formulaciones de resinas epoxídicas, junto con el polimetilfenilsiloxano (PMPS). El mayor inconveniente que presentan estos sistemas es la elevada incompatibilidad termodinámica de las resinas epoxi y las siliconas [Riew 1989]. Esto provoca una segregación del componente silánico en fases demasiado grandes (superiores a 20 μm), con la consiguiente reducción de las propiedades mecánicas. Los materiales obtenidos son flexibles y parece que sólo encuentran aplicación en el campo de los recubrimientos.

Los esfuerzos en la investigación de sistemas epoxi/silicona se han centrado en la modificación del PDMS y PMPS incorporando funcionalidades químicas reactivas, para compatibilizar parcialmente estas mezclas y obtener así materiales de altas prestaciones, constituidos por dos subredes interpenetradas (IPN) [Bischoff 1999]. Los diversos procedimientos de compatibilización epoxi/silicona conforman las actuales líneas de investigación en este campo, que se dirigen en las siguientes direcciones:

a) *Modificación del polisiloxano*

La modificación se ha realizado de muy diversas maneras. Se ha procedido a la introducción de grupos funcionales capaces de reaccionar con los grupos oxirano de la resina, tanto en posiciones terminales como formando parte del esqueleto siloxánico en pequeñas proporciones. Están descritas aplicaciones a resinas epoxi de siliconas con grupos amino [Kasemura 1993, McGrath 1998, Kim 1998a, Kim 1998b], epoxi [Kuo 2000], vinilo [He 1998], viniléter [Coqueret 2000], acrilatos y metacrilatos. Otro enfoque consiste en el empleo de copolímeros de polisiloxano con otros polímeros que sean más compatibles con la resina. Ya han sido utilizados copolímeros de polisiloxano con polimetilmetacrilato (PMMA), PDMS-PMMA de injerto [Ochi 1999], PMPS-PMMA en bloque [Hedrick 1989, Huang 1996, Mc Grath 1984] y PDMS con aramida [Ochi, 1997]. Por último, también se ha intentado variar los grupos laterales de la cadena polisiloxánica para mejorar su solubilidad en la resina epoxídica. Por ejemplo, incrementando la proporción de PMPS en la silicona [Huang 1996, McGrath 1984].

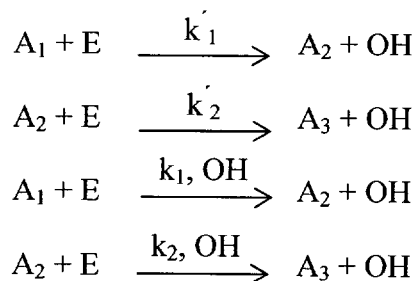
su apertura. Por tanto, los grupos hidroxilo, no sólo los generados en la reacción sino también procedentes de disolventes, impurezas, humedad o de la propia resina epoxídica, actúan como catalizadores, acelerando la reacción epoxi/amina [Shechter 1956]. La catálisis provocada por los productos de reacción se denomina autocatálisis. Este fenómeno de autocatálisis parece ser despreciable a temperaturas de curado elevadas por la dificultad de formar complejos ternarios (epoxi-amina-hidroxilo) [Pascault 1991].



Esquema I.2. Mecanismo de reacción epoxi/amina.

En ocasiones también se pueden producir otras reacciones secundarias, como la esterificación u homopolimerización de las resinas epoxídicas [Riccardi 1986], aunque la probabilidad de aparición es muy pequeña a las bajas temperaturas empleadas en el curado con aminas alifáticas. Otra posible reacción secundaria es la formación de poliéster por reacción de los grupos hidroxilo con los anillos oxirano, pero para que se produzca se necesita comúnmente la presencia de algún catalizador [Matejka 1992].

Sin considerar otros factores, como posibles reacciones secundarias, el mecanismo de curado epoxi/amina consta de cuatro ecuaciones cinéticas: adición de aminas primaria y secundaria a grupos epoxi, no-catalizadas y catalizadas por grupos hidroxilo:



A_1 , A_2 y A_3 designan las aminas primarias, secundarias y terciarias, respectivamente. E representa al grupo epoxi y OH , los grupos hidroxilos. k'_1 y k'_2 son las constantes cinéticas de las reacciones no-catalizadas para la amina primaria y secundaria, respectivamente, mientras que k_1 y k_2 corresponden al proceso catalizado.

b) *Empleo de monómeros siloxánicos como endurecedores*

Se ha estudiado ampliamente la utilización del monómero (3-aminopropiltriétoxissilano) como endurecedor de resinas epoxídicas [Pascault 1991, Kim 1999, Yilgor 1998].

c) *Adición de un tercer componente compatibilizador*

Esta modificación consiste en añadir un tercer componente no reactivo, cuyo parámetro de solubilidad sea intermedio entre el de la resina epoxi y el del polisiloxano, como puede ser el polipropilenglicol [Song 1997]. Otra posibilidad es añadir un componente compatibilizador. En general suelen ser moléculas de bajo peso molecular que presenten un esqueleto siloxánico interior y grupos funcionales compatibles con la resina epoxi en los extremos [Ochi 1997].

I.2. CURADO DE POLÍMEROS TERMOESTABLES

I.2.1. Mecanismo cinético de la reacción epoxi/amina

Los polímeros termoestables se caracterizan por su estructura tridimensional infinita formada mediante uniones covalentes con una alta densidad de entrecruzamiento. El proceso de polimerización o entrecruzamiento se denomina comúnmente curado. La reacción de curado puede ser una polimerización de adición o de condensación. Uno de los mecanismos de policondensación más estudiados es la reacción epoxi/amina alifática [May 1988, Dusek 1985], que se muestra en el esquema I.2. La reacción básica entre una amina alifática y un grupo epóxido ocurre en dos etapas fundamentales, reacción de amina primaria por apertura del anillo oxirano para formar una amina secundaria, y posterior reacción de la amina secundaria formada con otro grupo epóxido, formándose una amina terciaria. Este sencillo mecanismo de reacción implica que la velocidad de reacción debe ser máxima en el instante inicial, donde existe la mayor concentración de especies reactivas. Sin embargo se ha comprobado que la reacción de curado epoxi/amina experimenta una aceleración, alcanzándose la máxima velocidad de reacción a un 20-40% de conversión.

La apertura de los anillos oxiranos implica la formación de grupos hidroxilos. Estos grupos pueden, a su vez, formar puentes de hidrógeno con los epóxidos, favoreciendo

Las ecuaciones diferenciales correspondientes a las cuatro reacciones expuestas se presentan a continuación:

$$-\frac{dE}{dt} = k'_1 A_1 E + k'_2 A_2 E + k_1 A_1 ECAT + k_2 A_2 ECAT \quad ; \quad \frac{dCAT}{dt} = -\frac{dE}{dt}$$

$$-\frac{dA_1}{dt} = k'_1 A_1 E + k_1 A_1 ECAT \quad ; \quad \frac{dA_2}{dt} = k'_1 A_1 E - k'_2 A_2 E + k_1 A_1 ECAT - k_2 A_2 ECAT$$

donde *CAT* se refiere a la concentración de catalizador.

En una mezcla de reacción de aminas primarias con grupos epoxi, se deben cumplir los siguientes balances de materia [*Friend 1991*]:

$$A_{10} = A_1 + A_2 + A_3 \quad ; \quad E_0 = E + A_2 + 2A_3 \quad ; \quad CAT = CAT_0 + A_2 + 2A_3 = CAT_0 + (E - E_0)$$

donde el subíndice 0 indica concentración inicial.

Sustituyendo estas expresiones en la ecuación diferencial de velocidad correspondiente a la desaparición de los grupos epoxi ($-dE/dt$), se obtiene:

$$-\frac{dE}{dt} = k'_1 A_1 E + k'_2 [(E - E_0) + 2(A_{10} - A_1)]E + k_1 A_1 ECAT + k_2 [(E - E_0) + 2(A_{10} - A_1)]ECAT$$

Para simplificar la ecuación se definen una serie de variables, *B*, λ y *R*:

$$R = \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{k_2}{k_1} \quad ; \quad B = \frac{2A_{10}}{E_0} \quad ; \quad \lambda = \frac{A_1}{E_0}$$

La definición de *R* lleva implícita la suposición de que la relación de constantes es independiente del camino de reacción seguido. La constante *B* depende únicamente de la estequiometría de la mezcla, siendo la unidad cuando la mezcla de reacción es estequiométrica.

La evolución del curado se determina comúnmente a partir de la conversión de grupos epoxi, α :

$$\alpha = \frac{E_0 - E}{E_0} \quad ; \quad \frac{d\alpha}{dt} = -\frac{1}{E_0} \frac{dE}{dt}$$



Sustituyendo estas expresiones, se llega a la ecuación:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha) [A_1 + R[(E - E_0) + 2(A_{10} - A_1)]] [k'_1 + k_1 CAT]$$

Para hacer esta ecuación más manejable, se pueden definir unas constantes globales de reacción, K_1 y K'_1 , además de poner la concentración de catalizador en función de la conversión epoxi:

$$K_1 = k_1 E_0^2 \quad ; \quad K'_1 = k'_1 E_0 \quad ; \quad CAT = CAT_0 + E_0 \alpha$$

Con lo que se llega a la expresión final:

$$\boxed{\frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha) [\lambda + R(B - 2\lambda - \alpha)] \left[K'_1 + K_1 \left(\frac{CAT_0}{E_0} + \alpha \right) \right]} \quad [I.1]$$

Esta ecuación sólo contiene una suposición y es que la relación de constantes cinéticas k'_2/k'_1 y k_2/k_1 es independiente del camino de reacción seguido. Es en su aplicación en la que comúnmente se llevan a cabo diferentes simplificaciones o hipótesis, sobre todo para la obtención del valor de la constante R [Friend 1991, Schlup 1993, Mijovic 1995, Paz-Abuín 1997a, Paz-Abuín 1997b, Paz-Abuín 1998].

Este modelo cinético es aplicable a la mayoría de los curados de resinas epoxi, pero en todos los casos, siempre se observa una clara desviación en los últimos estadios del proceso. Esto es debido al alto peso molecular que alcanza el polímero entrecruzado, provocando un gran aumento de la viscosidad y rigidez del medio. En el momento en el que el sistema vitrifica, proceso que será analizado más adelante, la reacción pasa a estar controlada por la difusión de los reactivos, lo que provoca una disminución acusada de las constantes cinéticas de velocidad.

1.2.2. Técnicas experimentales utilizadas para el seguimiento del curado

Las técnicas experimentales más comúnmente utilizadas en el seguimiento de la reacción de curado son la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y la Espectroscopía Infrarroja (IR). Aunque técnicas como cromatografía de exclusión por tamaños y cromatografía en capa fina también han sido utilizadas con el mismo fin.

a) Seguimiento del curado por Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC, del inglés, *Differential Scanning Calorimetry*) se basa en la medida de la diferencia de flujo de calor entre la muestra y un material inerte de referencia en función del tiempo o la temperatura, al aplicar un determinado programa de temperatura en atmósfera controlada.

El curado de una resina puede seguirse tanto en régimen isoterma (medida de la entalpía de reacción en función del tiempo a una temperatura constante), como en régimen dinámico (medida de la entalpía de reacción frente a la temperatura). Ambos métodos se basan en la integración del pico exotérmico del que se extrae el calor desprendido en cada momento de la reacción. Asumiendo que el flujo de calor medido es proporcional a la velocidad de reacción, se calcula la conversión epoxi (α) a partir de la siguiente expresión:

$$\alpha_i = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_T}$$

donde ΔH_i es el calor de reacción desprendido o absorbido en cada momento y ΔH_T es la entalpía de reacción total.

Esta suposición es correcta cuando durante la reacción no se produce otros procesos como evaporación de alguno de los componentes, relajaciones entálpicas o cambios significativos en la capacidad calorífica en función de la conversión [Qiang 2000]. Los estudios de curado de resinas epoxi con aminas primarias utilizan esta relación puesto que, en general, no ocurre ningún proceso adicional durante el proceso que afecte significativamente al flujo de calor medido.

El seguimiento del curado por DSC, por tanto, aporta la evolución de la conversión, pero no permite cuantificar la concentración de las diferentes especies de la mezcla en cada momento. Esto es una gran limitación que prohíbe la aplicación del modelo cinético general (ecuación I.1), lo que ha llevado a realizar diversas simplificaciones. Horie fue de los primeros autores que propuso un modelo cinético que tenía en cuenta de forma simultánea los dos caminos de reacción, autocatalítico y no-catalizado [Horie 1970]. Posteriormente fue modificado por Kamal [Kamal 1974] y más adelante por Dutta [Dutta 1979], que propuso un modelo más flexible, que presenta dos constantes

cinéticas y dos órdenes de reacción. Dicho modelo cinético se denomina comúnmente modelo autocatalítico y viene dado por la siguiente expresión:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2\alpha^m)(1-\alpha)(B-\alpha)^{n-1} \quad [\text{I.2}]$$

donde K_1 y K_2 son las constantes cinéticas globales de la reacción no-catalizada y autocatalizada, respectivamente, y m , n son los órdenes de reacción parciales para ambos procesos.

Comparando esta ecuación con la expresión general I.1, se infiere que contiene varias simplificaciones. Entre ellas, que la reactividad de aminas primarias es igual a la de las secundarias ($R = 1/2$). Aún así, este modelo es el más ampliamente utilizado en la bibliografía [Riccardi 1984, Cole 1991, Simon 2000].

En el estudio del curado por DSC en régimen dinámico (evolución de la conversión en función de la temperatura), no es posible aplicar el modelo autocatalítico, en el que la evolución de la conversión es función de dos constantes cinéticas, ambas dependientes de la temperatura según la ley de Arrhenius. En este tipo de estudios se suele aplicar la siguiente simplificación [Pascault 1991]:

$$\ln \left[\frac{(d\alpha/dt)}{(1-\alpha) \left(\frac{1}{r_{eq}} - 1 \right)} \right] = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad [\text{I.3}]$$

donde E_a es una energía de activación global del proceso y A es el factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius, que indica la probabilidad de que ocurra la reacción.

Esta ecuación procede del modelo cinético autocatalítico, por lo que conlleva las mismas simplificaciones e hipótesis, además de la consideración de que la contribución del proceso autocatalítico es poco importante a elevadas temperaturas debido a la dificultad de formar complejos ternarios (epoxi-amina-hidroxilo).

b) Seguimiento del curado por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Con la técnica de espectroscopía infrarroja es posible seguir la evolución de las diferentes especies reactivas en el medio de reacción, por integración de alguna de sus

bandas características. En el rango de longitudes de onda del infrarrojo medio (4000 a 300cm^{-1}), el seguimiento del curado se suele realizar a través de la desaparición de la banda de deformación del enlace C-H del grupo oxirano, centrada a 919cm^{-1} [Socrates 1994, Hawley 2000, Burchill 2001]. En esta región existe un considerable solapamiento espectral con otros modos vibracionales de la resina, lo que impide detectar la débil banda en los últimos estadios del proceso de curado o en las resinas ya procesadas.

En el infrarrojo cercano ($10000\text{-}4000\text{cm}^{-1}$), el seguimiento del curado puede realizarse a través de varias bandas. La gran ventaja de su utilización es que también permite monitorizar la variación de los grupos amina durante el curado. Esto hecho permite la aplicación directa de la ecuación general I.1., en la que no sólo se tiene en cuenta la desaparición de los grupos epoxi, sino también la variación de concentración del segundo componente [Friend 1991, Schlup 1993, Paz-Abuín 1997a, Paz-Abuín 1997b, Paz-Abuín 1998]. La banda más comúnmente utilizada para la cuantificación de los grupos oxiranos es la centrada a 4532cm^{-1} [Mijovic 1995, Musto 2000], que se asocia a sobretonos de las vibraciones de tensión del enlace C-H del grupo CH_2 terminal del anillo [Delker 1958]. Las aminas primarias presentan una banda de combinación centrada a 4938cm^{-1} mientras que en torno a 6535 y 6485cm^{-1} aparecen dos bandas solapadas correspondientes a bandas de combinación de tensiones simétrica y asimétrica de aminas primarias y secundarias. Debido a este solapamiento, las aminas secundarias no presentan ninguna banda característica aislada por lo que no es posible su monitorización directa por n-FTIR. Sin embargo, al ser capaz de medir la variación del resto de los grupos reactivos, es posible conocer la variación de concentración de las aminas secundarias mediante balances de materia.

I.2.3. Transformaciones durante el curado. Gelificación y vitrificación.

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

La gelificación es una transformación irreversible en la que el sistema pasa de estado líquido a elastomérico. A medida que avanza la reacción, aumenta el peso molecular medio del sistema y llega un momento en que se forma una red entrecruzada de peso molecular “infinito”. El instante en el que aparece un incipiente entrecruzamiento se

denomina punto gel. Su determinación es de gran importancia puesto que es un proceso irreversible y, a partir de ese momento, el producto es improcesable. Este cambio de estado no afecta a la reacción de curado, las moléculas de estructura finita siguen adicionándose al polímero de estructura “infinita”.

La conversión en el punto gel es constante para cada sistema, no depende de la temperatura de curado. Según la teoría de Flory-Stockmayer [Flory 1953] está relacionada con la funcionalidad de los reactivos mediante la siguiente expresión general:

$$\alpha_{gel} \beta_{gel} = \frac{1}{(1-f_e)(1-f_a)}$$

donde f_e, f_a son las funcionalidades del componente epoxi y amina, respectivamente, y $\alpha_{gel}, \beta_{gel}$ son las conversiones en el punto gel de ambos componentes.

Conociendo la relación de equivalentes epoxi/amina (r_{eq}) se llega a la conocida expresión:

$$\alpha_{gel} = \sqrt{\frac{r_{eq}}{(1-f_e)(1-f_a)}}$$

El segundo proceso que ocurre durante el curado es la vitrificación del sistema, que consiste en el paso de estado líquido o elastomérico a un estado vítreo. A medida que avanza el curado la densidad de entrecruzamiento aumenta, lo que conlleva un incremento de viscosidad y de la Tg. En el momento en el que la Tg de la red entrecruzada alcanza el valor de la temperatura de curado se produce la vitrificación del sistema. Al alcanzar el estado vítreo se produce un descenso acusado de la velocidad de reacción, que pasa a ser controlada por la velocidad de difusión de los reactivos. Al contrario que la gelificación, la vitrificación es un proceso reversible, el control químico del curado puede ser restablecido calentando por encima de la Tg para desvitrificar el polímero parcialmente entrecruzado. Este proceso se denomina comúnmente postcurado.

La siguiente ecuación define la evolución de la Tg en función de la conversión y fue desarrollada por Pascault y Williams [Pascault 1990]:

$$\frac{(Tg - Tg_0)}{(Tg_\infty - Tg_0)} = \frac{\lambda \alpha}{[1 - (1 - \lambda \alpha)]} \quad \text{donde} \quad \lambda = \frac{\Delta C_{P_\infty}}{\Delta C_{P_0}}$$

donde Tg_0 es el valor de la Tg de la mezcla inicial de los componentes, Tg_∞ es la Tg de la resina totalmente curada y ΔC_{P_∞} , ΔC_{P_0} es la variación de la capacidad calorífica producida por la transición, cuando el valor de conversión es 1 y 0, respectivamente.

Esta ecuación es conocida comúnmente como de DiBenedetto, por un error en la asignación de su origen [Williams 1982]. El parámetro λ depende de la estructura del polímero y suele tomarse como parámetro ajustable.

1.3. MORFOLOGÍA Y PROPIEDADES DE POLÍMEROS TERMOESTABLES

1.3.1. Microestructura

La mayoría de los polímeros termoestables son amorfos y están constituidos por una red molecular altamente entrecruzada. Sin embargo, el concepto de una red tridimensional homogénea e infinita ha sido muy discutido. Las observaciones por microscopía electrónica de las superficies de fractura de resinas epoxi curadas revelan una morfología nodular [Racich 1976]. Dichos nódulos son del orden de 10-100nm y se han asociado a puntos de alta densidad de entrecruzamiento procedentes de reacciones de ciclación y entrecruzamientos intramoleculares. Más recientemente, el desarrollo de la microscopía de fuerza atómica ha revelado la presencia, en algunas resinas, de dos fases diferentes, una fase microgel dura y otra dispersa de material más suave, parcialmente reaccionado [Vanlandingham 1999].

Las técnicas más utilizadas para la observación de la microestructura de los polímeros termoestables son microscopía electrónica de barrido (SEM, del inglés *Scanning Electron Microscopy*) [Wise 2000, Lestriez 2001, Hedreul 2001, Mezzenga 2001] y microscopía electrónica de transmisión (TEM, del inglés *Transmission Electron Microscopy*) [Lestriez 2001, Hedreul 2001, Mezzenga 2001]. También han sido utilizadas con el mismo fin, la difracción de rayos-X de bajo ángulo (SAXS, del inglés *Small-Angle X-ray Scanning*) [Gabrys 1989, Nabeth 1996, Cuney 1997], difracción de neutrones [Gabrys 1989] y microscopía de fuerza atómica (AFM, del inglés *Atomic*

Force Microscopy) [Lestriez 2001, Vanlandingham 1999]. La escala de las inhomogeneidades observadas depende de la técnica utilizada. Se pueden dividir en varios grupos: escala supramolecular ($>10^3$ nm), donde se observan agregaciones, separaciones en fases, cristalinidad y orientación; escala macromolecular (≈ 100 nm), asociada a las diversas conformaciones de las cadenas; escala molecular (10-0,1nm), del tamaño de la celda de la red tridimensional, y escala atómica ($<0,1$ nm).

El origen de las inhomogeneidades de los polímeros termoestables es aún motivo de controversia. Si los monómeros son inicialmente miscibles, los productos de reacción, en principio, deberían contribuir favorablemente al aumento de solubilidad, debido a la similitud química con ambos reactivos. Sin embargo se ha observado que a partir de una mezcla inicial homogénea, a medida que el curado avanza, en algunos sistemas aparece una fase dispersa en forma de dominios ricos en uno de los componentes. Esta separación en fases debe estar asociada únicamente a cambios en las energías de interacción [Wu 1985]. Por otro lado, ha sido demostrado que la existencia de dos mecanismos de reacción diferentes en competición favorece la formación de regiones de alta y baja densidad de entrecruzamiento, por lo que la aparición de inhomogeneidades estaría inducida únicamente por la propia reacción de curado. Pero en la mayoría de los sistemas, la formación y crecimiento de las inhomogeneidades está influenciada por ambos efectos, la reacción química de curado y la solubilidad parcial de las especies presentes en el medio durante el proceso.

El estudio de la evolución de la microestructura durante una reacción de polimerización en la que están implicados polisiloxanos resulta de gran interés. Se ha observado la formación y crecimiento de dominios siloxánicos durante la reacción de policondensación de tri-, di- alcoxisilanos con polialcoholes [Nabeth 1996]. En el curado de resinas epoxi con diaminas, la introducción de polisiloxanos perfuncionalizados con grupos epoxi produce la formación de sistemas monofásicos pero con una segregación de dominios siloxánicos en la matriz epoxídica [Kuo 2000]. Actualmente, está apareciendo numerosa bibliografía acerca de estos sistemas, que permiten obtener materiales de matriz orgánica con una fase segregada de naturaleza inorgánica [Narayanan 2002, Fasce 1999]. El problema fundamental es el control de estas inhomogeneidades. En ausencia de efectos termodinámicos, la formación de dominios es perfectamente controlable a partir de la composición inicial y la reactividad

de los grupos funcionales [Nabeth 1996, Cuney 1997]. Pero, como se acaba de comentar, en la mayoría de los sistemas, las inhomogeneidades son producidas por combinación de ambos efectos, reacción química y variación de la solubilidad entre los componentes de la mezcla durante la reacción.

I.3.2. Propiedades mecánicas

En general, las resinas epoxídicas presentan alta resistencia mecánica y baja tenacidad. De hecho, la mayoría de las investigaciones actuales se centran en la modificación de las formulaciones para mejorar el comportamiento frente a un impacto. Para medir estas propiedades en sistemas curados suelen realizarse ensayos de tracción o compresión y dureza, para evaluar su resistencia mecánica, y ensayos de impacto, para determinar su tenacidad.

Las curvas de tensión-deformación de polímeros termoestables, a temperaturas por debajo de la T_g , obtenidas por aplicación de una fuerza uniaxial, son diferentes si se realizan mediante ensayos de tracción o de compresión. La primera zona de la curva, correspondiente a la deformación elástica, es similar en ambos ensayos. Las resinas epoxídicas suelen presentar altos valores de módulo elástico, del orden 1,2-1,8MPa [Aquad 2001, Tincer 2001]. Normalmente, los valores del módulo obtenidos por compresión suelen ser superiores a los que se miden en un ensayo de tracción. Pero la principal diferencia entre los dos ensayos es que por tracción, la fractura del material termoestable se produce normalmente antes de que aparezca la zona de deformación plástica. Esta rotura prematura es provocada por los defectos intrínsecos del material. Por otro lado, aunque mediante ensayos de compresión se puede evaluar el comportamiento de los polímeros termoestables en la zona plástica, los resultados obtenidos presentan una gran incertidumbre debido a que se encuentran afectados por el envejecimiento físico del material. Por esta razón, el comportamiento plástico irreversible del material es, en ocasiones, analizado mediante la medida de su dureza.

La tenacidad de estos materiales suele ser evaluada por ensayos de impacto. El rango de valores de energías de impacto obtenidas a temperatura ambiente oscila desde 100J/m^2 para resinas muy frágiles, hasta 2000J/m^2 para mezclas termoplástico/termoestable endurecidas [Pascault 2002].

Debido a la dificultad de preparar probetas de polímeros termoestables libres de defectos, el estudio de sus propiedades mecánicas resulta en numerosas ocasiones poco productivo. De mayor interés es el posterior análisis de la superficie de fractura de las probetas ensayadas, que aporta información sobre la formación y propagación de las grietas.

I.3.3. Capacidad de absorción de agua

Las resinas epoxídicas presentan serias limitaciones para aplicaciones en ambientes húmedos debido a que suelen absorber agua, produciéndose un importante deterioro de sus propiedades mecánicas. En equilibrio, pueden llegar a absorber comúnmente un 4-6% en peso de agua [Calvert 1996, Musto 2000, Verdu 2000], dependiendo de su naturaleza, estequiometría y condiciones de curado; e incluso hasta 10-12% en las formulaciones con endurecedores anhídridos.

El mecanismo de absorción de agua en las resinas aún es motivo de controversia en la actualidad. No existe un modelo universal que describa el proceso debido a la elevada complejidad de las interacciones moleculares que se producen entre el agua absorbida y los grupos funcionales presentes en las resinas, y las consecuencias de estas interacciones [Shanaham 1998]. Variables como la estructura química de la resina, su T_g , la concentración de grupos hidroxilo formados durante el curado, la presencia de una fase dispersa, entre otras, afectan significativamente a la velocidad de difusión de agua en el sistema [Pethrick 1983, Pethrick 1997]. Sin embargo, la mayoría de los mecanismos de difusión propuestos se basan en dos modelos. El modelo de Fick [Crank 1968], que considera que el agua se distribuye homogéneamente por el material, quedando íntimamente unida a él, y el modelo de difusión de dos fases de Langmuir [Carter 1978, Gurtin 1978], que considera que existe una fase libre, donde está permitida la difusión del agua por la matriz, y otra fase atrapada, provocado fundamentalmente por la formación de enlaces de hidrógeno. Las ecuaciones que representan ambos modelos son:

$$\text{Fick: } \Delta W = \frac{4\Delta W^\infty}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad \text{si} \quad t \leq \frac{0.05h^2}{D}$$

$$\text{Langmuir: } \Delta W = 1 - \frac{\beta}{\alpha + \beta} \exp(-\alpha t) - \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{Dt}{h^2} \pi^2 (2n+1)^2\right]$$

donde ΔW y ΔW^∞ es el porcentaje en peso de agua absorbido a un tiempo t y en el equilibrio, respectivamente. D es el coeficiente de difusión y h es el espesor de la muestra. α y β son coeficientes característicos de cada tipo de muestra.

Existen evidencias experimentales de que la introducción de agua en las resinas induce varios fenómenos, como la creación de microporos, produciéndose agrietamientos [Shanahan 1998, Li 1990] o la degradación del material por hidrólisis u oxidación [Rowland 1986]. Otro efecto de la introducción de agua en el sistema es la catálisis de la reacción de curado. En sistemas parcialmente curados, el agua absorbida puede formar puentes de hidrógeno con los anillos oxirano remanentes, sin llegar a hidrolizarlos, pero debilitando sus enlaces. De esta forma la reacción de curado puede proseguir incluso una vez alcanzada la vitrificación [Verdu 2000, Koenig 1996]. Uno de los fenómenos más estudiados que provoca la entrada de agua en las resinas es su efecto plastificante [Pethrich 2000, Shanahan 1993], que hace disminuir la Tg del sistema. En general, la Tg de la resina disminuye de 8 a 12°C por cada 1% en peso de agua absorbida. Por otra parte, la entrada del agua en la resina produce el hinchamiento del material. Dicho fenómeno también es complejo y no se ha llegado a un acuerdo sobre la relación entre la cantidad de agua absorbida y la variación de volumen producido. En general, se ha observado que el incremento de volumen producido es igual o menor a la suma del volumen del agua absorbida más el de la resina seca. Wright [Wright 1981] y Gazit [Gazit 1978] encontraron una relación lineal entre la cantidad de agua absorbida y el cambio de volumen, a bajas concentraciones de agua. Adamson [Adamson 1980] observó que el hinchamiento depende de la concentración y la temperatura, mientras que MacKague [MacKague 1978] determinó que la relación entre el cambio de longitud y la cantidad de agua absorbida podía ser descrita por una ley de potencias.

I.4. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

El principal objetivo de este trabajo es el estudio de nuevas formulaciones epoxídicas, basadas en el uso de oligómeros siloxánicos perfuncionalizados como agentes entrecruzantes. Esta investigación intenta aportar un mayor conocimiento sobre estos

materiales híbridos epoxi/siloxano. En particular, se centra en el estudio de la miscibilidad de los componentes organo-inorgánicos, analizando el proceso de homogeneización por reacción química, y el grado de homogeneidad alcanzado en las resinas curadas. Así los objetivos parciales de la presente investigación se pueden resumir en lo siguiente:

- Síntesis y caracterización de los endurecedores poliaminosiloxánicos.
 - a) Síntesis de poli(3-aminopropilmetilsiloxano) y modificación de su funcionalidad por reacción con pequeñas cantidades de fenilglicidil éter.
 - b) Caracterización de los poliaminosiloxanos sintetizados por diversas técnicas, para la determinación de su peso molecular, peso equivalente amino, fracción de ciclos y lineales, longitud media de la cadena...y la medida de algunas de sus propiedades como Tg, densidad y viscosidad.
- Estudio del proceso de curado de una resina epoxi con poliaminosiloxanos.
 - a) Estudio de la miscibilidad inicial de las mezclas epoxi/poliorganosiloxano y del proceso de compatibilización por reacción química.
 - b) Análisis de la reactividad. Estudio cinético del proceso de curado.
 - c) Determinación de los diagramas Tiempo-Temperatura-Transformación mediante el estudio de los procesos que ocurren durante el curado: gelificación y vitrificación.
- Caracterización de las resinas epoxídicas curadas con poliaminosiloxanos.
 - a) Estudio morfológico. Análisis del grado de homogeneidad de las muestras en función del grado de conversión alcanzado y su influencia en las propiedades del material.
 - b) Caracterización mecánica. Estudio del comportamiento mecánico de las resinas curadas en función del endurecedor utilizado y el tratamiento térmico aplicado.
 - c) Determinación de la capacidad de absorción de agua de las nuevas formulaciones epoxi/poliaminosiloxano.

CAPÍTULO II.

EXPERIMENTAL:

PROCEDIMIENTOS Y TÉCNICAS

II.1. MATERIALES

Se han estudiado sistemas compuestos por una resina epoxi bifuncional curada con diferentes poliaminosiloxanos. La resina epoxídica utilizada es diglicidil éter del bisfenol-A (DGEBA), que es un producto comercial, mientras que los endurecedores siloxánicos tuvieron que ser sintetizados en el laboratorio. Su síntesis consistió en la polimerización por adición del monómero 3-aminopropilmetilsiloxano (APDES) y su posterior modificación por reacción con fenilglicidil éter (PGE).

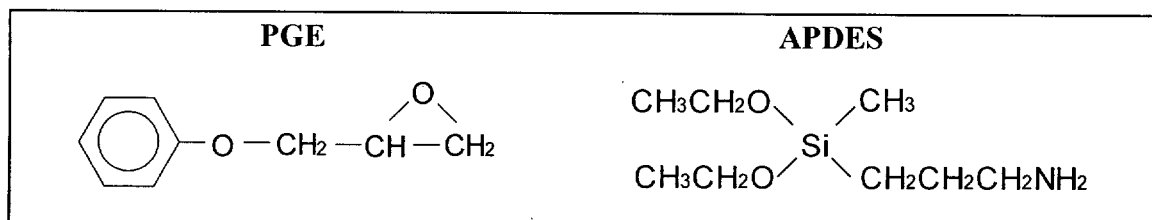
a) Reactivos epoxídicos

La resina epoxídica empleada, DGEBA (esquema I.1), fue suministrada por GAIRESA. Ésta se utilizó directamente, sin realizar ningún proceso previo de purificación, salvo su desgasificación, para eliminar cualquier resto de agua absorbida. Para ello, se mantenía la resina a 60°C y a vacío ($\approx 10^{-2}$ bar) durante las dos horas previas a su utilización.

Para modificar la funcionalidad del poliaminosiloxano sintetizado se ha utilizado un compuesto epoxídico monofuncional, fenilglicidil éter (PGE). En el esquema II.1 se muestra su estructura molecular. Este reactivo fue suministrado por ALDRICH, que aporta la siguiente caracterización sobre su producto: 150,18 g/mol de peso molecular, 90% de pureza, densidad 1,107g/l a 20°C, rango de temperatura de fusión 245-247°C e índice de refracción 1,531 a 20°C.

b) Monómero siloxánico

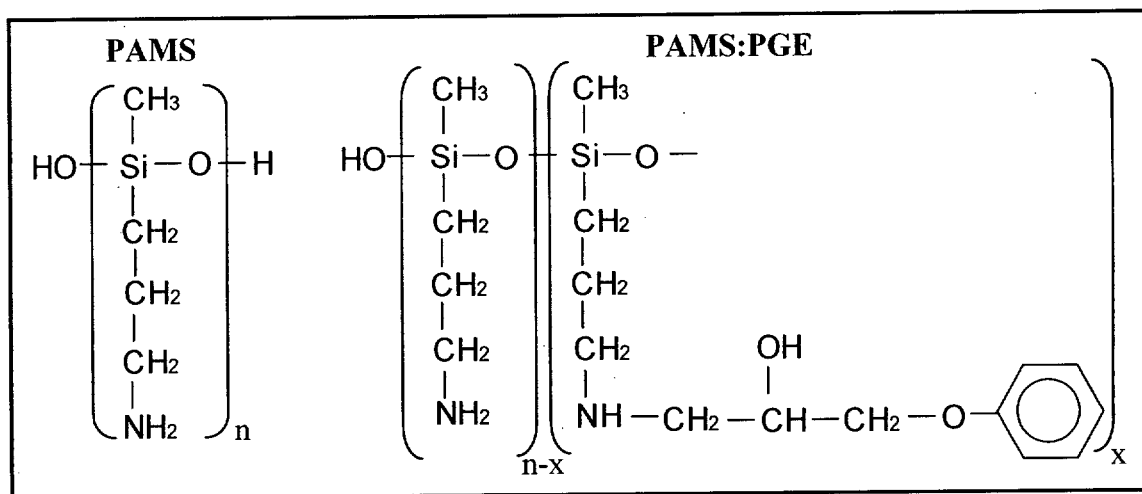
Para la síntesis de los endurecedores siloxánicos se utilizó como monómero de partida el 3-aminopropilmetilsiloxano (APDES) (esquema II.1). El reactivo fue suministrado por ABCR, con las siguientes características: peso molecular 191,34g/mol, pureza del 97%, y punto de ebullición 85°C a una presión de 8mmHg.



Esquema II.1. Estructura molecular del PGE y APDES.

II.2. SÍNTESIS DE POLIAMINOSILOXANOS

Los endurecedores sintetizados para curar la resina son polímeros aminosiloxánicos, en particular el poli(3-aminopropilmetilsiloxano), que se nombrará a partir de ahora con las siglas PAMS, y sus modificaciones por reacción con diferentes cantidades de PGE, a los que genéricamente se les llamará PAMS:PGE. Las estructuras moleculares de estos polímeros se encuentran recogidas en el esquema II.2.



Esquema II.2. Estructura molecular de los poliaminosiloxanos PAMS y PAMS:PGE.

a) Síntesis de poli(3-aminopropilmetilsiloxano) (PAMS)

La síntesis del PAMS se realizó por policondensación del monómero APDES, tras previa hidrólisis del silano. La reacción se llevaba a cabo a 60°C durante dos horas, con un exceso de agua sobre el estequiométrico del 100%, en un baño termostático con agitación continua y en atmósfera inerte de nitrógeno, para prevenir la carbonatación de las aminas. Como la polimerización por condensación depende de numerosas variables, se siguió una estricta rutina de síntesis, manteniendo constantes el resto de las posibles variables, como la cantidad adicionada de cada reactivo. Posteriormente se realizaba una destilación a vacío de forma controlada, en una serie de etapas de temperatura creciente y presión decreciente. En la primera etapa se descendía la presión hasta 50mmHg, a una temperatura constante de 60°C. En ella, se eliminaba el etanol, formado en la hidrólisis del APDES. En una segunda etapa, se procedía al aumento de la temperatura hasta 90°C, acompañada de un descenso de presión hasta 20mmHg. Una vez alcanzadas, estas condiciones se mantenían durante una hora, en la que se destilaba el agua. Por último, se alcanzaban los 100°C de temperatura y una presión de 1mmHg

para eliminar el resto de agua y el posible monómero residual. Dichas condiciones eran mantenidas durante al menos 30 minutos. El producto obtenido era un líquido viscoso y transparente, que se mantenía almacenado a baja temperatura hasta su utilización. Su composición y principales propiedades se mostrarán con detalle en el capítulo de caracterización.

b) Formación de aductos PAMS:PGE

La reacción de PAMS con cantidades variables de PGE permitió la obtención de diferentes endurecedores poliaminosiloxánicos. El objetivo era la modificación de la funcionalidad del endurecedor y aumentar su compatibilidad con la resina epoxídica. La reacción se llevó a cabo a 80°C durante dos horas, con agitación en atmósfera inerte de nitrógeno. Las características de las diferentes mezclas estudiadas se recogen en la tabla II.1, donde figuran las siglas con las que se han denominado los nuevos endurecedores. La nomenclatura P000 aduce a la cantidad de equivalentes epoxi adicionados respecto al número de hidrógenos amino procedentes del PAMS. Por ejemplo, el endurecedor P118 es uno de los poliaminosiloxanos modificados PAMS:PGE, obtenido a partir de la reacción de una mezcla PGE/PAMS con una relación de equivalentes de 0,118 eq. epoxi/eq. NH. La cantidad de PGE añadida es siempre muy inferior al número de grupos amina puesto que estos nuevos poliaminosiloxanos son utilizados como endurecedores de las resinas epoxídicas.

Nombre	% en peso de PGE	r (eq.epoxi/eq. amino)	PGE : PAMS*
P039	9,09	0,039	0,94 : 1
P118	23,08	0,118	2,84 : 1
P197	33,33	0,197	4,69 : 1

* número de moléculas de PGE por cada molécula de PAMS

Tabla II.1. Características de las mezclas preparadas para la obtención de los endurecedores PAMS:PGE.

II.3. CURADO DE RESINAS EPOXI CON POLIAMINOSILOXANOS

La preparación de las mezclas DGEBA/poliaminosiloxano se realizó siguiendo el mismo protocolo para los cuatro endurecedores siloxánicos utilizados, PAMS, P039,



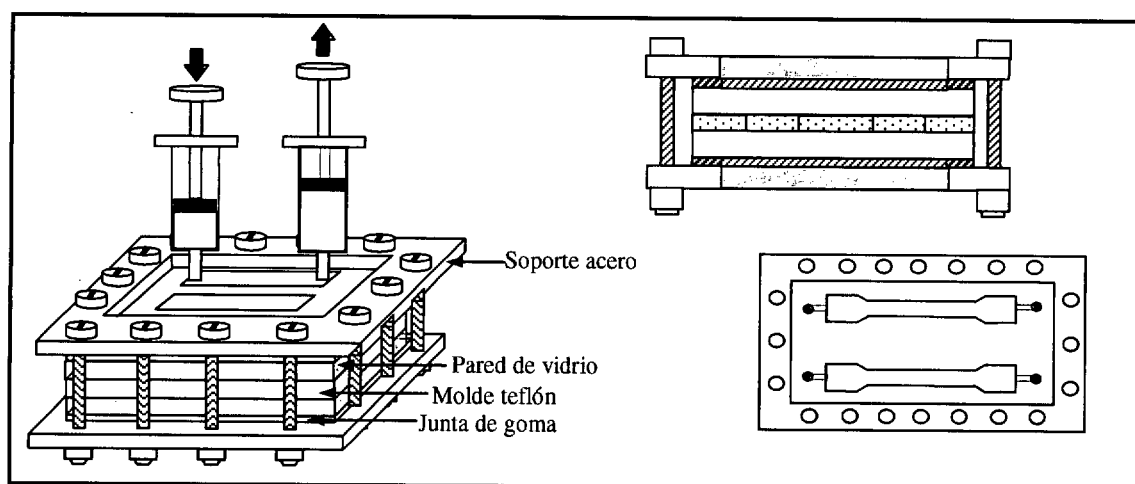
P188 y P197. La resina y el polisiloxano eran desgasificados previamente a vacío. A continuación se preparaba la mezcla con la estequiometría deseada y se realizaba una agitación rápida durante aproximadamente un minuto para homogeneizarla. Para mezclas destinadas a ser inyectadas en molde, la agitación se realizaba a vacío con mayor tiempo de homogeneización. Todas las mezclas poliaminosiloxano/DGEBA presentan inicialmente un aspecto blanco lechoso que, al poco tiempo de comenzar la reacción de curado, desaparece, convirtiéndose en transparentes.

II.4. PREPARACIÓN DE PROBETAS MEDIANTE INYECCIÓN

Varios de los análisis realizados a las resinas curadas requieren de la obtención de probetas con una geometría determinada y buen acabado superficial. Por ejemplo, para el estudio de las propiedades mecánicas por tracción es necesario obtener probetas con la geometría adecuada a una norma ASTM y para el análisis térmico mecano-dinámico se necesitan probetas rectangulares de espesor constante. Por ello se ideó un sistema de inyección a baja presión en un molde pequeño, diseñado especialmente para el procesamiento de este tipo de materiales, que pudiera ser introducido en una estufa para llevar a cabo el tratamiento térmico de curado. El esquema II.3. muestra, desde varias perspectivas, un esbozo del diseño del molde.

La mezcla era inyectada con una jeringuilla de volumen adecuado en un molde de teflón, único material al cual no se adhiere, con la forma y espesor deseados para la probeta, sobre dos vidrios, que aportan una textura lisa a la muestra y nos permiten observar el proceso de inyección. Las paredes de vidrio eran previamente tratadas con una fina capa de desmoldeante/antiadherente (FREKOTE NC44), que resiste altas temperaturas y no contamina la muestra. Estas precauciones son necesarias debido a la alta capacidad adhesiva de las resinas epoxi. El vidrio superior contiene dos o más agujeros, de entrada o inyección de mezcla y de salida o desalojo del aire. En ocasiones para mezclas muy viscosas, durante la inyección de la mezcla, era necesario hacer succión por el orificio de salida, para favorecer la entrada de la mezcla. Los marcos de acero son el soporte del molde que, a través de una serie de tornillos, ejercen la presión necesaria. Todos los materiales escogidos soportan, sin grandes deformaciones, las temperaturas a las cuales fueron sometidos, 60-150°C. El molde con la mezcla inyectada

se introducía en una estufa a la temperatura de curado deseada. Después del tratamiento de curado y postcurado dentro del molde, la muestra era desmoldeada y se limpiaba con un algodón mojado en tetrahidrofurano (THF), de forma que se asegurase la total eliminación del posible desmoldeante que pudiese quedar adherido sobre su superficie, sin peligro de contaminación puesto que la muestra curada no es insoluble. Como el vidrio es un mal conductor del calor, después del procesado de una probeta, se analizaba la conversión alcanzada por el sistema mediante espectroscopía infrarroja en el rango cercano (n-FTIR). Las muestras una vez procesadas y caracterizadas eran almacenadas en un desecador hasta su utilización, para evitar la posible absorción de agua atmosférica.



Esquema II.3. Molde de Inyección

II.5. INSTRUMENTACIÓN Y MÉTODOS OPERATIVOS

II.5.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La técnica de DSC se basa en la medida de la diferencia de flujo de calor entre la muestra y un material inerte de referencia al aplicar un determinado programa de temperatura en atmósfera controlada. Cualquier proceso termodinámico que tenga lugar con un intercambio entálpico puede ser detectado por DSC. En función del tratamiento térmico aplicado, los experimentos de DSC se clasifican en isotermos, que consiste en medir en función del tiempo a una temperatura constante, y dinámicos, donde se aplica un determinado barrido térmico y se mide en función de la temperatura.

En la presente investigación se han utilizado dos tipos de calorímetros diferentes:

a) *DSC de calor compensado* (en inglés *Power-compensated DSC*)

[Perkin-Elmer DSC7]. En este calorímetro, la muestra y la referencia son tratadas térmicamente por separado, con hornos independientes. El objetivo es mantener ambas a la misma temperatura. Para ello, cuando en la muestra tiene lugar un determinado proceso de intercambio de calor, el equipo suministra diferente energía a cada horno, registrando la diferencia de flujo de calor. El balance energético en cada momento proporciona una medida directa de la energía asociada a la transición.

b) *DSC de flujo de calor* (en inglés *Heat Flux DSC*)

[Mettler Toledo DSC-822]. La muestra y la referencia son tratadas térmicamente por la misma fuente, con un único horno, y lo que se mide es la diferencia de temperatura entre ellas. A partir de esta medida se calcula la diferencia de flujo de calor, mediante la sensibilidad calorimétrica.

Ambos calorímetros fueron calibrados con los puntos de fusión de muestras patrón de Indio y Galio de alta pureza. La cantidad de muestra utilizada en todos los casos fue del orden de 10-15mg, para las determinaciones de la T_g , y 15-20mg, para las medidas de entalpías de polimerización. Las muestras eran introducidas en cápsulas de aluminio que posteriormente se sellaban con tapas del mismo material, mediante una prensa. Todas las medidas se realizaron en atmósfera inerte de nitrógeno con un caudal de 20ml/min en el DSC Perkin Elmer y de 10ml/min para el DSC Mettler Toledo, según las especificaciones de los fabricantes.

DSC es una de las técnicas de análisis más empleadas en el estudio de los polímeros, debido por un lado, a la gran importancia de la información que aporta y por otro, a la elevada sensibilidad de detección de determinados procesos. Es muy útil en la determinación y cuantificación de procesos de primer orden, tales como calores de fusión y cristalización, entalpías de reacción y calores específicos. También permite analizar procesos de segundo orden, como la transición vítrea, α , y transiciones líquido-líquido, incluso en ocasiones, se detectan transiciones térmicas por debajo de la T_g , como la β o la transición γ . En este trabajo, se ha utilizado principalmente para dos aplicaciones concretas: el estudio cinético de la reacción de curado y la determinación de la temperatura de transición vítrea.

a) Determinación de la Tg

La temperatura de transición vítrea, Tg, es quizás el parámetro más importante que defina el comportamiento de los polímeros termoestables, puesto que determina su aplicabilidad. Dicha transición está considerada como de segundo orden, aunque no es una transición termodinámica real, puesto que el estado vítreo es de no-equilibrio. En ella, la mayoría de las propiedades del polímero se ven afectadas puesto que la movilidad molecular pasa de ser cooperativa, en el estado elastomérico, a movilidad local, en el vítreo. La determinación de la Tg por DSC se basa en la detección y cuantificación de la variación de la capacidad calorífica.

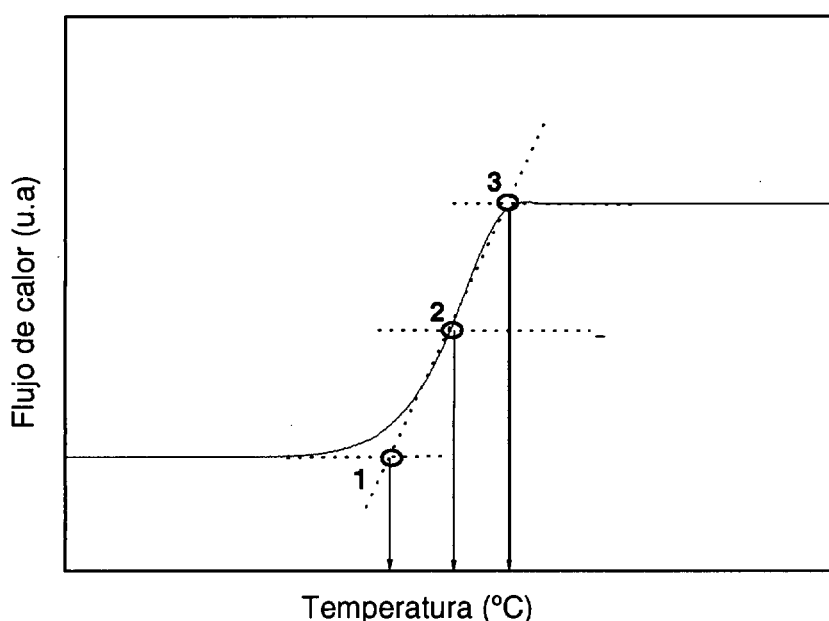


Figura II.1. Medida de la Tg por DSC. Diferentes criterios en la determinación del valor de la Tg.

En un barrido dinámico, la transición vítrea se aprecia por un cambio en el registro de la diferencia de flujo de calor entre la muestra y la referencia (figura II.1). De este modo, el valor de la Tg es una medida experimental que depende de la velocidad de variación de la temperatura. Aunque, desde un punto de vista práctico, el pequeño efecto cinético sobre la Tg puede ser despreciado. Más importante es el modo en el que se lleva a cabo su determinación, durante calentamiento o por enfriamiento. Esta dependencia es debida a que el estado vítreo es intrínsecamente un estado de no-equilibrio termodinámico. Por eso, todas las determinaciones deben realizarse en las mismas condiciones para poder ser comparables. Todas las medidas de Tg realizadas en este trabajo se llevaron a cabo

por calentamiento y a una velocidad de 20°C/min. Existen varios criterios sobre la medición de la Tg, representados en la figura II.1, los dos más utilizados son la temperatura inicial a la cual se produce la transición (1) y el punto medio del salto (2). En este trabajo, todas las transiciones medidas han sido determinadas tomando como Tg el punto medio del salto.

b) Estudio cinético de la reacción de curado

El curado de una resina puede seguirse tanto en régimen isotermo (medida de la entalpía de reacción en función del tiempo a una temperatura constante) como en régimen dinámico (medida de la entalpía de reacción frente a la temperatura). Ambos métodos se basan en la integración del pico exotérmico del que se extrae el calor desprendido en cada momento de la reacción. Asumiendo que el flujo de calor medido es proporcional a la velocidad de reacción, se calcula la conversión epoxi.

Las medidas del calor de reacción en régimen dinámico se realizaron en un intervalo de temperaturas desde 20-30°C hasta 200°C y con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Las medidas en régimen isotermo se realizaron a diferentes temperaturas: 60, 70, 80 y 90°C. Tras el correspondiente tratamiento de curado, se realizaba un segundo ensayo dinámico a una velocidad de calentamiento de 20°C/min para medir la Tg alcanzada por el sistema y el calor de polimerización residual, en caso de no haber conseguido, en el primer barrido, la máxima conversión, como ocurrió en los barridos isotermos.

Ambos regímenes, isotermo y dinámico, presentan limitaciones. En régimen isotermo el problema surge de la necesaria termostatación previa de la muestra que dificulta definir el tiempo real. Otra dificultad añadida es que el registro de flujo de calor se aproxima asintóticamente al acercarse al final de la reacción, lo que limita la cuantificación de la reacción residual. Este problema se soslaya en la medida de lo posible, escogiendo temperaturas de curado que permitan tiempos de curado del orden de varios minutos a no más de dos horas. En régimen dinámico, en cambio, el problema se plantea en la posible degradación térmica del polímero antes de que el curado termine. Para evitarlo, se realizaron estudios previos de degradación de los sistemas, con los que se determinó que las resinas totalmente curadas eran estables hasta los 300-350°C [Cabanelas 2000].

II.5.2. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (n-FTIR, FTIR).

La espectroscopía infrarroja es una técnica fundamental para la identificación y cuantificación de sustancias. Se basa en irradiar la muestra con un haz de luz de longitud de onda infrarroja, que corresponde con las frecuencias de vibración de los diferentes enlaces de las moléculas. El espectro de longitud de onda infrarrojo se divide en tres regiones: IR-cercano (*near-infrared, n-IR*), desde 10000 a 4000 cm^{-1} , el IR-medio (*medium-infrared, m-IR*), desde 4000 a 300 cm^{-1} y el IR-lejano (*far-infrared, f-IR*), desde 300 a 10 cm^{-1} . El más comúnmente utilizado es el IR-medio, que abarca las longitudes de onda correspondientes a las vibraciones fundamentales de los enlaces químicos. Es también de gran utilidad el IR-cercano, puesto que en él aparecen los sobretonos y bandas de combinación de las vibraciones fundamentales más intensas, simplificándose el espectro.

El equipo utilizado fue un espectrómetro Perkin-Elmer GX-2000, capaz de obtener espectros de infrarrojo en el rango medio y en el cercano. En este trabajo se ha utilizado la espectroscopía infrarroja en el rango medio, fundamentalmente en la caracterización de las diferentes sustancias utilizadas, mientras que en el rango cercano se ha empleado para llevar a cabo diferentes análisis cuantitativos, como seguimiento del proceso de curado o la medida de la absorción de agua de las resinas.

a) Espectroscopía infrarroja en el rango medio (m-FTIR)

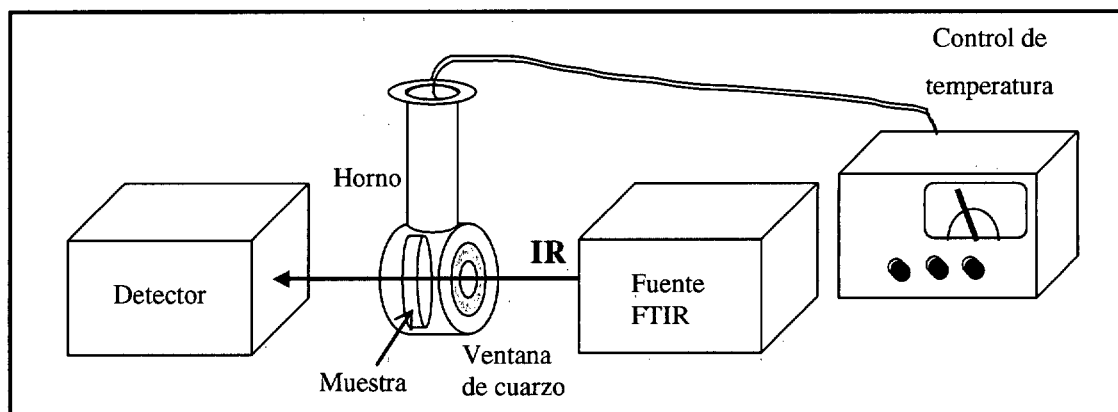
La espectroscopía infrarroja en el rango medio aporta información sobre la naturaleza del compuesto, su composición, su estructura, e incluso permite determinar la naturaleza de las posibles impurezas. Para la obtención del espectro en el rango medio, la muestra era introducida entre dos pastillas de bromuro potásico, que es una sustancia transparente a esta radiación, previamente secado a 110°C durante 24 horas. El espesor de estas pastillas era alrededor de 1mm de espesor.

b) Espectroscopía infrarroja en el rango cercano (n-FTIR)

Como se ha comentado, la técnica de FTIR en el rango cercano ha sido utilizada para llevar a cabo diferentes análisis cuantitativos. La razón es que suelen presentar menos bandas, evitándose en gran medida el solapamiento entre ellas, que dificulta su integración. Las muestras líquidas eran introducidas entre dos ventanas de vidrio, con

un espesor controlado de muestra de 0,57mm. Se ha comprobado que el espesor de la muestra no afecta al resultado, al menos cuando éste oscila entre 0,5 y 1mm [Cabanelas 2000]. Cada espectro era obtenido por la acumulación de 8 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} .

El control de temperatura, en los experimentos en los que era necesario, como en el seguimiento del curado, se llevó a cabo en una cámara SPECAC con control de temperatura (esquema II.4). La cámara térmica era previamente termostata a la temperatura de ensayo. Las muestras sólidas eran expuestas directamente al haz de IR. El espesor de las probetas osciló entre 0,18 y 0,56mm, y se comprobó que tampoco afectaba al resultado.



Esquema II.4. Equipamiento utilizado para el seguimiento del curado por n-FTIR.

II.5.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectrometría de Rayos-X (EDS-SEM)

El fundamento de la microscopía electrónica de barrido consiste en hacer incidir un haz de electrones acelerado sobre la muestra y registrar el resultado de la interacción. El haz se puede hacer desplazar sobre la muestra, obteniéndose una imagen. La variedad de información que se puede extraer de esta técnica se origina de las múltiples señales que se producen por la interacción del haz de electrones con la muestra: electrones retrodispersados, secundarios, de Auger, transmitidos y absorbidos, luz visible, rayos-X, radiación continua, conductividad inducida por pares electrón-hueco y calor.

En este trabajo se han utilizado dos microscopios electrónicos diferentes:

a) *Microscopio Electrónico de barrido (SEM)*

[SEM Phillips XL30]. Al hacer incidir un haz de electrones acelerado sobre la superficie de una muestra no conductora, ésta suele cargarse electrostáticamente, lo que origina una continua desviación del haz y una inestabilidad en la corriente de la muestra. Para evitar este fenómeno, la probeta se recubre con una fina capa de un material conductor.

b) *Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental (ESEM)*

[ESEM Phillips XL30]. Este microscopio (ESEM, del inglés *Environmental Scanning Electron Microscopy*) permite analizar muestras no conductoras sin ningún tipo de recubrimiento superficial. Para ello se mantiene una atmósfera húmeda, del orden de 0,7-1bar de presión de vapor (menos de un 5% de humedad relativa), en las proximidades de la superficie de la muestra, evitando que ésta se cargue electrostáticamente.

Se han realizado diversos estudios por SEM, como el análisis morfológico de las resinas curadas y el estudio fractográfico de las probetas sometidas a ensayos de tracción e impacto, mediante la captación de imágenes de electrones secundarios y retrodispersados. También se han realizado estudios de la composición superficial de las muestras mediante el microanálisis de rayos X usando el detector EDS-SEM.

a) *Captación de imágenes por detección de electrones secundarios y retrodispersados*

Las interacciones de los electrones incidentes con los núcleos atómicos de la muestra pueden ser de tipo inelástico, sufriendo una notable desviación de su trayectoria pero sin pérdida de energía significativa, o por el contrario, de tipo elástico con transferencia de parte de su energía pero en general, con escasa desviación de dirección. Los electrones procedentes de choques elásticos se denominan electrones retrodispersados (BSE, del inglés *backscattered electrons*) mientras que los llamados electrones secundarios (SE, del inglés *secondary electrons*) proceden de interacciones inelásticas. Ambos pueden ser detectados y aportan información diferente sobre la superficie de la muestra. La señal de SE se forma en una delgada capa superficial, del orden de 50 a 100Å, y por tanto, su resolución es del orden del diámetro del haz incidente [Aballe 1996]. Al ser electrones de baja energía pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria inicial, permitiendo obtener información en relieve de la superficie de las muestras. Esta señal

es la que principalmente se ha utilizado para el análisis morfológico de la superficie de fractura de las probetas ensayadas a tracción e impacto. En cuanto a la señal de BSE, su principal utilidad reside en que su emisión se debe a choques de tipo elástico y por tanto, con una energía del mismo orden que la de los electrones incidentes, por lo que depende fuertemente del número atómico de los elementos que componen el sustrato. Esto implica que dos zonas de la muestra que tengan distinta composición se revelan con diferente intensidad o contraste, aunque no exista ninguna diferencia topográfica entre ellas. Con esta señal se ha estudiado la homogeneidad composicional de las muestras curadas.

La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados aumenta al aumentar el número atómico (Z) de los elementos de la muestra. Así, con superficies perfectamente planas, las zonas que aparecen más brillantes deben corresponder con las de mayor Z . Sin embargo, con muestras con relieve, el contraste composicional puede estar afectado sustancialmente al poder existir zonas más favorablemente orientadas hacia el detector. Por eso, las muestras fueron sometidas a un tratamiento de pulido mecánico, sobre paño y con abrasivos de alúmina. Una vez pulidas, las muestras eran sumergidas en THF y secadas con aire comprimido, para eliminar cualquier resto de abrasivo. Además, para asegurar la total separación del contraste composicional y topográfico existen varios métodos, preferentemente basados en la utilización simultánea de varios detectores. En este trabajo se ha utilizado un detector doble semiconductor (A/B). Así al obtener una imagen en modo diferencia (A-B) se pone de manifiesto únicamente la morfología del relieve de la muestra, mientras que en modo suma (A+B) se reflejan ambos efectos, composicional y topográfico.

b) Análisis semicuantitativo por EDS-SEM

Cuando un haz de electrones acelerado incide sobre la superficie de un sólido, se produce, entre otros fenómenos, la ionización de los átomos, esto es, la pérdida de electrones internos. Cuando un átomo se encuentra en este estado excitado, otro electrón de una capa más externa salta inmediatamente a la capa deficitaria, y rellena el hueco producido. Este salto implica una liberación de energía, cuyo valor es la diferencia entre los orbitales implicados. Dicha energía se manifiesta de dos formas, mediante la emisión de una radiación electromagnética (rayos X), o por la emisión de otro electrón de un orbital superior (electrón Auger). La probabilidad de que ocurra una u otra

emisión está determinada por el rendimiento de fluorescencia. De esta forma se obtiene el espectro de rayos X de la muestra, que está constituido por una serie de picos, cuya posición depende del átomo emisor y de los orbitales electrónicos implicados, y su intensidad, de la cantidad de átomos emisores. Debido a la importante pérdida de emisión de rayos X que se produce por absorción, es difícil cuantificar correctamente la concentración de elementos con bajo número atómico, pero sí la de silicio ($Z = 14$), a partir de su banda K_{α} a $1,739\text{eV}$.

La detección y cuantificación de los rayos X se realizó con un espectrómetro de energía dispersiva (EDS, del inglés *Energy Disperse Spectrometry*) EDAX DX4i. Se utilizaron patrones de Aluminio y Cobre de alta pureza para su calibración en la región de alta y baja energía del espectro de rayos X, a partir de la posición de la línea K.

El análisis composicional por EDS-SEM se le suele denominar semicuantitativo, la razón es que los resultados obtenidos pueden estar afectados por una serie de factores instrumentales y fenómenos físicos que se producen en la propia muestra irradiada. Los fenómenos físicos de retrodispersión y frenado (Z), absorción (A) y fluorescencia (F), que dependen de la naturaleza de la muestra, son minimizados a partir de la corrección ZAF, que aplica el propio equipo después de la medida [Aballe 1996]. Los artefactos instrumentales se minimizan optimizando las condiciones experimentales. Se requiere fundamentalmente una superficie plana de la muestra y una correcta elección de los parámetros experimentales de la medida.

a) *Preparación de la superficie y metalizado*

Es un requisito fundamental de esta técnica que la superficie de las muestras analizadas sea perfectamente plana. Por eso, fueron pulidas siguiendo el procedimiento descrito para el análisis por SEM con el detector de BSE. Previo a este tratamiento, las muestras se mantenían a vacío, durante las dos horas previas a su observación, para eliminar cualquier resto de agua absorbida. Después la muestra era sometida a un proceso de metalización, con varios objetivos diferentes. Por un lado, impedir su carga electrostática y por otro, evitar, en gran medida, los problemas de degradación de las muestras poliméricas, derivados del aumento de temperatura que se produce en la zona analizada. Pero la capa de recubrimiento puede afectar a la emisión de rayos-X, tanto por la pérdida de energía de los electrones al atravesarla para llegar a la superficie de la

muestra, como por la absorción adicional de los rayos-X emergentes. Según la bibliografía consultada [Aballe 1996], la influencia de la película conductora es despreciable, si no supera los 300Å de espesor y la energía de los electrones incidentes es superior a 15keV.

El metalizado se llevó a cabo por *sputtering* de una aleación de oro dopado con paladio, Au(Pd). Al aplicar una corriente de 30mA durante 2,5 minutos se obtiene un espesor de la capa conductora inferior a 300Å. Este dato fue estimado a partir de la ecuación propuesta por Echlin [Echlin 1990].

b) Voltaje de aceleración, intensidad de corriente y número de cuentas

El voltaje de aceleración aplicado fue de 18KeV. Este valor es relativamente bajo, adecuado para el análisis de muestras compuestas por elementos ligeros, que poseen elevados coeficientes de atenuación y se pueden degradar. Aunque suficiente para poder obtener una elevada intensidad de emisión de rayos-X y por otro lado, porque voltajes de aceleración muy bajos hacen que los rayos-X sean muy sensibles a la capa de metalización. La intensidad de la corriente se escoge en función de la naturaleza de la muestra y el kilovoltaje de aceleración aplicado. Se realizaron varias pruebas hasta determinar que con una aceleración de 18KeV, era necesario aplicar una corriente de 15µA, para alcanzar 2500cuentas/s, que es el número recomendado para un correcto análisis.

A pesar de todas estas precauciones, el análisis composicional por la cuantificación de rayos-X presenta una cierta incertidumbre, sobre todo, al estudiar muestras constituidas por elementos ligeros, como es el caso de las resinas epoxi estudiadas. Por eso, los resultados obtenidos se han analizado de forma relativa, y no absoluta, es decir, mediante análisis comparativos. El estudio se ha realizado por comparación de la composición medida en diferentes puntos de una misma muestra y éstos, a su vez, con los medidos para otras muestras, todas ellas de la misma naturaleza y aplicando las mismas condiciones experimentales. Para ello, se llevaron a cabo medidas de la composición en los puntos de una matriz (15x15) que ocupaba una región de la muestra del orden de 2mm². Los resultados obtenidos fueron interpretados usando programas de tratamiento de imágenes en tres dimensiones (SURFER y ORIGIN), que permiten construir mapas de contorno, donde las diferencias de concentración se reflejan con

diferentes intensidades de color. Los mapas así obtenidos eran cuantificados a partir de un programa específico de tratamiento de imágenes de microscopía (IMAGE-PRO PLUS, versión 3,0), que permite la medición de áreas y longitudes de dominios, por diferencia de contraste de intensidad de color.

II.5.4. Ensayos mecánicos: Microdureza, tracción e impacto.

El comportamiento mecánico de las resinas curadas fue analizado mediante el estudio de diferentes propiedades, como dureza, resistencia a tracción e impacto.

a) Ensayo de dureza Vickers

Este ensayo consiste en aplicar, sobre una superficie lisa de la muestra, una carga continua con un indentador de punta de diamante con forma de pirámide de base cuadrada. La dureza se calcula en base a la longitud de la diagonal de la huella, $d(m)$, y la carga aplicada, $P(N)$, de acuerdo con la siguiente ecuación:

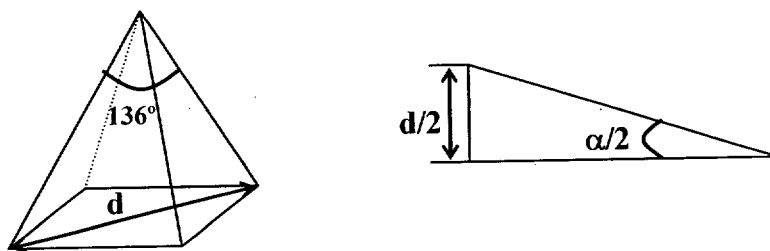
$$HV(MPa) = 1.854 \frac{P}{d^2}$$

El análisis de dureza se llevó a cabo con probetas de espesor de 0,57mm, superior al mínimo recomendado. En general, se propone que el espesor de la muestra sea, como mínimo, tres o cuatro veces superior a la profundidad de las huellas. En el esquema II.6 se muestra un esbozo del indentador utilizado, con el que se determina que la profundidad de la huella es:

$$P = \frac{d}{2 \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)}$$

donde d es la diagonal de la huella y α es el ángulo formado entre caras opuestas (136°).

La máxima diagonal medida es del orden de $150\mu\text{m}$, lo que corresponde con una profundidad de $30\mu\text{m}$, un 5-6% del espesor total de la muestra.



Esquema II.5. *Indentador de base cuadrada utilizado en el ensayo de dureza.*

Otro requisito indispensable para la correcta realización del ensayo de dureza es que la superficie analizada sea perfectamente plana y lisa. Por eso, una vez procesadas las probetas, su superficie era pulida mecánicamente, primero con abrasivos de alúmina, de tamaño de grano grueso, al principio, y luego más fino, y por último, con pasta de diamante de $0,2\mu\text{m}$. Una vez pulidas las muestras eran sumergidas en THF y secadas con aire comprimido, para eliminar cualquier resto de abrasivo que pudiera haber quedado adherido.

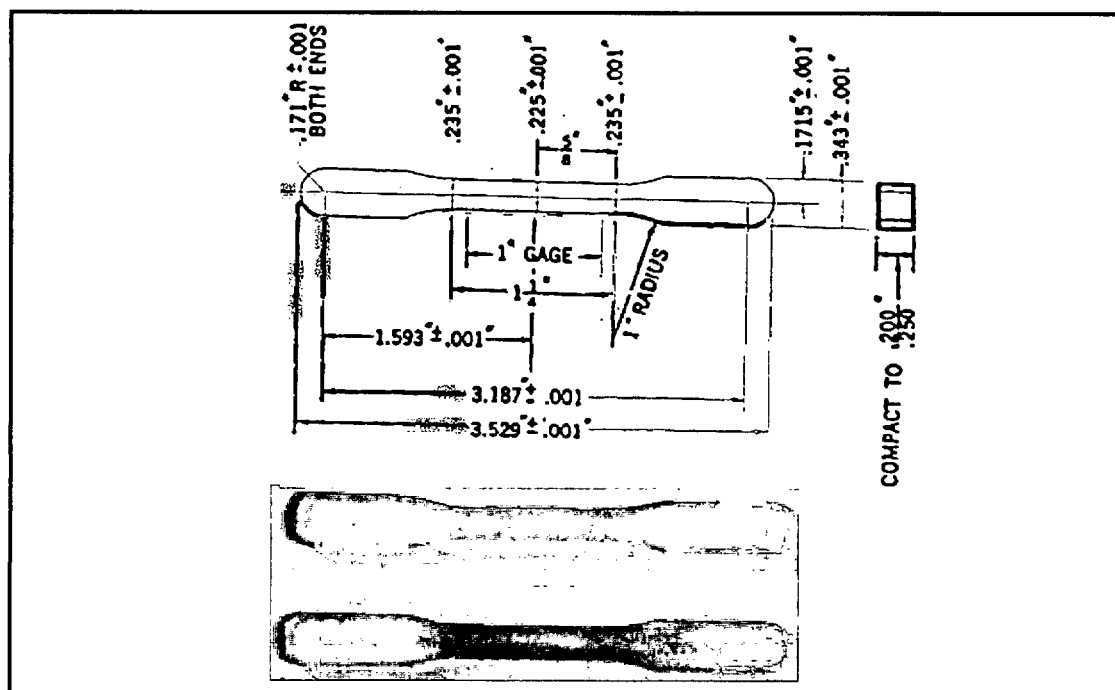
Los polímeros termoestables suelen tener bajos valores de dureza, por lo que se utilizó un microdurómetro DIGITAL MICROHARDNESS TESTER HVS-1000, que permite aplicar bajas cargas, desde $0,1\text{N}$. Debido a la elevada transparencia que presenta las resinas curadas analizadas y a la pequeña área que ocupan las huellas de microdureza producidas, para la medida de su diagonal se utilizó un microscopio óptico de platina invertida, Nikon, utilizando una serie de polarizadores y filtros, que facilitaban la observación de las muestras transparentes. La cámara digital CCD acoplada al microscopio, con una resolución de 1024×768 , permitió capturar imágenes de las huellas marcadas.

Se llevaron a cabo dos tipos de ensayo de dureza. Por un lado se analizó la dureza media de las muestras aplicando una carga relativamente alta, de $2,0\text{N}$. El valor de dureza se obtuvo de la media de no menos de 10 medidas. El segundo tipo de ensayo de dureza consistió en llevar a cabo perfiles de medidas, aplicando una carga baja, de $0,24\text{N}$, a lo largo de una línea de 1mm de longitud, dejando entre medidas un espaciado de $40\mu\text{m}$. Con este análisis se estudió la homogeneidad superficial de la muestra, aunque sólo con fines comparativos puesto que es bien conocido que las zonas de la muestra próximas a una huella pueden estar afectadas por tensiones residuales provocadas por la deformación plástica del material. El tiempo de aplicación de carga fue de 10 segundos, en todos los casos.

b) Ensayo de tracción

Debido a la imposibilidad de realizar ensayos de compresión en nuestro laboratorio, más efectivos para el estudio de las propiedades mecánicas de los polímeros termoestables, se ha analizado el comportamiento de las resinas curadas a tracción. El equipo utilizado para llevar a cabo el ensayo es una Máquina Universal MICROTTEST, provista de una célula de carga de 20kN. Los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente aplicando una velocidad de deformación de 0,1mm/min. Estas condiciones fueron escogidas como las óptimas para ensayar las resinas estudiadas después de realizar diversas pruebas.

Las probetas ensayadas poseían la geometría dictada por la norma ASTM D638. En el esquema II.6. se muestra el diseño de la probeta, junto con la fotografía de dos de las probetas procesadas. La unidad de medida de las diferentes distancias señaladas en el esquema es la pulgada (1pulgada = 2,540cm). Las probetas, preparadas por el procedimiento de inyección en molde anteriormente descrito, eran examinadas antes de realizar el ensayo con una lupa de bajos aumentos, para asegurar la ausencia de defectos superficiales visibles. Para cada tipo de muestra se ensayaron de tres a cinco probetas.



Esquema II.6. *Probetas de Tracción (ASTM D638).*

c) Ensayo de impacto

La resistencia a impacto de las resinas curadas fue estudiada a través del ensayo de impacto Charpy, con un péndulo Charpy Zwick, con una energía máxima de impacto de 50J y un mínimo de 0,001J. La longitud del péndulo era 390mm, con un ángulo de caída de 160° a una velocidad de 3,85m/s. El calibrado del equipo se realizó mediante el ajuste de la fricción con el aire, que depende de la temperatura y humedad relativa del ambiente.

Los ensayos realizados se llevaron a cabo siguiendo la norma ASTM D256-91a para ensayos de impacto Charpy de materiales poliméricos. Las muestras ensayadas eran rectangulares, de dimensiones 70 x 6 x 4mm, sin ningún tipo de entalla o pregrieta inicial. Antes y después del ensayo, cada probeta era analizada con una lupa de bajos aumentos para comprobar que no existiese ningún tipo de defecto visible. Para cada tipo de muestra se ensayaron cinco probetas. De este ensayo se obtiene la energía de impacto necesaria para romper el material, definida como la fuerza aplicada por unidad de superficie de la sección transversal de la probeta.

II.5.5. Otras técnicas

a) Osmometría de presión de vapor (VPO)

La osmometría de presión de vapor es una de las técnicas más utilizadas para la determinación del peso molecular promedio de un polímero. Su fundamento se basa en una destilación isotérmica provocada por la diferencia de presión entre una disolución concentrada del polímero y el disolvente.

El equipo (KNAUER K-7000) consiste en una cámara aislada térmicamente, cuya atmósfera está saturada de disolvente. En ella, se encuentran dos termistores en los que se depositan sendas gotas, de disolvente y de la disolución. Como la presión de vapor del disolvente en la disolución es menor que la del líquido puro, se produce el transporte del disolvente en la disolución es menor que la del líquido puro, se produce el transporte del disolvente hasta la disolución a través de la fase vapor, condensándose sobre ella con desprendimiento del calor latente de vaporización. El descenso de temperatura producido es directamente proporcional a la fracción molar de soluto, con una constante de proporcionalidad que depende de la temperatura y del disolvente.

En todos los casos, el disolvente utilizado para la determinación del peso molecular de las diferentes muestras analizadas fue cloroformo, y la temperatura a la cual se llevó a cabo la determinación fue $(40,0 \pm 0,2)^{\circ}\text{C}$. La sustancia patrón utilizada para calibrar el equipo fue Bencilo, de peso molecular 210g/mol, patrón característico para la determinación de bajos pesos moleculares. Se midieron cuatro disoluciones distintas, de concentración aproximada 5, 10, 15 y 20g/kg de disolución. El peso molecular de cada sustancia analizada se obtuvo de la medida de al menos dos experimentos, variando la sensibilidad del equipo.

b) *Cromatografía de exclusión por tamaños (GPC)*

La cromatografía de exclusión por tamaños permite la determinación de la distribución de pesos moleculares de un polímero. Consiste en hacer pasar el polímero en disolución a través de una o varias columnas, en las que como relleno hay un gel microporoso, cuyos poros tienen tamaños diferentes. Así se produce una elución gradual por tamaño molecular de las macromoléculas en orden creciente de peso molecular. La separación depende de la distribución de diámetros de poro del gel de relleno.

El equipo empleado fue un cromatógrafo Shimadzu LC-9A, con un detector sensible al índice de refracción Shimadzu RID-6A. Las muestras fueron separadas por el paso a través de dos columnas cromatográficas con diferentes tamaños de poro. La primera columna contenía un relleno formado por una mezcla de geles de diferente tamaño, MIXED-C, mientras que la segunda, Plgel, poseía un relleno con tamaño de poro medio de 10 μm , suministrada por Polymer Laboratories. En todos los casos, el disolvente empleado fue THF y la concentración de la disolución analizada fue del 0,5% en peso. El caudal empleado fue de 1ml/min.

Esta técnica ha sido empleada en la caracterización de los diferentes reactivos empleados. Desgraciadamente, no ha sido posible su utilización para la caracterización de los poliaminosiloxanos sintetizados, debido a la elevada absorción de los grupos amina en las columnas cromatográficas disponibles. Para la obtención de la distribución de pesos moleculares de estas sustancias, en especial la determinación de la fracción de ciclos y lineales, se empleó la técnica de ^{29}Si -RMN.

c) Resonancia magnética nuclear (RMN)

Los diferentes reactivos utilizados han sido caracterizados por ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, y en el caso de los endurecedores de naturaleza siloxánica, también por ^{29}Si -RMN. La técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en la interacción de la radiación electromagnética con los espines de los núcleos atómicos. Cuando la frecuencia de la radiación es resonante con la diferencia de energía entre los dos niveles de dichos espines, se produce absorción. Pero la energía de los átomos no depende en principio, del espín nuclear. Por eso se ha de situar el átomo en un campo electromagnético, puesto que la interacción del espín con el campo contribuye con una energía adicional, cuyo valor depende del espín. De este modo, el espectro de RMN refleja los saltos espectroscópicos que se producen entre los niveles de spin desdoblados por el campo magnético. La radiación electromagnética que llega al núcleo depende de cada tipo de átomo, puesto que los electrones apantallan dicha radiación. Como consecuencia de este apantallamiento, la frecuencia de resonancia se desplaza, dependiendo del entorno químico del núcleo. En los espectros de RMN se representan los desplazamientos químicos, δ , de cada átomo respecto de una referencia fija. El desplazamiento químico es un parámetro que se define con objeto de trabajar con una magnitud relativa y no absoluta, que depende del equipo de medida. Dichos desplazamientos se expresan en partes por millón (ppm), según la siguiente expresión:

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\nu_m - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_m} \times 10^6$$

donde ν_m es la frecuencia a la que aparece la señal de la muestra y ν_{TMS} es la frecuencia a la que aparece una sustancia que se emplea como patrón que, en este caso, es el tetrametilsilano (TMS). Los valores de δ para ^1H -RMN oscilan entre 0-10ppm, para ^{13}C -RMN los márgenes son 0-250ppm y para ^{29}Si -RMN entre -200 y 200ppm.

Los espines nucleares de átomos próximos en la molécula interaccionan entre sí. Esto hace que las señales presenten estructura fina. Este acoplamiento puede aparecer entre núcleos del mismo tipo (homonuclear) o entre núcleos de diferente naturaleza (heteronuclear). La magnitud del desdoblamiento es proporcional a la separación entre líneas multiplicada por la frecuencia del equipo. En el caso de ^1H -RMN, las constantes de acoplamiento ^1H - ^1H suelen ser del orden de 2-20Hz. Cuando se hace RMN de otro

átomo distinto de ^1H , los acoplamientos con los protones vecinos pueden desdoblar y ensanchar las líneas. Para simplificar el espectro, y aumentar la resolución, se ha usado la técnica llamada de desacoplamiento de banda ancha, que consiste en irradiar la muestra con las frecuencias resonantes de ^1H para saturar estos núcleos y evitar su acoplamiento con los que queremos analizar.

Se han utilizado dos equipos de medida, ambos de la casa RMN Bruker. Para los espectros de ^{13}C y ^1H se utilizó el de frecuencia 300MHz y para ^{29}Si el de 500MHz.

d) Densitometría

La determinación de la densidad de un líquido se puede realizar de múltiples formas, una de las más precisas es por la medida del periodo de oscilación de la vibración de un tubo, relleno de la muestra líquida o a través del cual pasa un flujo de muestra. El oscilador consiste en un tubo de vidrio en forma de U elástico y vibrante, el cual es excitado electrónicamente con un salto armónico. La dirección de oscilación es perpendicular al plano del tubo en forma de U y su periodo de oscilación depende de la masa y por tanto, de la densidad del líquido, que cambia su frecuencia natural de oscilación. La relación entre el periodo (T) de vibración y la densidad del líquido (ρ) es:

$$\rho = \frac{1}{A}(T^2 - B)$$

donde A y B son las constantes del instrumento, que son determinadas por su calibración con dos fluidos conocidos. Su valor se calcula con las siguientes expresiones:

$$A = \frac{T_1^2 - T_2^2}{\rho_1 - \rho_2} \qquad B = T_1^2 - A\rho_1$$

donde T_i es el periodo de oscilación del tubo relleno del líquido i y ρ_i es la densidad del líquido i . Los subíndices 1 y 2 se refieren a dos sustancias patrones diferentes de densidad conocida.

El equipo utilizado para las determinaciones de densidad fue un Anton PAAR-DMA602 provisto de un baño termostático para mantener la temperatura del líquido constante. Para su calibrado se utilizó como sustancias patrón el agua y el aire. Se ha llevado a cabo la determinación de la densidad, a $40,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ y 767mmHg , de todos los reactivos

utilizados, epoxídicos (PGE y DGEBA) y poliaminosiloxánicos (PAMS, P039, P118 y P197). Las densidades del PGE, DGEBA y PAMS se midieron directamente a partir de la media de dos determinaciones. Debido a la alta viscosidad de los endurecedores poliaminosiloxánicos modificados PAMS:PGE, no era posible realizar una medida directa por eso, se determinó la densidad de varias disoluciones de diferente concentración, 20, 30, 40, 50 y 60% en peso del endurecedor, y se extrapolaba el valor a 100%. Como disolvente se utilizó el propio PAMS, para asegurar que la disolución era completa.

e) Viscosimetría

La viscosidad de un polímero y, en general su comportamiento reológico, es muy importante desde el punto de vista tecnológico. La viscosidad se define como la resistencia de una sustancia a fluir. Al aplicar una fuerza de cizalla sobre el fluido, la velocidad generada dependerá de su viscosidad, según la ecuación:

$$\tau = \eta \gamma$$

donde τ es la tensión de cizalla aplicada, η es la viscosidad y γ es la velocidad de deformación.

El comportamiento reológico de los diferentes polímeros utilizados en este trabajo se ha estudiado usando un reómetro CVR de la marca Bohlin Instruments, provisto de conoplato. El cono utilizado es 2/20, es decir, que forma un ángulo de 2° con la placa inferior y su diámetro es de 20mm. El plato inferior está termostatzado mediante baño de aceite, con un control de temperatura de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. La medida de la viscosidad se llevó a cabo mediante movimiento rotacional aplicando un amplio rango de tensiones de cizalla entre 0,3 y 10MPa. El equipo mide la velocidad de deformación obtenida según la viscosidad del fluido.

f) Espectrofluorimetría acoplada a DSC

El estudio de la miscibilidad de mezclas de polímeros ha sido realizado mediante la técnica de reflexión de luz. Para ello se utilizó un acoplamiento entre un horno de DSC y un fluorímetro, diseñado en nuestro laboratorio [Cabanelas 2000]. La calefacción de la muestra se realizaba en el horno de un calorímetro Perkin Elmer DSC-7, provisto de

ventanas de vidrio, donde se colocaba una fibra óptica bifurcada acoplada a un espectrofluorímetro Perkin Elmer LS50B. El fluorímetro contiene rendijas de excitación y emisión con tamaños variables en un intervalo de 0,5 a 1,5mm. El sistema de acoplamiento emplea una guía de luz bifurcada, en configuración “Y”, con buena transmitancia en el UV-visible. El mazo de fibras está constituido por fibras multimodo tipo B de 200µm de sección y 1000nm de longitud. Estas fibras se empaquetan al azar en un extremo circular, que se sitúa en el calorímetro, con un diámetro de 4,5mm y en dos extremos rectangulares de 0,8 x 9,7mm, que se sitúan próximos a las rendijas de los monocromadores de excitación y emisión del espectrofluorímetro.

g) Análisis Térmico Mecano-Dinámico (DMTA)

Una de las técnicas más útiles en el campo de los polímeros es el Análisis Térmico Mecano-Dinámico (DMTA, del inglés *Dynamic Mechanical Thermal Analysis*). Una de las ventajas de esta técnica radica en la gran sensibilidad que presenta para la detección de las diferentes relajaciones térmicas que ocurren en una muestra polimérica, incluyendo transiciones sub-Tg. Consiste en aplicar una tensión oscilatoria sobre la muestra y medir la deformación provocada frente a la temperatura. El ensayo puede realizarse en condiciones isoterma o mediante barridos dinámicos de temperatura, generalmente con velocidades de calentamiento pequeñas. La tensión aplicada puede ser de compresión, tracción, flexión, torsión o cizalla. La relación entre fuerza y deformación mientras cambia la temperatura permite obtener información sobre el comportamiento de relajación del material. Las propiedades mecano-dinámicas del material se describen en términos de un módulo dinámico complejo:

$$E^* = (E'^2 + E''^2)^{1/2} = E' + iE''$$

donde E' es el llamado módulo de almacenamiento y E'' es el módulo de pérdidas.

El módulo de almacenamiento es una medida de la energía de deformación absorbida por el cuerpo deformado, mientras que el módulo de pérdidas está relacionado con la disipación de energía. La relación entre estos dos parámetros se denomina factor o tangente de pérdidas:

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

Mediante esta técnica, las transiciones vítreas son fácilmente detectables puesto que el valor de E' muestra una importante disminución, que corresponde con un valor máximo del factor de pérdidas. La T_g medida por DMTA depende de la frecuencia de oscilación de la carga aplicada, el valor medido es mayor a medida que aumenta la frecuencia. Comparando las técnicas de DSC y DMTA para la medición de la T_g , el valor medido por DMTA suele ser superior al obtenido por DSC, y esta diferencia aumenta cuanto mayor es la frecuencia de ensayo aplicada. El desplazamiento del máximo del pico de la curva de pérdidas a diferentes frecuencias permite calcular la energía de activación asociada a este proceso de relajación, según la siguiente ecuación:

$$\Delta H^* = \frac{R \ln(f_2/f_1)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

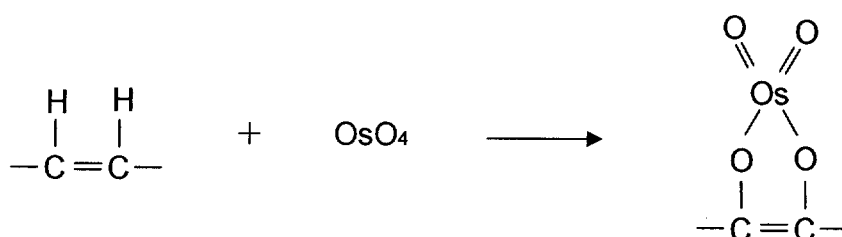
donde ΔH^* es la energía de activación (entalpía de relajación), R la constante de los gases y T_1 , T_2 son las temperaturas del máximo del pico de pérdidas medidas a dos frecuencias diferentes, f_1 y f_2 .

En la práctica, si se mide a más de dos frecuencias diferentes, la representación de logaritmo de las frecuencias frente a la inversa de la temperatura del máximo debe ajustarse a una recta de pendiente negativa, cuyo valor corresponderá con $\Delta H^*/2,303R$.

El analizador mecano-dinámico utilizado es de la casa Rheometric Scientific. El ensayo realizado fue de flexión en un punto (en inglés, *single catilever*). La geometría de las muestras analizadas era rectangular con 5mm de ancho y 2mm de espesor. Dichas dimensiones fueron determinadas según las recomendaciones del fabricante teniendo en cuenta el módulo de elasticidad que poseían las resinas estudiadas, que previamente había sido medido mediante ensayos de tracción. La longitud de la muestra quedaba determinada por la distancia entre mordazas, que era de 8mm. Las medidas se realizaron a cuatro frecuencias diferentes, 0,3, 1, 3 y 30Hz, en atmósfera controlada de nitrógeno. El tratamiento térmico aplicado fue un barrido dinámico desde 35 hasta 175-250°C, dependiendo de la muestra, a una velocidad de calentamiento de 5°C/min, tomando datos cada 5°C, con un tiempo de termostatación de 5 minutos.

h) Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La morfología de las resinas curadas fue analizada, entre otras, por microscopía electrónica de transmisión. Para realizar el corte de la muestra se utilizó un ultramicrotomo Reichet Ultracuts, provisto con una cuchilla de vidrio. El corte se realizó a 45°, con un paso de 50nm y utilizando la mínima velocidad de corte, debido a la ausencia de un sistema de refrigeración de la muestra. Una vez cortadas, las muestras se montaron sobre rejillas de cobre. Para posibilitar un buen contraste entre las fases que pudieran existir, las muestras fueron teñidas con una tetraóxido de osmio (OsO_4), que es capaz de anclarse por reacción química (esquema II.7) a la superficie de la fase que contenga una elevada densidad de enlaces insaturados [Sawyer 1996].



Esquema II.7. Forma de anclaje del OsO_4 a enlaces insaturados.

Para ello se sumergió la muestra, una vez cortada, en una disolución al 3% de O_4Os , que se dejó evaporar durante dos horas. El microscopio utilizado es un TEM Phillips TECNAI 20, con un voltaje de aceleración de 200KeV.



CAPÍTULO III.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la síntesis de los endurecedores poliaminosiloxánicos, junto con la caracterización de todos los reactivos utilizados. El esquema de trabajo seguido ha sido el mismo para la caracterización de todas las sustancias:

- Determinación del peso molecular por VPO. Por comparación del valor medido con el peso molecular teórico según su estructura química, se ha obtenido información sobre el grado de polimerización o la presencia de impurezas.
- Determinación del peso equivalente por valoración. Se ha determinado el número de equivalentes epoxi (DGEBA y PGE) o amina (PAMS y PAMS:PGE) por unidad de masa mediante valoraciones ácido-base.
- Determinación de la composición y distribución de pesos moleculares. Este análisis se realizó por GPC para los reactivos epoxídicos y mediante ^{29}Si -RMN para los de naturaleza siloxánica, APDES, PAMS, P039, P118 y P197.
- Análisis de la composición y estructura molecular por ^{13}C -RMN y ^1H -RMN.
- Análisis de los espectros de FTIR en el rango medio y cercano. El objetivo era por un lado, la asignación de las principales bandas, para la posterior utilización de esta técnica en el seguimiento del curado y la absorción de agua, y por otro, la determinación de la naturaleza de las posibles impurezas.
- Determinación de la Tg por DSC.
- Medida de la densidad de los diferentes compuestos.
- Medida de la viscosidad a diferentes temperaturas.

III.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS REACTIVOS EPOXÍDICOS

III.1.1. Caracterización de la resina epoxídica: DGEBA

Determinación del peso molecular por VPO

El peso molecular de la resina, determinado por VPO según el procedimiento descrito en el capítulo II (apartado II.5.5.a), es $380 \pm 7\text{g/mol}$, que corresponde con un peso equivalente epoxi de $190 \pm 3\text{g/ee}$. Como el peso molecular de la unidad monomérica ($n=0$) es $Mn(\text{C}_{21}\text{O}_4\text{H}_{24}) = 340,42\text{g/mol}$, mientras que la masa molar del dímero ($n=1$) es $Mn(\text{C}_{39}\text{O}_7\text{H}_{44}) = 624,84\text{g/mol}$, se estima un valor de $n = 0,142 \pm 0,003$. Cada molécula dimérica contiene un grupo hidroxilo, por lo que conociendo el valor de n , se

calcula que la concentración de grupos hidroxilo es $0,377 \pm 0,007$ eq.OH/kg. de resina epoxi, un dato necesario para el posterior estudio de la cinética del curado.

Determinación del peso equivalente epoxi por valoración acidimétrica

El peso equivalente epoxi fue determinado mediante una valoración por retroceso acidimétrica. Modificando la función epoxi, se valora el exceso de ácido clorhídrico con hidróxido sódico [Jahn 1988]. Se diluyó aproximadamente 0,5g de resina en 25ml de una disolución 0,2N de ácido clorhídrico en dimetilsulfóxido. El tiempo de reacción fue establecido en 15min. Como valorante se utilizó una disolución 0,1N de hidróxido sódico en metanol, utilizando azul de bromofenol como indicador. El valor medio se obtuvo mediante dos determinaciones. El índice epoxi medido, definido como el número de equivalentes epoxi por kilogramo de resina, es $5,30 \pm 0,04$ ee/kg, que corresponde con un peso equivalente de 189 ± 1 g/ee y por tanto, con un peso molecular promedio de 377 ± 3 g/mol. Dicho valor está en concordancia con el peso molecular promedio medido por VPO.

Determinación de la distribución de pesos moleculares por GPC

En la figura III.1 se muestra el cromatograma, donde se observa que aparecen una serie de picos, cuya asignación está resumida en la tabla III.1. Presenta un pico principal a menor tiempo de retención, que corresponde con el monómero. Los otros dos picos secundarios se han asociado a oligómeros, puesto que al aparecer a menores volúmenes de elución deben corresponder con moléculas de mayor peso molecular. Asignando los dos picos secundarios a dímeros y trímeros respectivamente, se estima que el peso molecular de la resina es 380g/mol, el mismo resultado que el medido por VPO. Por tanto, se puede asegurar que la resina epoxídica utilizada contiene un 12,2% de oligómeros, de los cuales el 10,6% son dímeros ($n=1$) y el 1,6% son trímeros ($n=2$). Con estos datos se calcula un valor de n igual a 0,14, similar al calculado a partir del peso molecular medido por VPO.

Ve (ml)	%Área	Asignación
17,7	87,8	Monómero
16,6	10,6	Dímero
16,0	1,6	Trímero

Tabla III.1. Asignación de los picos del cromatograma de DGEBA.

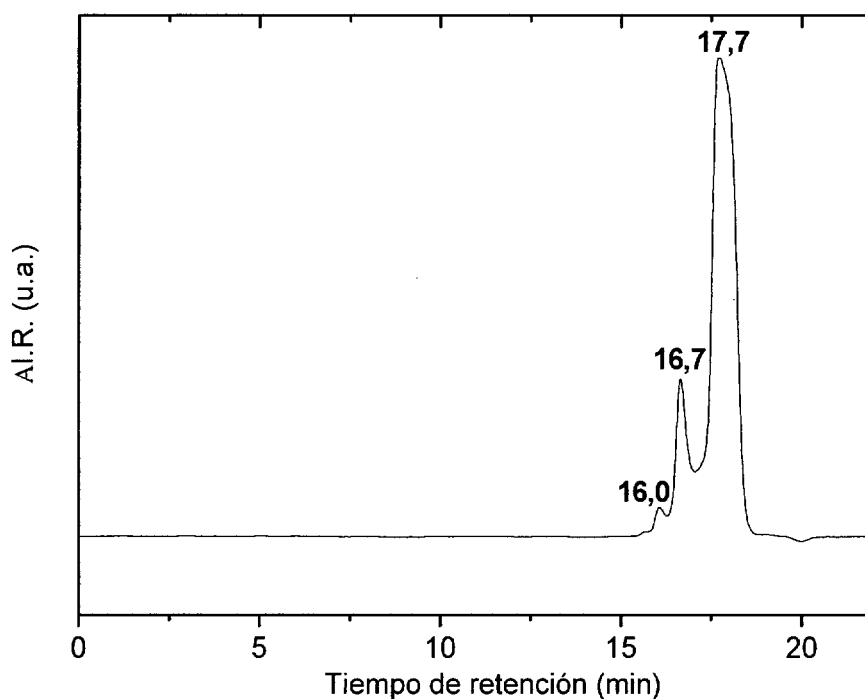


Figura III.1. Cromatograma obtenido por GPC de DGEBA.

Determinación de la composición por ^{13}C -RMN

El espectro de ^{13}C -RMN del DGEBA, obtenido por la técnica de desacoplamiento de banda ancha (apartado II.5.5.c) se muestra en la figura III.2, en el que se encuentran asignados los principales desplazamientos químicos [Simon 1980, Huang 1997].

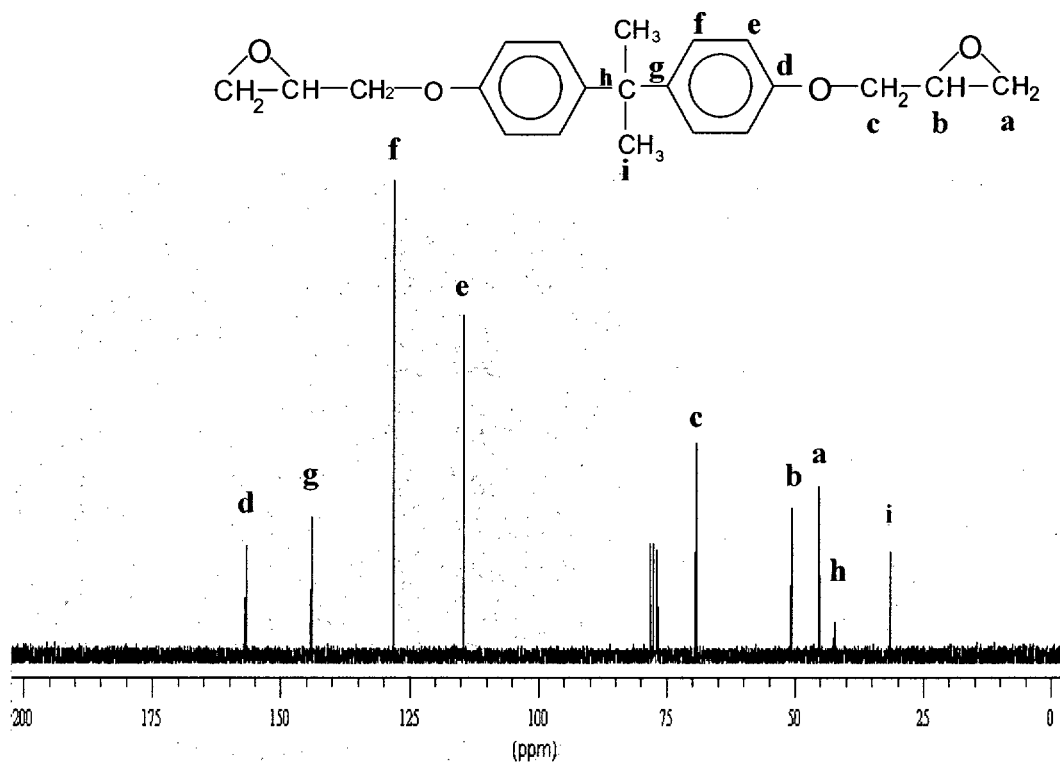


Figura III.2. Espectro de ^{13}C -RMN de DGEBA.

Las tres señales centradas a 77,0ppm de similar intensidad, son características del disolvente utilizado, cloroformo deuterado (CDCl_3). El espectro muestra que la sustancia es pura, puesto que no aparecen señales ajenas a la molécula de DGEBA. No es posible distinguir entre las señales procedentes de la molécula monomérica y las que corresponden con oligómeros de grado de polimerización mayor a uno. Esto es debido a que la única diferencia estructural significativa, en cuanto a la vecindad de los carbonos en la molécula, es el carbono asimétrico que contiene el grupo hidroxilo y los grupos metilenos adyacentes en la resina polimerizada. Pero el desplazamiento químico teórico de este carbono coincide con el asignado al monómero con la letra c.

Estudio de la composición por ^1H -RMN

La figura III.3 recoge el espectro de ^1H -RMN del DGEBA y en la tabla III.2 se resume la asignación de los desplazamientos químicos, su multiplicidad e integrales normalizadas [Simon 1980, Chanda 1993, Huang 1997]. Debido a la presencia de oligómeros en la resina, cuyos hidrógenos presentan señales de baja intensidad o directamente solapadas con las correspondientes al monómero, el valor de la integral de cada señal es tan sólo indicativo de la cantidad de hidrógenos equivalentes, pero no coincide exactamente con el número de hidrógenos correspondientes.

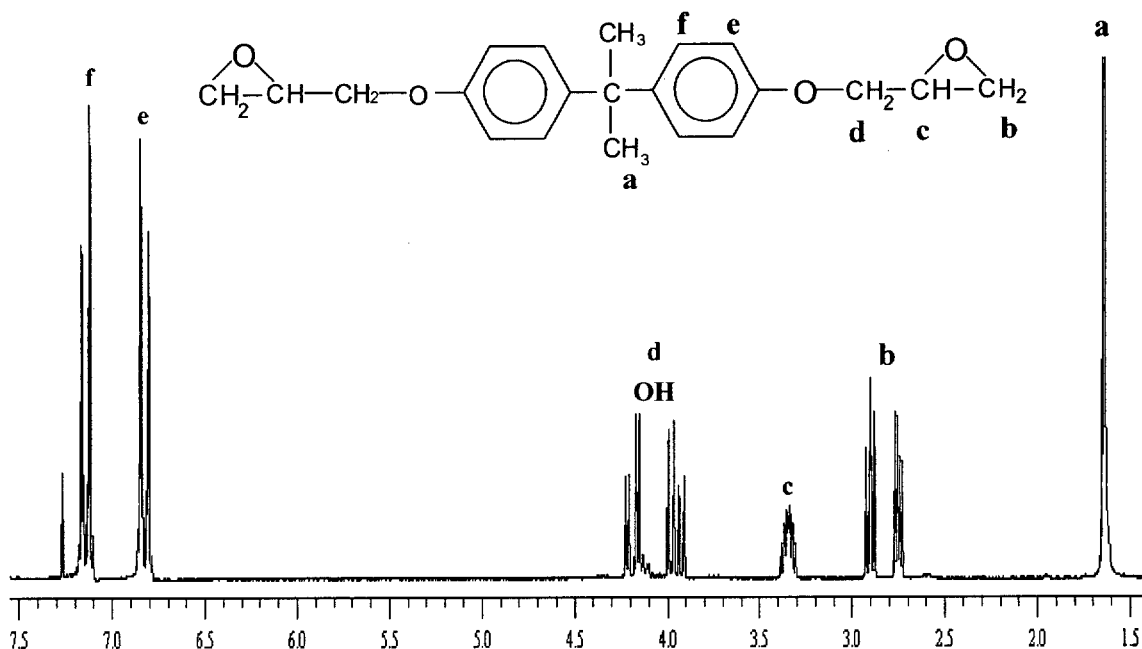


Figura III.3. Espectro de ^1H -RMN de DGEBA.

A elevados valores de desplazamiento químico aparecen las señales correspondientes a los hidrógenos aromáticos. Su multiplicidad se asocia con la interacción con el resto de

los H aromáticos vecinales. Los valores de las constantes de acoplamiento han sido obtenidas a partir de la diferencia de posición entre las líneas multiplicada por la frecuencia del equipo (300MHz). Las tres constantes medidas para cada señal se han asignado al acoplamiento con los hidrógenos en posición orto, meta y para. En la zona de 0 a 5ppm, aparecen los hidrógenos alifáticos, la constante de acoplamiento con los H vecinales medida es muy elevada, del orden de 7Hz, lo que indica que su rotación es totalmente libre [Simon 1980]. El acoplamiento del grupo metileno con el hidrógeno del grupo metino, ambos del anillo oxirano, se produce en posición cis y trans, indicando que ninguna de las dos conformaciones está impedida. A 4,13ppm, solapada con la señal asignada a los metilenos, se encuentra una señal ancha con múltiples acoplamientos, que se asocia con el hidrógeno del grupo hidroxilo. Su elevada multiplicidad es debida a la interacción de los grupos OH por enlaces de hidrógeno. Este solapamiento imposibilita el cálculo del porcentaje de oligómeros de DGEBA por esta técnica.

δ (ppm)	%Área	Asignación	Multiplicidad [J_i (Hz)]
1,64	27,5 (3H)	a	Singlete
2,74 2,90	14,9 (2H)	b	Duplete de dupletes de dupletes [$J_{GEM}=10,1\pm 0,2$; $J_{CIS}=4,9\pm 0,3$; $J_{TRANS}=2,7\pm 0,3$]
3,34	7,5 (1H)	c	Multiplete
3,95 4,18	16,0 (2H+OH)	d + OH	Duplete de multiplete [$J_{VEC}=8,2\pm 0,3$]
6,82	17,3 (2H)	e	Duplete de duplete de duplete [$J_{ORTO}=8,68\pm 0,05$; $J_{META}=3,21\pm 0,02$; $J_{PARA}=2,15\pm 0,05$]
7,14	16,8 (2H)	f	Duplete de duplete de duplete [$J_{ORTO}=8,81\pm 0,05$; $J_{META}=3,16\pm 0,01$; $J_{PARA}=2,14\pm 0,02$]

* J_{ORTO} ; J_{META} y J_{PARA} = acoplamiento entre H aromáticos en posición orto, meta o para, respectivamente; J_{VEC} = acoplamiento entre los H de carbonos alifáticos contiguos; J_{GEM} = acoplamiento de los H geminales del grupo CH_2 del anillo oxirano; J_{CIS} y J_{TRANS} = acoplamiento del grupo CH_2 con el CH del anillo oxirano, en posición cis y trans, respectivamente.

Tabla III.2. Desplazamiento químico, multiplicidad e integral de las diferentes señales de 1H -RMN del DGEBA.

Identificación por FTIR en el rango medio

La caracterización de la resina por espectroscopía infrarroja permite analizar su composición, indicando la presencia o no de impurezas y su naturaleza. Debido al gran

número de bandas que comúnmente aparecen en el infrarrojo medio, para una mayor claridad en la exposición de los resultados, el espectro ha sido dividido en dos regiones, de alta [4000-2000cm⁻¹] y baja energía [2000-500cm⁻¹]. En la figura III.4 se muestra el espectro obtenido para DGEBA en el rango de infrarrojo medio, junto con una ampliación de la región de baja energía (III.4a). En la tabla III.3 se encuentra un resumen de la asignación de las principales bandas [Simon 1980, Burchill 2001].

Banda(cm ⁻¹)	Asignación
3500	Tensión $\nu(\text{O-H})$ de [CH-OH]
3050	Tensión $\nu(\text{C-H})$ de [CH ₂] terminal del anillo oxirano
2967 / 2922	Tensión $\nu(\text{C-H})$ del anillo aromático
2873	Tensión $\nu(\text{C-H})$ de [CH-OH]
1889 / 1763	Bandas de combinación (C-C) de anillo aromático para-disustituido
1606 / 1581	Tensión $\nu(\text{C-C})$ de anillo aromático (doblete)
1507	Deformación asimétrica $\delta_{\text{asim}}(\text{C-H})$ de [CH ₂]
1457	Deformación simétrica $\delta_{\text{sim}}(\text{C-H})$ de [CH ₂]
1427	Vibración en el plano $\delta_{\text{ip}}(\text{O-H})$
1383 / 1362	Deformación asimétrica $\delta_{\text{asim}}(\text{C-H})$ del [CH ₃] en [CH(CH ₃) ₂]
1343	Deformación simétrica $\delta_{\text{sim}}(\text{C-H})$ del [CH ₃] en [CH(CH ₃) ₂]
1295	Tensión asimétrica $\nu_{\text{asim}}(\text{C-O-C})$ de anillo oxirano
1242	Tensión asimétrica $\nu_{\text{asim}}(\text{C-O-C})$ de [C _{aromático} -O-C _{alifático}]
1186 / 1156	Vibración en el plano $\delta_{\text{ip}}(\text{C-H})$ de anillo aromático (doblete)
1131 / 1107	Vibración esquelética $\gamma(\text{C-H})$ de [CH(CH ₃) ₂]
1082 / 1031	Tensión simétrica $\nu_{\text{sim}}(\text{C-O-C})$ de [C _{aromático} -O-C _{alifático}] (doblete)
1031	Tensión simétrica $\nu_{\text{sim}}(\text{C-O})$ de [CH-OH]
917	Tensión $\nu_{\text{sim}}(\text{C-O-C})$ del anillo oxirano
861 / 831	Vibración fuera del plano $\delta_{\text{oop}}(\text{C-H})$ de anillo aromático para-disust.
768 / 733	Vibración esquelética $\gamma(\text{CH}_2)$ (doblete)

Tabla III.3. Asignación de las principales bandas del espectro de IR medio de DGEBA.

Región de alta energía (4000-2000cm⁻¹)

La región de 3000 a 2800cm⁻¹ corresponde con las frecuencias de vibración de las tensiones C-H de los diferentes grupos hidrocarbonados de la molécula. En ella se pueden distinguir la banda procedente del anillo oxirano (3050cm⁻¹), del anillo aromático (2967/2922cm⁻¹) y la correspondiente al grupo CH-OH (2873cm⁻¹). La banda ancha centrada a 3500cm⁻¹ se asocia a la presencia de grupos hidroxilo, que junto con la banda de tensión C-H del carbono que contiene este grupo, nos confirma la presencia oligómeros en la resina epoxídica. El alto número de ondas al que aparece esta banda, junto con su elevada intensidad, indica que en la molécula de DGEBA los grupos

hidroxilo están mayoritariamente libres, no se producen interacciones fuertes por enlaces de hidrógeno [Simon 1980]. La existencia de dichas interacciones provocaría la aparición de una banda muy ancha entorno a $3600\text{-}3000\text{cm}^{-1}$.

Región de baja energía ($2000\text{-}500\text{cm}^{-1}$)

En el espectro de m-FTIR aparecen múltiples bandas asociadas a la presencia de anillos aromáticos. El número, posición e intensidad de algunas de ellas indica el número y posición de los sustituyentes. En la región de 2000 a 1600cm^{-1} aparecen las bandas de combinación de tensiones de enlace C-C aromáticos. En el espectro de DGEBA aparecen dos bandas a 1889 y 1763cm^{-1} de intensidad decreciente, características de anillos aromáticos para-disustituídos. Alrededor de 1600cm^{-1} aparece un doblete, que corresponde con la vibración de deformación de enlaces C-C aromáticos. Dicha banda se presenta con elevada intensidad, cuando el anillo aromático no posee centro de simetría, como ocurre en la molécula de DGEBA. A 1186 y 1156cm^{-1} se presenta otro doblete, procedente de la vibración fuera del plano de los C-H aromáticos. Por último, las dos bandas a 861 y 831cm^{-1} se asocian con la deformación fuera del plano de los enlaces C-H aromáticos. La segunda banda es más intensa que la primera, lo que caracteriza a un anillo aromático para-disustituído.

Los grupos $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ se identifican por la aparición de dos bandas, a 1383 y 1362cm^{-1} , la segunda más intensa que la primera, correspondientes a las deformaciones simétrica y asimétrica de los grupos metilos, y otra banda a 1343cm^{-1} , de la deformación del enlace C-H del carbono terciario. Por último, a menor energía, aproximadamente a 1100cm^{-1} , se presenta un doblete que se asocia con la vibración esquelética de este grupo.

Los enlaces C-O-C también presentan un conjunto de bandas muy característico, que incluso permite distinguir la naturaleza del grupo éter. En el espectro de DGEBA se distinguen dos de estas bandas, a 1295cm^{-1} que corresponde con la tensión asimétrica del anillo oxirano, y a 1242cm^{-1} que se asigna al grupo éter que une un carbono alifático y otro aromático. Las bandas que nos aseguran la naturaleza del grupo éter en el infrarrojo medio son las correspondientes a las vibraciones de tensión simétrica. Para la molécula de DGEBA aparecen dos bandas a 1082 y 1031cm^{-1} correspondientes a la tensión simétrica del enlace C-O-C. La segunda es muy ancha e intensa porque solapa con la tensión del enlace C-O del carbono que contiene el grupo hidroxilo. Este mismo

modo vibracional para el grupo oxirano aparece desplazado a menores números de ondas, concretamente a 917cm^{-1} . Esta última banda es la que comúnmente se utiliza para seguir los curados de las resinas epoxi por infrarrojo en el rango medio [Socrates 1994, Hawley 2000, Burchill 2001].

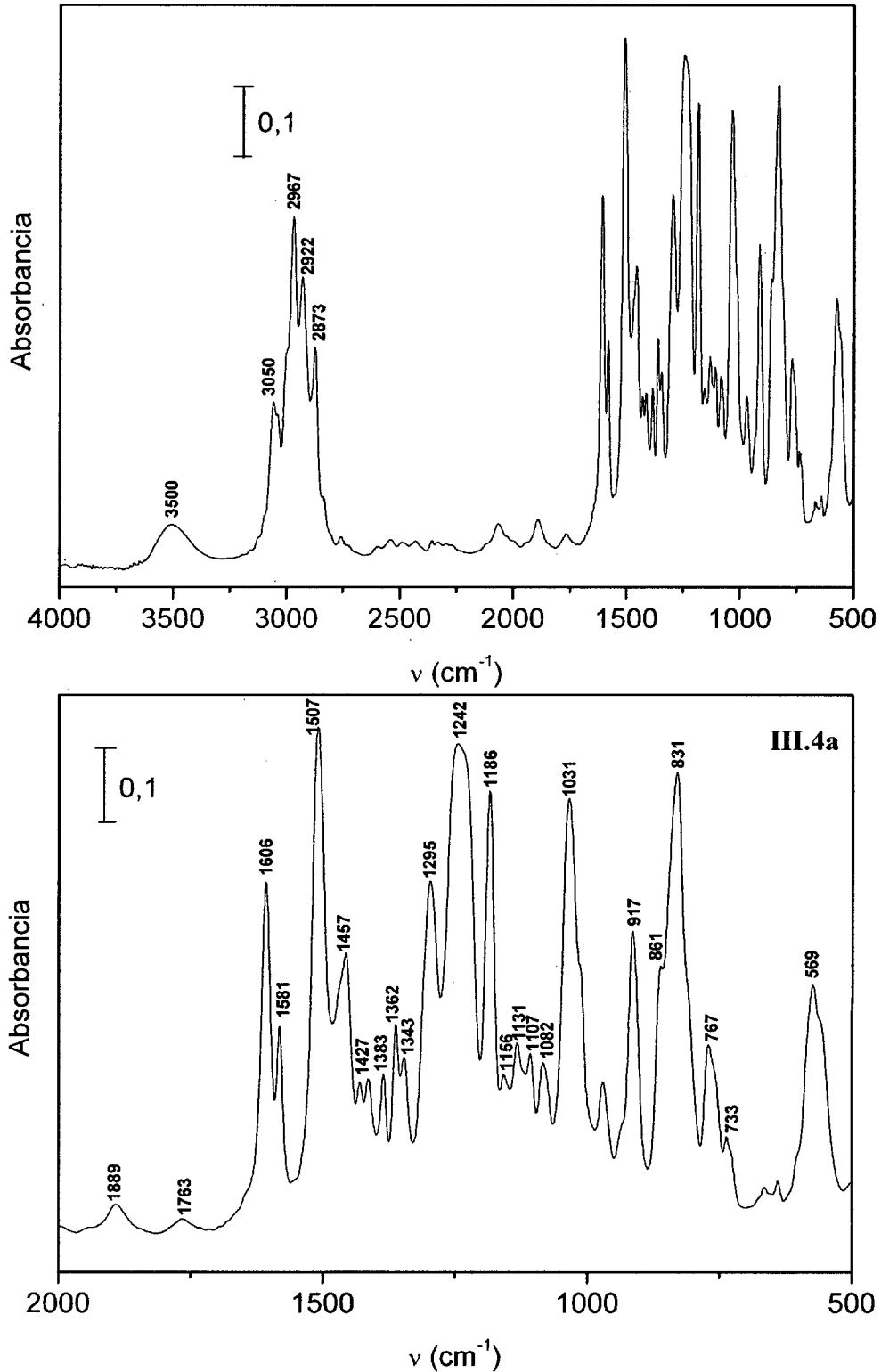


Figura III.4. Espectro de FTIR de DGEBA en el rango medio. Ampliación de la región de baja energía (III.4a).

Con este análisis se ha podido confirmar la presencia de oligómeros. El no haber encontrado bandas que correspondiesen a otros grupos funcionales distintos a los que posee la molécula de DGEBA, es indicativo de la alta pureza de la resina epoxídica.

Identificación por FTIR en el rango cercano

La técnica de espectroscopía infrarroja en el rango cercano no es, en principio, tan útil como en el medio, para la identificación de posibles impurezas, debido a que en esta zona del espectro aparecen sólo las bandas de combinación y sobretonos de aquellas bandas que eran intensas en el infrarrojo medio. Sin embargo, la sencillez del espectro de n-IR es muy útil para realizar análisis cuantitativos, puesto que en la mayoría de los casos, presentan pocas bandas y no se producen solapamientos [Mijovic 1995, Musto 2000]. Por ello, ésta ha sido una de las técnicas utilizadas en este trabajo para el seguimiento de la reacción de curado epoxi/amina.

En la figura III.5 se muestra el espectro de IR en el rango cercano del DGEBA, cuyo resumen de la asignación de las bandas más importantes se encuentra recogido en la tabla III.4 [Simon 1980, Friend 1991, Mijovic 1995]. Alrededor de 7000cm^{-1} aparece el primer sobretono de la banda de tensión de los grupos hidroxilos procedentes de los oligómeros de DGEBA. Desgraciadamente, la gran anchura de esta banda y la baja relación señal/ruido que presenta esta zona del espectro, no permite utilizar esta banda para el seguimiento del curado por apertura del anillo oxirano de la resina. A 4320cm^{-1} aparece también una banda asociada a la interacción de grupos hidroxilo, aguda e intensa. Esta banda tampoco es utilizable en el estudio del curado por su solapamiento con otras. La banda a 5242cm^{-1} , ancha y poco intensa, se asocia a trazas de humedad en la resina. Como se acaba de comprobar, en el rango cercano los sobretonos de las tensiones del enlace O-H aparecen a diferente número de onda, si el hidroxilo está anclado a la molécula o corresponde a las vibraciones del agua. Por eso, la técnica de espectroscopía n-IR ha sido utilizada en el análisis cuantitativo de la absorción de agua en las resinas curadas [Musto 2000].

El conjunto de bandas en torno a 6000cm^{-1} se asocia con sobretonos de las vibraciones de tensión de enlaces C-H alifáticos. A mayor energía aparecen los grupos CH del anillo oxirano (6080cm^{-1}), y a continuación las bandas correspondientes a grupos metileno y metilo (5988 y 5889cm^{-1}). Los sobretonos de las tensiones C-H de los grupos

aromáticos aparecen a menor número de ondas (4670, 4625 y 4055 cm^{-1}). La banda aguda e intensa a 4625 cm^{-1} suele utilizarse como referencia al usar esta técnica de forma cuantitativa, para eliminar efectos debidos a cambios en el espesor de la muestra.

La banda a 4532 cm^{-1} , estrecha y muy intensa, se asigna a una combinación de las vibraciones de tensión y flexión del anillo oxirano. Dicha banda es la que se ha utilizado para el análisis cuantitativo del curado.

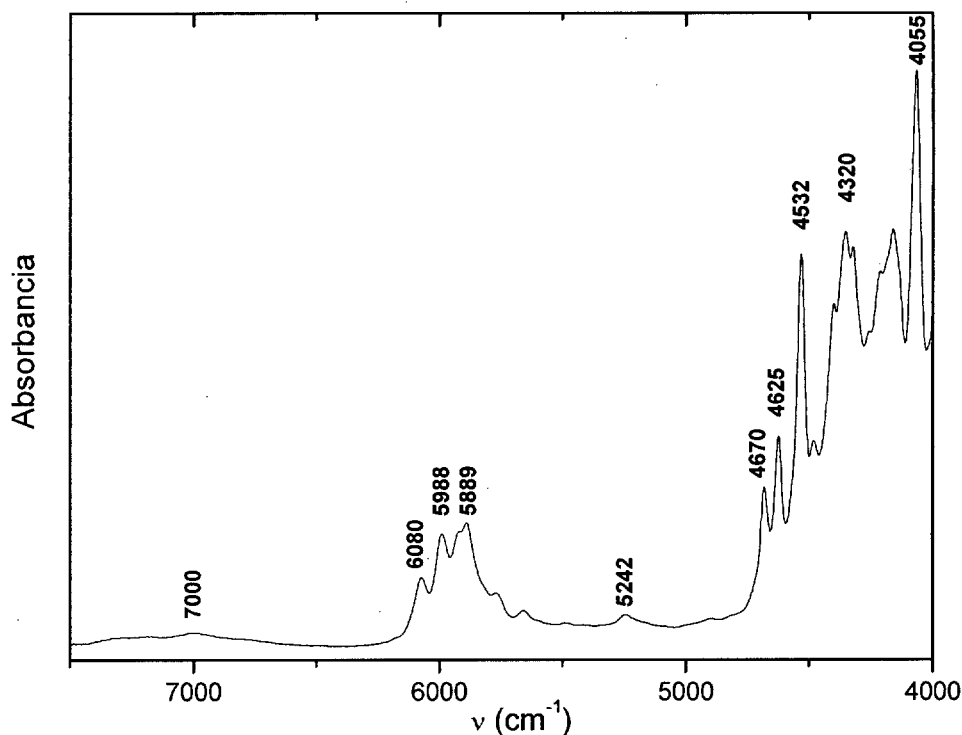


Figura III.5. Espectro de FTIR en el rango cercano del DGEBA.

Banda (cm^{-1})	Asignación
7000	Primer sobretono de la banda de tensión $\nu(\text{O-H})$
6080	Primer sobretono de la banda de tensión $\nu(\text{C-H})$ del CH_2 terminal del grupo oxirano
5988 / 5889	Primeros sobretonos de las bandas de tensión $\nu(-\text{CH})$ y $\nu(-\text{CH}_2)$
5242	Sobretono de la banda de tensión $\nu(\text{OH})$ debido a la humedad
4670 / 4625	Tensión $-\text{CH}$ del anillo bencénico
4532	Banda de combinación (tensión + flexión) del grupo oxirano
4320	Banda de absorción por interacción OH
4055	Tensión $-\text{CH}$ del anillo bencénico

Tabla III.4. Asignación de las principales bandas del espectro de FTIR en el rango cercano del DGEBA.

Determinación de la Tg por DSC

El estudio de la transición térmica se llevó a cabo por DSC, mediante un barrido dinámico desde -80 a 40°C a una velocidad de calentamiento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El valor obtenido de la Tg para la resina epoxídica es -12°C y el incremento de la capacidad calorífica es $0,64\text{J}/\text{g}^{\circ}\text{C}$. Por esta técnica, fue imposible detectar transiciones por debajo de la T_{α} .

Medida de la densidad

La densidad de la resina epoxídica fue medida por la técnica de tubo vibrante. Las condiciones experimentales de la medida fueron expuestas en el capítulo II (apartado II.5.5.d). El valor obtenido a 40°C es $1,170\text{g}/\text{cm}^3$, determinado por la media de dos medidas experimentales.

Medida de la viscosidad

Se ha llevado a cabo la determinación de la viscosidad a diferentes temperaturas, utilizando un reómetro cono-plato, con el que se aplicó una rampa creciente de tensiones de cizalla. Las condiciones experimentales utilizadas se encuentran resumidas en la parte experimental (apartado II.5.5.e). La figura III.6 muestra el comportamiento reológico de la resina epoxídica a cuatro temperaturas diferentes, desde 37°C hasta 95°C , que cubre todo el rango de temperaturas de curado aplicado. La relación entre la tensión de cizalla aplicada y la velocidad de deformación generada es una constante, lo que implica que la resina epoxídica se comporta como un fluido newtoniano en el rango de tensiones de cizalla estudiado. En la tabla III.5 se recogen los valores de viscosidad de DGEBA medidos a partir de la pendiente de la recta tensión-deformación.

T($^{\circ}\text{C}$)	η (Pa.s)
37	$3,157 \pm 0,004$
58	$0,617 \pm 0,002$
76	$0,153 \pm 0,007$
95	$0,0348 \pm 0,0003$

Tabla III.5. Viscosidad de DGEBA a diferentes temperaturas.

La dependencia de la viscosidad con la temperatura para fluidos newtonianos sigue una expresión de Arrhenius. Esto ha permitido obtener el valor de la energía de activación necesaria para fluir, que es de 73 ± 3 KJ/mol para la resina epoxídica, y el factor preexponencial, 1.39×10^{-12} Pa.s.

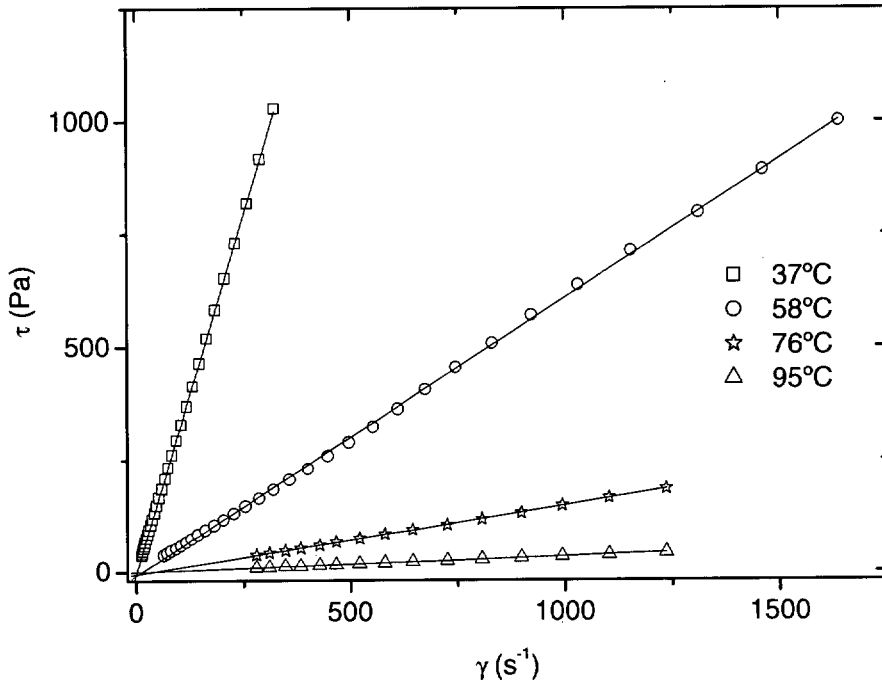


Figura III.6. Comportamiento reológico de DGEBA a cuatro temperaturas diferentes: 37, 58, 76 y 95°C.

Resumen de la caracterización e identificación de DGEBA

Mn (g/mol)	380 ± 7	
n	$0,142 \pm 0,003$	
[OH] (eq.OH/kg)	$0,377 \pm 0,007$	
Peq (g/ee)	$188,7 \pm 1,4$	
% oligómeros	dímeros	10,6
	trímeros	1,6
Tg (°C) [ΔC_p (J/g°C)]	-12 [0,64]	
ρ (g/cm ³) a 40°C	1,170	
η (Pa.s)	37°C	$3,157 \pm 0,004$
	58°C	$0,617 \pm 0,002$
	76°C	$0,153 \pm 0,007$
	95°C	$0,0348 \pm 0,0003$

Tabla III.6. Resumen de las principales características del DGEBA.

Técnica	Señales/bandas características
¹³ C-RMN (ppm)	156,3/143,6/127,8/114,0 [C _{aromáticos}]; 68,7 [CH ₂ -O]; 50,2 [CH-oxirano]; 44,8 [CH ₂ -oxirano]; 41,7 [C(CH ₃) ₂]; 31,0 [CH ₃]
¹ H-RMN (ppm)	7,1/6,8 (ddd) [CH _{aromático}]; 4,2-3,9 (dm) [CH ₂ -O]; 3,3 (m) [CH-oxirano]; 2,9-2,7 (ddd) [CH ₂ -oxirano]; 1,6 (s) [CH ₃]
IR (cm ⁻¹)	3500 [ν, CH-OH]; 3050 [ν, CH ₂ -oxirano]; 1606/1581 [ν, C-C aromático]; 1383/1362/1343 [δ CH(CH ₃) ₂]; 1242 [ν _{asim} C _{alifático} -O-C _{aromático}]; 917 [ν _{sim} CH-O-CH ₂ oxirano]
n-IR	7000 [CH-OH], 6080 [CH ₂ -oxirano]; 5242 [OH humedad]; 4532 [CH-O-CH ₂ oxirano]; 4670/4625/4055 [CH aromático]

Tabla III.7. Resumen de la asignación de las principales señales obtenidas en los espectros de RMN y FTIR del DGEBA.

III.1.2. CARACTERIZACIÓN DEL MODIFICADOR EPOXÍDICO: PGE

Determinación del peso molecular por VPO

El peso molecular promedio del PGE medido es 154 ± 5 g/mol. Como en la molécula de PGE sólo existe un anillo oxirano, su peso equivalente epoxi coincide con su peso molecular. La pequeña diferencia entre el peso molecular medido y el calculado según su estructura molecular $Mn(C_9O_2H_{10}) = 150,18$ g/mol, aunque está comprendida dentro del error experimental de la determinación, puede ser debida a la presencia, en muy baja proporción, de dímeros formados por reacción de eterificación.

Análisis de la composición por GPC

El cromatograma obtenido por GPC del reactivo epoxídico se muestra en la figura III.7 y en la tabla III.8 se recoge la asignación de los diferentes picos cromatográficos. Aparece un pico cromatográfico principal, que debe corresponder al monómero, con un pequeño hombro y un segundo pico a menor volumen de elución. Para la asignación del resto de los picos cromatográficos, se ha comparado el cromatograma con el obtenido para la molécula de DGEBA (figura III.1), debido a la semejanza química de ambos compuestos. Al representar el logaritmo del peso molecular de las especies presentes en la resina epoxídica (monómero, dímero y trímero) junto con el del monómero de PGE, frente al volumen de elución al cual aparecen sus correspondientes picos cromatográficos, se obtiene una recta. Con ella, se ha podido determinar que el hombro

a 18,4ml pertenece a una impureza de 221g/mol, que debe proceder de la síntesis, mientras que el pico secundario corresponde con un peso molecular del orden de 298g/mol, lo que nos indica que corresponde al dímero. Con estos datos, se estima un peso molecular promedio de 155g/mol, en concordancia con el valor medido por VPO.

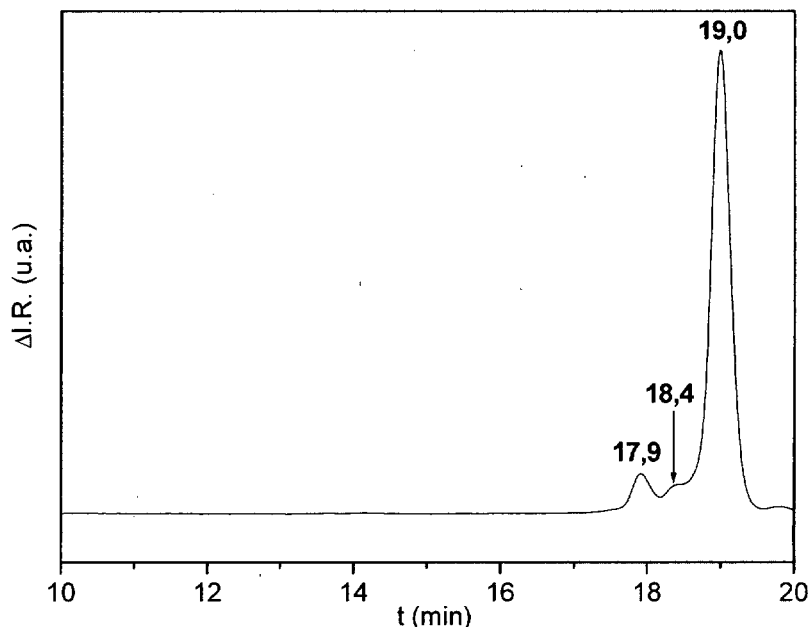


Figura III.7. Cromatograma del PGE obtenido por GPC.

Ve (ml)	%Área	Asignación
19,0	95,7	Monómero
18,4	0,5	Impureza
17,9	3,8	Dímero

*Ve = volumen de elución

Tabla III.8. Asignación de los picos cromatográficos de GPC del PGE.

Análisis de la composición por ^{13}C -RMN

En la figura III.8 se muestra el espectro de ^{13}C -RMN desacoplado de PGE, en el que se han asignado los principales desplazamientos químicos. En principio, no aparecen desplazamientos adicionales que pudieran ser asociados a otras sustancias que contengan carbono. Se han calculado los desplazamientos químicos teóricos de los carbonos en un dímero, y coinciden aproximadamente con los del monómero. Comparando el espectro de ^{13}C -RMN obtenido para la resina DGEBA (figura III.2), se observa que las señales correspondientes a los carbonos aromáticos han variado su

posición, puesto que el número y naturaleza de sus sustituyentes son diferentes en cada reactivo. Las demás señales permanecen constantes.

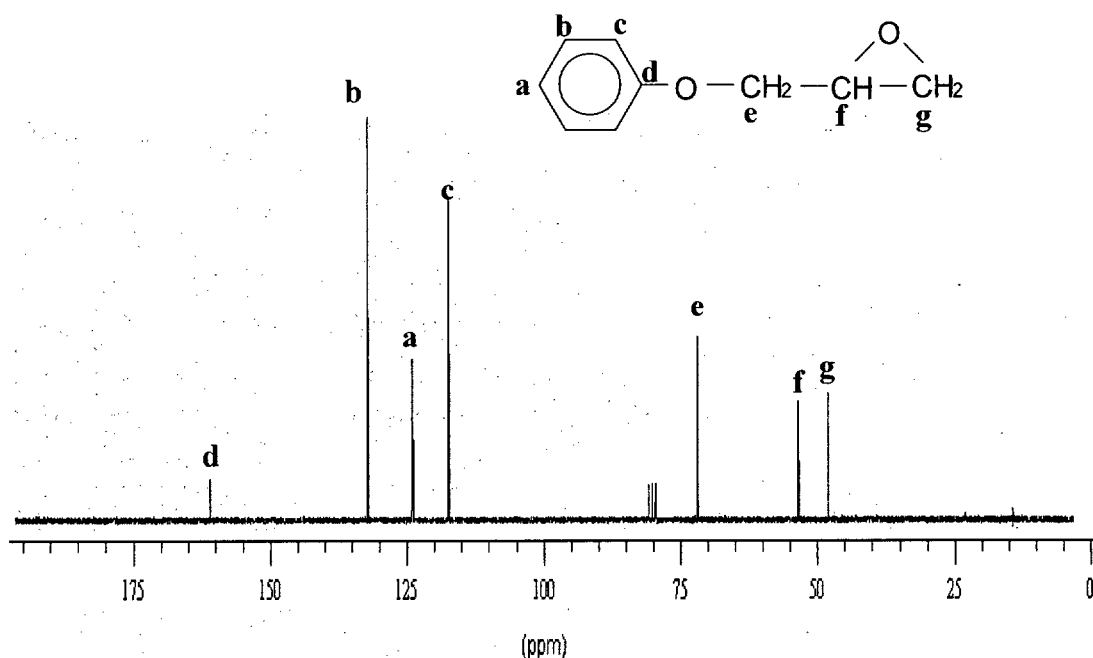


Figura III.8. Espectro de ^{13}C -RMN del PGE.

Análisis de la composición por ^1H -RMN

La figura III.9 muestra el espectro obtenido de ^1H -RMN y en la tabla III.9 se recogen las asignaciones de los desplazamientos químicos de las diferentes señales, sus integrales, multiplicidad y constantes de acoplamiento. El espectro de ^1H -RMN obtenido para la molécula de PGE es muy similar al de DGEBA (figura III.3), excepto por la región de elevados desplazamientos químicos, donde aparecen los hidrógenos aromáticos.

δ (ppm)	Integral	Asignación	Multiplicidad; J_i (Hz)
7,31	20,6 (2H)	b	Triplete de dupletes de dupletes $J_{\text{ORTO}} = 8,0 \pm 0,2$; $J_{\text{META}} = 1,8$; $J_{\text{PARA}} = 1,0$
7,02	10,4 (1H)	a	Singlete
6,95	20,6 (2H)	c	Triplete de dupletes $J_{\text{ORTO}} = 6,4 \pm 0,8$; $J_{\text{META}} = 1,2$
4,09	20,8 (2H)	d	Duplete de multiplete $J_{\text{VEC}} = 10$
3,36	8,5 (1H)	e	Multiplete
2,84	19,1 (2H)	f	Duplete de dupletes de dupletes $J_{\text{GEM}} = 8$; $J_{\text{CIS}} = 4,9 \pm 0,1$; $J_{\text{TRANS}} = 2,6 \pm 0,1$

Tabla III.9. Desplazamiento químico, multiplicidad e integral de las señales del espectro de ^1H -RMN obtenido para el PGE.

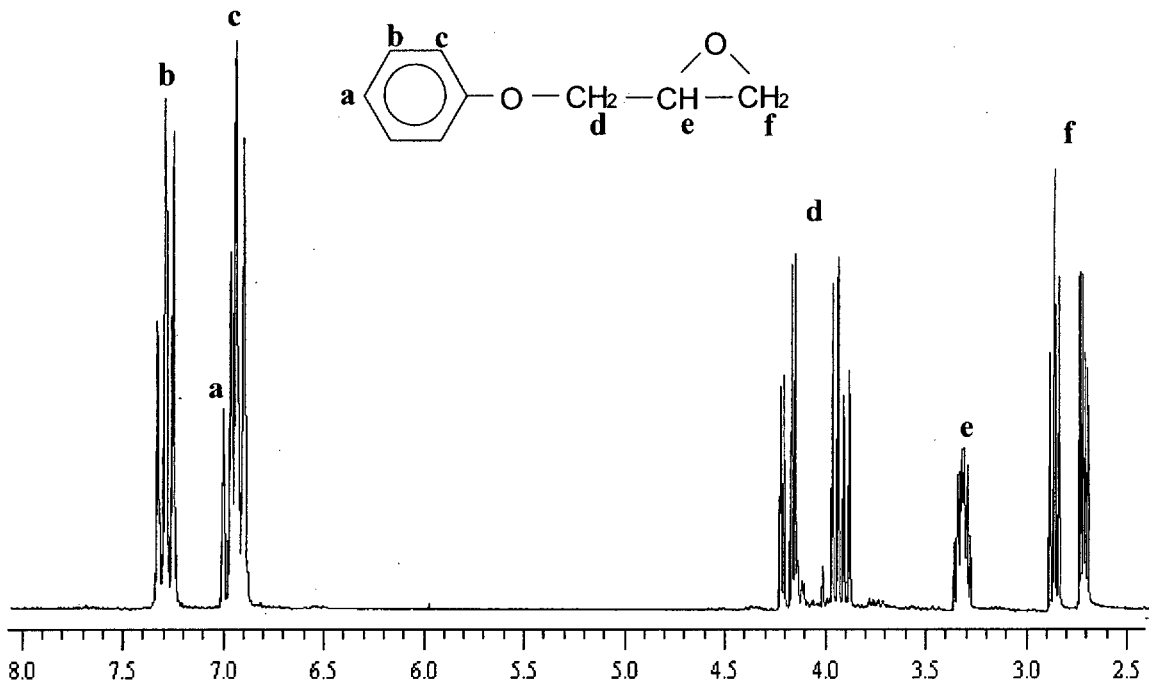


Figura III.9. Espectro de ¹H-RMN del PGE.

Los hidrógenos aromáticos aparecen con elevada multiplicidad debido al acoplamiento entre ellos. Principalmente se observa el acoplamiento con los hidrógenos en orto y meta. No es posible apreciar el desdoblamiento debido a la interacción con los hidrógenos en posición para, puesto que su constante de acoplamiento es muy baja [Simon 1980]. Al igual que ocurre en el espectro de ¹H-RMN del DGEBA, las señales correspondientes al anillo oxirano presentan acoplamientos debidos a sus conformaciones en posición cis y trans, lo que indica que ninguna de ellas está impedida.

Cada hidrógeno debe aportar un 10% del área del pico. En la zona de los H alifáticos, los valores de las integrales son ligeramente más bajos y en consecuencia, las señales de los H aromáticos son más intensas. Este hecho probablemente sea debido a la presencia de impurezas de naturaleza aromática, en muy baja proporción, procedentes de la síntesis.

Identificación por Espectroscopía infrarroja en el rango medio

El espectro de infrarrojo en el rango medio del PGE se muestra en la figura III.10 y el resumen de la asignación de las principales bandas se encuentra recogido en la tabla III.10. El espectro ha sido analizado comparativamente con el obtenido para la resina epoxídica (figura III.4).

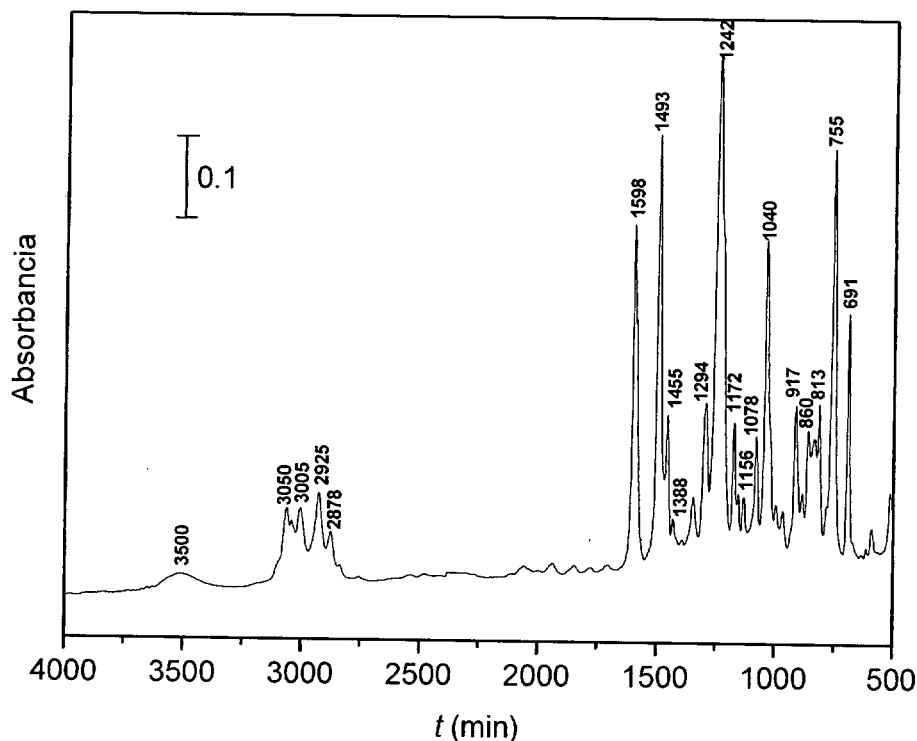


Figura III.10. Espectro de infrarrojo en el rango medio del PGE.

Banda(cm^{-1})	Modo vibracional
3500	Tensión $\nu(\text{O-H})$
3050	Tensión $\nu(\text{C-H})$ de $[\text{CH}_2]$ terminal del anillo oxirano
3005 / 2925	Tensión $\nu(\text{C-H})$ del anillo aromático
2878	Tensión $\nu(\text{C-H})$ de $[\text{CH}_2\text{-O}]$
2050/1939/1844/1744	Bandas de combinación (C-C) de benceno mono-sustituido
1598	Tensión $\nu(\text{C-C})$ de anillo aromático
1493	Deformación asimétrica $\delta_{\text{asim}}(\text{C-H})$ de $[\text{CH}_2]$
1455	Deformación simétrica $\delta_{\text{sim}}(\text{C-H})$ de $[\text{CH}_2]$
1388	Vibración en el plano $\delta_{\text{ip}}(\text{O-H})$
1294	Tensión asimétrica $\nu_{\text{asim}}(\text{C-O-C})$ del anillo oxirano
1242	Tensión asimétrica $\nu_{\text{asim}}(\text{C-O-C})$ de $[\text{C}_{\text{aromático}}\text{-O-C}_{\text{alifático}}]$
1172 / 1156	Vibración en el plano $\delta_{\text{ip}}(\text{C-H})$ del anillo aromático
1078 / 1040	Tensión simétrica $\nu_{\text{sim}}(\text{C-O-C})$ de $[\text{C}_{\text{aromático}}\text{-O-C}_{\text{alifático}}]$
917	Tensión $\nu_{\text{sim}}(\text{C-O-C})$ del anillo oxirano
860 / 835	Vibración fuera del plano $\delta_{\text{oop}}(\text{C-H})$ del anillo aromático
691	Vibración esquelética $\gamma(\text{CH}_2)$

Tabla III.10. Asignación de las principales bandas del espectro de IR medio del PGE.

Región de alta energía ($4000\text{-}2000\text{cm}^{-1}$)

A 3500cm^{-1} aparece la banda correspondiente a la tensión del grupo hidroxilo. Su posición y anchura sugieren que corresponde con grupos OH libres. Estos deben proceder de la presencia de dímeros, observados por GPC aunque en baja proporción,

de ahí su baja intensidad. Las bandas de tensión del enlace C-H del anillo oxirano, de los aromáticos y los grupos alifáticos unidos al grupo éter, en la zona de 3000 a 2800 cm^{-1} , presentes en el espectro de DGEBA, también aparecen en el del PGE. Aunque mucho menos intensas, porque la proporción de estos grupos en la molécula de PGE es menor. Las bandas correspondientes a los C-H aromáticos se han desplazado hacia mayores números de onda, debido posiblemente a la diferente sustitución del anillo. Este efecto también se observa en las bandas de combinación de los enlaces C-C aromáticos, que aparecen alrededor de 1900 cm^{-1} . En el caso de anillo aromático mono-sustituido, aparecen cuatro bandas, cuya intensidad relativa disminuye a medida que disminuye su energía.

Región de baja energía (2000-400 cm^{-1})

En la región del espectro comprendida entre 1500 y 1300 cm^{-1} , aparecen las mismas bandas que para el DGEBA con algunas modificaciones. Para el PGE sólo aparecen bandas de deformación C-H del grupo metileno, mientras que el espectro de DGEBA también presentaba las del grupo metilo. A 1388 cm^{-1} , aparece en el espectro de PGE una banda asociada a la vibración fuera del plano de enlace O-H (δ_{oop} , del inglés *out of plane*), con muy baja intensidad, que se asocia a la presencia de dímeros. En el espectro de DGEBA esta banda debe estar también presente pero, debido a su mayor complejidad, no es observable por el solapamiento con otras de mayor intensidad.

Las bandas asignadas al grupo oxirano aparecen en la misma posición y con similar intensidad en el espectro de DGEBA y PGE. Sin embargo, las correspondientes al grupo éter en el PGE aparecen menos intensas y más estrechas, debido a su menor proporción en la molécula de PGE. Por último, entorno a 800 cm^{-1} se encuentran las bandas de deformación fuera del plano de los enlaces C-H aromáticos, cuyo perfil es distinto para DGEBA y PGE, puesto que dependen del número y posición de los sustituyentes.

Espectroscopía infrarroja en el rango cercano

La figura III.11 muestra el espectro de n-IR de la molécula de PGE, muy similar al del DGEBA (figura III.5). La asignación de las principales bandas está resumida en la tabla III.11.

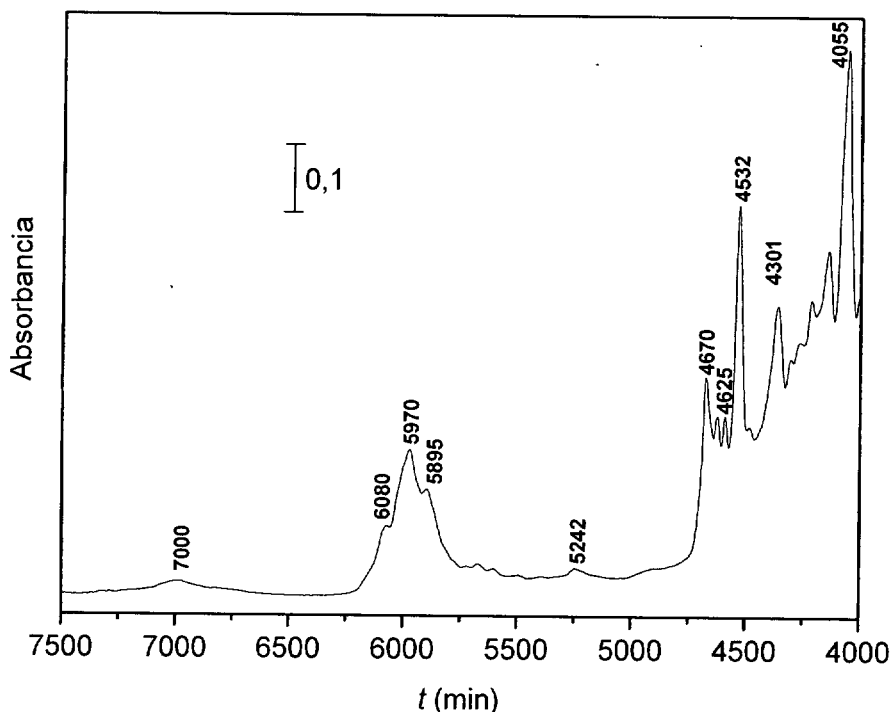


Figura III.11. Espectro de infrarrojo del PGE en el rango cercano.

Entre las bandas correspondientes al grupo oxirano, se encuentra una banda estrecha e intensa, fácilmente integrable, a 4532cm^{-1} , que ha sido utilizada en este trabajo para el seguimiento de la reacción de formación de aductos PAMS:PGE. En el espectro también se asocian varias bandas a la presencia de OH, a 7000 y 5242cm^{-1} , la primera corresponde a grupos hidroxilo asociados, procedentes de las especies diméricas, y la segunda es agua absorbida por la humedad del ambiente.

Banda (cm^{-1})	Asignación
7000	Primer sobretono de la banda de tensión $\nu(\text{O-H})$
6080	Primer sobretono de la banda de tensión $\nu(\text{C-H})$ del CH_2 terminal del grupo oxirano
5970 / 5895	Primeros sobretonos de las bandas de tensión $\nu(-\text{CH})$ y $\nu(-\text{CH}_2)$
5242	Sobretono de la banda de tensión $\nu(\text{OH})$ debido a la humedad
4670/4625	Tensión $-\text{CH}$ del anillo bencénico
4532	Banda de combinación (tensión + flexión) del grupo oxirano
4301	Banda de absorción por interacción OH
4055	Tensión $-\text{CH}$ del anillo bencénico

Tabla III.11. Asignación de bandas del espectro de IR del PGE en el rango cercano.

Determinación de la Tg por DSC

La molécula de fenilglicidiléter presenta una Tg a -71°C , determinada por DSC, con una variación de la capacidad calorífica de $\Delta C_p = 0,88 \pm 0,05 \text{ J/g}^{\circ}\text{C}$.

Medida de la densidad

La densidad del reactivo epoxídico a 40°C es $1,0950 \text{ g/cm}^3$.

Resumen de la caracterización e identificación de PGE

Mn (g/mol)	154 ± 5
% dímeros	3,8
Tg ($^{\circ}\text{C}$) [ΔC_p (J/g $^{\circ}\text{C}$)]	-71 [0,88 \pm 0,05]
ρ (g/cm 3) a 40°C	1,0950

Tabla III.12. Resumen de las principales características del PGE.

Técnica	Señales/bandas características
^{13}C -RMN (ppm)	158,5/129,5/121,2/114,7 [$\text{C}_{\text{aromaticos}}$]; 68,7 [$\text{CH}_2\text{-O}$]; 50,2 [$\text{CH}_2\text{-oxirano}$]; 44,7 [CH-oxirano];
^1H -RMN (ppm)	7,3(tdd)/7,0(t)/6,9 (td) [$\text{CH}_{\text{aromático}}$]; 4,1 (dm) [$\text{CH}_2\text{-O}$]; 3,4 (m) [CH-oxirano]; 2,8 (ddd) [$\text{CH}_2\text{-oxirano}$]
IR (cm^{-1})	3500 [v, CH-OH]; 3050 [v, $\text{CH}_2\text{-oxirano}$]; 1598 [v, C-C aromático]; 1242 [$\nu_{\text{asim}} \text{C}_{\text{alifático-O-C}_{\text{aromático}}$]; 917 [$\nu_{\text{sim}} \text{CH-O-CH}_2 \text{ oxirano}$]
n-IR	7000 [CH-OH], 6080 [$\text{CH}_2\text{-oxirano}$]; 5242 [OH humedad]; 4532 [CH-O-CH $_2$ oxirano]; 4670/4625/4055 [CH aromático]

Tabla III.13. Resumen de la asignación de las principales señales obtenidas en los espectros de RMN y FTIR del PGE.

III.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS REACTIVOS SILOXÁNICOS

III.2.1. Caracterización del monómero: APDES

Determinación del peso molecular por VPO

El peso molecular del monómero medido es $194 \pm 6 \text{ g/mol}$, ligeramente superior al correspondiente a su estructura molecular, Mn ($\text{C}_8\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{Si}$) = $191,2 \text{ g/mol}$. Aunque esta

diferencia está dentro del error absoluto de la determinación, podría indicar la presencia, en muy bajo porcentaje, de oligómeros de mayor peso molecular.

Análisis de la composición por ^{29}Si -RMN

El espectro de ^{29}Si -RMN se presenta en la figura III.12. Aparece una señal de gran intensidad que se asocia con el átomo de Si del monómero. También aparecen otras dos señales de menor intensidad cuya asignación se encuentra en la tabla III.14 [Neale 1980].

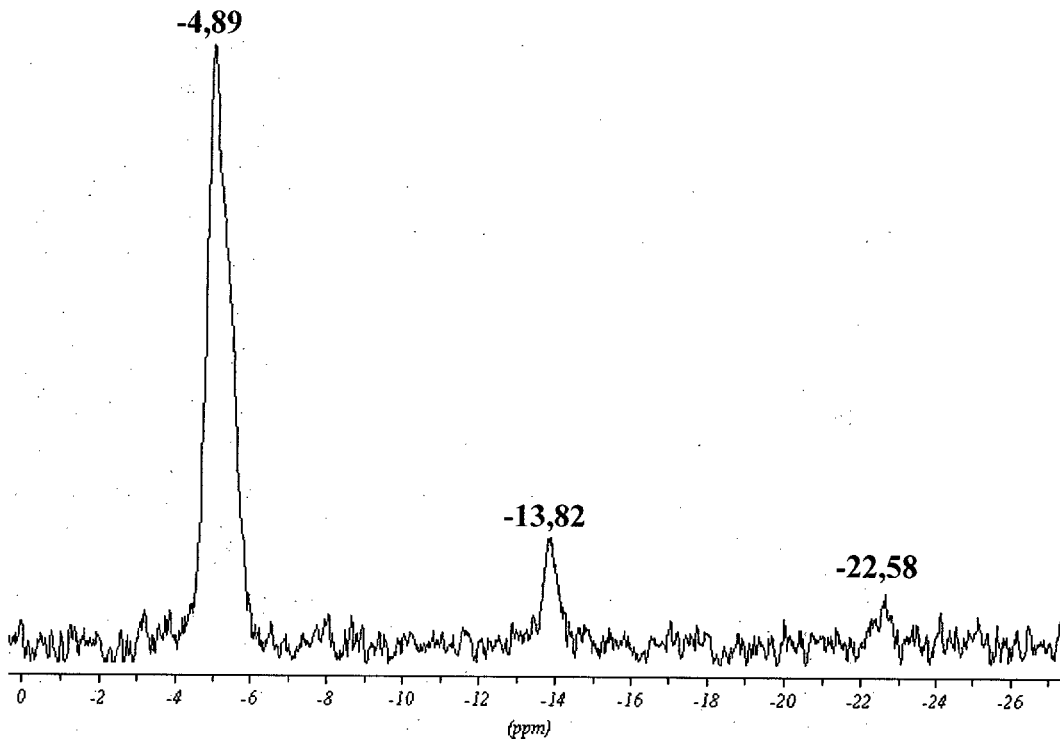


Figura III.12. Espectro de ^{29}Si -RMN del APDES.

δ (ppm)	Asignación	Conc. Relativa (%)
4,89	Monómero	97,6
-13,82	L-1	$\approx 1,8$
-22,58	$L \geq 3$	$\approx 0,6$

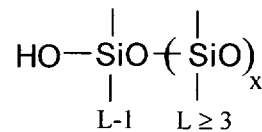


Tabla III.14. Asignación de los desplazamientos químicos en el espectro ^{29}Si -RMN del APDES y concentración relativa de cada especie.

El desplazamiento químico del átomo de Si es fuertemente dependiente de la longitud de la cadena siloxánica. Se puede distinguir entre el Si de un monómero, que aparece

Estudio de la composición por ^1H -RMN

La figura III.14 muestra el espectro obtenido por ^1H -RMN del APDES y la asignación de las señales se encuentra recogida en la tabla III.15.

δ (ppm)	Integral	Asignación	Multiplicidad; J_i (Hz)
3,70	15,1 (2H)	f	Cuadruplete; $J_{\text{VEC}} = 2,9 \pm 0,2$
2,59	11,7 (2H)	d	Triplete; $J_{\text{VEC}} = 10,2 \pm 0,3$
1,46	23,5 (2H+2H)	e	Multiplete
1,35		c	
1,12	18,7 (3H)	g	Triplete; $J_{\text{VEC}} = 10,5 \pm 0,1$
0,52	13,5 (2H)	b	Triplete de multiplete; $J_{\text{VEC}} = 12,6 \pm 0,6$
0,03	17,5 (3H)	a	Singlete

Tabla III.15. Desplazamiento químico, multiplicidad e integral de las señales del espectro de ^1H -RMN obtenido para el APDES.

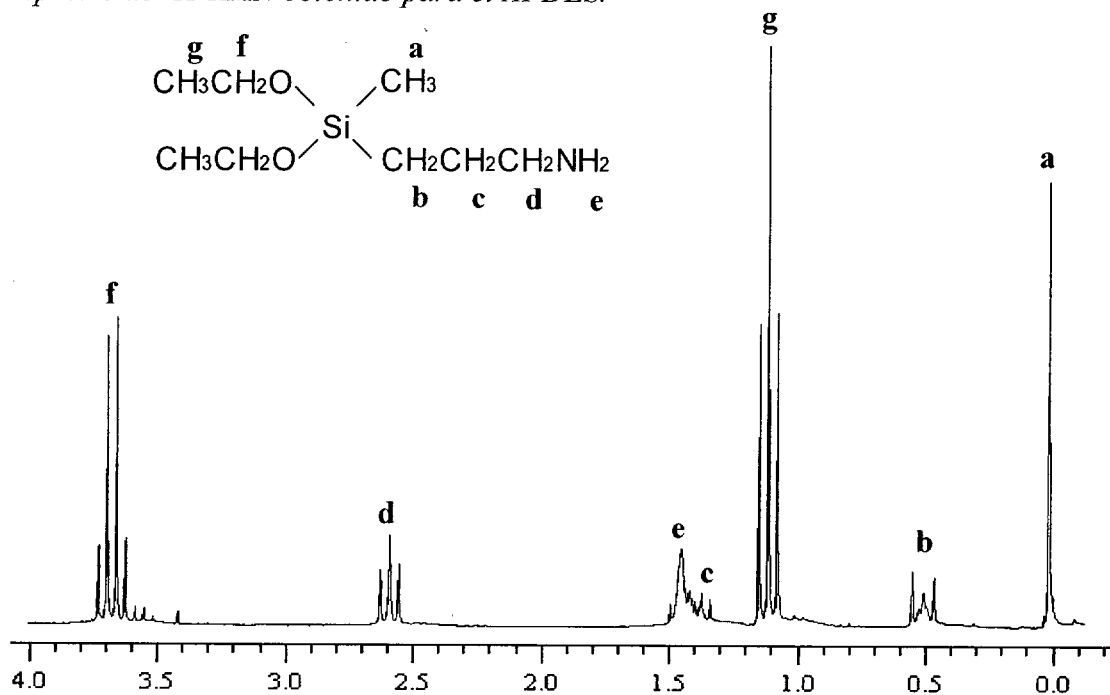


Figura III.14. Espectro de ^1H -RMN del APDES.

La integración de las señales es proporcional al número de hidrógenos al que corresponde, aunque aparecen desviaciones de esa proporcionalidad debido a la dificultad de integrar las señales solapadas a 1,46 y 1,35ppm y la elevada multiplicidad que presentan algunas señales. La señal centrada a 1,46ppm se asocia a los hidrógenos amina alifáticos, que pueden aparecer en un amplio rango de desplazamientos, 0,5-4ppm, pero de fácil asignación puesto que se presentan como un singlete debido al rápido intercambio de los protones NH.

Identificación por FTIR en el rango medio

En la figura III.15 se presenta el espectro de IR del APDES en el rango medio y en la tabla III.16 se recoge la asignación de las principales bandas. Al igual que se hizo en la caracterización de los reactivos anteriores, el espectro ha sido dividido en dos regiones, de alta y baja energía.

Banda(cm^{-1})	Asignación
3672	Tensión $\nu(\text{O-H})$
3357	Tensión asimétrica $\nu_{\text{asim}}(\text{N-H})$
3292	Tensión simétrica $\nu_{\text{sim}}(\text{N-H})$
2982	Tensión $\nu(\text{C-H})$ de $[\text{O-CH}_2]$
2922	Tensión asimétrica $\nu_{\text{asim}}(\text{C-H})$ de $[\text{CH}_3]$
2872	Tensión simétrica $\nu_{\text{sim}}(\text{C-H})$ de $[\text{CH}_2]$
2765 / 2732	Sobretono de $\delta(\text{C-H})$ (doblete)
1590	Deformación $\delta(\text{N-H})$
1479	Deformación $\delta(\text{C-H})$ de $[\text{CH}_2]$
1444	Deformación asimétrica $\delta_{\text{asim}}(\text{C-H})$ de $[\text{CH}_3]$
1389	Deformación simétrica $\delta_{\text{sim}}(\text{C-H})$ de $[\text{CH}_3]$
1295	Wagging $[\text{CH}_2]$
1257	Deformación simétrica $\delta_{\text{sim}}(\text{Si-C})$ de $[\text{Si-CH}_3]$
1165	Deformación $\delta(\text{Si-C})$ de $[\text{Si-CH}_2\text{-R}]$
1105 / 1078	Tensión asimétrica $\nu(\text{Si-O-C})$ (doblete)
1008	Tensión $\nu(\text{Si-O})$ de $[\text{Si-OH}]$
948	Deformación simétrica $\delta_{\text{sim}}(\text{Si-O-C})$
859	Vibración esquelética $\gamma(\text{CH}_3)$
818	Tensión simétrica $\nu(\text{Si-O-C})$
796	Tensión $\nu(\text{Si-C})$
761	Vibración esquelética $\gamma(\text{CH}_3\text{-Si})$
723	Vibración esquelética $\gamma(\text{CH}_2)$

Tabla III.16. Tabla de asignación de las principales bandas del espectro de IR-medio

Región de alta energía (4000-2000) cm^{-1}

La banda ancha presente entre 3600 y 3000 cm^{-1} se asocia a tensiones de los enlaces NH y OH asociados. Su relativa alta intensidad puede estar asociada a la presencia de grupos silanol procedentes de oligómeros. Esto concuerda con el espectro de $^{13}\text{Si-RMN}$, en el que aparecían señales correspondientes a monómeros terminales hidrolizados. Sin embargo no aparece ninguna señal alrededor de 3600 cm^{-1} , que es donde se encontraría la banda correspondiente a los grupos hidroxilo libres. Esto puede ser debido a la baja concentración de oligómeros y a que todos los grupos hidroxilo presentes se encuentren

asociados mediante interacciones por puentes de hidrógeno. A 3357 y 3292cm^{-1} , se encuentran las bandas de tensión asimétrica y simétrica del grupo amino. A continuación aparecen las bandas de tensión del enlace C-H, donde cabe destacar la elevada intensidad de la banda correspondiente a los grupos etoxi, a 2982cm^{-1} , confirmando la baja proporción de monómeros u oligómeros hidrolizados.

Región de baja energía ($2000\text{-}500\text{cm}^{-1}$)

La banda centrada a 1590cm^{-1} se asigna a la deformación del enlace N-H sin protonar. Si la amina estuviese protonada, dicha banda se desplazaría a menores números de onda. La región entre 1200 y 900cm^{-1} corresponde a las diferentes vibraciones de tensión Si-O, donde los grupos Si-O-Si y Si-O-C absorben casi en la misma región. Se distinguen dos intensas bandas centradas a 1105 y 1078cm^{-1} que corresponden a la tensión asimétrica del enlace Si-O-C, que suele presentarse como doblete, y la banda a 818cm^{-1} que se asocia a la tensión simétrica. No son apreciables bandas correspondientes al grupo Si-O-Si.

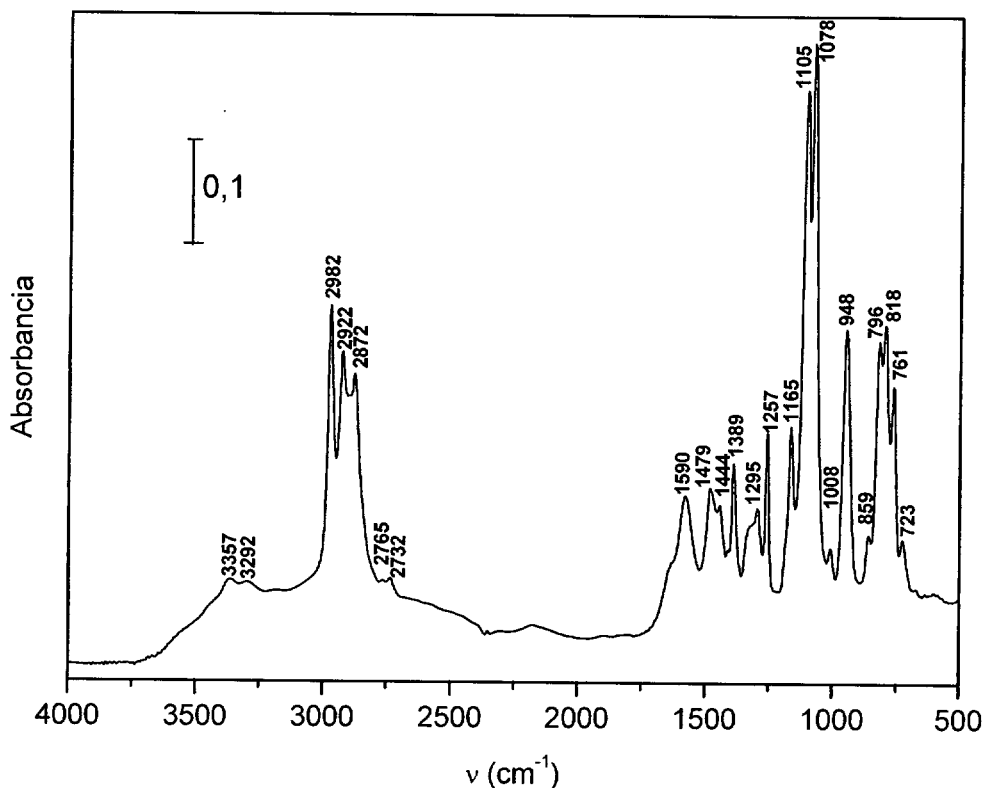


Figura III.15. Espectro de FTIR en el rango medio del APDES.

Identificación por FTIR en el rango cercano

El espectro de APDES en el IR cercano y la asignación de las principales bandas se presentan en la figura III.16 y tabla III.17, respectivamente. Presenta una banda ancha centrada a 6520cm^{-1} , que corresponde con la combinación de modos de vibración de aminas primarias y secundarias, mientras que la banda a 4942cm^{-1} , es exclusiva de aminas primarias. La banda que debería observarse a 7099cm^{-1} en caso de existir hidrólisis, pues corresponde a la vibración del enlace O-H de los grupos silanol, está casi ausente dado la elevada pureza en el reactivo.

Banda(cm^{-1})	Asignación
6541 / 6512	Banda de combinación de tensión asimétrica y simétrica ν (N-H) de $[\text{NH}_2]$ y $[\text{NH}]$
5934 / 5895	Primeros sobretonos de las bandas de tensión ν (C-H) de $[\text{CH}_3]$ y $[\text{CH}_2]$
4942	Banda de combinación de tensión y flexión ν (N-H) + δ (N-H) de $[\text{NH}_2]$

Tabla III.17. Asignación de las principales bandas del espectro de infrarrojo cercano de APDES.

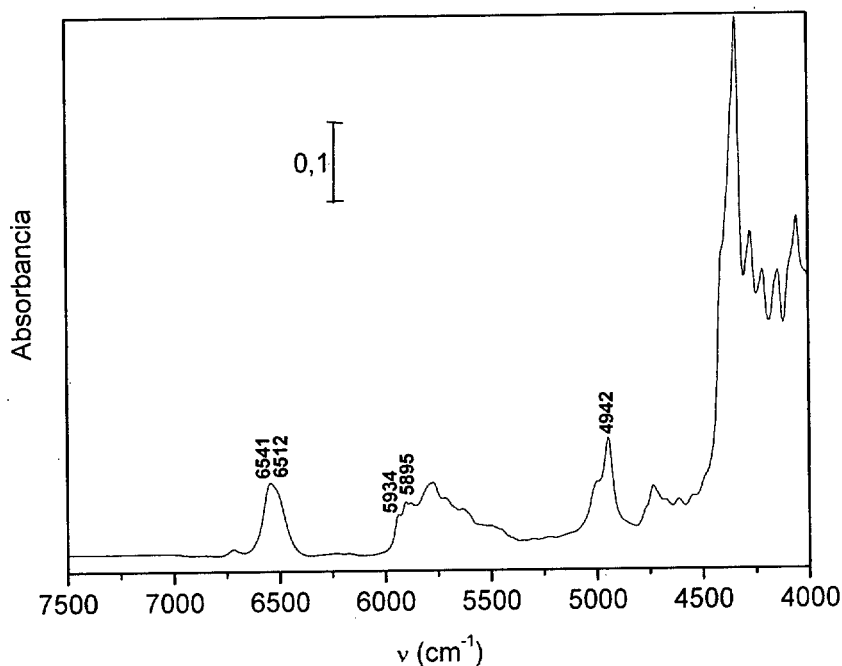


Figura III.16. Espectro de IR en el rango cercano del APDES.

Resumen de la caracterización e identificación de APDES

Mn (g/mol)	194 ± 6
Impurezas	Oligómeros en muy baja proporción

Tabla III.18. Resumen de las principales características del APDES

Técnica	Señales/bandas características
²⁹Si-RMN (ppm)	-4,86 [monómero]; -13,86 [Si terminal]; -22,56 [Si centro de cadena]
¹³C-RMN (ppm)	57,98 [O-CH ₂ -]; 45,04 [C-CH ₂ -N]; 27,05 [C-CH ₂ -C] 18,28 [CH ₃ -C]; 10,90 [CH ₂ -Si]; -5,04 [CH ₃ -Si]
¹H-RMN (ppm)	3,7(q) [CH ₂ -C]; 2,59 (t)[CH ₂ -N]; 1,46 (m) [C-CH ₂ -C]; 1,35 (s) [NH ₂ -]; 1,12 (t) [CH ₂ -O]; 0,52 (tm) [CH ₂ -N]; 0,03 (s) [CH ₃ -Si]
IR (cm⁻¹)	3672 [ν, CH-OH]; 3357 [ν _{asim} , N-H]; 3292 [ν _{sim} , N-H]; 1577 [δ, N-H]; 1257 [δ _{asim} Si-CH ₃]; 1165 [δ Si-CH ₂ -R]; 1105/1078 [ν _{asim} Si-O-C]; 1008 [ν Si-OH]; 948 [δ _{sim} Si-O-C]; 761 [γ CH ₃ -Si]
n-IR	7099 [CH-OH], 6541/6512 [NH ₂ y NH]; 4942 [NH ₂]

Tabla III.19. Resumen de la asignación de las principales señales obtenidas en los espectros de RMN y FTIR del APDES.**III.2.2. Síntesis y caracterización del poliaminosiloxano: PAMS**

El poli(3-aminopropilmetilsiloxano) (PAMS) se obtuvo mediante hidrólisis y condensación del monómero APDES, con un exceso de agua sobre el estequiométrico del 100%, a una temperatura de 60°C durante dos horas. El producto se purificó por destilación a vacío, para eliminar el etanol, el agua y el posible monómero residual. Las condiciones experimentales en las que se llevó a cabo la síntesis y destilación fueron expuestas en el capítulo II.

Determinación del peso molecular por VPO

El peso molecular del PAMS, obtenido como el valor medio de tres determinaciones, es 1419 ± 50g/mol. Con esta técnica se comprobó que, en las condiciones de síntesis y almacenamiento utilizadas, la obtención del PAMS era reproducible, y el polímero se mantenía estable durante largos periodos de tiempo. Conociendo el peso molecular de la unidad monomérica $Mn(C_4H_9NH_2SiO) = 117,2g/mol$, se estima que cada cadena siloxánica está constituida aproximadamente por unas 12 unidades monoméricas. Esto

supone que el peso equivalente por hidrógeno amino del PAMS es aproximadamente 58,6g/eq.NH. Dicha estimación es bastante grosera puesto que no se ha tenido en cuenta el efecto de cadena terminal, ni la presencia de ciclos de bajo peso molecular. Por eso se realizó otra caracterización por ^{29}Si -RMN, que permitió la determinación del porcentaje de ciclos y lineales en el producto.

Determinación del porcentaje de ciclos por ^{29}Si -RMN

En la figura III.17 se muestra el espectro de ^{13}Si -RMN del PAMS. La escala real de desplazamientos químicos analizada fue desde -3 a -26ppm. La ausencia de señales a muy bajos desplazamientos químicos confirma que no existe monómero residual (figura III.12). En la tabla III.20 se recogen las asignaciones de las diferentes señales [Neale 1980. Zhang 2001].

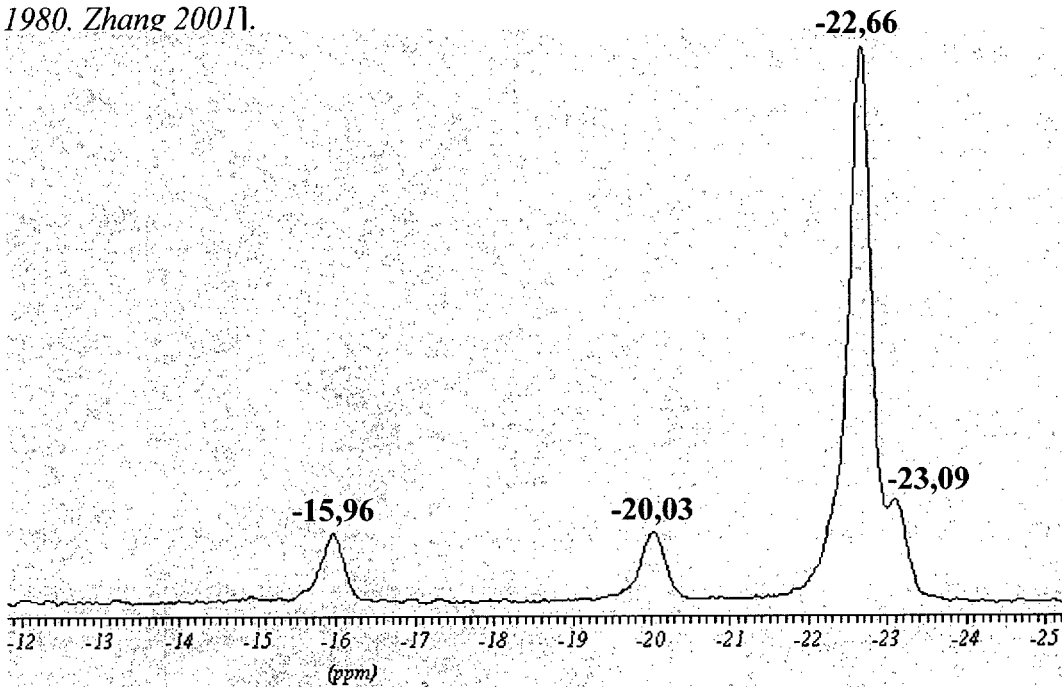


Figura III.17. Espectro de ^{29}Si -RMN del PAMS.

- δ (ppm)	Asignación	Conc. Relativa %
15,96	L-1	9,7
20,03	C(4)	10,7
22,66	$L \geq 3 + C(5)$	79,6
23,09	L-2	

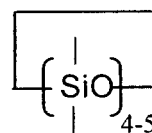
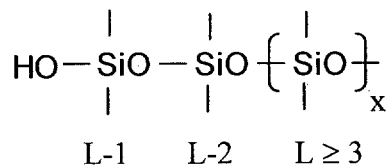


Tabla III.20. Asignación de los desplazamientos químicos del espectro de ^{29}Si -RMN del PAMS y peso relativo de cada señal sobre el total de átomos de Si.

En el espectro de ^{29}Si -RMN no sólo es posible distinguir entre las señales correspondientes al monómero y al polímero. También se diferencian los átomos de Si que pertenecen a cadenas lineales y cíclicas. Alrededor de -20ppm , aparece la señal correspondiente a los átomos de Si que se encuentran formando tetrámeros cíclicos. Desgraciadamente, el desplazamiento químico correspondiente a los átomos de Si que se encuentran en el centro de cadenas lineales es muy similar al de los átomos que se encuentran formando ciclos de 5 unidades, por lo que no pueden distinguirse. En estudios previos [Cabanelas 2000] se concluyó que en el PAMS obtenido por policondensación, la fracción de trímeros es despreciable, por las tensiones del anillo, pero existe una fracción significativa de tetrámeros y pentámeros. Además se comprobó que la concentración de ciclos de 4 unidades de Si es similar a la de 5. Con esta suposición, se puede considerar que aproximadamente el 22% de los átomos de Si se encuentran formando ciclos, la mitad tetrámeros y la otra, pentámeros. El resto (78%) debe formar parte de cadenas lineales, de los cuales el 10% son terminales. Con estos datos se calcula que existe un promedio de 15 unidades de monómero por cadena lineal. Estos datos están en concordancia con los calculados por VPO, donde se determinó que el número promedio de monómeros por cadena es 12, teniendo en cuenta ciclos y lineales. Es necesario destacar que por ^{29}Si -RMN no es posible diferenciar entre cadenas lineales y macrociclos. Y aunque la formación de macrociclos no está favorecida en las condiciones de síntesis empleadas [Horn 1969], no puede descartarse su presencia en muy baja proporción.

Teniendo en cuenta el porcentaje de átomos de Si en cadenas lineales y en ciclos de 4 y 5 unidades se calcula un peso molecular promedio para el PAMS de 1498g/mol , en concordancia con el medido por VPO. El espectro de RMN permite también calcular la concentración de grupos hidroxilos terminales. En una muestra de PAMS, el porcentaje de cadenas lineales es el 78% en peso, cada una constituida por una media de 15 monómeros, de los cuales 2 de ellos son terminales. A partir del peso molecular de los monómeros centrales y terminales se obtiene que la concentración de grupos silanol es de $0,878\text{ eq.OH/kg}$ de PAMS.

Determinación del peso equivalente mediante valoración ácida por retroceso

El peso equivalente amina del PAMS es un parámetro esencial para su utilización como endurecedor de una resina epoxídica. Para medirlo, se ha llevado a cabo una valoración

ácida por retroceso del exceso de ácido clorhídrico con hidróxido sódico. Se diluyó aproximadamente 0,1g de PAMS en 25ml de agua destilada. De esta disolución se tomaron 10ml a los que se añadieron 15ml de una disolución 0,1N de ácido clorhídrico. El exceso de ácido se valoró posteriormente con una disolución 0,1N de hidróxido sódico. El hidróxido sódico no es un patrón tipo primario, por lo que su disolución preparada fue previamente valorada con hidrogeno ftalato de potasio, para conocer su concentración real. La valoración del exceso de clorhídrico en PAMS se realizó a temperatura ambiente y en atmósfera inerte de nitrógeno, para evitar la carbonatación de las aminas. La determinación del punto de equivalencia se llevó a cabo con un pH-metro y utilizando fnoftaleína como indicador.

El peso equivalente de PAMS, obtenido por la media de tres determinaciones, es $59,1 \pm 0,6$ g/eq.NH. Con este dato se calcula que el peso molecular promedio del monómero es 118,2g/unidad monomérica. Sin embargo, el peso molecular de la unidad monomérica (3-aminopropilmetilsiloxano) es 117,2g/mol. El que el peso molecular de la unidad monomérica calculado sea menor que el teórico es debido a que las cadenas no son infinitas, sino que tienen una longitud determinada y por tanto, su peso molecular está incrementado por la presencia de los grupos hidroxilo terminales.

Estudio de la composición por ^{13}C -RMN

En la figura III.18 se encuentra el espectro de ^{13}C -RMN desacoplado obtenido para una disolución de PAMS en cloroformo deuterado, donde se han asignado los principales desplazamientos químicos [Zhang 2001, Simon 1980].

Los desplazamientos químicos de los carbonos unidos a silicio son menores que los unidos a carbono o nitrógeno. Además es posible distinguir entre grupos metilos y etilos unidos al silicio. Con esta técnica se confirma que la etapa de hidrólisis del monómero y posterior eliminación del etanol fue completa, puesto que no aparecen las líneas características de etanol, ni de grupos etoxi (figura III.13). Por otro lado, la ausencia de sus correspondientes líneas espectrales, confirma que las aminas no están carbonatadas, ni protonadas.

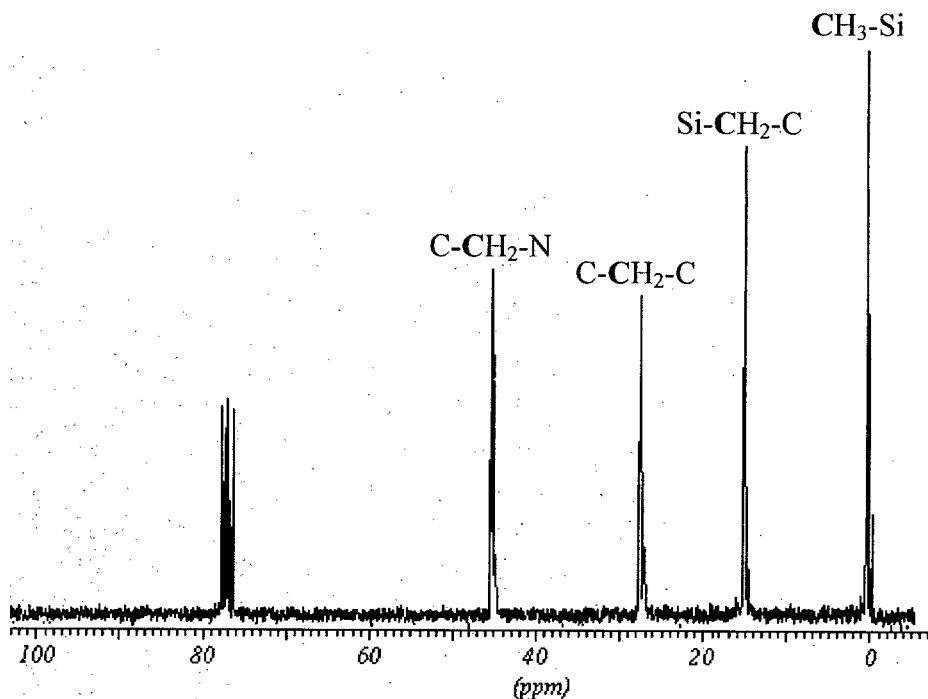


Figura III.18. Espectro de ^{13}C -RMN de PAMS.

Estudio de la composición por ^1H -RMN

En la figura III.19 se muestra el espectro obtenido de ^1H -RMN del PAMS y en la tabla III.21 se recoge la asignación de las principales señales [Lin 1998, Zhang 2001, Kuo 2000, Neale 1980].

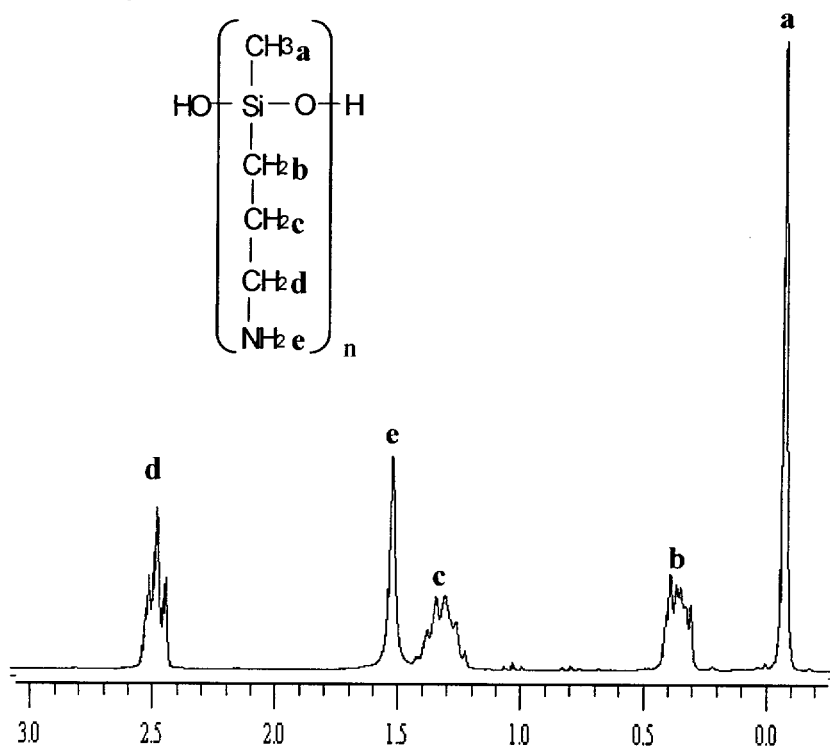


Figura III.19. Espectro de ^1H -RMN de PAMS.

δ (ppm)	Integral	Asignación	Multiplicidad; J_i (Hz)
2,53	16,0 (2H)	d	Triplete de multiplete ($J_{\text{VEC}} = 7,00 \pm 0,05$)
1,53	18,6 (2H)	e	Singlete
1,34	18,2 (2H)	c	Triplete de tripletes ($J_{\text{VEC}} = 7,4 \pm 0,2$; $J_{\text{VEC}} = 7,1 \pm 0,6$)
0,40	18,3 (2H)	b	Multiplete
-0,04	28,9 (3H)	a	Singlete

Tabla III.21. Asignación de desplazamientos químicos de las principales señales del espectro de ^1H -RMN del PAMS, junto con su multiplicidad, área integrada y constante de acoplamiento.

El grupo metilo unido a un átomo de Si se encuentra típicamente alrededor de 0ppm, como un singlete, mientras que los hidrógenos del grupo Si-CH₂ aparecen en el rango de 0,4-0,7ppm, como multiplete. Los hidrógenos del grupo CH₂ de cadenas alquílicas secundarias pendientes de una cadena principal siloxánica aparecen en el rango de 1,4 a 1,9ppm y su constante de acoplamiento con los hidrógenos alifáticos contiguos es del orden de 7Hz. Los grupos amino en cualquier cadena hidrocarbonada aparecen en la zona de 0,5-4,0ppm, como un singlete. La integral de cada señal coincide con el número de hidrógenos equivalentes. No se observa la señal correspondiente a los grupos hidroxilo de final de cadena. Esto es debido a su baja concentración. Es común que no se aprecie la señal de los OH en un espectro de ^1H -RMN [Simon 1980], cuando éstos se encuentran fuertemente unidos mediante enlaces de hidrógeno, puesto que su señal se ensancha mucho, confundiéndose con el ruido de la línea base y solapándose con otras señales.

Al comparar los espectros de ^1H -RMN obtenidos para el PAMS y el APDES (figura III.14) se observa que han desaparecido las señales de los grupos etoxi, confirmando, una vez más, que la hidrólisis y condensación fueron completas. El resto de las señales aparece a similares desplazamientos químicos, excepto el correspondiente a los grupos amino que se desplaza a mayores desplazamientos químicos en el polímero. Esto es debido a que al aumentar la longitud de las moléculas, aumenta el desorden y aparecen diferentes entornos químicos que provoca un ensanchamiento de las señales junto con un desplazamiento a mayores valores de ppm. Parece que la señal de los grupos amino se ve más afectada por el desorden que el resto. Esta observación será discutida más adelante en el análisis por ^1H -RMN de los polímeros modificados PAMS:PGE.

Identificación por Espectroscopía infrarroja en el rango medio

En la figura III.20 se encuentra recogido el espectro de IR medio de PAMS, junto con el del monómero APDES, que ya fue analizado anteriormente, para una mejor comparación de bandas. En la tabla III.22 se encuentra recogido el análisis e identificación de bandas.

Banda(cm^{-1})	Asignación
3670	Tensión $\nu(\text{O-H})$ libre
3357	Tensión asimétrica $\nu_{\text{asim}}(\text{N-H})$
3285	Tensión simétrica $\nu_{\text{sim}}(\text{N-H})$
3172	Tensión $\nu(\text{O-H})$ asociado
2922	Tensión asimétrica $\nu_{\text{asim}}(\text{C-H})$ de $[\text{CH}_3\text{-Si}]$
2865	Tensión simétrica $\nu_{\text{sim}}(\text{C-H})$ de $[\text{CH}_2\text{-Si}]$
2753	Sobretono de $\delta(\text{C-H})$
1598	Deformación $\delta(\text{N-H})$
1465	Deformación $\delta(\text{C-H})$ de $[\text{CH}_2]$
1444	Deformación asimétrica $\delta_{\text{asim}}(\text{C-H})$ de $[\text{CH}_3\text{-Si}]$
1409	Tensión $\nu(\text{Si-O-Si})$
1389	Deformación simétrica $\delta_{\text{sim}}(\text{C-H})$ de $[\text{CH}_3\text{-Si}]$
1304	Wagging $[\text{CH}_2]$
1259	Deformación simétrica $\delta_{\text{sim}}(\text{Si-C})$ de $[\text{Si-CH}_3]$
1177	Deformación $\delta(\text{Si-C})$ de $[\text{Si-CH}_2\text{-R}]$
1082 / 1024	Tensión asimétrica $\nu(\text{Si-O-Si})$ (doblete)
910	Deformación $\delta(\text{Si-OH})$
860	Vibración esquelética $\gamma(\text{CH}_3)$
797	Tensión $\nu(\text{Si-C})$
770	Vibración esquelética $\gamma(\text{CH}_3\text{-Si})$
680	Vibración esquelética $\gamma(\text{CH}_2)$

Tabla III.22. Asignación de bandas del espectro de IR en el rango medio de PAMS.

Región de alta energía (4000-2000) cm^{-1}

La banda ancha entre 3600 y 3000 cm^{-1} es mucho más intensa en el espectro del polímero debido a que se asocia a las tensiones de los enlaces N-H y O-H asociados. Esta observación junto a la baja intensidad de la banda a 3670 cm^{-1} , asignada a la tensión del enlace O-H libre, indica un elevado grado de autoasociación del polímero, por enlaces de hidrógeno de los grupos silanol. Esto justifica la ausencia de la señal de este grupo funcional en el espectro de $^1\text{H-RMN}$. La banda intensa a 2982 cm^{-1} correspondiente a la vibración C-H de los grupos etoxi desaparece en el espectro del

polisiloxano, lo que confirma que no quedan restos ni de monómero, ni de etanol tras la destilación. A 3357 y 3285cm^{-1} aparecen las tensiones simétrica y asimétrica del enlace N-H. Si las aminas se hubieran protonado en una importante proporción, aparecería otra banda característica alrededor de $3000\text{-}2800\text{cm}^{-1}$.

Región de baja energía ($2000\text{-}500\text{cm}^{-1}$)

Alrededor de 1600cm^{-1} aparece la banda de deformación del enlace N-H, de nuevo, sin protonar (la banda de aminas protonadas aparecería a menores longitudes de onda). A 1465 y 1444cm^{-1} aparecen las bandas de deformación de enlace C-H de los grupos CH_2 y CH_3 , respectivamente. La relación de intensidades de estas bandas cambia del monómero al polímero. En el monómero, la banda $-\text{CH}_2-$ es mucho más intensa que la correspondiente a CH_3 y sin embargo, en el polímero presentan similar intensidad. Esto es debido a que la relación de grupos CH_3/CH_2 en APDES es $1/7$ y en PAMS $1/3$. A 1409cm^{-1} aparece una banda intensa en el polímero, que apenas existe en el espectro de APDES, y se asocia a la tensión del grupo Si-O-Si. En la zona de 1400 a 1200cm^{-1} , aparecen las bandas correspondientes a las deformaciones del enlace Si-C, que no presentan grandes diferencias entre monómero y polímero. A 1105 y 1178cm^{-1} aparece un doblete correspondiente a la tensión Si-O-C en el espectro del monómero, que desaparecen en el PAMS. En esta región el polímero presenta un doblete intenso asociado a la tensión Si-O-Si.

Los siloxanos absorben en la región de $1100\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ debido a la vibración de tensión del grupo Si-O-Si. La posición de estas bandas depende del tipo de molécula, polisiloxanos cíclicos y lineales, y dentro de esta clasificación se distingue entre alto y bajo peso molecular [Noll 1963]. La mayoría de los polisiloxanos cíclicos absorben a $1090\text{-}1070\text{cm}^{-1}$, excepto los trímeros cíclicos que, debido a la tensión del anillo, absorben a menor número de ondas, $1020\text{-}1010\text{cm}^{-1}$. Los lineales de cadena larga suelen presentar una banda con dos máximos a 1085 y 1025cm^{-1} , mientras que los lineales de cadena corta absorben en torno a 1050cm^{-1} . En el espectro del PAMS aparecen dos bandas solapadas a 1082 y 1024cm^{-1} . La mayoría de los enlaces siloxano se encuentra, por tanto, formando cadenas lineales largas. Estos resultados son coherentes con el análisis de ^{29}Si -RMN. A 948cm^{-1} aparece una banda intensa en el monómero correspondiente a la deformación simétrica del enlace Si-O-C. La total ausencia de esta banda en el polisiloxano vuelve a reflejar la completa hidrólisis y condensación

alcanzada. A menor longitud de onda, aparece una nueva banda en el PAMS a 910cm^{-1} que no posee el monómero, producida por la deformación de los grupos silanol terminales. Por último en la región de más baja energía aparecen varias bandas correspondientes a las vibraciones esqueléticas de los grupos alquílicos de la molécula. Aunque existen claras diferencias entre el monómero y el polímero, en esta región es difícil obtener conclusiones consistentes.

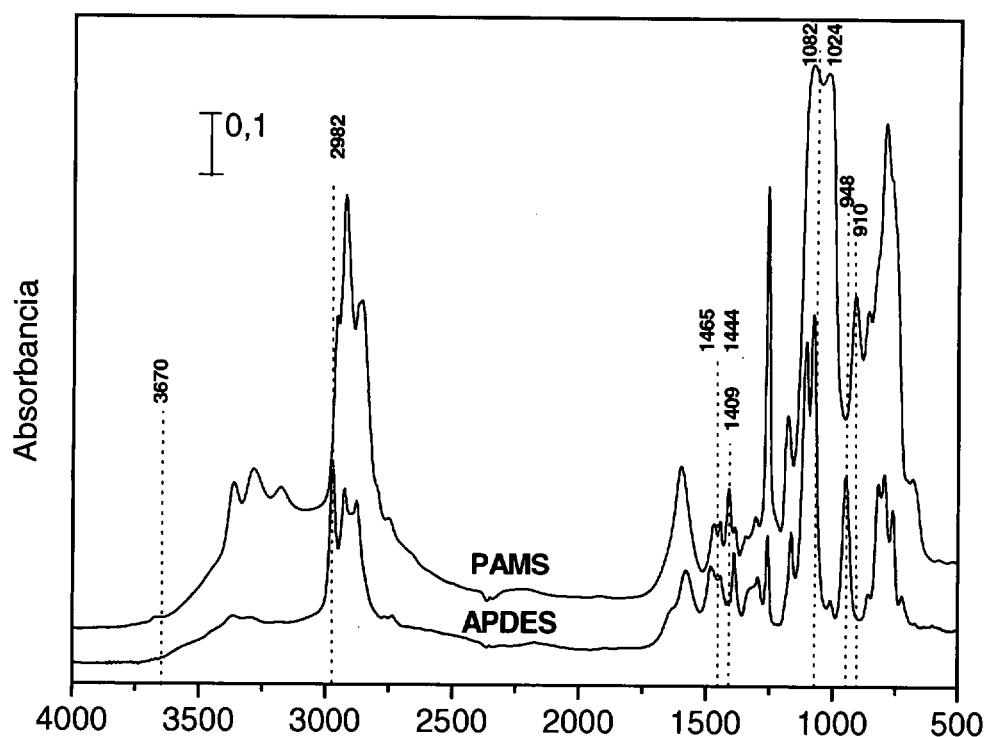


Figura III.20. Espectros de infrarrojo en el rango medio de PAMS y APDES.

Identificación por Espectroscopia Infrarroja en el rango cercano

La figura III.21 muestra el espectro de infrarrojo cercano del PAMS, que presenta una elevada similitud con el espectro de IR del monómero APDES (figura III.16). En la tabla III.23 se recoge la asignación de las principales bandas.

La principal diferencia entre el monómero y el polímero es la banda ancha centrada a 7099cm^{-1} correspondiente al primer sobretono de la banda de tensión del enlace O-H. En el espectro de APDES estaba prácticamente ausente, mientras que en el polímero su intensidad es más apreciable puesto que corresponde con los grupos silanol terminales. Otra diferencia que se observa entre los espectros del monómero y el polímero es que las bandas parecen desplazarse del orden de 10 cm^{-1} hacia menores energías. Esto es

común en muchas sustancias en las que suele observarse desplazamientos a menores energías en fase sólida respecto a sus disoluciones diluidas [Williams 1955]. Como ya se comentó en la caracterización del monómero, en el IR cercano las aminas presentan dos conjuntos de bandas intensas y aisladas, una banda a 4938cm^{-1} exclusiva de aminas primarias y otras dos solapadas, centradas a 6510cm^{-1} , que corresponden con la combinación de modos de vibración de aminas primarias y secundarias.

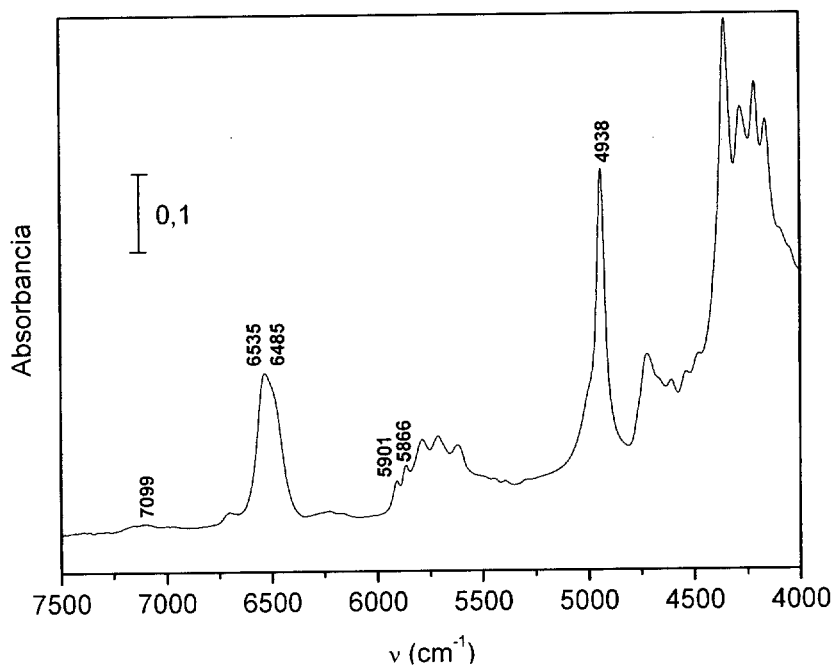


Figura III.21. Espectro de infrarrojo en el rango cercano de PAMS.

Banda(cm^{-1})	Asignación
7099	Primer sobretono de la banda de tensión ν (O-H)
6535 / 6485	Banda de combinación de tensión asimétrica y simétrica ν (N-H) de $[\text{NH}_2]$ y $[\text{NH}]$
5909 / 5856	Primeros sobretonos de las bandas de tensión ν (C-H) de $[\text{CH}_3]$ y $[\text{CH}_2]$
4938	Banda de combinación de tensión y flexión ν (N-H) + δ (N-H) de $[\text{NH}_2]$

Tabla III.23. Asignación de las principales bandas del espectro de infrarrojo cercano de PAMS.

Determinación de la Tg por DSC

Por DSC, en un barrido dinámico desde -100 a 0°C a $20^\circ\text{C}/\text{min}$, se determinó que el valor de la Tg del PAMS es -67°C , con un incremento de capacidad calorífica de $0,14\text{J}/\text{g}^\circ\text{C}$. La elevada Tg del PAMS, respecto a los valores en torno a -120°C que

presentan otros polisiloxanos como el PDMS o PDMS terminado en grupos amino de similar peso molecular [Yilgor 1984], se explica por su elevado grado de autoasociación. Dicha asociación ha sido observada durante su caracterización mediante diversas técnicas experimentales ($^1\text{H-RMN}$ y $n\text{-FTIR}$) y comprobada mediante cálculos teóricos por dinámica molecular [Pozuelo 2002].

Medida de la densidad

La densidad del PAMS a 40°C es $1,0550\text{g/cm}^3$.

Medida de la viscosidad

Las curvas reológicas obtenidas para el PAMS a diferentes temperaturas se muestran en la figura III.22. El poliaminosiloxano se comporta como un fluido newtoniano, aunque a altas velocidades de deformación parece mostrar ciertas desviaciones. Para la determinación de la viscosidad (tabla III.24) se ha medido el valor de la pendiente de la curva tensión de cizalla vs. velocidad de deformación, en el rango en que el comportamiento es completamente newtoniano, denominándose η_0 . Aplicando la ley de Arrhenius, se obtiene que la energía de activación para fluir del PAMS es $44,1 \pm 0,2$ KJ/mol, con un factor preexponencial de $A = 4,91 \times 10^{-8}$ Pa.s.

T($^\circ\text{C}$)	37	58	76	95
η_0 (Pa.s)	$0,5299 \pm 0,0009$	$0,431 \pm 0,002$	$0,2050 \pm 0,0005$	$0,086 \pm 0,001$

Tabla III.24. Viscosidad de PAMS a diferentes temperaturas.

Al comparar el comportamiento reológico de PAMS con el de DGEBA (figura III.6) se observa que ambos fluidos se comportan como newtonianos en un amplio rango de tensiones de cizalla. Es interesante observar que a temperatura ambiente, el poliaminosiloxano presenta una viscosidad mucho menor que la resina, sin embargo a temperaturas elevadas ocurre lo contrario, el DGEBA es menos viscoso. Esto es debido a que la energía de activación para fluir del PAMS es menor, casi la mitad que la del DGEBA. Este hecho se debe probablemente a la mayor flexibilidad de las cadenas siloxánicas respecto a la rigidez del DGEBA, con anillos bencénicos y grupos isopropilo.

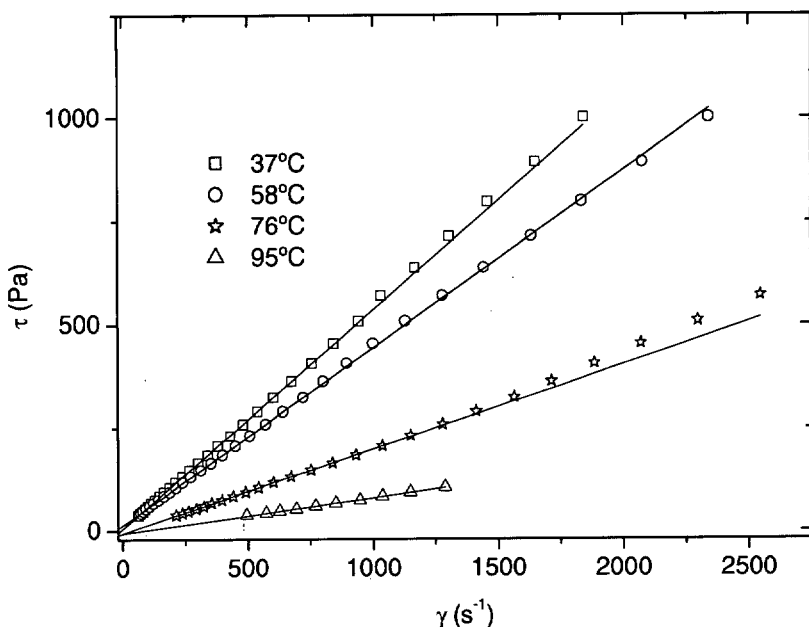


Figura III.22. Curvas reológicas de PAMS a diferentes temperaturas.

Resumen de la caracterización e identificación de PAMS

Mn (g/mol)	1419 ± 50		
Peq (g/eqNH)	59,1 ± 0,6		
[OH] eq./kg	0,878		
Longitud media /cadena	12 monómeros		
% oligómeros	Ciclos	Tetrámeros	10,7
		Pentámeros	10,7
	Lineales	15 monómeros	78,6
ρ (g/cm³) a 40°C	1,0550		
Tg (°C) [ΔCp (J/g°C)]	-67 [0,14]		
η (Pa.s)	37°C	0,5299 ± 0,0009	
	58°C	0,431 ± 0,002	
	76°C	0,2050 ± 0,0005	
	95°C	0,086 ± 0,001	

Tabla III.25. Resumen de las principales características del PAMS.

Técnica	Señales/bandas características
²⁹ Si-RMN (ppm)	-15,96 [L-1], -20,03 [C(4)], 22,66 [L≥3, C(5)]; 23,09 [C(2)]
¹³ C-RMN (ppm)	45,0[C-CH ₂ -N]; 27,1 [C-CH ₂ -C]; 14,4 [Si-CH ₂ -C]; -0,4 [CH ₃ -Si]
¹ H-RMN (ppm)	2,527 (tm)[-Si-CH ₂]; 1,527 (s)[NH ₂]; 1,345 (tt) [C-CH ₂ -C]; 0,399 (m) [C-CH ₂ -NH ₂]; -0,043 (s) [CH ₃ -Si]
IR (cm ⁻¹)	3670 [v, CH-OH]; 3357/ 3285 [v, N-H]; 1598 [δ, N-H]; 1444/1259 [δ, Si-CH ₃]; 1409/1082/1024 [v, Si-O-Si]; 1177[δ, Si-CH ₂ -R]; 910 [δ, Si-OH]
n-IR (cm ⁻¹)	7099 [CH-OH], 6535/6485 [NH ₂ y NH]; 4938 [NH ₂]

Tabla III.26. Resumen de la asignación de las principales señales obtenidas en los espectros de RMN y FTIR del PAMS.

III.2.2. Modificación del poliaminosiloxano. Formación y caracterización de aductos: PAMS:PGE

La modificación del PAMS mediante la formación de aductos (prerreacción) con PGE se llevó a cabo por varios motivos. Es bien conocido que en el momento en el que ocurre la gelificación de una resina, ésta se convierte en im procesable, y este proceso ocurre a menores conversiones a medida que aumenta la funcionalidad de sus precursores. La funcionalidad del DGEBA es dos, sin embargo la del endurecedor poliaminosiloxánico es doce. La prerreacción del PAMS con PGE disminuye esta funcionalidad, aumentando el valor de la conversión en el punto gel. Otra de las razones por las que se ha modificado el poliaminosiloxano con PGE es para favorecer su compatibilidad con la resina epoxídica. Existe una gran cantidad de bibliografía sobre el uso de polisiloxanos como modificadores de las resinas epoxídicas, y en la mayoría de los estudios, se han observado problemas de miscibilidad entre los dos componentes. La introducción de PGE en las cadenas siloxánicas debe aumentar su compatibilidad con DGEBA, debido a la gran semejanza química que existe entre los dos componentes epoxídicos.

Formación del aducto

Los endurecedores modificados PAMS:PGE fueron obtenidos por reacción de PAMS con pequeñas cantidades de PGE, a 80°C y en atmósfera inerte. Las características de las diferentes mezclas estudiadas fueron presentadas anteriormente, en la tabla II.1. El análisis de la reacción de modificación del PAMS con PGE se ha realizado mediante DSC en régimen dinámico y por espectroscopía infrarroja en el rango cercano a la temperatura de síntesis, 80°C.

ESTUDIO DE LA REACCIÓN PAMS/PGE POR DSC

La síntesis de los endurecedores PAMS:PGE ha sido estudiada por DSC en régimen dinámico. Con un fin comparativo también se ha analizado la evolución de la reacción en una mezcla estequiométrica PAMS/PGE. En la tabla III.27 se recogen los resultados obtenidos.

	% en peso de PGE	r_{eq} (ee/eq.NH)	T_p (°C)	ΔH (J/g)	ΔH (KJ/ee)	ΔH (KJ/eq.NH)
P039	9,09	0,039	101	61,5	101,5	4,0
P118	23,08	0,118	99	160,6	104,4	12,3
P197	33,33	0,197	101	222,4	100,2	19,7
Estequiométrico	71,74	1	118	485,8	101,4	101,4

Tabla III.27. Resultados de DSC dinámico para mezclas PAMS/PGE con diferentes estequiometrías.

La entalpía de reacción, ΔH , en unidades de energía por número de equivalentes epoxi es constante para todos los sistemas estudiados. Esto implica que la reacción es completa, alcanza el 100% de conversión, en cualquier mezcla PAMS/PGE con estequiometría $r_{eq} \leq 1$. La temperatura del máximo del pico exotérmico es mayor para la mezcla estequiométrica, lo que sugiere que la reacción es más lenta, y por tanto, que la energía de activación es mayor. Una posible explicación es que el exceso de grupos amina favorezca la reacción en las mezclas no-estequiométricas, por algún tipo de autocatálisis por los grupos amino [Cabanelas 2000].

ESTUDIO DE LA REACCIÓN PAMS/PGE POR n-FTIR

La evolución de la reacción del PAMS con diferentes cantidades de PGE ha sido estudiada también por n-FTIR. En la figura III.23 se muestra la evolución en función del tiempo del espectro de infrarrojo en el rango cercano de una de las mezclas PAMS/PGE no-estequiométricas, $r_{eq}=0,197$, a una temperatura de curado de 80°C. La banda utilizada para el seguimiento de la reacción, por desaparición del grupo epoxi, es la centrada a 4532cm⁻¹ [Mijovic 1995, Musto 2000]. El seguimiento de la evolución de los grupos amina se ha realizado a través de la banda centrada a 4938cm⁻¹, exclusiva de las aminas primarias. Por balances de materia se puede calcular la concentración del resto de las especies, aminas secundarias y terciarias. Se observa que a medida que avanza la reacción, las bandas correspondientes a las aminas y al grupo epoxi disminuyen en intensidad. La disminución de la banda epoxi es mucho más acusada, llegando a desaparecer, debido al gran exceso de amina que existe en la mezcla. Mientras, la banda asignada a los grupos hidroxilo (7099cm⁻¹) aumenta, por apertura del

anillo oxirano. Su incremento no es cuantificable por la baja relación señal/ruido que presenta esta región.

En el seguimiento de la reacción por n-FTIR se observan efectos debidos a la termostatización y a la contracción de volumen. Por ello, la integración de las bandas se hace con referencia al área de una banda correspondiente a un grupo invariante durante la reacción. Se suelen utilizar las correspondientes a vibraciones C-H aromáticos, porque suelen ser intensas y agudas. En el seguimiento del curado de DGEBA se utiliza la banda centrada a 4625cm^{-1} , pero en el espectro de PGE esta banda es difícil de integrar debido a su baja intensidad. Por eso se utilizó como banda de referencia, en este caso, la correspondiente a las tensiones de enlace C-H del anillo aromático centrada a 4055cm^{-1} , que permanece invariante con el avance de la reacción, aunque sí es sensible a la termostatización y contracción de volumen.

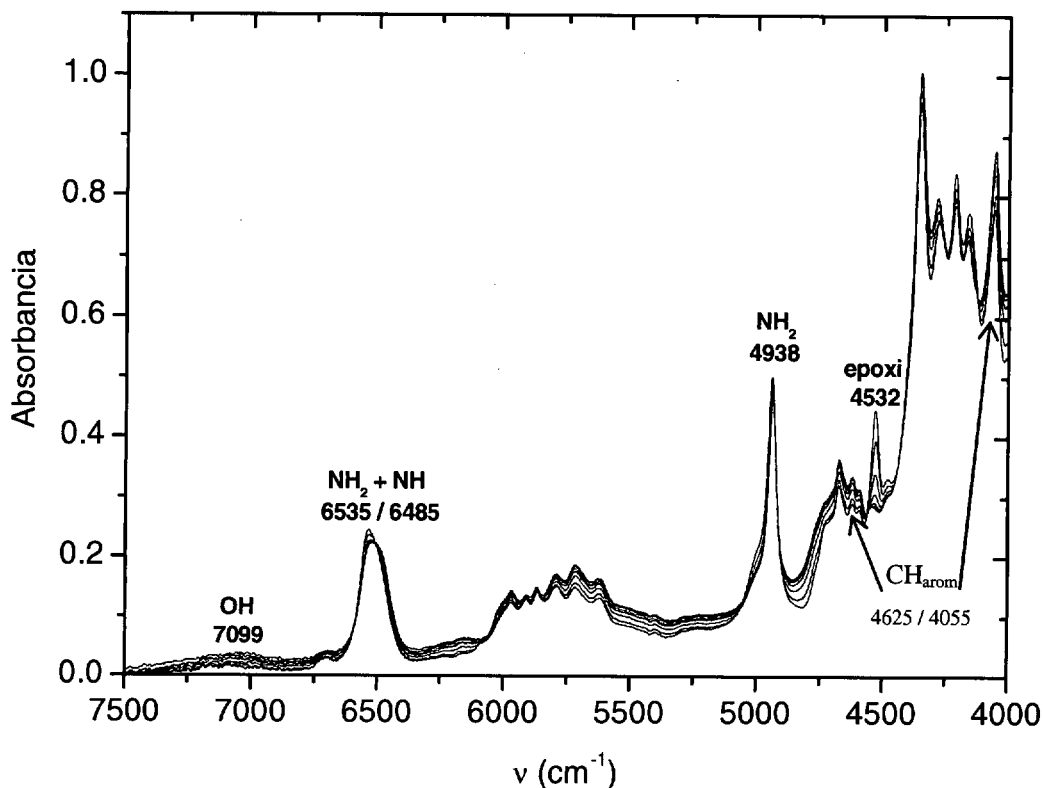


Figura III.23. Evolución del espectro de n-FTIR en función del tiempo para la mezcla PAMS/PGE con estequiometría 0.197 a 80°C .

La conversión epoxi (α) y de la amina primaria (β_1) se determinan a partir de las siguientes expresiones:

$$\alpha_t = \frac{\left(\frac{A_0^{epoxi}}{A_0^{ref}}\right) - \left(\frac{A_t^{epoxi}}{A_t^{ref}}\right)}{\left(\frac{A_0^{epoxi}}{A_0^{ref}}\right)} \quad \beta_{1,t} = \frac{\left(\frac{A_0^{NH_2}}{A_0^{ref}}\right) - \left(\frac{A_t^{NH_2}}{A_t^{ref}}\right)}{\left(\frac{A_0^{NH_2}}{A_0^{ref}}\right)}$$

donde A se refiere al área integrada de la banda, los superíndices especifican el tipo de banda: *epoxi* (a 4532cm^{-1}) y NH_2 (a 4938cm^{-1}) y *ref* es la de referencia (4055cm^{-1}). Los subíndices indican el tiempo: 0 corresponde al instante inicial y t a un determinado tiempo de reacción.

En la figura III.24 se muestra la evolución de las conversiones epoxi y amina primaria durante la reacción. La reacción PAMS/PGE es completa y rápida. En 15 minutos se alcanza el 100% de conversión epoxi. El valor máximo de conversión alcanzado referido a amina primaria en cada mezcla se encuentra recogido en la tabla III.28. Se observa que la conversión amina primaria total es prácticamente el doble del valor de la relación de equivalentes, lo que indica que casi todas las moléculas de PGE adicionadas deben reaccionar con aminas primarias. Aunque habitualmente la reactividad de las aminas primarias es mayor que la de las secundarias, este hecho es bastante llamativo.

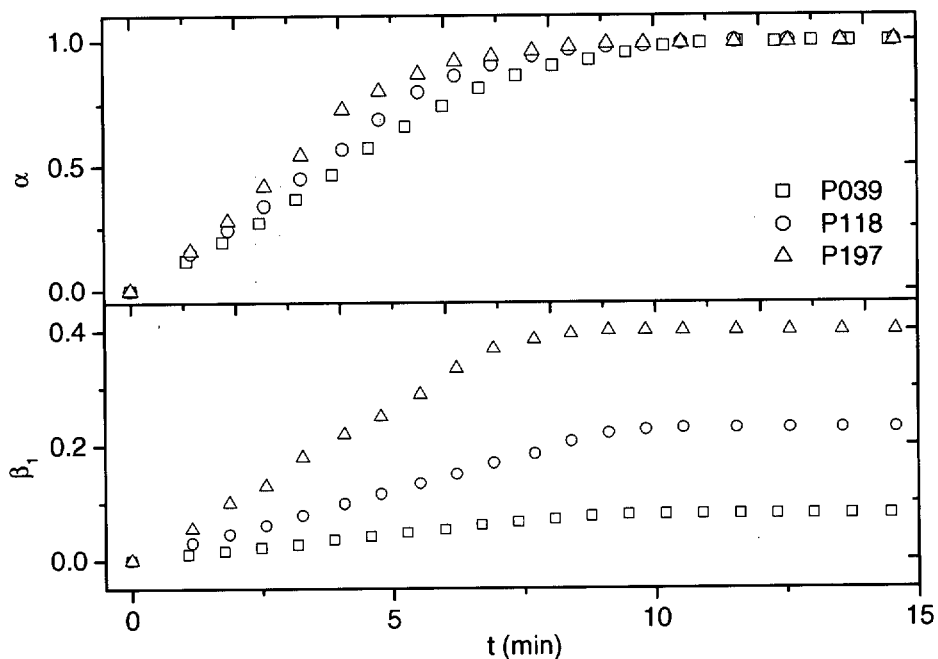


Figura III.24. Evolución de la conversión epoxi y amina primaria durante la reacción de síntesis de los endurecedores poliaminosiloxánicos modificados P039, P118 y P197.

A partir de las conversiones epoxi y amina primaria, se pueden calcular las concentraciones de cada una de las especies. Las concentraciones de los grupos epoxi (E) y las aminas primarias (A_1) se calculan directamente conociendo su concentración inicial y su conversión, según las siguientes ecuaciones:

$$[E] = [E]_0 (1 - \alpha) \quad [A_1] = [A_1]_0 (1 - \beta_1)$$

Las concentraciones del resto de las especies se determinan a partir de los siguientes balances de materia:

$$[E]_0 = [E] + [A_2] + 2[A_3] \quad [A_1]_0 = [A_1] + [A_2] + [A_3]$$

Operando con estas ecuaciones y definiendo la variable B como: $B = \frac{2[A_1]_0}{[E]_0}$

Se obtienen las siguientes expresiones para el cálculo de las concentraciones de amina secundaria y terciaria:

$$[A_2] = [E]_0 (\beta B - \alpha) \quad [A_3] = [E]_0 \left(\alpha - \beta \frac{B}{2} \right)$$

Aplicando estas ecuaciones se determina la evolución de la concentración de las diferentes especies en la mezcla de reacción, que se muestra en la figura III.25. La desaparición de los grupos oxirano y amina primaria se corresponde con un aumento proporcional en la concentración de amina secundaria, hasta reacción completa. Al final del proceso, la presencia de aminas terciarias parece despreciable. En la tabla III.28 se recogen la conversión de amina primaria límite alcanzada y las concentraciones finales de amina primaria y secundaria. A partir de estas concentraciones se puede calcular el peso equivalente de los nuevos endurecedores, recogido en la tabla III.29.

	$[E]_0$ (ee/kg)	$[A_1]_0$ (eqNH/kg)	B	β_1	$[A_1]_\infty$ (eqNH/kg)	$[A_2]_\infty$ (eqNH/kg)
P039	0,61	7,69	25,21	0,08	7,07	0,62
P118	1,54	6,51	8,45	0,23	5,01	1,45
P197	2,22	5,64	5,08	0,40	3,38	2,29

Tabla III.28. Concentraciones iniciales y finales de cada especie, y conversión de amina primaria máxima durante la síntesis de P039, P118 y P197.

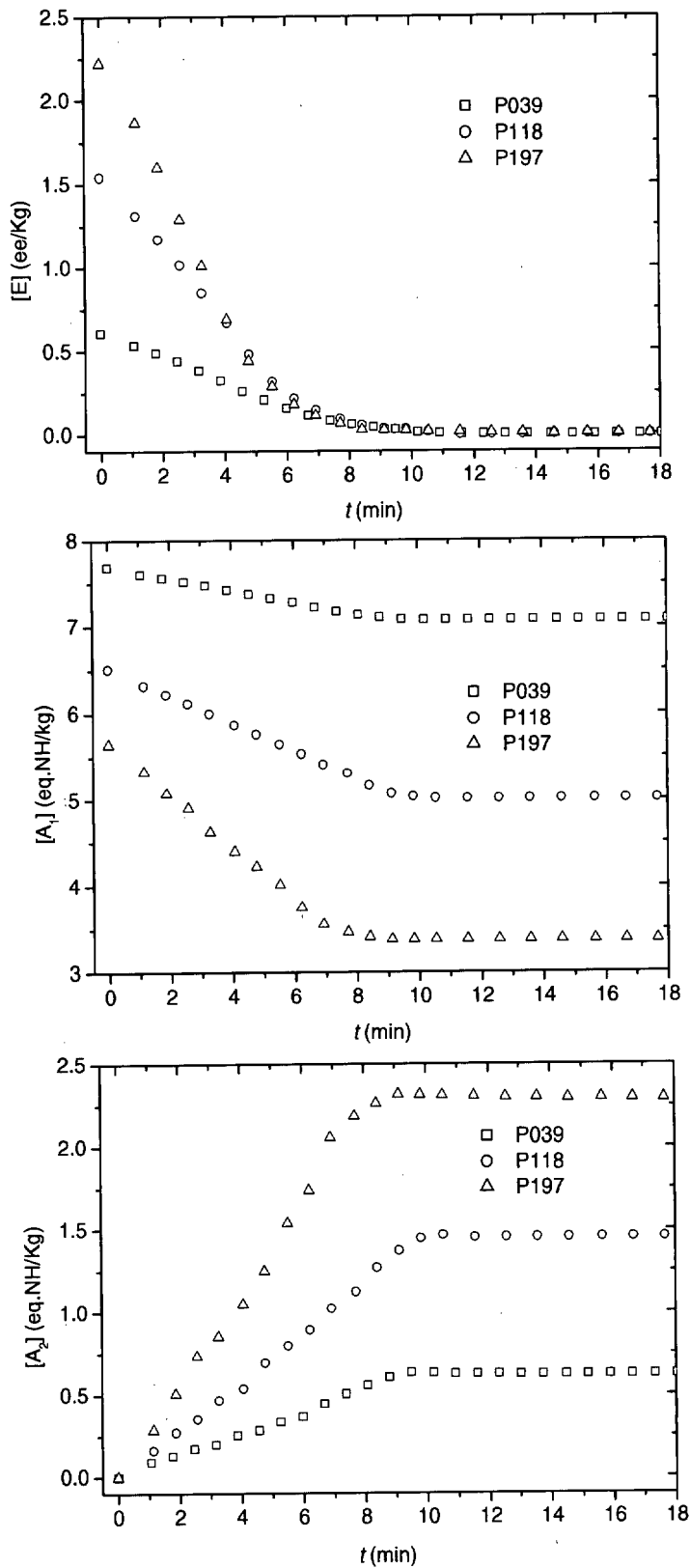


Figura III.25. Variación de la concentración de epoxi (E), amina primaria (A_1) y amina secundaria (A_2) en función del tiempo de reacción durante la síntesis de P039, P118 y P197.

Sabiendo que la reacción llega al 100% de conversión, es posible estimar el peso molecular promedio de los nuevos endurecedores a partir del peso molecular del polisiloxano original, PAMS, y de la cantidad de PGE añadida. Este cálculo implica la suposición de que la longitud de las cadenas siloxánicas no varía durante la síntesis y que las moléculas de PGE se distribuyen homogéneamente. Con estas suposiciones también es posible calcular el número de moléculas de PGE que se anclan como media a cada cadena siloxánica, sabiendo que como promedio cada cadena tiene de media 12 unidades monoméricas, valor obtenido en la caracterización del PAMS por VPO.

	[OH] (eqOH/kg)	Peq (eqNH/g)	Mn (g/mol)	X*
PAMS	0	59,1	1419	0
P039	0,62	67,7	1561	0,95
P118	1,45	87,2	1845	2,84
P197	2,29	110,5	2128	4,73

X* = número de moléculas promedio de PGE ancladas a cada cadena siloxánica.

Tabla III.29. Cálculo teórico de algunos parámetros de los endurecedores siloxánicos modificados a partir del estudio de su síntesis por n-FTIR y del peso molecular del PAMS.

Determinación del peso molecular por VPO

El peso molecular de los nuevos endurecedores siloxánicos se recoge en la tabla III.30, cada valor ha sido obtenido como media de dos determinaciones. El peso molecular incrementa a medida que aumenta la cantidad de PGE añadido, puesto que su síntesis llega al 100% de conversión. Existe una gran coincidencia entre el valor de peso molecular medido y el calculado a partir de los resultados obtenidos en el estudio de la síntesis por n-FTIR. Esto implica que las suposiciones realizadas en dicho cálculo son correctas, por tanto se puede concluir que la longitud de las cadenas siloxánicas no varía durante la reacción y que las moléculas de PGE se distribuyen homogéneamente.

Los nuevos endurecedores siloxánicos pueden considerarse como copolímeros al azar del monómero aminopropilmetilsiloxano, de peso molecular $Mn(C_4H_9NH_2SiO) = 117,2g/mol$ y del monómero N-(2-hidroxi-propilfeniléter) aminopropilmetilsiloxano, $Mn(C_{13}H_{20}O_2NHSiO)=267,4g/mol$. Como se ha comprobado que la longitud de las

cadena no varía por la reacción con PGE, se puede calcular el número de nuevos monómeros que hay en cada cadena, aplicando la siguiente expresión, $\langle Mn \rangle = 117,2(n - b) + 267,4b + 18,0$, donde n es el grado de polimerización promedio del PAMS precursor y b es el número promedio de monómeros aducto que contiene una cadena siloxánica. La adición de 18 unidades procede de tener en cuenta que las cadenas lineales están terminadas en grupos silanol. En este cálculo no se tiene en cuenta la fracción de ciclos en la muestra. En la tabla III.30 se recogen los resultados obtenidos por aplicación de esta ecuación. Conocido el número de monómeros promedio de cada tipo, es posible calcular el peso equivalente amino de cada polímero, teniendo en cuenta que cada monómero aminopropilsiloxano contiene dos hidrógenos amina mientras que el N-(2-hidroxi-propilfeniléter) aminopropilmetilsiloxano tan sólo contiene uno.

	$\langle Mn \rangle$ (g/mol)	b^*	Peq (g/eq.NH)
PAMS	1419 ± 50	0	59,1
P039	1695 ± 80	1,80	76,3
P118	1858 ± 60	2,89	88,0
P197	2201 ± 50	5.17	116,9

* b = número de monómeros N-(2-hidroxi-propilfeniléter) aminopropilmetilsiloxano promedio en cada cadena siloxánica.

Tabla III.30. Peso molecular promedio medido por VPO, composición promedio de las cadenas siloxánicas y peso equivalente.

Determinación del porcentaje de ciclos por ^{29}Si -RMN

En la figura III.26 se muestran los espectros de ^{29}Si -RMN obtenidos para los diferentes endurecedores poliaminosiloxánicos, incluido el del PAMS.

El espectro del PAMS fue obtenido con mayor tiempo de acumulación y por eso, presenta una mayor relación señal/ruido. Se aprecia que no existen diferencias significativas ni en los desplazamientos químicos de las señales, ni en su área. Sin embargo, se observan variaciones en la forma de las señales. Parece que la correspondiente a los Si terminales, a -16ppm, se ensancha y acorta, mientras que en la señal a -20ppm, asignada a tetrámeros cíclicos, ocurre lo contrario, se alarga y estrecha a medida que aumenta la cantidad de PGE introducida en el endurecedor. No se ha

encontrado ninguna razón que explique estas observaciones, por lo que se han atribuido a causas ajenas a la composición de la mezcla, como la menor relación señal/ruido de los espectros, diferencias de solubilidad de los polímeros en cloroformo y su muy diferente viscosidad.

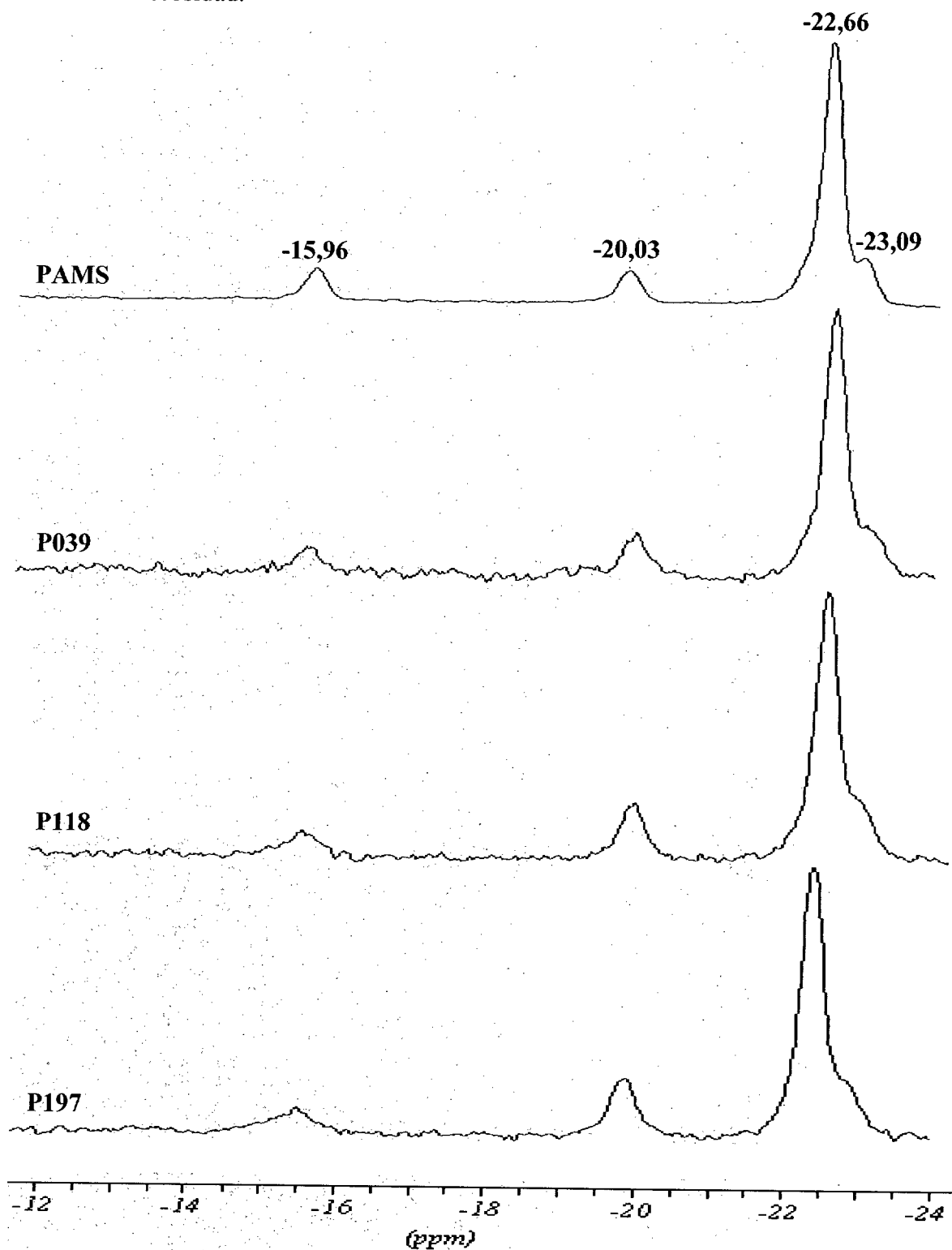


Figura III.26. Espectros de ^{29}Si -RMN de los endurecedores poliaminosiloxánicos: PAMS, P039, P118 y P197.

Excepto estas diferencias, el número, posición y valor de la integral de todas las señales es el mismo. Esto confirma que la longitud de las cadenas siloxánicas no varía por la introducción de PGE en el sistema. Por tanto, las conclusiones obtenidas en el análisis del espectro de PAMS (tabla III.20) son aplicables al resto de los endurecedores. Entre ellas, destacar que la proporción de ciclos en las mezclas es aproximadamente del 22% en peso y que estos ciclos son principalmente tetrámeros y pentámeros, en concentraciones similares.

Determinación del peso equivalente mediante valoración ácida por retroceso

El peso equivalente amino de los nuevos endurecedores siloxánicos ha sido determinado por valoración con hidróxido sódico de un exceso de ácido clorhídrico añadido a una disolución acuosa del polímero. El procedimiento experimental seguido ha sido descrito anteriormente durante la caracterización del PAMS. En la tabla III.31 se recoge el peso equivalente obtenido por la media de dos determinaciones. Los resultados obtenidos son similares a los calculados a partir de las concentraciones de amina primaria y secundaria obtenidas por n-FTIR y por el peso molecular medido por VPO.

	Peq (g/eq.NH)
PAMS	59,1 ± 0,6
P039	67,5 ± 0,7
P118	86,3 ± 0,4
P197	109 ± 1

Tabla III.31. *Peso equivalente de los endurecedores siloxánicos.*

Estudio de la composición por ^{13}C -RMN

El análisis de los espectros de ^{13}C -RMN de los nuevos endurecedores PAMS:PGE se ha llevado a cabo teniendo en cuenta el estudio realizado con la misma técnica de los reactivos, PGE y PAMS (figuras III.8 y III.18). En la figura III.27 se encuentran recogidos los espectros de ^{13}C -RMN de todos los endurecedores siloxánicos, PAMS y PAMS:PGE, y en la tabla III.32 se recoge la asignación de los principales desplazamientos químicos.

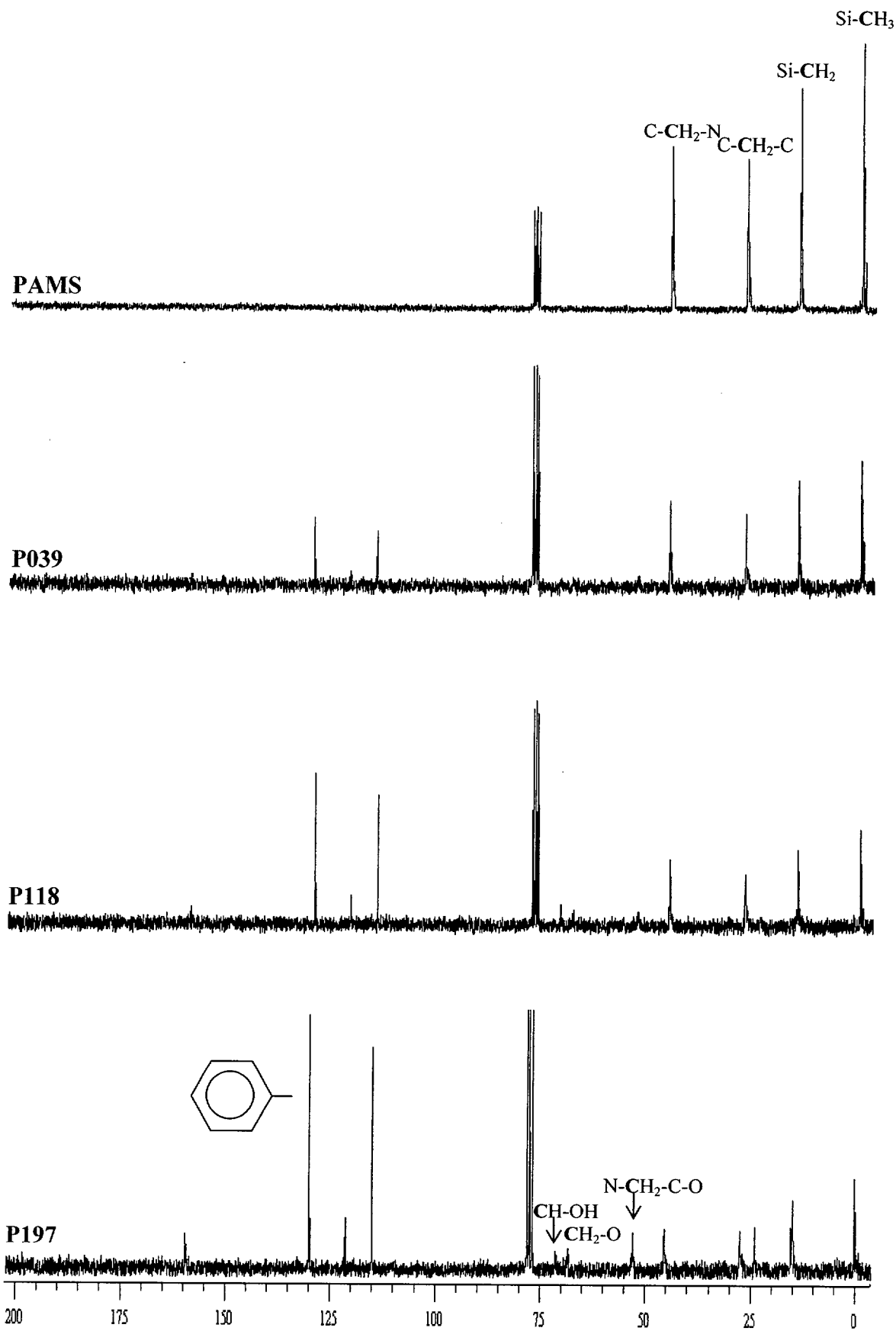


Figura III.27. Espectros de ^{13}C -RMN de PAMS, P039, P118 y P197.

Los espectros obtenidos para el P039, P118 y P197 presentan el mismo número de líneas, aunque cambia su intensidad relativa. Esto es un indicativo de que todos presentan la misma estructura, lo que confirma los anteriores análisis realizados. A medida que aumenta la cantidad de PGE adicionada, las señales correspondientes al nuevo monómero aumentan en intensidad relativa. Esto junto al hecho de que desaparecen los desplazamientos químicos correspondientes al anillo oxirano del PGE, nos confirma una vez más que con las condiciones experimentales empleadas, la síntesis PAMS/PGE alcanza el 100% de conversión. El desplazamiento químico de los carbonos contiguos al grupo amino nos indica que en ningún caso las aminas se han carbonatado, puesto que aparecerían ligeramente desplazadas hacia el cero.

δ (ppm)	Asignación
158,8	k
129,4	j
120,8	i
114,4	h
70,9	g
67,9	f
52,6	e
45,0	d
27,2	c
14,6	b
-0,4	a

Tabla III.32. Asignación de los principales desplazamientos químicos de ^{13}C -RMN de los nuevos endurecedores siloxánicos PAMS/PGE.

Estudio de la composición por ^1H -RMN

En la figura III.28 se muestran los espectros de ^1H -RMN obtenidos para los diferentes endurecedores, P039, P118 y P197, junto con el de PAMS, que ya fue analizado durante su caracterización. La asignación de los desplazamientos químicos se encuentra recogida en la tabla III.33, que se ha llevado a cabo con la ayuda de los espectros de los reactivos, PGE y PAMS (tablas III.9 y III.21, respectivamente). Con una flecha roja se indica la posición de la señal de los hidrógenos amino primarios, mientras que con una azul se señala la posición de la señal de los secundarios.

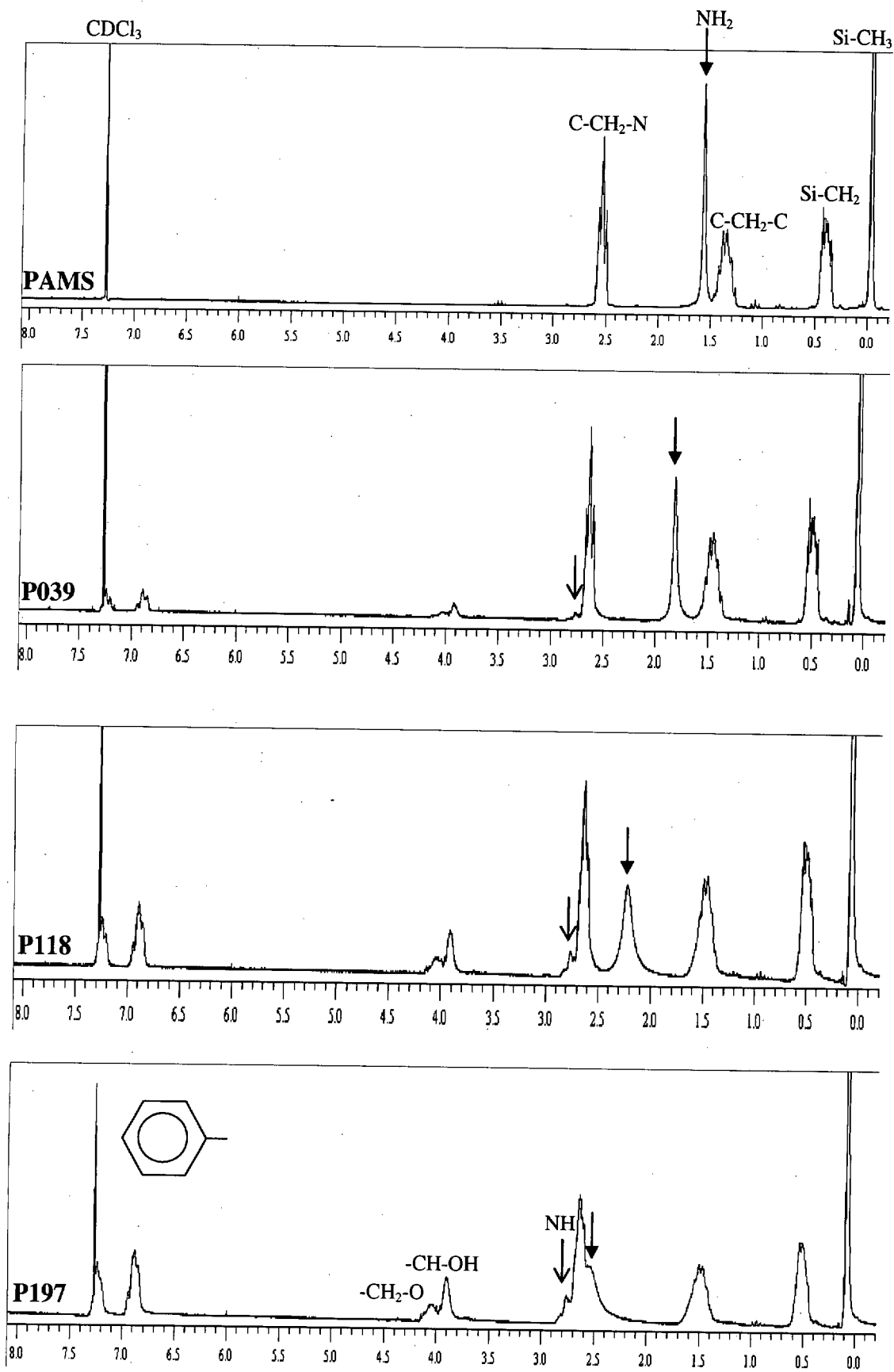
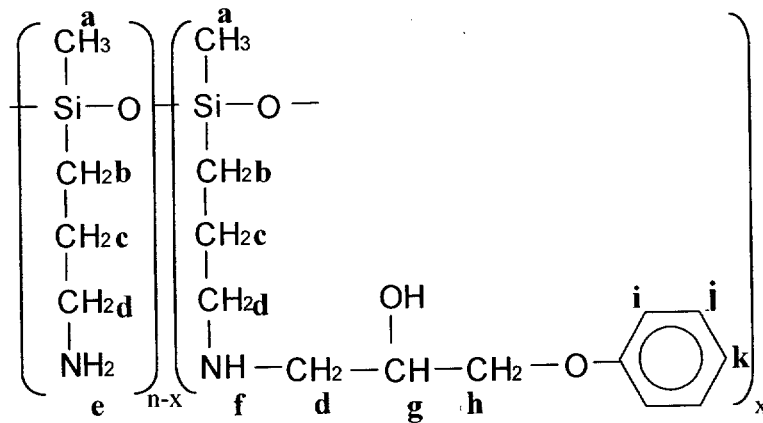


Figura III.28. Espectros de ¹H-RMN de PAMS, P039, P118 y P197.



Asignación	δ (ppm)			
	PAMS	P039	P118	P197
a	-0,04	0,05	0,06	0,07
b	0,40	0,48	0,50	0,51
c	1,34	1,46	1,47	1,50
d	2,53	2,62	2,64	2,65
e	1,53	1,82	2,22	2,59
f	-	2,74	2,76	2,78
g	-	3,91	3,91	3,91
h	-	4,00	4,05	4,08
i	-	6,89	6,89	6,89
j	-	7,23	7,24	7,24
k	-	7,19	7,19	7,19

Tabla III.33. Asignación de los desplazamientos químicos de $^1\text{H-RMN}$ de los poliaminosiloxanos.

En ninguno de los espectros se observa la señal correspondiente a los grupos hidroxilo. Este hecho se explicó durante la caracterización del PAMS por esta técnica y se asocia a la presencia de fuertes interacciones intramoleculares provocadas por puentes de hidrógeno. Esto indica que el elevado grado de autoasociación que se comprobó que tiene el PAMS no desaparece por reacción con pequeñas cantidades de PGE.

Las diferentes señales se desplazan hacia mayores valores de desplazamiento químico a medida que aumenta la cantidad de PGE introducida en el endurecedor modificado. Esta diferencia se observa, en mayor magnitud, al comparar el espectro del PAMS respecto al del resto de los endurecedores PAMS:PGE. Este desplazamiento de las señales está acompañado de un aumento de su anchura. Este hecho ya fue observado al comparar el espectro de $^1\text{H-RMN}$ del monómero APDES y del polímero PAMS y se relacionó con un aumento del desorden. El PAMS es un homopolímero mientras que los polisiloxanos PAMS:PGE pueden considerarse copolímeros al azar. Este desplazamiento es más

acusado en la señal correspondiente a los hidrógenos de aminas primarias. Esto ya ha sido observado para otros poliaminosiloxanos [Gronenborn 2002] y se justifica por la presencia de enlaces de hidrógeno intermoleculares. El cálculo teórico de los desplazamientos químicos teniendo en cuenta contribuciones como los acoplamientos dipolares residuales, demuestra que el grado de orden de las moléculas afecta especialmente al desplazamiento químico de los hidrógenos amino [Gronenborn 2002].

No se puede hacer directamente un análisis cuantitativo por integración de las señales puesto que existe solapamiento entre ellas. En particular, la presencia de la señal del disolvente modificaría los resultados. Sin embargo, existen dos singletes bien diferenciados, el correspondiente al grupo metilo unido al átomo de Si, alrededor de 0ppm, y el de los hidrógenos de los grupos amino primarios, entorno a 1,5-2,6ppm. La relación entre la integral de estas dos señales permite calcular la cantidad de amina primaria que desaparece respecto al poliaminosiloxano original. En la tabla III.34 se recoge el valor de la conversión amina primaria.

	$I_{\text{NH}_2} / I_{\text{CH}_3}$	NH	β
PAMS	0,64	2,0	0
P039	0,60	1,82	0,09
P118	0,50	1,51	0,24

* NH = número de hidrógenos amino por monómero, * β = conversión amina primaria.

Tabla III.34. Análisis cuantitativo de la señal de los hidrógenos amino primarios respecto a la de los grupos metilo.

Los resultados obtenidos están en concordancia con el valor medido por n-FTIR (tabla III.28), confirmando que la reacción PAMS/PGE se produce casi exclusivamente con aminas primarias. Desgraciadamente este cálculo no se ha podido realizar para el endurecedor P197, debido a que la señal de los grupos amino primario se encuentra solapada con otras. Por la misma razón, no se ha podido realizar un análisis cuantitativo sobre la señal correspondiente a la amina secundaria.

Identificación por Espectroscopia infrarroja en el rango medio

En la figura III.29 se muestran los espectros obtenidos de todos los endurecedores siloxánicos y la tabla III.35 recoge la asignación de las principales bandas. Los

espectros se han dividido en dos regiones de alta (III.29a) y de baja energía (III.29b), para poder observar mejor las diferencias entre ellos. En este análisis se han tenido en cuenta los realizados anteriormente para los reactivos, PAMS (tabla III.22) y PGE (tabla III.10).

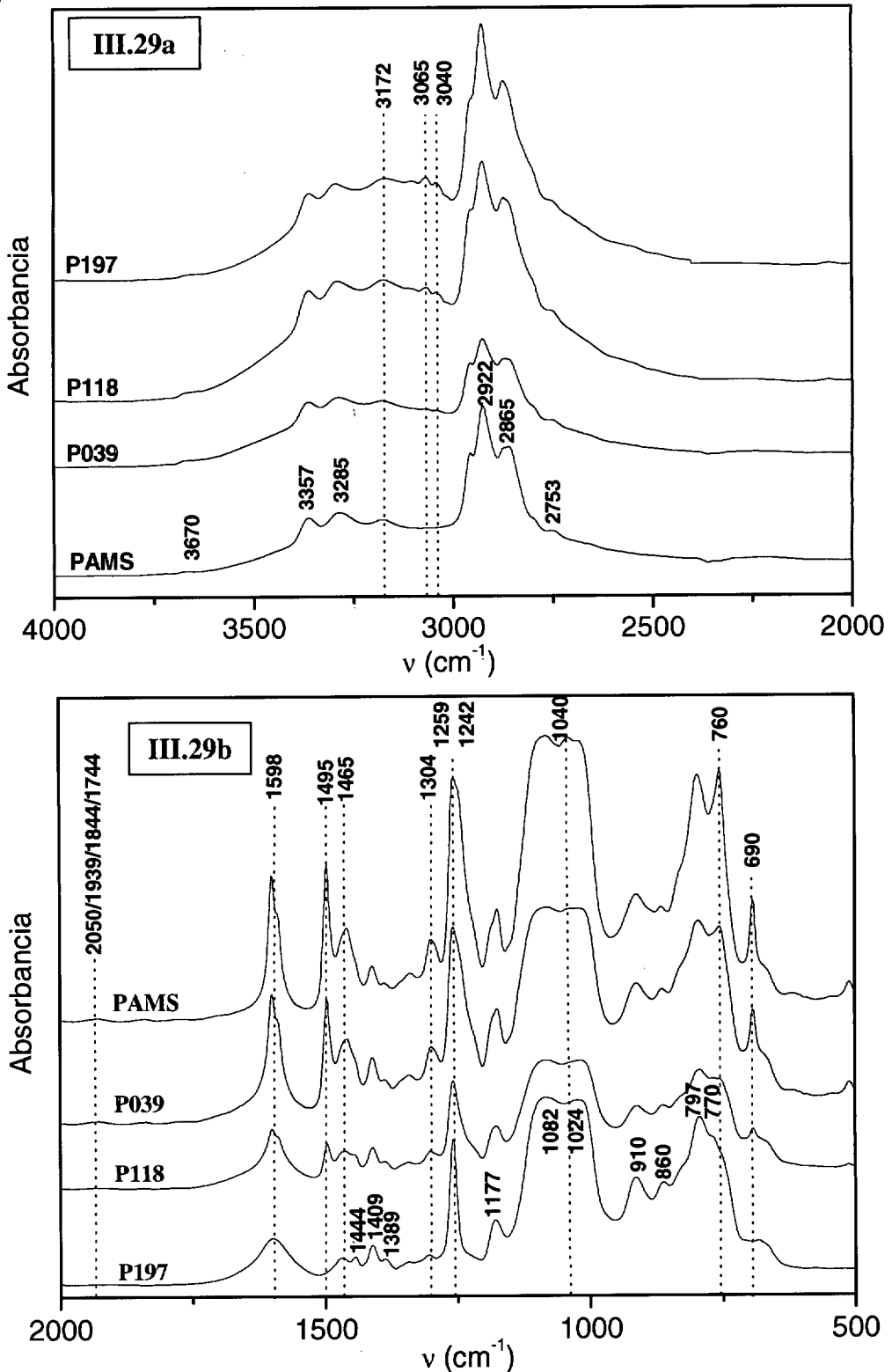


Figura III.29. Espectros de infrarrojo medio de los endurecedores siloxánicos en la región de la región de alta (III.29a) y baja energía (III.29b).

Región de alta energía (4000-2000)cm⁻¹

A 3172 cm⁻¹ aparece una banda que corresponde con los grupos hidroxilo asociados por enlaces de hidrógeno. Su intensidad aumenta con el contenido de PGE, debido a la formación de los grupos hidroxilo por apertura del anillo oxirano. Sin embargo apenas es observable ninguna banda entorno a 3670cm⁻¹, que correspondería con los grupos OH libres. Esto vuelve a confirmar que en los polisiloxanos sintetizados existe un gran número de interacciones inter- e intra-moleculares fuertes por enlaces de hidrógeno. A continuación en el espectro, aparecen dos bandas asociadas a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica del enlace N-H a 3357 y 3285cm⁻¹. En el infrarrojo medio no se diferencian las vibraciones de las aminas primarias, de las secundarias, por lo que no se aprecian diferencias entre los espectros de los polisiloxanos.

La principal diferencia en esta región son las bandas a 3065 y 3040cm⁻¹, que corresponden con vibraciones del enlace C-H de los anillos aromáticos y el grupo CH₂ unido al éter. Se aprecia con claridad que estas bandas no aparecen en el espectro de PAMS y sin embargo, van aumentando en intensidad para los siloxanos modificados a medida que aumenta la cantidad de PGE añadido. Es de destacar en esta región, la ausencia de la banda de tensión C-H del grupo oxirano que fue observada en el análisis por FTIR de PGE. Este hecho nos permite confirmar la ausencia de reactivo epoxídico no reaccionado y por tanto, indica que la reacción de formación de aductos PAMS:PGE ha sido completa. El resto de las bandas asignadas en esta región corresponden a las tensiones C-H de los grupos unidos al átomo de silicio, que permanecen constantes en todos los siloxanos.

Región de baja energía (2000-500)cm⁻¹

Aunque presentan una baja intensidad, en la zona de 2000 a 1700cm⁻¹ en los siloxanos P039, P118 y P197 aparecen las bandas de combinación C-C de los anillos aromáticos, que, como era de esperar, están ausentes en el polisiloxano original, PAMS. A 1598cm⁻¹ se encuentra la banda de deformación del enlace N-H. Se puede apreciar que cambia su forma a medida que aumenta la concentración de aminas secundarias. En el espectro de PAMS es ancha y sin desdoblamientos, puesto que sólo existen aminas primarias. Sin embargo, al aumentar el contenido de PGE en el siloxano, esta banda se hace más alta y

aguda, y aparece un hombro a menor número de ondas, que se asocia con la presencia de aminas secundarias.

El espectro del PAMS no presenta ninguna banda a 1495cm^{-1} , sin embargo en esta posición los demás endurecedores presentan una banda, que aumenta de intensidad desde P039 a P197. Ésta corresponde con la vibración C-C de los anillos aromáticos. Justo al lado, se encuentra la banda de deformación C-H de los grupos CH_2 que también aumenta de intensidad a medida que lo hace el contenido de PGE añadido en el siloxano. Esto se explica porque el monómero aminosiloxánico sólo posee 3 grupos CH_2 mientras que el N-(2-hidroxi-propilfeniléter)aminopropilmetilsiloxano contiene 5. Lo mismo ocurre con la banda a 1304cm^{-1} que también corresponde con vibraciones del mismo grupo.

En la región de 1450 a 1170cm^{-1} aparecen bandas asociadas a tensiones relacionadas con la cadena siloxánica. En las que no se aprecia diferencias entre los distintos endurecedores, excepto por la presencia de la banda a 1242cm^{-1} asociada a las vibraciones del grupo éter. Dicha banda sólo aparece en los siloxanos modificados como un hombro de la correspondiente a la deformación simétrica del enlace Si-C. La región de 1100 - 1000cm^{-1} es muy importante en el estudio de los polisiloxanos, ya que, como ya se ha comentado anteriormente, aparecen las bandas correspondientes a la vibración del enlace Si-O-Si, cuya posición varía según la estructura de la cadena. El doblete a 1082 y 1024cm^{-1} indica que los polisiloxanos están constituidos principalmente por cadenas lineales largas y permite confirmar la ausencia de trímeros cíclicos. La semejanza de estas bandas en todos los siloxanos indica que la cadena siloxánica no se modifica durante la reacción PAMS/PGE. En los siloxanos modificados, aparece un pequeño pico solapado con este intenso doblete, que corresponde con la tensión simétrica del grupo éter. En la región de 950 a 770cm^{-1} aparecen bandas de vibración de los grupos unidos al átomo de Si, por eso permanecen constantes en todos los espectros. Pero junto a estas bandas aparece una a 760cm^{-1} cuya intensidad aumenta visiblemente desde P039 a P197. Ésta corresponde con las vibraciones fuera del plano de los C-H aromáticos. Por último, al igual que ocurría con las demás vibraciones del grupo CH_2 , la banda a 680cm^{-1} aumenta su intensidad a medida que aumenta el contenido de PGE.

Este análisis permite confirmar que la estructura de la cadena siloxánica no varía por la introducción de PGE y que la reacción de formación de aductos PAMS:PGE llega al 100% de conversión, puesto que han desaparecido las bandas correspondientes a las vibraciones del anillo oxirano.

Banda(cm^{-1})	Asignación
3670	Tensión $\nu(\text{O-H})$ libre
3357	Tensión asimétrica $\nu_{\text{asim}}(\text{N-H})$
3285	Tensión simétrica $\nu_{\text{sim}}(\text{N-H})$
3172	Tensión ν (O-H) asociado
3065	Tensión $\nu(\text{C-H})$ del anillo aromático
3040	Tensión ν (C-H) de $[\text{CH}_2\text{-O}]$
2922	Tensión asimétrica $\nu_{\text{asim}}(\text{C-H})$ de $[\text{CH}_3\text{-Si}]$
2865	Tensión simétrica $\nu_{\text{sim}}(\text{C-H})$ de $[\text{CH}_2\text{-Si}]$
2753	Sobretono de $\delta(\text{C-H})$
2050/1939/ 1844/1744	Bandas de combinación (C-C) del anillo aromático mono-sustituido
1598	Deformación $\delta(\text{N-H})$
1495	Tensión ν (C-C) del anillo aromático
1465	Deformación $\delta(\text{C-H})$ de $[\text{CH}_2]$
1444	Deformación asimétrica $\delta_{\text{asim}}(\text{C-H})$ de $[\text{CH}_3\text{-Si}]$
1409	Tensión ν (Si-O-Si)
1389	Deformación simétrica $\delta_{\text{sim}}(\text{C-H})$ de $[\text{CH}_3\text{-Si}]$
1304	Wagging $[\text{CH}_2]$
1259	Deformación simétrica $\delta_{\text{sim}}(\text{Si-C})$ de $[\text{Si-CH}_3]$
1242	Tensión asimétrica $\nu_{\text{asim}}(\text{C-O-C})$ de $[\text{C}_{\text{aromático}}\text{-O-C}_{\text{alifático}}]$
1177	Deformación $\delta(\text{Si-C})$ de $[\text{Si-CH}_2\text{-R}]$
1082 / 1024	Tensión asimétrica ν (Si-O-Si) (doblete)
1040	Tensión simétrica $\nu_{\text{sim}}(\text{C-O-C})$ de $[\text{C}_{\text{aromático}}\text{-O-C}_{\text{alifático}}]$
910	Deformación δ (Si-OH)
860	Vibración esquelal γ (CH_3)
797	Tensión $\nu(\text{Si-C})$
770	Vibración esquelal γ ($\text{CH}_3\text{-Si}$)
760	Vibración fuera del plano δ_{oop} (C-H) del anillo aromático
680	Vibración esquelal γ (CH_2)

Tabla III.35. Asignación de bandas del espectro de IR en el rango medio de los endurecedores siloxánicos.

Identificación por espectroscopía infrarroja en el rango cercano

El espectro de n-FTIR de los cuatro endurecedores siloxánicos se encuentra en la figura III.30, junto a la tabla III.36, donde se asignan las principales bandas. Los espectros de todos los endurecedores son bastante similares, excepto por la aparición de las bandas

correspondientes al anillo aromático en los polisiloxanos modificados con PGE y el estrechamiento y disminución de la intensidad de la banda correspondiente a los grupos amino primarios, a 4938cm^{-1} .

Banda(cm^{-1})	Asignación
7099	Primer sobretono de la banda de tensión ν (O-H)
6535	Banda de combinación de tensión asimétrica y simétrica ν (N-H) de [NH]
6485	Banda de combinación de tensión asimétrica y simétrica ν (N-H) de [NH ₂]
5909 / 5856	Primeros sobretonos de las bandas de tensión ν (C-H) de [CH ₃] y [CH ₂]
4938	Banda de combinación de tensión y flexión ν (N-H) + δ (N-H) de [NH ₂]
4670 / 4625 / 4055	Tensión ν (C-H) del anillo aromático

Tabla III.36. Asignación de las principales bandas del espectro de infrarrojo cercano de los endurecedores siloxánicos.

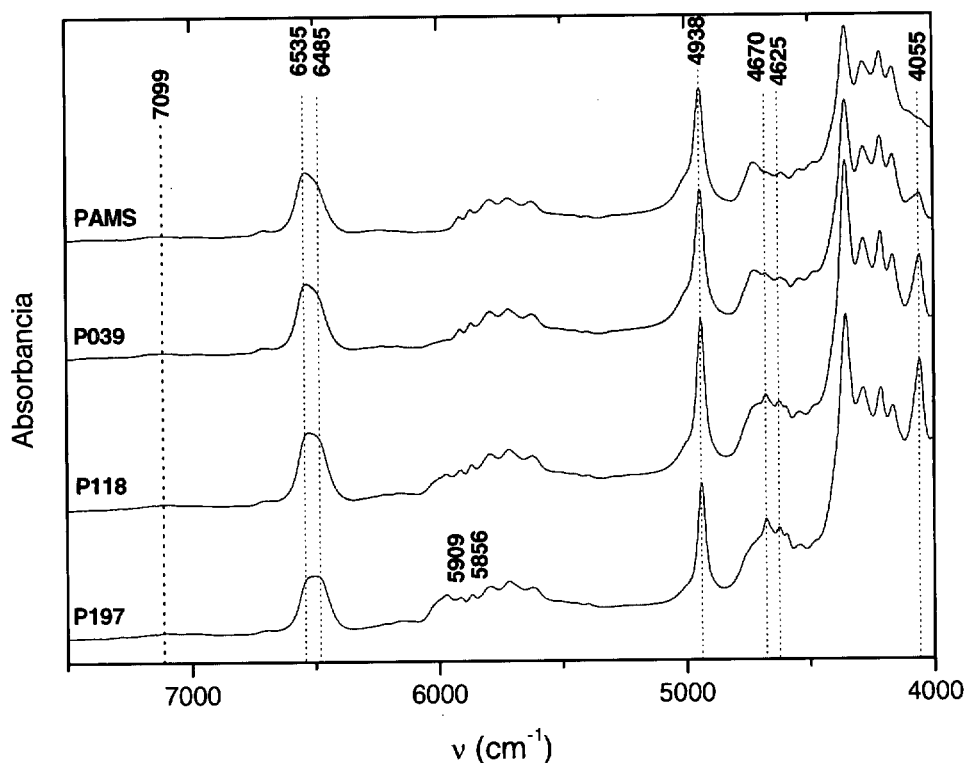


Figura III.30. Espectro de *n*-FTIR de PAMS, P039, P118 y P197.

Medida de la densidad

La determinación de la densidad se ha realizado mediante la medida del tiempo de oscilación de la vibración en un tubo relleno de la muestra líquida. Debido a la alta

viscosidad de los endurecedores poliaminosiloxánicos modificados, PAMS:PGE, no fue posible la medida directa de su densidad. Por eso se midió la de varias disoluciones de diferente concentración, 20, 30, 40, 50 y 60% en peso del endurecedor, y se extrapoló el valor a 100%. Como disolvente se utilizó el propio PAMS, para asegurar que la disolución era completa. Además de las densidades de estos endurecedores se midió la correspondiente a una mezcla reaccionada de PAMS/PGE con $r_{eq} = 0,5ee/eq.NH$. Las rectas obtenidas de la densidad de las disoluciones frente a su concentración se muestran en la figura III.31 y en la tabla III.37 se recoge la densidad de cada endurecedor obtenida por extrapolación a 100% de concentración, junto con la del PAMS, obtenida por medición directa.

	PAMS	P039	P118	P197
Densidad (g/cm^3)	1,055	1,067	1,083	1,102

Tabla III.37. Densidad de los diferentes endurecedores poliaminosiloxánicos.

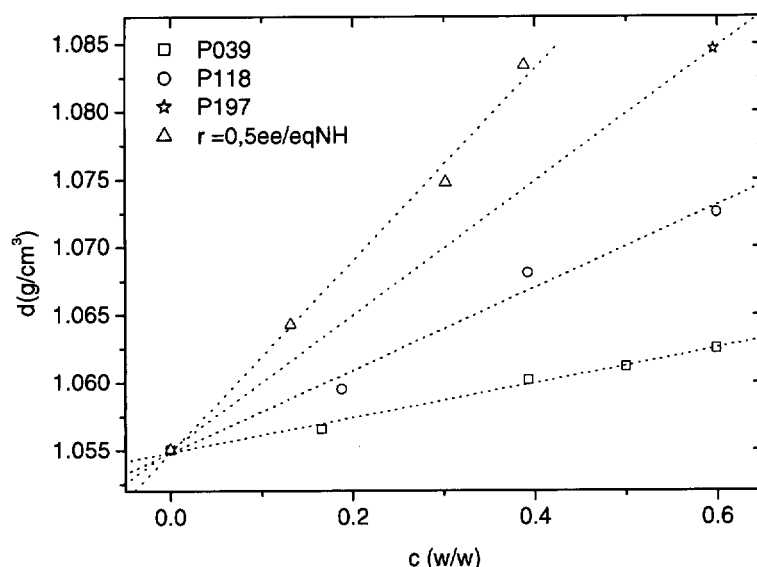


Figura III.31. Densidad en función de la concentración para disoluciones de P039, P118, P197 y de la mezcla PAMS/PGE con $r_{eq} = 0,5ee/eqNH$.

La razón de medir la densidad de la mezcla con $r_{eq} = 0,5$ es poder estudiar la variación de volumen por la introducción de diferentes cantidades de PGE. En vez de considerar la concentración de las disoluciones en función de la cantidad de endurecedor PAMS:PGE añadida al disolvente PAMS, se calcula el porcentaje de PGE que contiene cada una de ellas. En la figura III.32 se representa el valor de la densidad de cada disolución en función de esta concentración. La obtención de una línea recta significa

que la densidad de las disoluciones no depende de cómo estén distribuidas las moléculas de PGE en las cadenas siloxánicas sino únicamente de la cantidad que contengan.

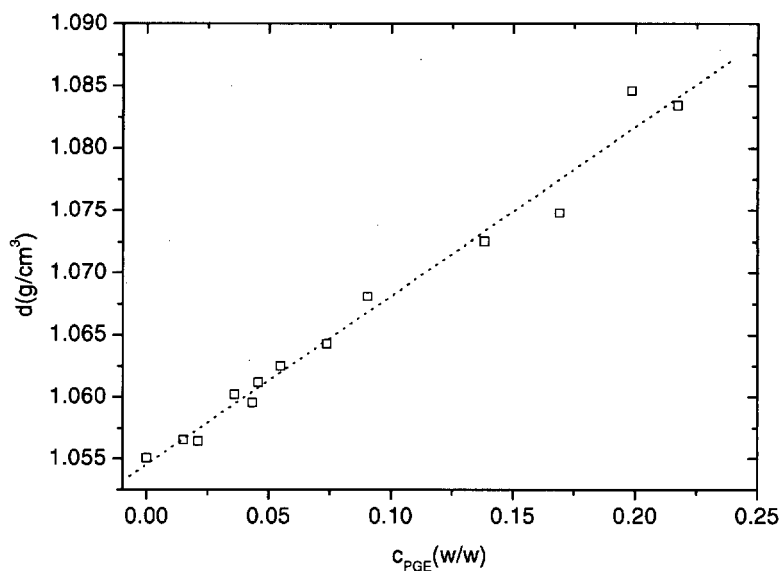


Figura III.32. Densidad de las disoluciones en función de la concentración de PGE.

Medida de la viscosidad

Las curvas tensión de cizalla vs. velocidad de deformación de los diferentes endurecedores siloxánicos se muestran en la figura III.33. En ellas se observa que los polisiloxanos se comportan como fluidos newtonianos en todo el rango de tensiones aplicadas, por tanto la viscosidad se calcula por la pendiente de la recta. Los valores de viscosidad a diferentes temperaturas están recogidos en la tabla III.38. A temperatura ambiente, la viscosidad de los polisiloxanos aumenta enormemente con la introducción de mayor cantidad de PGE. Esto se debe por un lado al aumento de peso molecular y por otro, a que el nuevo monómero creado N-(2-hidroxi-propilfeniléter) aminopropilmetilsiloxano es mucho más rígido que el monómero original. En la misma se recoge el valor de la energía de activación necesaria para fluir de los diferentes endurecedores poliaminosiloxánicos, calculados por la ley de Arrhenius. A medida que aumenta la cantidad de PGE en el polisiloxano, la energía de activación para fluir aumenta debido a la mayor rigidez de las cadenas, principalmente causada por la mayor concentración de anillos aromáticos.

La determinación de la viscosidad a elevada temperatura, 95°C, conlleva una mayor incertidumbre experimental debido a la dificultad de medir bajas viscosidades a elevadas velocidades de deformación.

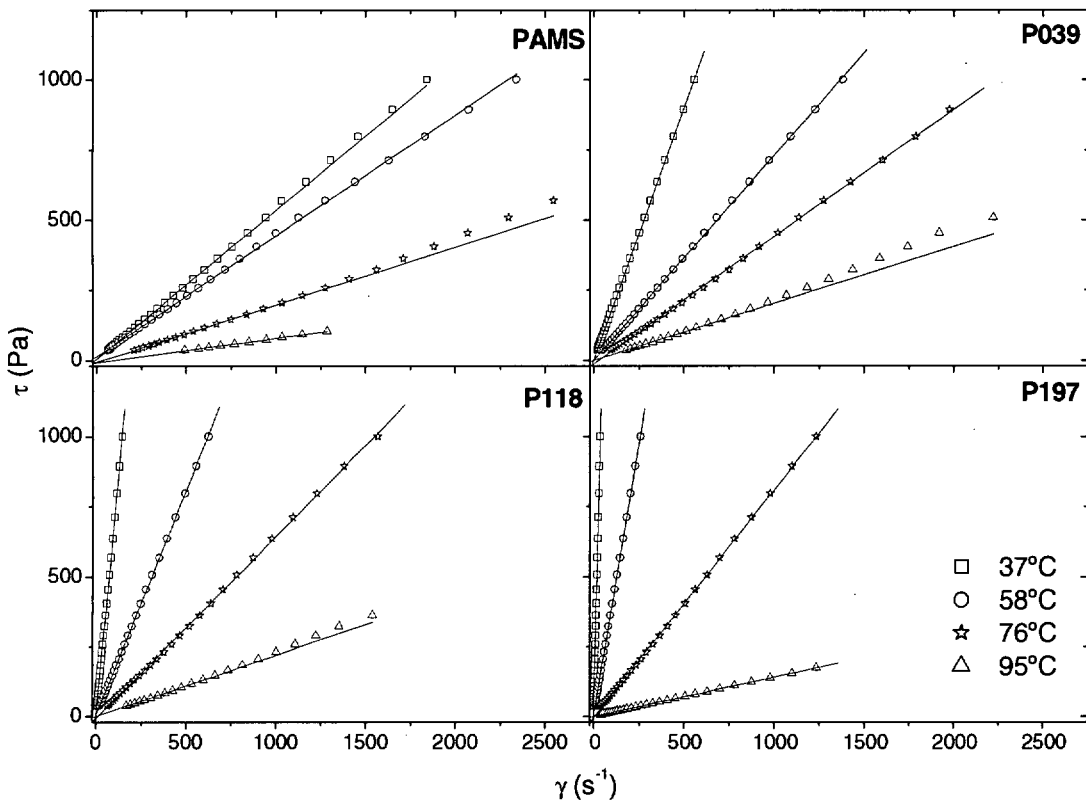


Figura III.33. Comportamiento reológico de los endurecedores siloxánicos a cuatro temperaturas diferentes.

	37°C	58°C	76°C	95°C	Ea (KJ/mol)
PAMS	0,5299 ± 0,0009	0,431 ± 0,002	0,2050 ± 0,0005	0,086 ± 0,001	44,1 ± 0,2
P039	1,797 ± 0,002	0,729 ± 0,002	0,453 ± 0,001	0,203 ± 0,002	45,1 ± 2,2
P118	6,879 ± 0,005	1,605 ± 0,003	0,650 ± 0,002	0,220 ± 0,002	55,6 ± 1,6
P197	27,00 ± 0,04	3,835 ± 0,001	0,811 ± 0,002	0,141 ± 0,002	85,3 ± 3,2

Tabla III.38. Viscosidad de los poliaminosiloxanos a diferentes temperaturas y energía de activación.

Determinación de la Tg por DSC

En la figura III.34 se muestran los termogramas obtenidos para los cuatro endurecedores siloxánicos. Como era de esperar, la introducción de PGE produce un incremento



gradual del valor de la T_g , debido al aumento de peso molecular y de la rigidez. En la tabla III.39 se recoge el valor de la T_g , junto con la variación de la capacidad calorífica que se produce en la transición.

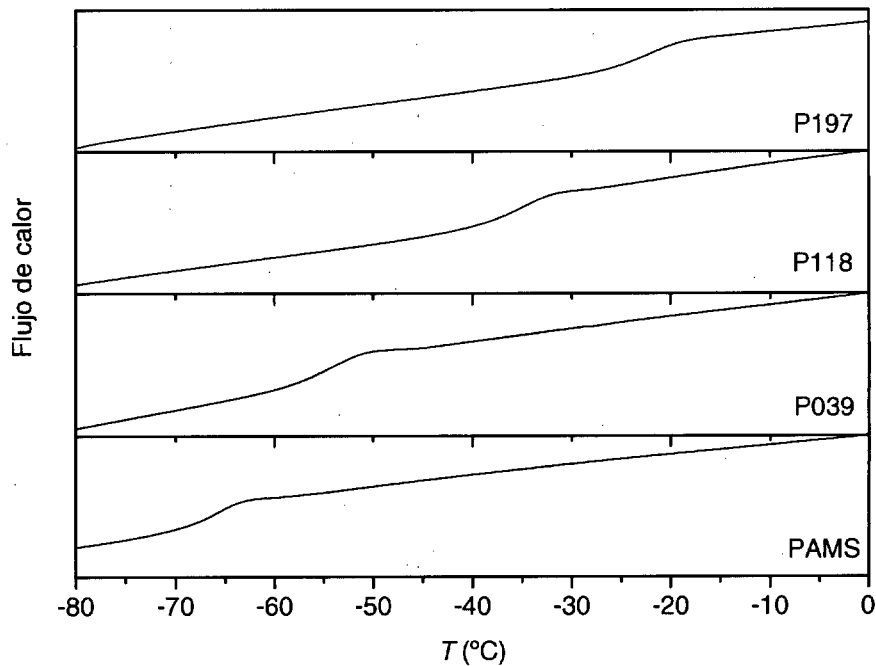


Figura III.34. Termogramas de los endurecedores siloxánicos.

	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)
PAMS	-67	0,14
P039	-54	0,16
P118	-36	0,19
P197	-21	0,25

Tabla III.39. Valor de la T_g e incremento de la capacidad calorífica producido para los diferentes endurecedores poliaminosiloxánicos.

Resumen de la caracterización e identificación de los endurecedores siloxánicos

		PAMS	P039	P118	P197
Mn (g/mol)		1419 ± 50	1695 ± 80	1858 ± 60	2201 ± 50
Peq (g/eqNH)		59,1 ± 0,6	67,5 ± 0,7	86,3 ± 0,4	109 ± 1
[A ₁] (eqNH/kg)		8,46	7,07	5,01	3,38
[A ₂] (eqNH/kg)		0	0,62	1,45	2,29
%	Ciclos	21,4			
	Lineales	78,6			
ρ (g/mol) a 40°C		1,055	1,067	1,083	1,102
Tg (°C)	[ΔC _p] (J/g°C)	-67 [0,14]	-54 [0,16]	-36 [0,19]	-21 [0,25]
η (Pa.s)	37°C	0,5299 ± 0,0009	1,797 ± 0,002	6,879 ± 0,005	27,00 ± 0,04
	58°C	0,431 ± 0,002	0,729 ± 0,002	1,605 ± 0,003	3,835 ± 0,001
	76°C	0,2050 ± 0,0005	0,453 ± 0,001	0,650 ± 0,002	0,811 ± 0,002
	95°C	0,086 ± 0,001	0,203 ± 0,002	0,220 ± 0,002	0,141 ± 0,002

Tabla III.40. Resumen de las principales características de los poliaminosiloxanos.

Técnica	Señales/bandas características
²⁹ Si-RMN (ppm)	15,96 [L-1], -20,03 [C(4)], 22,66 [L≥3, C(5)]; 23,09 [C(2)]
¹³ C-RMN (ppm)	158,8/129,4/120,8/114,4 [C _{aromático}]; 70,9 [CH-OH]; 67,9 [CH ₂ -O]; 52,6 [N-CH ₂ -CHOH]; 45,0 [C-CH ₂ -N]; 27,2 [C-CH ₂ -C]; 14,6 [Si-CH ₂ -C]; -0,4 [CH ₃ -Si]
¹ H-RMN (ppm)	7,24/6,94/6,88 [CH _{aromático}]; 4,02 [CH ₂ -O]; 3,91 [CH-OH]; 2,63 [CH ₂ -N]; 1,5-2,5 [NH ₂]; 1,48 [C-CH ₂ -C]; 0,50 [C-CH ₂ -NH ₂]; 0,06 [CH ₃ -Si]
IR (cm ⁻¹)	3670 [v, CH-OH]; 3357/ 3285 [v, N-H]; 1598 [δ, N-H]; 1444/1259 [δ, Si-CH ₃]; 1409/1082/1024 [v, Si-O-Si]; 1177[δ, Si-CH ₂ -R]; 910 [δ, Si-OH]
n-IR (cm ⁻¹)	7099 [CH-OH], 6535/6485 [NH ₂ y NH]; 4938 [NH ₂]; 4670/4625/4055 [CH _{aromático}]

Tabla III.41. Resumen de la asignación de las principales señales obtenidas en los espectros de RMN y FTIR los poliaminosiloxanos.

CAPÍTULO IV.

PROCESO DE CURADO

IV.1. MISCIBILIDAD DE LAS MEZCLAS DGEBA/POLIAMINOSILOXANO

Las mezclas de DGEBA con los diferentes endurecedores poliaminosiloxánicos, PAMS y PAMS:PGE, no son miscibles a temperatura ambiente en un amplio rango de concentraciones. Este hecho se observa porque, aunque todos los componentes son transparentes por separado, las mezclas inicialmente presentan un aspecto lechoso, de color blanquecino opaco. Éste sólo desaparece a medida que avanza la reacción de curado, convirtiéndose en transparentes. Para llevar a cabo el estudio de la miscibilidad de las mezclas y determinar el grado de conversión al cual ocurre la homogeneización se han aplicado dos métodos diferentes: análisis calorimétrico y estudio mediante reflexión de luz.

IV.1.1. Análisis Calorimétrico

Uno de los criterios más comunes para determinar la homogeneidad de mezclas de polímeros es el estudio de sus transiciones térmicas [Pascault 2000]. Un sistema homogéneo debe presentar una única T_g , mientras que la aparición de varias transiciones vítreas se asocia con un sistema heterogéneo, donde cada T_g debe corresponder con cada una de las fases que lo componen.

Todas las mezclas analizadas en este trabajo son estequiométricas. Para estudiar su homogeneidad se han realizado barridos dinámicos por DSC desde -100 a 20°C a una velocidad de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Este análisis se ha realizado para los cuatro sistemas estudiados, constituidos por la resina epoxídica (DGEBA) y cada uno de los endurecedores poliaminosiloxánicos (PAMS, P039, P118 y P197). Los termogramas obtenidos para las mezclas iniciales se muestran en la figura IV.1. En cada uno de ellos se observan claramente dos transiciones vítreas, confirmando la separación de fases. La asignación de las T_g s de cada fase se ha realizado teniendo en cuenta los valores medidos para los componentes puros, que fueron presentados en el Capítulo III. La T_g que aparece a menor temperatura, y que se desplaza hacia mayores valores a medida que aumenta la cantidad de PGE prereaccionada (señalada con una flecha roja), debe corresponder al endurecedor polisiloxánico. La segunda transición observada a menor temperatura (marcada con una flecha azul) se ha asociado a la resina epoxídica. Su valor no permanece constante en las diferentes mezclas estudiadas, sino que se desplaza



ligeramente hacia mayores valores de temperatura a medida que aumenta la Tg del endurecedor utilizado.

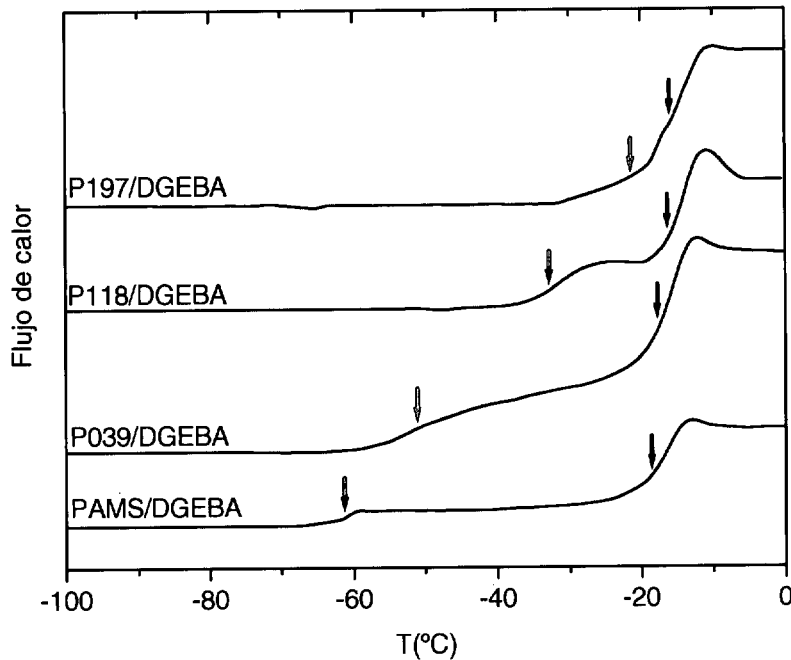


Figura IV.1. Termogramas de las mezclas iniciales de DGEBA con los diferentes endurecedores poliaminosiloxánicos.

En la tabla IV.1 se muestran los valores de Tg obtenidos para cada una de las fases que componen las mezclas heterogéneas iniciales y la que poseen los componentes puros por separado.

	Componente puro	Mezcla estequiométrica inicial	
	Tg (°C)	Tg _{DGEBA} (°C)	Tg _{PSIL} (°C)
PAMS	-67	-18,1	-61,1
P039	-54	-17,5	-51,0
P119	-36	-16,3	-32,7
P197	-21	-15,4	-20,5
DGEBA	-12	-	-

*Tg_{DGEBA} = Tg de la fase rica en DGEBA

*Tg_{PSIL} = Tg de la fase rica en poliaminosiloxano.

Tabla IV.1. Tg de cada una de las fases en las mezclas estequiométricas iniciales de DGEBA con los diferentes endurecedores poliaminosiloxánicos y de cada componente por separado.

Se observa que la Tg de la fase siloxánica aumenta con respecto al valor del componente puro, mientras que la Tg de la fase rica en DGEBA disminuye en la mezcla. Este hecho es indicativo de que existe solubilidad parcial entre los componentes. Por eso, la Tg de la fase rica en epoxi en las diferentes mezclas disminuye a medida que lo hace el contenido de PGE en el endurecedor, debido a que en ella se ha solubilizado parte del endurecedor, cuya Tg disminuye con esta misma tendencia.

En un intento por explicar estos resultados, se ha calculado el parámetro de solubilidad, δ , de cada uno de los componentes. Cuando no existe reacción química, se puede estimar a priori la miscibilidad de una mezcla de polímeros a partir de los valores del parámetro de solubilidad de cada componente. Cuanto más semejantes sean los parámetros calculados, mayor probabilidad de obtener una muestra homogénea. El cálculo de δ se ha realizado empleando el método de contribución de grupos, que supone que la energía cohesiva es aditiva [Grulke 1999]. En el Anexo I están recogidos los valores de las constantes de atracción molar de cada uno de los grupos funcionales que poseen las moléculas estudiadas y su procedencia. Los valores obtenidos del parámetro de solubilidad para la resina epoxídica y los cuatro endurecedores poliaminosiloxánicos se muestran en la tabla IV.2.

Sustancia	δ (MPa ^{1/2})
DGEBA	21,1
PAMS	20,3
P039	20,3
P118	20,9
P197	21,0

Tabla IV.2. Estimación del parámetro de solubilidad del DGEBA y de los poliaminosiloxanos, PAMS y PAMS:PGE.

El criterio de solubilidad de mezclas de polímeros a partir de estos parámetros depende de la presencia de interacciones intermoleculares [Grulke 1999]. Si entre los componentes de la mezcla no existe interacción alguna, sólo energías dispersivas, una diferencia entre los parámetros de solubilidad del orden de 0,02 unidades, podría implicar separación en fases. Mientras que si se forman enlaces de hidrógeno entre los componentes poliméricos, esta diferencia aumenta hasta 2-5MPa^{1/2}. En las mezclas

estudiadas, la mayor diferencia encontrada es muy pequeña, de 0,8 unidades en el sistema PAMS/DGEBA, e incluso el parámetro de solubilidad del endurecedor P197 es muy próximo al del DGEBA. Estas pequeñas diferencias en δ predicen que ambos componentes epoxi/poliaminosiloxano deberían ser, en principio, miscibles. Sin embargo, ninguna de las mezclas estudiadas es homogénea inicialmente. Esta aparente contradicción es debida probablemente al elevado grado de autoasociación que presentan los endurecedores poliaminosiloxánicos, que dificulta la miscibilidad de las mezclas. Por otra parte, la similitud de los parámetros de solubilidad de los componentes, justifica la solubilidad parcial observada en las mezclas inicialmente.

En el capítulo de caracterización de los componentes se comprobó, por diversas técnicas ($^1\text{H-RMN}$, $n\text{-FTIR}$) que, así como los grupos hidroxilo de la resina se encuentran prácticamente libres, en los endurecedores polisiloxánicos existe un elevado grado de autoasociación. Se determinó que la mayoría de los grupos hidroxilo y amino de los poliaminosiloxanos, PAMS y PAMS:PGE, están asociados mediante enlaces de hidrógeno fuertes. Mediante simulación teórica por dinámica molecular [Pozuelo 2002] se ha comprobado que las cadenas de PAMS tienden a adoptar una conformación cerrada sobre sí misma, estabilizada por enlaces de hidrógeno intramoleculares.

La homogeneización del sistema se produce a medida que avanza el curado, esto se observa visualmente por una apreciable disminución de la opacidad de las muestras hasta convertirse en totalmente transparentes. Para estudiar la conversión a la cual los sistemas dejan de ser heterogéneos y por tanto, presentan una única T_g , se ha realizado el mismo estudio calorimétrico con mezclas estequiométricas a diferentes grados de conversión. La temperatura de curado utilizada para obtener las diversas conversiones analizadas fue 60°C , con ciclos de curado muy cortos, entre 3 y 10 minutos. Con estos tratamientos, la conversión máxima alcanzada no superaba el 20%, en ningún caso. Estudios previos por observación visual confirmaron que estos tratamientos de curado eran suficientes para alcanzar la homogeneidad en todos los sistemas estudiados. Aunque el curado se realizaba en un calorímetro, no fue posible determinar el calor de reacción desprendido a partir de la curva de DSC obtenida, debido a los bajos tiempos de curado empleados. Por eso, el grado de conversión alcanzado por cada muestra fue calculado a partir de las gráficas completas de evolución de la conversión epoxi con el tiempo a 60°C para cada uno de los cuatro sistemas estudiados, por interpolación de los

diferentes tiempos de reacción utilizados. Dichas gráficas se obtuvieron por DSC en régimen isoterma a 60°C hasta alcanzar la vitrificación, y un posterior barrido dinámico sobre la misma muestra desde 20 a 200°C a 10°C/min para medir la entalpía de reacción residual. Estos resultados serán expuestos más adelante durante el estudio cinético del curado por DSC en condiciones isotermas. En la figura IV.2 se muestra la evolución de los valores de Tg en función de la conversión epoxi de la mezcla.

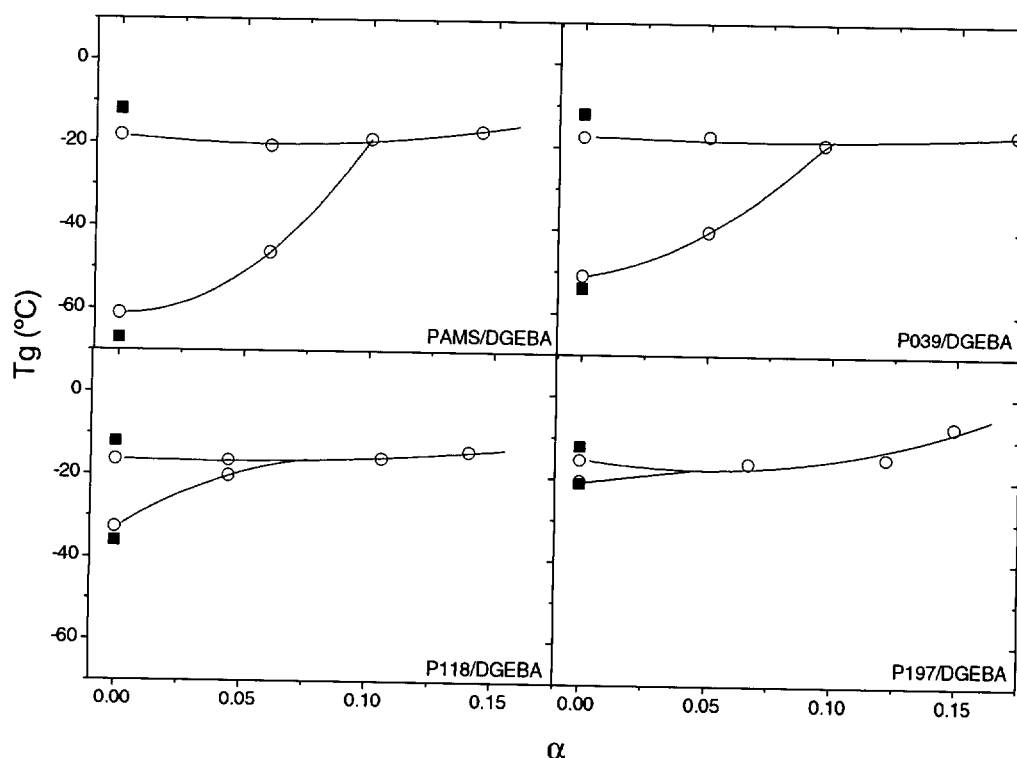


Figura IV.2. Valores de Tg para las mezclas estequiométricas de DGEBA con PAMS, P039, P118 y P197 a bajos valores de conversión. Las Tgs de los componentes puros están representados por cuadrados negros.

Se puede apreciar que en los primeros estadios del proceso de curado la mezcla es heterogénea, presenta dos transiciones vítreas, pero alcanzado un valor de conversión del 5-10% aparece una única Tg. Mientras el sistema es heterogéneo, la Tg que aparece a mayor temperatura permanece prácticamente constante y la de menor valor incrementa considerablemente con el grado de conversión. La Tg que aparece a menor temperatura se ha asociado a la fase con gran concentración de endurecedor, que al avanzar la reacción aumenta su peso molecular y el grado de entrecruzamiento. Sin embargo, como la otra Tg observada permanece constante, debe corresponder con la fracción de DGEBA en la mezcla que aún no ha reaccionado. Esto se justifica por la elevada funcionalidad de los endurecedores poliaminosiloxánicos. A bajos grados de

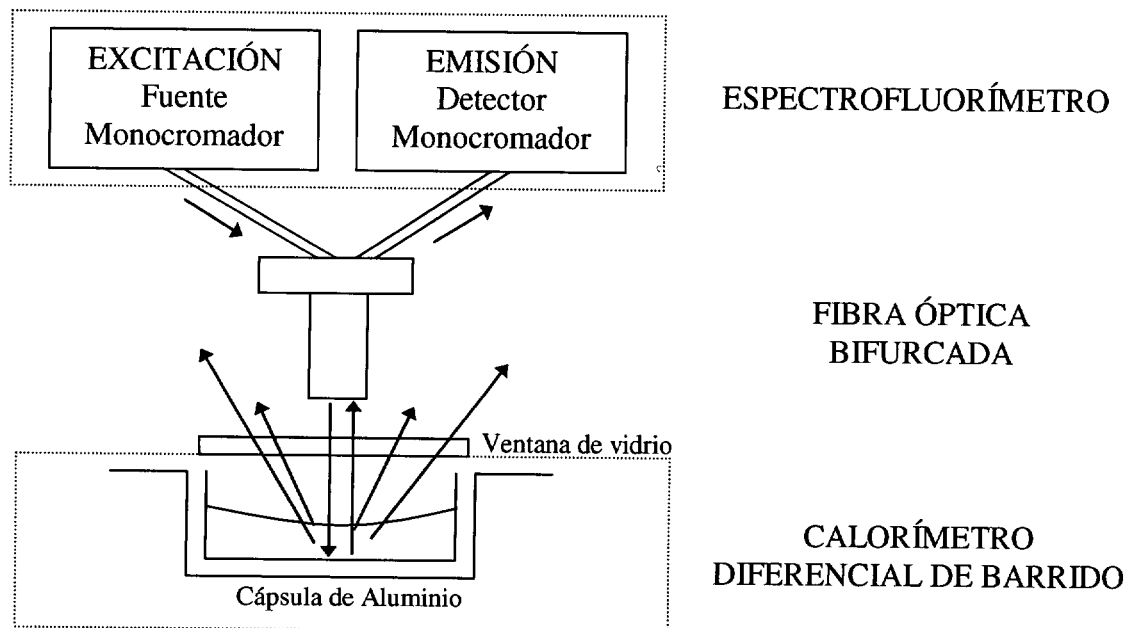
conversión epoxi, el número de moléculas de DGEBA que habrá reaccionado será muy pequeño, puesto que cada molécula sólo contiene dos anillos oxirano. Sin embargo, a la misma conversión, la mayoría de las cadenas poliaminosiloxánicas deben haber reaccionado, al menos alguno de sus hidrógenos amino, por lo que el peso molecular promedio de este componente habrá aumentado. Por otra parte, los polisiloxanos son mucho más flexibles que el DGEBA. Durante la polimerización, se van adicionando de manera progresiva moléculas de DGEBA como grupos laterales, por lo que el aumento de rigidez de la fase polisiloxánica debe ser también progresivo. Por el contrario, las moléculas de DGEBA son mucho más rígidas y sólo presentan dos centros de reacción. Por lo que es necesario que la fracción de epoxi sin reaccionar sea pequeña, para poder detectar cambios en la Tg de la fase epoxídica.

El valor de la Tg de los endurecedores puros aumenta con la cantidad de PGE introducida, acercándose cada vez más al valor de la Tg del DGEBA. Esto dificulta la observación de las transiciones térmicas en las mezclas a medida que avanza el curado, sobre todo para las resinas curadas con P118 y P197. Aún así, se puede afirmar que la aparición de una única Tg se obtiene a menor conversión, a medida que aumenta la cantidad de PGE prerreaccionada en el poliaminosiloxano. Esto se justifica por la mayor compatibilidad y miscibilidad que presentan los componentes.

IV.1.2. Estudio mediante reflexión de luz

Mediante el estudio de la variación de las transiciones térmicas por DSC de las mezclas se ha podido analizar la miscibilidad de la resina epoxídica con los diferentes endurecedores poliaminosiloxánicos. Aunque esta técnica presenta una limitación en este tipo de estudios. Es difícil distinguir diferentes transiciones vítreas cuando ambas ocurren a temperaturas muy próximas. Por esta razón, se ha utilizado otra técnica para el análisis de la homogeneización de las mezclas. Como ya se ha comentado, en todos los sistemas estudiados, la mezcla inicial de los componentes presenta un aspecto blanquecino opaco, que sólo desaparece a medida que avanza la reacción, convirtiéndose en transparentes. Basándose en esta observación, un método para estudiar la miscibilidad de los dos polímeros consiste en medir la reflexión de un haz de luz al incidir perpendicularmente sobre la muestra.

Para llevar a cabo este experimento, se utilizó como sistema de calefacción el horno de un calorímetro diferencial de barrido. En él, se introducía, en una cápsula de aluminio, la mezcla objeto de estudio y se cerraba, para garantizar una correcta calefacción, con una tapa con una ventana de vidrio, especialmente diseñada para la realización de este experimento. Sobre esta ventana se colocaba una fibra bifurcada acoplada a un fluorímetro, de forma que se iluminara la muestra perpendicularmente. Las características del equipamiento utilizado se encuentran recogidas en la parte experimental (apartado II.5.5.f). En el esquema IV.1. se muestra un esbozo del equipamiento utilizado.



Esquema IV.1. *Diseño experimental para la medida de la reflexión de luz en mezclas de polímeros.*

La mezcla inicialmente se encuentra segregada en fases, por lo que al iluminar con luz de una longitud de onda que no sea absorbida (450nm), una fracción importante de ésta sufrirá múltiples reflexiones. Esto implica que el camino óptico será largo y la probabilidad de que la trayectoria de la luz reflejada sea diferente a la de la luz incidente será muy elevada. Por tanto, la intensidad de luz reflejada que alcanza el detector debe ser muy baja. Al calentarla a una temperatura de curado constante, la reacción de curado irá avanzando. Cuando la mezcla alcance el valor de conversión crítico al cual se hace homogénea y transparente, el haz de luz atravesará la muestra y se reflejará en el fondo reflectante de la cápsula de aluminio donde se haya alojada la mezcla. Por tanto el camino óptico del haz incidente será mucho más corto, el número de reflexiones será

muy inferior y por tanto, la trayectoria de la luz reflejada será similar a la de la luz incidente, por lo que el detector registrará una señal máxima.

Con esta técnica se ha estudiado el proceso de homogeneización de las mezclas estequiométricas de DGEBA con los diferentes poliaminosiloxanos a una temperatura de curado constante, 60°C. En la figura IV.3 se muestra la variación de la intensidad normalizada de luz reflejada frente al tiempo, para los cuatro sistemas estudiados.

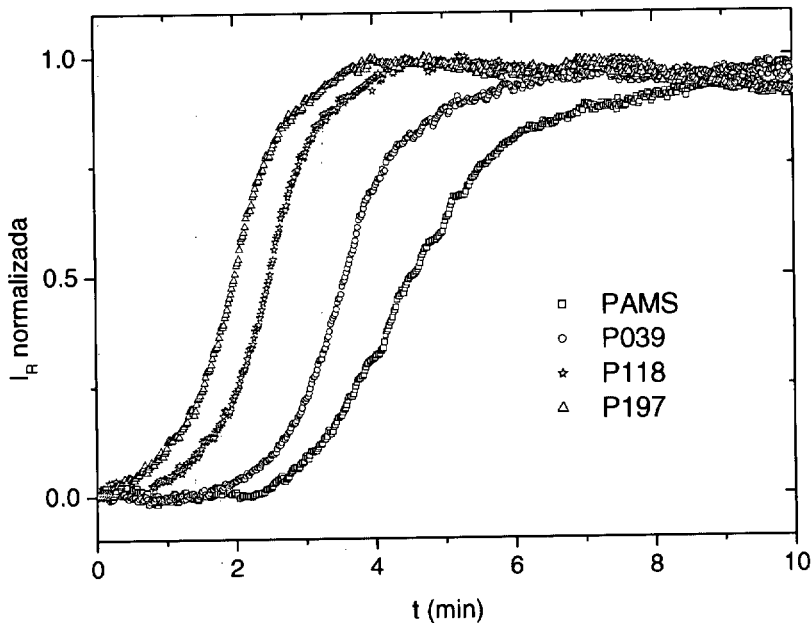


Figura IV.3. Variación de la intensidad de luz reflejada con el tiempo para las mezclas estequiométricas de DGEBA con PAMS, P039, P118 y P197 a 60°C.

Todas las curvas obtenidas presentan el mismo hábito, un comportamiento sigmoide. Inicialmente las mezclas son heterogéneas, por lo que la intensidad de luz reflejada es muy baja, pero como la reacción de curado avanza a 60°C, en un instante determinado, la intensidad aumenta de forma súbita, lo que indica que el sistema se ha homogeneizado, convirtiéndose en transparente. El tiempo al cual ocurre el aumento de intensidad varía para los diferentes sistemas, en particular, disminuye a medida que aumenta la cantidad de PGE prereaccionada en el endurecedor.

El proceso de homogeneización de las mezclas no es instantáneo por eso no es posible definir un tiempo de homogeneización exacto sino un rango de valores. Se han adoptado tres criterios, que se encuentran recogidos en la figura IV.4. El punto de inflexión de la curva, t_m , se ha tomado como el tiempo medio al cual la muestra se hace transparente [Cabanelas 2000]. Pero para conocer la duración del proceso se han

definido también otros dos valores, tiempo inicial, t_0 , y tiempo final, t_f . Para la obtención de estos dos valores se han trazado rectas en el tramo inicial, cuando el sistema se encuentra segregado en fases y por tanto, la intensidad de luz reflejada normalizada vale cero, y cuando el sistema ya es transparente, donde la intensidad normalizada tiende a la unidad. El punto de corte de estas rectas con la trazada durante el cambio, proporciona el valor de t_0 y t_f . Estos criterios han sido adoptados por semejanza a los que comúnmente se aplican a otros procesos que presentan igual comportamiento, como la determinación de la transición vítrea (figura II.1).

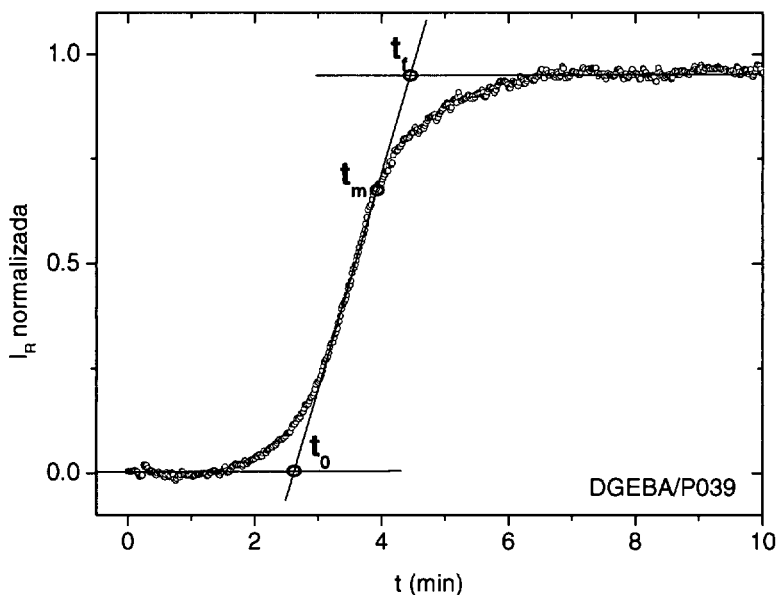


Figura IV.4. Criterios adoptados para la determinación del tiempo al cual los sistemas se hacen homogéneos, convirtiéndose en transparentes.

En la tabla IV.3 se recogen los valores obtenidos de t_0 , t_m y t_f para cada uno de los sistemas estudiados. Para determinar a qué valores de conversión epoxi corresponden estos tiempos de homogeneización se han utilizado las curvas de la variación de la conversión epoxi con el tiempo de reacción a 60°C , obtenidas por DSC. La conversión crítica a la cual una mezcla se hace homogénea, α_c , se ha obtenido por la interpolación del tiempo medio de homogeneización. Los valores obtenidos para todas las mezclas estudiadas se recogen en la tabla IV.3. Además se muestra el rango de conversiones en el que se produce el proceso de homogeneización, que ha sido calculado por interpolación del tiempo inicial y final.

	$t_0^{60^\circ\text{C}}$ (min)	$t_m^{60^\circ\text{C}}$ (min)	$t_f^{60^\circ\text{C}}$ (min)	α_c	$\Delta\alpha_c$
PAMS	2,92	4,80	6,28	0,17	0,09-0,23
P039	2,59	3,97	4,48	0,13	0,08-0,15
P118	1,61	2,54	3,42	0,06	0,03-0,09
P197	0,98	2,07	2,95	0,04	0,01-0,07

Tabla IV.3. Tiempo al cual se obtiene la transparencia del material a 60°C y valor de la conversión crítica correspondiente para mezclas de DGEBA con PAMS, P039, P118 y P197.

El valor de conversión crítico al cual ocurre la homogeneización disminuye a medida que aumenta la cantidad de PGE prerreaccionada en el endurecedor. Esto confirma los resultados obtenidos en el análisis calorimétrico anterior. Además se observa que el sistema no sólo se convierte antes en transparente sino que el proceso de homogeneización es más rápido. Estos resultados se justifican, una vez más, por la gran similitud que existe entre las moléculas de PGE y DGEBA.

En vez de calcular el valor de conversión respecto a los grupos epoxi reaccionados en las mezclas de DGEBA con los endurecedores PAMS:PGE, se ha calculado la conversión epoxi total teniendo en cuenta la prerreacción del PAMS con PGE para la obtención de los endurecedores modificados. Para ello se ha supuesto que, en todos los casos, el endurecedor utilizado es PAMS, mientras que el componente epoxídico es una mezcla de DGEBA y PGE, en diferentes proporciones. Se ha definido una nueva conversión epoxi total, α^* , que incluye la conversión alcanzada en la prerreacción PAMS/PGE y la reacción PAMS/DGEBA:

$$\alpha^* = \frac{[E]_R^{PGE} + [E]_R^{DGEBA}}{[E]_0^{PGE} + [E]_0^{DGEBA}} = \frac{[E]_0^{PGE} + \alpha[E]_0^{DGEBA}}{[E]_0^{PGE} + [E]_0^{DGEBA}}$$

donde $[E]_R^i$ es el número de equivalentes epoxi que han reaccionado en la mezcla (PAMS:PGE/DGEBA) y $[E]_0^i$ indica el número de equivalentes inicial. El superíndice i indica su procedencia, grupos epoxi del DGEBA o del PGE.

En esta ecuación se ha tenido en cuenta que la reacción de síntesis PAMS:PGE llega al 100% de conversión, mientras que la reacción con DGEBA alcanza una conversión α . En el caso del sistema PAMS/DGEBA, la conversión epoxi de DGEBA, α , es la misma

que la conversión total, α^* , ya que no ha habido prereacción con PGE. Haciendo este cálculo se ha obtenido que la conversión epoxi total crítica a la cual las mezclas alcanzan la homogeneidad es la misma para todos los sistemas, 17-18%. Este resultado indica que la introducción de PGE no modifica sustancialmente la naturaleza de las interacciones intermoleculares del polímero siloxánico, que son las que controlan, en última instancia, el comportamiento físico del sistema reactivo.

El efecto de la inmiscibilidad inicial de los componentes en la morfología de las resinas curadas será analizado más adelante.

IV.2. DIFERENCIAS DE REACTIVIDAD DE DGEBA Y PGE

El objeto de este estudio comparativo es analizar la reactividad de los grupos oxirano del DGEBA y PGE cuando reaccionan con grupos propilamina anclados a una cadena polisiloxánica. Dicho análisis es importante para el posterior estudio de la cinética del curado de DGEBA con los endurecedores PAMS:PGE. Es necesario conocer si la amina secundaria formada por reacción de un grupo amino y PGE posee la misma reactividad que otra formada por reacción con un grupo epoxi de la molécula de DGEBA. Para ello, se ha estudiado la evolución de la reacción epoxi/amina de mezclas estequiométricas PAMS/DGEBA y PAMS/PGE por DSC en régimen dinámico e isoterma.

IV.2.1. Análisis calorimétrico en régimen dinámico

El estudio calorimétrico por DSC en régimen dinámico se llevó a cabo con muestras estequiométricas PAMS/DGEBA y PAMS/PGE. El tratamiento térmico aplicado fue un barrido desde 20°C hasta 200°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El rango de temperaturas estudiados se escogió por los resultados obtenidos mediante análisis previos que confirmaron que a menor temperatura la reacción no ocurre y que termina antes de que acabe el barrido. Sobre las muestras curadas se realizó un segundo barrido dinámico, en idénticas condiciones, para determinar el valor de la Tg última (T_g^{ULT}). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla IV.4.

	T_P (°C)	ΔH (J/g)	ΔH (KJ/ee)	T_g^{ULT} (°C)
DGEBA	120	424,5	105,0	155
PGE	118	485,8	101,4	92

Tabla IV.4. Resultados del análisis cinético por DSC dinámico para mezclas estequiométricas PAMS/PGE y PAMS/DGEBA.

La temperatura del pico, T_P , permanece prácticamente constante al reaccionar PAMS con DGEBA o con PGE, lo que sugiere que la energía de activación de la reacción epoxi/amina es la misma. La entalpía de reacción por unidad de masa es más elevada en el caso de PGE, debido a su menor peso equivalente. Sin embargo, el calor de reacción determinado por equivalente epoxi es similar para ambas reacciones y por tanto, independiente de la procedencia de los anillos oxiranos. Esto se justifica porque el entorno químico de los grupos epoxi en la molécula de PGE y de DGEBA es similar. El valor obtenido de 101-105KJ/ee para el calor de reacción epoxi/amina coincide con los reportados en la bibliografía para el curado de DGEBA con diversas aminas alifáticas [May 1988, Pascault 1991] y con el monómero 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) [Dusek 1984, Pascault 1991].

La determinación de la energía de activación se realizó por aplicación del modelo cinético de curado por DSC en régimen dinámico desarrollado en la Introducción (ecuación I.3). Este consiste en la aplicación del conocido modelo autocatalítico de Kamal, suponiendo que la reacción autocatalítica es poco importante a altas temperaturas. La energía de activación obtenida para ambas reacciones es la misma, 72 ± 1 KJ/ee, volviendo a confirmar la similar reactividad de los compuestos epoxídicos.

La principal diferencia entre las muestras estudiadas es la T_g alcanzada, mucho más elevada para el sistema DGEBA/PAMS. En general, el valor de la T_g de un polímero termoestable depende principalmente de la densidad de puntos de entrecruzamiento y la rigidez estructural de las cadenas [Pascault 2002]. Durante el curado de la resina epoxídica, DGEBA, se producen puntos de entrecruzamiento y se forma una red tridimensional, puesto que ambos componentes reactivos son polifuncionales. Esto explica su mayor T_g respecto a la alcanzada al reaccionar PAMS con PGE, que sólo contiene un anillo oxirano por molécula. Aún así la T_g del sistema PAMS/DGEBA es

muy elevada comparada con la de otros sistemas epoxídicos basados en DGEBA [Pascault 1995].

IV.2.2. Análisis calorimétrico en régimen isoterma

El estudio por DSC isoterma de las mezclas PAMS/DGEBA y PAMS/PGE estequiométricas se ha realizado a cuatro temperaturas de curado diferentes, 60, 70, 80 y 90°C. En todos los casos se ha aplicado un ciclo de curado de una hora, para comparar las conversiones alcanzadas. Posterior al curado isoterma, se realizó un segundo barrido dinámico, para poder determinar la T_g alcanzada en cada tratamiento y determinar el calor residual en el postcurado. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla IV.5. En el segundo barrido dinámico de la mezcla PGE/PAMS estequiométrica curada a 90°C no se apreciaba ningún pico exotérmico residual.

	1 ^{er} barrido isoterma				2 ^o barrido dinámico			Total
	T _c (°C)	ΔH _i (J/g)	ΔH _i (KJ/ee)	α _i	ΔH _r (J/g)	ΔH _r (KJ/ee)	T _g (°C)	ΔH _T (KJ/ee)
DGEBA	60	341,5	85,0	0,81	75,4	18,6	70	103,1
	70	366,8	90,7	0,86	48,4	12,0	86	102,7
	80	380,2	94,0	0,89	40,3	10,0	96	104,0
	90	386,8	95,7	0,91	35,8	8,9	101	104,6
PGE	60	400,8	83,6	0,82	84,7	17,7	57	100,0
	70	434,8	90,7	0,89	58,0	12,1	75	102,0
	80	470,6	98,2	0,97	13,0	2,7	96	100,9
	90	481,3	100,5	0,99	-	-	93	100,5

Tabla IV.5. Resultados obtenidos del estudio de la reacción de DGEBA y PGE con PAMS, en relaciones estequiométricas, por DSC isoterma a cuatro temperaturas 60, 70, 80 y 90°C.

El calor de reacción total obtenido a partir de los calores de reacción parciales del barrido isoterma más el segundo dinámico, coincide aproximadamente con el calor de reacción medido en el análisis por DSC dinámico, en ambos sistemas. Además su valor es independiente de la temperatura de curado aplicada en el primer barrido isoterma.

Estas coincidencias permiten asegurar que el mecanismo de reacción no cambia con el tratamiento térmico aplicado.

La conversión epoxi alcanzada a cada temperatura de curado fue determinada a partir del calor de reacción total obtenido en el anterior análisis de la reacción por DSC dinámico. Este cálculo conlleva la suposición de que ambos sistemas alcanzan el 100% de conversión al aplicar elevadas temperaturas de curado. Se observa que el sistema PAMS/PGE alcanza mayores valores de conversión que el curado de DGEBA, al aplicar el mismo tratamiento térmico. Esto se explica porque durante el proceso de curado, el sistema vitrifica cuando el valor de su T_g coincide con la temperatura de curado. En este momento la reacción química pasa a ser controlada por la difusión de los reactivos, lo que produce una importante deceleración de la reacción de curado. La T_g del sistema PAMS/DGEBA aumenta más rápidamente con el grado de conversión y, por tanto, la vitrificación del sistema se producirá antes. De hecho, el valor de la T_g del sistema PGE/PAMS curado a 60°C durante una hora indica que en ningún momento la reacción llega a estar controlada por difusión. Estas diferencias no eran apreciables en el barrido dinámico ya que el aumento paulatino de la temperatura evita la vitrificación del sistema.

De la integración de los termogramas a diferentes tiempos de reacción se obtiene la evolución de la conversión epoxi con el tiempo, cuya derivada indica la velocidad de reacción de reacción en cada momento. Mediante un método iterativo, se han ajustado los datos experimentales al modelo autocatalítico de Kamal (ecuación I.2). En la figura IV.5 se representa la velocidad de reacción frente a la conversión epoxi en cada momento y el ajuste obtenido. En el sistema PAMS/DGEBA, los datos experimentales se ajustan hasta un valor 0,7 de conversión, a partir de ese momento el modelo predice una mayor conversión de la obtenida experimentalmente. La razón es que el modelo cinético aplicado no tiene en cuenta el control por difusión cuando el sistema vitrifica y por tanto, predice que la reacción llega al 100% de conversión en todos los casos. En el sistema PAMS/PGE el ajuste obtenido es mejor. De hecho el modelo se ajusta casi perfectamente a 90°C, mientras que en el resto, se obtienen buenos ajustes hasta un valor de conversión entorno al 80%. Para la muestra PAMS/PGE reaccionada a 60°C, donde no se alcanza la vitrificación del sistema, el ajuste tampoco es perfecto, sobre todo a elevados valores de conversión. Como ya se comentó en el Capítulo I, el modelo

cinético autocatalítico de Kamal, conlleva algunas simplificaciones que, con los resultados obtenidos, se puede afirmar que no deben ser del todo correctas.

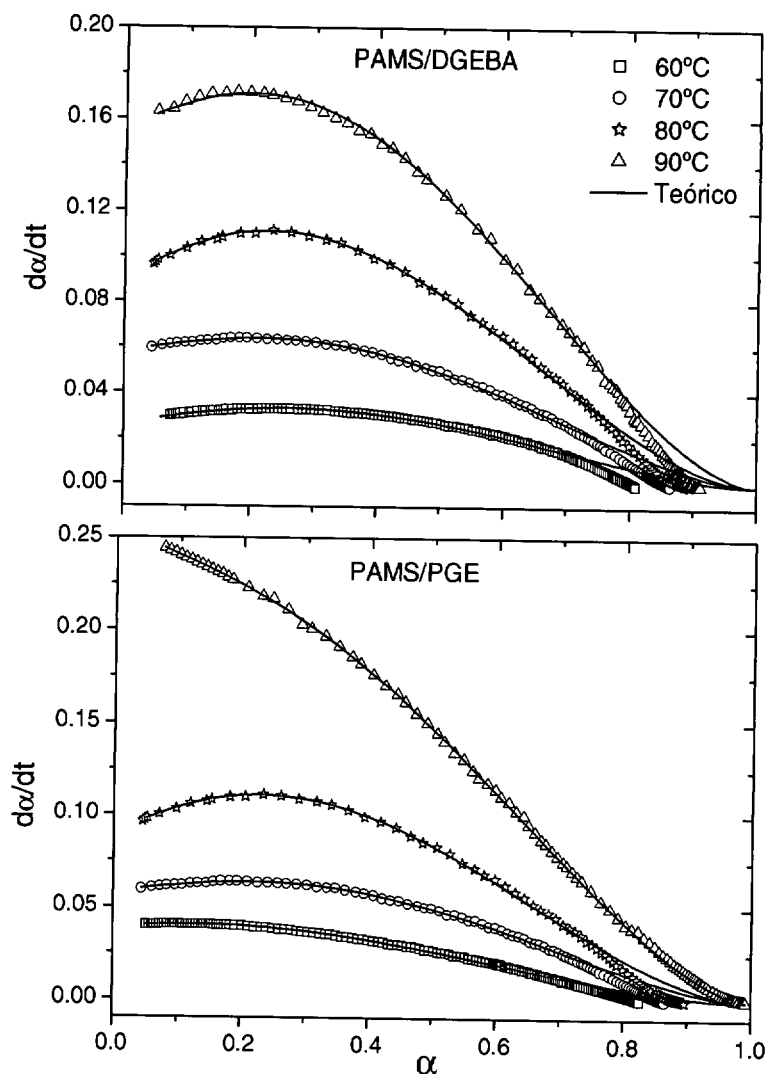


Figura IV.5. Curvas de velocidad de reacción-conversión experimentales y teóricas obtenidas por DSC isoterma a 60, 70, 80 y 90°C.

En la tabla IV.6 se recogen los valores de los diferentes parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de los datos experimentales. En todos los casos el orden de reacción total es aproximadamente 3, siendo de segundo orden para el proceso autocatalítico. Esto está en concordancia con el modelo cinético propuesto en la introducción, que consiste en que la reacción de las aminas primarias con los anillos oxirano se produce en cuatro etapas, reacción de amina primaria y secundaria con los anillos oxirano, catalizadas o no por los grupos hidroxilo. Sin embargo, en ningún caso sus valores son exactamente números enteros, 1 y 2. De hecho la calidad del ajuste disminuye sensiblemente si se fuerzan a priori estos valores. Existen muy diversas explicaciones para este hecho comúnmente reportado en la bibliografía [Chanda 1993, Monserrat 1995a, Monserrat

1995b]. La más obvia es que las hipótesis plantadas para la obtención del modelo cinético no sean correctas.

DGEBA	T _c (°C)				E _a (KJ/mol)	A (min ⁻¹)
	60	70	80	90		
k ₁ (min ⁻¹)	0,0268±0,0002	0,0589±0,0002	0,0911±0,0006	0,159±0,001	58 ±4	4,2x10 ⁷
k ₂ (min ⁻¹)	0,1412±0,0008	0,2430±0,0009	0,459±0,003	0,641±0,007	52 ± 4	2,4x10 ⁷
m	1,16±0,05	1,21±0,03	1,12±0,05	1,08±0,09		
n	1,85±0,04	1,96±0,03	1,86±0,05	1,92±0,08		

PGE	T _c (°C)				E _a (KJ/mol)	A (min ⁻¹)
	60	70	80	90		
k ₁ (min ⁻¹)	0,0392±0,0002	0,0587±0,0001	0,1094±0,0002	0,259±0,001	63±4	1,8x10 ⁸
k ₂ (min ⁻¹)	0,1223±0,0008	0,1718±0,0007	0,411±0,001	0,512±0,007	51±4	2,5x10 ⁷
m	1,09±0,05	1,10±0,03	1,18±0,02	1,26±0,01		
n	1,89±0,05	1,95±0,03	1,97±0,03	1,99±0,09		

Tabla IV.6. Valores de las constantes cinéticas y órdenes de reacción en el curado isoterma PAMS/DGEBA y PAMS/PGE. Energía de activación y factor preexponencial para el proceso no-catalizado (k_1) y el autocatalítico (k_2).

Las constantes cinéticas de ambos procesos, de orden m y autocatalítico, son similares para ambos sistemas, lo que demuestra una similar reactividad de ambos reactivos epoxídicos, cuando el endurecedor utilizado es PAMS. En todos los casos la constante cinética del proceso catalizado es mayor que la del no-catalizado. A partir de sus valores, a diferentes temperaturas de curado, se obtiene el valor de la energía de activación y el factor preexponencial para el proceso no-catalizado y autocatalítico, mediante la aplicación de la ley de Arrhenius, que se encuentran recogidos en la tabla IV.6. No se observan grandes diferencias entre DGEBA y PGE. Como era de esperar la energía de activación del proceso no-catalizado es superior a la del proceso autocatalítico, mientras que el factor preexponencial es mayor para el proceso no-catalizado, reflejando la mayor probabilidad del proceso bimolecular respecto al autocatalítico (epoxi-amina-hidroxilo).

Todos estos resultados vuelven a confirmar que los grupos epoxídicos de DGEBA y PGE presentan la misma reactividad frente a la reacción con los grupos amina del

PAMS y que las diferencias observadas en el estudio isoterma se deben al proceso de vitrificación, que en el sistema PAMS/DGEBA ocurre a menores grados de conversión.

IV.3. CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE CURADO

IV.3.1. Análisis calorimétrico en régimen dinámico

El estudio calorimétrico en régimen dinámico de la reacción de curado de DGEBA con los diferentes endurecedores poliaminosiloxánicos, PAMS y PAMS:PGE, se realizó a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en un rango de temperaturas desde 20°C a 200°C . Al igual que en los anteriores análisis realizados por DSC, se realizó un segundo barrido, en las mismas condiciones, para determinar la T_g de la muestra curada. Todas las mezclas estudiadas son estequiométricas. En la figura IV.6 se muestra, a modo de ejemplo, el termograma obtenido para el curado de DGEBA con P039.

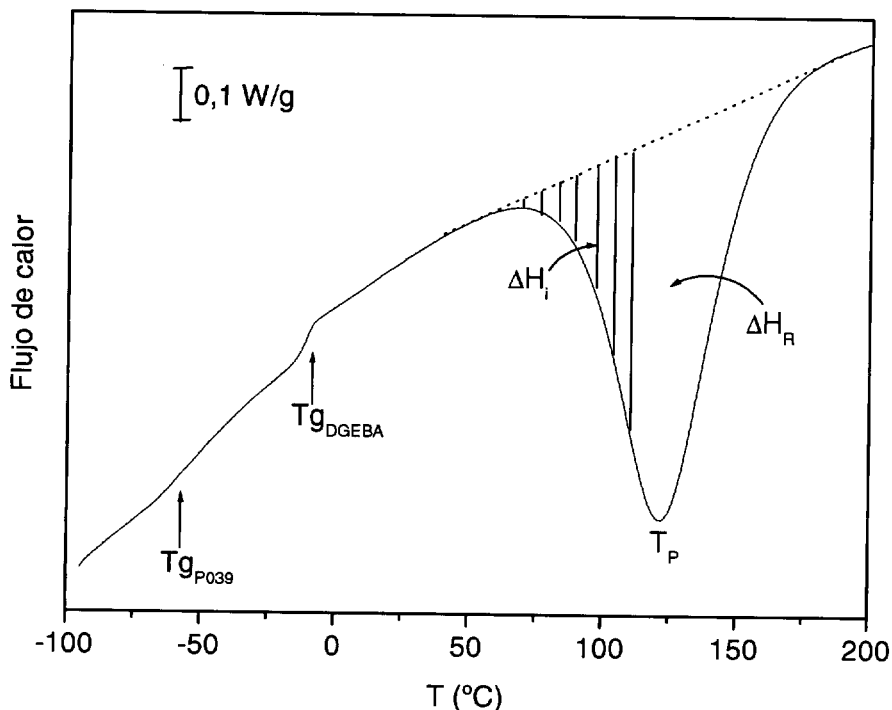


Figura IV.6. Termograma de la reacción de curado P039/DGEBA estequiométrica.

En él aparecen las transiciones vítreas de cada uno de los componentes, primero la del siloxano y después la de la resina epoxídica, ambas por debajo de 0°C . Se observa que el cambio de capacidad calorífica durante la transición es mayor en el DGEBA que en el endurecedor, como se comprobó en su caracterización. Después, alrededor de 120°C ,

aparece el pico exotérmico que indica que se está produciendo la reacción de curado. De él, se extrae diferente información, la temperatura del pico, T_p , que indica cuando la velocidad de reacción es máxima, el valor del área integrada a cada temperatura, ΔH_i , y la integral total del pico, ΔH_R , que proporcionan el calor de reacción desprendido.

En la tabla IV.7 se presentan los parámetros de curado para la reacción de DGEBA con PAMS, P039, P118 y P197, en proporciones estequiométricas. La temperatura del pico permanece prácticamente constante en todos los sistemas, lo que implica que la energía de activación es la misma. Esto indica que la naturaleza de los grupos amino reactivos es la misma, como se comprobó en anteriores análisis. También se demostró que no existen diferencias significativas en el valor del calor de reacción epoxi/amina cuando el reactivo epoxídico es DGEBA o PGE. Por tanto, el calor desprendido en la reacción de un grupo amino secundario con un grupo epoxi debería ser independiente del origen del grupo funcional, es decir que se haya formado por reacción con PGE o con DGEBA. Así en principio, el calor de polimerización por equivalente epoxi debería ser constante e independiente de la naturaleza del endurecedor siloxánico, en caso contrario significaría que el sistema no alcanza el 100% de conversión.

Endurecedor	T_p (°C)	ΔH (J/g)	ΔH (KJ/ee)	T_g^{ULT} (°C)
PAMS	120	424,5	105,0	155
P039	117	384,3	98,4	147
P118	115	338,6	93,1	149
P197	118	290,4	86,4	146

Tabla IV.7. Resultados de DSC dinámico para el curado de DGEBA con los distintos endurecedores siloxánicos.

El calor de polimerización por equivalente epoxi disminuye a medida que lo hace la funcionalidad del poliaminosiloxano, lo que, en principio, implicaría una menor conversión alcanzada. En todos los análisis cinéticos realizados por DSC, se ha supuesto que el calor desprendido en la reacción epoxi/amina primaria es el mismo que para la reacción con una amina secundaria. Esta hipótesis es ampliamente asumida en la literatura [Pascault 1991].

En general, se ha demostrado que un polímero termoestable prácticamente nunca alcanza el 100% de conversión [Turi 1997] y en la bibliografía se han reportado que existen diversos sistemas epoxídicos en los que no es posible alcanzar elevadas conversiones [Hale 1991]. Este límite de conversión se atribuye normalmente a restricciones topológicas y rigidez estructural. Sin embargo, en los sistemas estudiados, no existe razón alguna para que la introducción de PGE en el endurecedor produzca tales restricciones. Así es de suponer que los cuatro sistemas alcanzan valores similares de conversión final, pero para poder comparar los calores de reacción, hay que tener en cuenta que los endurecedores siloxánicos modificados han sido prerreaccionados con PGE. En la tabla IV.8 se muestran los resultados obtenidos por el estudio calorimétrico en régimen dinámico de la prerreacción del PAMS con diferentes cantidades de PGE y la posterior reacción de los endurecedores obtenidos con DGEBA. Los calores de reacción se muestran por equivalente amina para poder ser adicionados.

Endurecedor	PREREACCIÓN PAMS CON PGE		REACCIÓN DE CURADO		TOTAL
	r_1 (ee/eq.NH)	ΔH_1 (KJ/eq.NH)	r_2 (ee/eq.NH)	ΔH_2 (KJ/eqNH)	ΔH_T (KJ/eqNH)
PAMS	-	-	1,01	105,2	105,2
P039	0,039	4,0	0,97	98,4	102,4
P118	0,118	12,3	1,00	93,1	105,4
P197	0,197	19,7	0,98	86,4	106,1

Tabla IV.8. Calores de reacción en unidades de energía por equivalente amina de la prerreacción del PAMS con diferentes cantidades de PGE (ΔH_1), de la posterior reacción con DGEBA (ΔH_2) y el calor total (ΔH_T), que es la suma de ambos valores.

El calor de polimerización total por equivalente amina, calculado como la suma de las entalpías de la reacción inicial PAMS/PGE y de la posterior reacción de la mezcla obtenida con DGEBA, es constante para los cuatro sistemas. Esto implica que la conversión final de los grupos amina, ya sea por reacción con los grupos epoxi del PGE o del DGEBA, es la misma. Alcanzando la misma conversión, el valor de la Tg de las resinas curadas es ligeramente inferior para los endurecedores modificados. Esto se justifica por la menor densidad de entrecruzamiento que poseen estos sistemas respecto

al PAMS/DGEBA. Con este razonamiento, en principio, se esperaría una mayor disminución de la T_g . Sin embargo, como se mostró anteriormente, la reacción del siloxano con PGE provoca un gran aumento de la rigidez. De hecho la T_g del sistema PAMS/PGE llega a alcanzar un valor de 92°C .

Como la cinética de la prereacción del PAMS con diferentes cantidades de PGE ya ha sido estudiada anteriormente, en este análisis nos centraremos en la reacción de los diferentes endurecedores poliaminosiloxánicos con DGEBA. En la figura IV.7 se muestra la evolución de la conversión epoxi y de la velocidad de reacción en función de la temperatura. La variación de la velocidad de reacción con la temperatura es similar para los cuatro sistemas estudiados. Sin embargo, el valor de la velocidad máxima disminuye a medida que aumenta la cantidad de PGE prereaccionada en el endurecedor y además parece que se desplaza ligeramente hacia menores temperaturas.

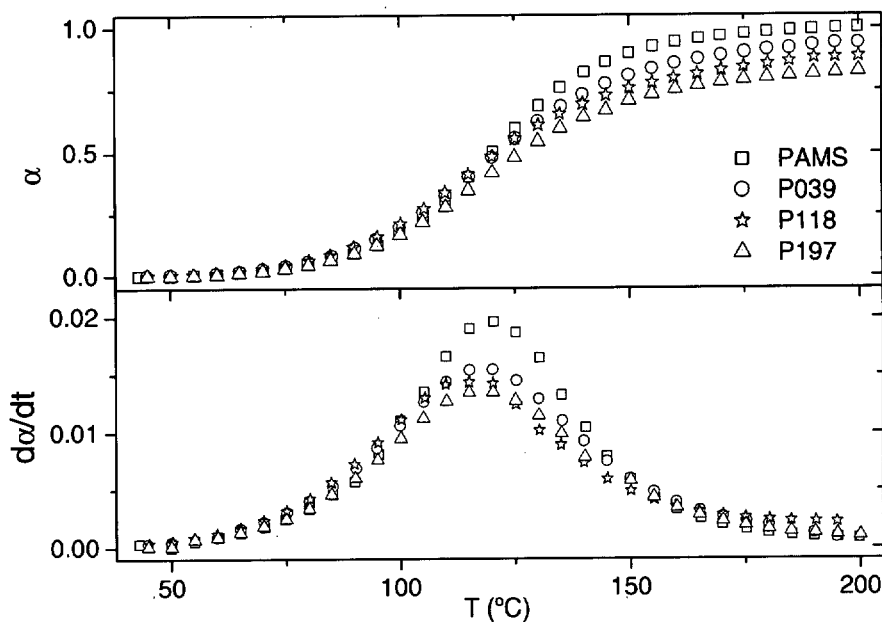


Figura IV.7. Conversión y velocidad de reacción frente a la temperatura para el curado de muestras estequiométricas de DGEBA con PAMS, P039, P118 y P197.

En los anteriores estudios por DSC dinámico, los datos experimentales han sido analizados aplicando el modelo cinético descrito por la ecuación I.3. En todos los casos, se ha concluido que el modelo conlleva algunas simplificaciones que limitan su aplicabilidad. Para poder conocer exactamente las simplificaciones e hipótesis que conlleva, a continuación se va a exponer brevemente la deducción de dicha ecuación. Además este desarrollo es necesario para determinar si la ecuación es aplicable cuando

inicialmente en la mezcla de reacción existen aminas primarias y secundarias, como es el caso del curado de DGEBA con los endurecedores poliaminosiloxánicos modificados, PAMS:PGE. Para ello se parte de la ecuación general I.1, obtenida a partir del mecanismo cinético propuesto para la reacción amina/epoxi:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha) [\lambda + R(B - 2\lambda - \alpha)] \left[K_1' + K_1 \left(\frac{CAT_0}{E_0} + \alpha \right) \right]$$

donde:

$$R = \frac{k_2'}{k_1'} = \frac{k_2}{k_1}; \quad B = \frac{2A_{10} + A_{20}}{E_0}; \quad \lambda = \frac{A_1}{E_0}; \quad K_1 = k_1 E_0^2; \quad K_1' = k_1' E_0$$

Esta ecuación fue deducida partiendo de las ecuaciones diferenciales procedentes del mecanismo propuesto y de balances de materia (Capítulo I). No fue necesario hacer suposiciones iniciales, salvo que la relación de constantes, k_2'/k_1' y k_2/k_1 , es independiente del camino de reacción seguido. Destacar que al deducir esta expresión para una mezcla inicial que contiene aminas primarias y secundarias, la ecuación final obtenida es la misma. La definición del parámetro B ha tenido que ser modificada, de forma que para que su valor sea la unidad cuando la mezcla es estequiométrica, hay que tener en cuenta la concentración de aminas primarias y secundarias.

Desgraciadamente, esta ecuación no es directamente aplicable a los resultados obtenidos por calorimetría, puesto que para ello es necesario conocer la concentración de amina primaria en cada instante de la reacción. Dicha dependencia procede del parámetro λ . Para eliminarlo de la ecuación es necesario suponer que la reactividad de las aminas primarias es igual a la de las secundarias, y por tanto que el parámetro R vale $\frac{1}{2}$. Con esta simplificación se obtiene la expresión:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{2} (1 - \alpha) (1 - B) \left[K_1' + K_1 \left(\frac{CAT_0}{E_0} + \alpha \right) \right]$$

Para estudiar la evolución de la reacción en función de la temperatura, por DSC en régimen dinámico, se tiene que tener en cuenta que la dependencia de las constantes cinéticas sigue una ley de tipo Arrhenius. Pero en esta ecuación, las constantes K_1' y K_1 son constantes cinéticas globales, que dependen de la concentración de grupos epoxi inicial, y la ley de Arrhenius se aplica a las constantes cinéticas elementales, k_1 y k_1' :

$$K_1 = k_1 E_0^2 \quad \text{donde} \quad k_1 = k_1^0 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)$$

$$K_1' = k_1' E_0 \quad \text{donde} \quad k_1' = k_1'^0 \exp\left(-\frac{E_1'}{RT}\right)$$

Sustituyendo estas expresiones en la ecuación general se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{2}(1-\alpha)(1-B) \left[k_1'^0 \exp\left(-\frac{E_1'}{RT}\right) + k_1^0 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) (CAT_0 + E_0\alpha) \right]$$

Esta ecuación tampoco se puede aplicar porque contiene cuatro incógnitas diferentes. Por eso se suele hacer la simplificación de que el proceso autocatalizado es despreciable a elevadas temperaturas, debido a la dificultad de formar complejos ternarios (epoxi-amina-hidroxilo) [Pascault 1991]. Aplicando esta suposición y tomando logaritmos se obtiene la ecuación clásica:

$$\ln \left[\frac{(d\alpha/dt)}{(1-\alpha)(1-B)} \right] = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad \text{donde} \quad B = \frac{1}{r_{eq}}$$

Resumiendo esta ecuación lleva implícitas dos simplificaciones o hipótesis, una es que la reactividad de las aminas primarias es igual a la de las secundarias y la otra es que el proceso autocatalítico es despreciable a elevadas temperaturas. Con esta deducción se ha comprobado que, en principio, este modelo cinético puede ser aplicado a los cuatro sistemas estudiados. La energía de activación y el factor preexponencial calculados por aplicación de esta ecuación están asociados principalmente con los parámetros cinéticos del proceso no-catalizado. En la figura IV.8 se presentan las gráficas obtenidas por aplicación del modelo cinético a los diferentes sistemas DGEBA/poliaminosiloxanos estudiados. En todos los casos se producen importantes desviaciones de la linealidad a altas temperaturas (>160°C) y más moderadas, a bajas temperaturas (<50°C), que se asocian a las simplificaciones que conlleva el modelo cinético aplicado. En la tabla IV.9 se presentan los resultados obtenidos del ajuste del tramo lineal de cada una de las representaciones a una recta. La energía de activación y el factor preexponencial permanecen constantes, son independientes del endurecedor polisiloxánico utilizado. Esta afirmación vuelve a confirmar la similar naturaleza de los grupos amina secundarios procedentes de la reacción de una amina primaria con PGE y con DGEBA.

Además confirma que la presencia de grupos amino secundarios en la mezcla inicial no afecta al mecanismo de reacción.

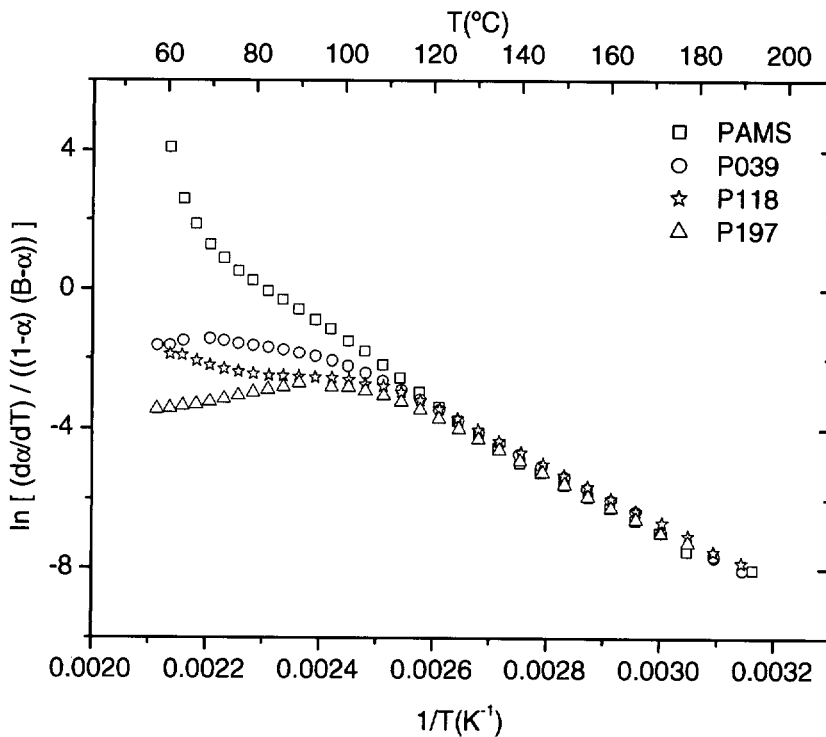


Figura IV.8. Aplicación del modelo cinético a los resultados de DSC dinámico obtenidos para mezclas estequiométricas PAMS, P039, P118 Y P197.

Endurecedor	E_a (KJ/mol)	A
PAMS	72 ± 2	$1,78 \times 10^8$
P039	70 ± 1	$8,02 \times 10^7$
P118	75 ± 2	$1,61 \times 10^8$
P197	71 ± 3	$2,94 \times 10^8$

Tabla IV.9. Energía de activación y factor preexponencial del proceso no-catalizado obtenidos en el curado dinámico de DGEBA con los endurecedores poliaminosiloxánicos PAMS, P039, P118 y P197.

IV.3.2. Análisis calorimétrico en régimen isoterma

Se ha llevado a cabo el estudio del curado por calorimetría en régimen isoterma a cuatro temperaturas de curado diferentes 60, 70, 80 y 90°C. Posterior al barrido isoterma, las muestras parcialmente curadas eran sometidas a un segundo barrido dinámico hasta

200°C con objeto de analizar el calor residual. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla IV.10. En todos los sistemas estudiados, a medida que aumenta la temperatura de curado, menor es el tiempo al cual aparece el pico exotérmico, es decir, antes se alcanza la velocidad máxima, y mayor es la entalpía de reacción, lo que implica una mayor conversión alcanzada. La conversión epoxi alcanzada en cada tratamiento térmico se ha calculado a partir del calor de reacción total de 105 KJ/ee obtenido en el estudio calorimétrico dinámico para la mezcla PAMS/DGEBA. Al final de los dos barridos, cada sistema alcanza la misma conversión final. Sin embargo, al igual que ocurría en el análisis del curado por DSC dinámico, al comparar los diferentes sistemas estudiados, se observa que el calor de reacción desprendido a la misma temperatura de curado es inferior a medida que aumenta la cantidad de PGE reaccionada en el endurecedor.

	1 ^{er} barrido isoterma					2 ^o barrido dinámico		Total	
	Tc (°C)	t _p (min)	ΔH _i (J/g)	ΔH _i (KJ/ee)	α _i	ΔH _r (J/g)	ΔH _r (KJ/ee)	α _T	ΔH _T (KJ/ee)
PAMS	60	8,35	341,5	85,0	0,81	75,4	18,6	0,98	103,1
	70	4,24	366,8	90,7	0,86	48,4	12,0	0,98	102,7
	80	2,73	380,2	94,0	0,89	40,3	10,0	0,99	104,0
	90	1,77	386,8	95,7	0,91	35,8	8,9	1,0	104,6
P039	60	4,74	332,6	82,0	0,78	36,8	16,0	0,93	98,0
	70	2,70	345,4	88,3	0,84	39,3	8,2	0,92	96,5
	80	1,26	358,4	91,7	0,87	32,0	5,3	0,93	97,0
	90	0,93	374,5	95,6	0,91	16,8	2,0	0,93	97,6
P118	60	3,83	254,6	70,0	0,67	37,1	10,2	0,76	80,2
	70	2,29	300,9	82,8	0,79	31,1	9,2	0,88	92,0
	80	1,33	310,4	85,3	0,81	17,8	4,9	0,86	90,2
	90	0,71	333,2	91,6	0,87	6,8	1,9	0,89	93,5
P197	60	2,73	202,2	60,2	0,57	76,6	22,8	0,79	83,0
	70	2,10	243,8	72,5	0,69	38,2	11,4	0,80	83,9
	80	1,26	250,7	74,6	0,71	37,0	11,0	0,81	85,6
	90	0,82	261,2	77,7	0,74	20,5	6,1	0,80	83,8

Tabla IV.10. Resultados de DSC para mezclas estequiométricas de DGEBA con PAMS, P039, P118 y P197. Primer barrido isoterma a 60, 70, 80 y 90°C y posterior barrido dinámico hasta 200°C.

Para comparar los resultados obtenidos para los diferentes sistemas estudiados hay que tener en cuenta, de nuevo, la prereacción de formación de los endurecedores PAMS:PGE. En la tabla IV.11 se presentan los valores de entalpía de reacción por equivalente amina teniendo en cuenta la prereacción del PAMS con PGE. El calor de

reacción desprendido por equivalente amina inicial es el mismo a una temperatura dada, independientemente del endurecedor utilizado.

		PREREACCIÓN PAMS/PGE	REACCIÓN PAMS/DGEBA	TOTAL	MEDIA
		ΔH_1 (KJ/eq.NH)	ΔH_2 (KJ/eq.NH)	ΔH_T (KJ/eq.NH)	ΔH_m (KJ/eqNH)
60°C	PAMS	0	85,0	85,0	83 ± 3
	P039	4,0	82,0	86,0	
	P118	12,3	70,0	82,3	
	P197	19,7	60,2	79,9	
70°C	PAMS	0	90,7	90,7	92 ± 2
	P039	4,0	88,3	92,3	
	P118	12,3	82,8	94,6	
	P197	19,7	72,5	92,2	
80°C	PAMS	0	94,0	94,0	95 ± 2
	P039	4,0	91,7	95,7	
	P118	12,3	85,3	97,6	
	P197	19,7	74,6	94,2	
90°C	PAMS	0	95,7	95,7	99 ± 3
	P039	4,0	95,6	99,6	
	P118	12,3	91,6	103,9	
	P197	19,7	77,7	97,4	

Tabla IV.11. Valores de entalpía de reacción en unidades de energía por equivalente amino para el curado de DGEBA con los distintos endurecedores, teniendo en cuenta la prerreacción de los PAMS:PGE.

A la misma temperatura de curado, menor es el tiempo al cual se obtiene la velocidad máxima, t_p , cuando aumenta la cantidad de PGE prerreaccionada en el endurecedor. Esta observación se justifica por la conversión inicial amina que poseen los endurecedores PAMS:PGE. La mayoría de los sistemas epoxídicos alcanzan la máxima velocidad de reacción en torno a un 20-40% de conversión [Qiang 2000], y este valor se debe obtener antes, a medida que aumenta la cantidad de PGE reaccionado.

En la figura IV.9 se muestran las curvas de evolución de la conversión con el tiempo para los cuatro sistemas estudiados en función de la temperatura de curado aplicada. Estas curvas han sido obtenidas dividiendo el calor exotérmico desprendido en cada momento, que se obtiene por integración del área bajo la curva del termograma flujo de calor vs. tiempo, por el calor exotérmico total obtenido, obtenido por DSC dinámico en el anterior análisis.

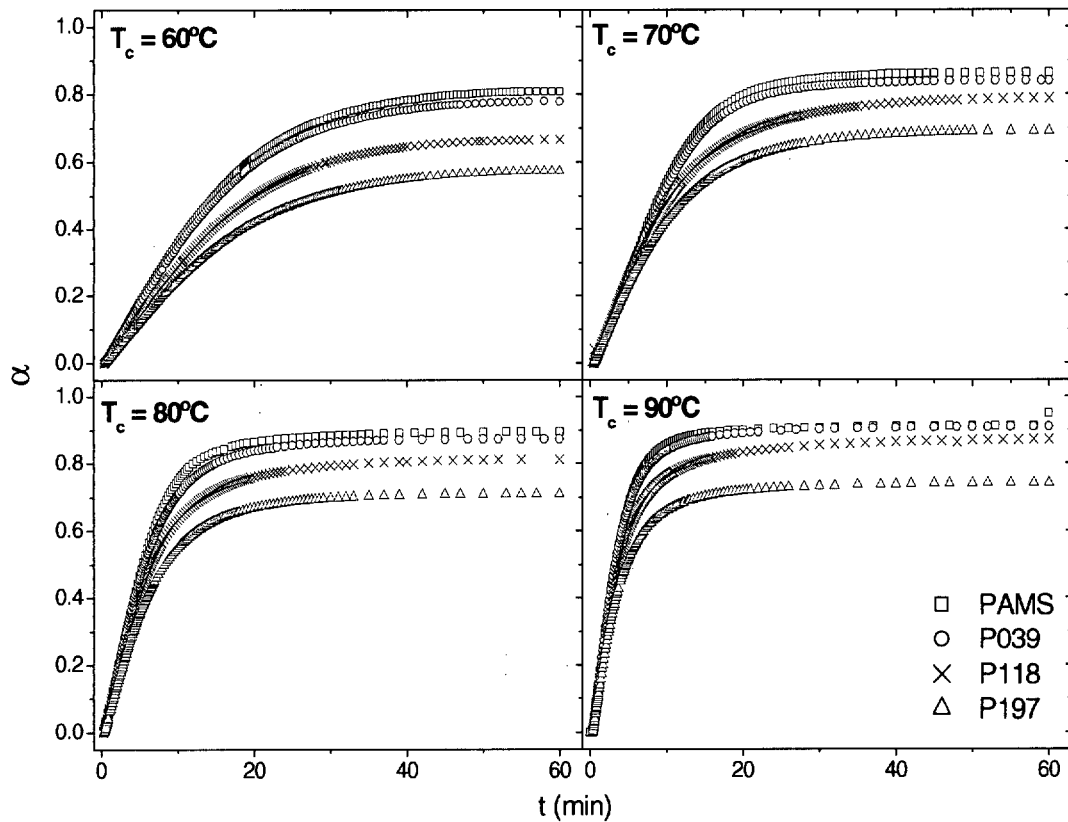


Figura IV.9. Evolución de la conversión en función del tiempo. En cada gráfica se muestra la evolución de los diferentes sistemas estudiados a una determinada temperatura de curado.

En el estudio cinético comparativo de la reactividad de PGE y DGEBA con PAMS, los resultados obtenidos fueron analizados aplicando el modelo autocatalítico de Kamal. Este modelo es muy utilizado en el análisis cinético del curado de resinas epoxi con aminas por DSC isoterma. Se ha aplicado directamente [Kamal 1974] o con modificaciones [Paz Abuín 1995, Qiang 2000]. Para conocer exactamente las simplificaciones que conlleva, a continuación se expone un breve desarrollo del mecanismo cinético. Al igual que ocurrió en el análisis por DSC dinámico, este desarrollo es necesario para comprobar la validez del modelo en los sistemas curados con endurecedores modificados PAMS:PGE, donde inicialmente en la mezcla de reacción, existen aminas primarias y secundarias. Para ello, se vuelve a partir de la ecuación general I.1.:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1-\alpha)[\lambda + R(B - 2\lambda - \alpha)] \left[K'_1 + K_1 \left(\frac{CAT_0}{E_0} + \alpha \right) \right]$$

Como ya se comentó anteriormente, esta expresión no se puede aplicar directamente cuando sólo se poseen resultados obtenidos por DSC, puesto que se desconoce la concentración de amina primaria en cada instante de la reacción. Así que parece inevitable la simplificación de que la reactividad de las aminas primarias es igual a la de las secundarias. Sustituyendo el valor de $R = 0,5$ en la ecuación cinética se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{2}(1-\alpha)(B-\alpha) \left[K_1' + K_1 \left(\frac{CAT_0}{E_0} + \alpha \right) \right]$$

Para obtener la ecuación clásica, también se ha de suponer que la concentración de catalizador inicial es muy pequeña con respecto a la concentración de grupos hidroxilo y por tanto, que:

$$\frac{1}{2} \frac{CAT_0}{E_0} \approx 0$$

Esta simplificación es válida para la mayoría de las resinas epoxídicas, como DGEBA, cuya concentración de grupos hidroxilo es muy baja, ya que comúnmente se utilizan productos con un bajo porcentaje de oligómeros de grado de polimerización mayor que la unidad. Teniendo en cuenta esta simplificación se obtiene:

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

Si se nombran nuevas constantes cinéticas como $k_1 = K_1'/2$ y $k_2 = K_1/2$, y se generaliza la expresión para cualquier orden de reacción, se obtiene la ecuación clásica de Kamal:

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

Así al aplicar esta ecuación al curado de resinas epoxi con aminas, se deberían obtener, como órdenes parciales de reacción, $n \approx 2$ y $m \approx 1$. Las constantes cinéticas k_1 y k_2 obtenidas corresponden aproximadamente con las constantes globales del proceso no-catalizado y catalizado, respectivamente, y por tanto, dependen de la concentración inicial de grupos epoxi en la mezcla.

En el análisis anterior del curado de DGEBA y PGE con PAMS se aplicó esta expresión clásica porque la simplificación de que la concentración de grupos hidroxilo es pequeña respecto a la concentración de anillos oxirano es bastante acertada. En particular, en la caracterización de la resina DGEBA utilizada se comprobó que poseía un índice $n = 0,142$, lo que junto con el peso equivalente medido, nos da un valor de $(CAT_0/2E_0) = 0,04$ para las mezclas estequiométricas PAMS/DGEBA, e incluso, en el caso de la reacción con PGE, la concentración inicial de OH es cero. Sin embargo, para el análisis del curado de DGEBA con los endurecedores modificados la concentración de grupos hidroxilo inicial ya no es despreciable. Esto es debido a que los grupos hidroxilo no sólo proceden de la resina, sino que los endurecedores también contienen grupos OH, susceptibles de catalizar la reacción. En la tabla IV.12 se muestran los valores de la concentración inicial de hidroxilos y grupos epoxi en las mezclas estequiométricas estudiadas. La concentración inicial de grupos OH se ha calculado como la suma de los grupos hidroxilo procedentes de DGEBA, determinados a partir de VPO, y los procedentes de los distintos endurecedores poliaminosiloxánicos. La concentración de grupos hidroxilo en los endurecedores siloxánicos fue determinada conociendo la cantidad de PGE prereaccionada, puesto que por cada molécula de PGE anclada se forma un grupo hidroxilo por apertura del anillo oxirano. En el análisis presentado no se tiene en cuenta la concentración de grupos silanol de final de cadena, porque en un estudio previo se comprobó que se obtenían peores resultados en los ajustes. Este hecho indica que los grupos silanol deben estar de alguna forma impedidos, quizás por formación de enlaces de hidrógeno con las aminas, evitando su actuación como catalizadores [Cabanelas 2000].

Endurecedor	$[E]_0$ (eq./kg resina)	$[OH]_0$ (eq./kg resina)	$[CAT]_0/2[E]_0$
PAMS	4,05	0,29	0,04
P039	3,90	0,44	0,06
P118	3,64	0,71	0,10
P197	3,35	1,08	0,16

Tabla IV.12. Concentración de grupos epoxi e hidroxilo en las diferentes mezclas estequiométricas de DGEBA con los distintos endurecedores poliaminosiloxánicos.

A la vista de estos datos, se observa que la concentración de grupos hidroxilo inicial no es despreciable. Por tanto, no se puede aplicar directamente la cinética clásica de Kamal, al curado de DGEBA con los endurecedores PAMS:PGE. Aunque tampoco es posible aplicar la ecuación directamente obtenida del mecanismo cinético, ecuación I.1, sin ninguna simplificación. Es necesario mantener la primera simplificación ($R = 0,5$). Pero como la concentración inicial de cada especie es conocida, la segunda hipótesis ya no es necesaria. Por lo tanto, la ecuación que se puede aplicar para el estudio del curado de DGEBA con los distintos endurecedores siloxánicos es:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{2}(1-\alpha)(B-\alpha)^{n-1} [k'_1 + k_1(CAT_0 + E_0\alpha)^m]$$

donde $B \approx 1$, para mezclas estequiométricas.

En esta ecuación se han mantenido los órdenes de reacción n y m , para obtener una ecuación más general, pero ya es conocido a priori que su valor debe ser 2 y 1, respectivamente. Las constantes cinéticas k'_1 y k_1 son las constantes de reacción amina primaria/epoxi no-catalizada y catalizada, respectivamente.

La derivada de la curva de conversión epoxi respecto al tiempo aporta la velocidad de reacción en cada instante, que se muestra en la figura IV.10. Como en la mayoría de los curados de resinas epoxi, al principio de la reacción, la velocidad aumenta rápidamente alcanzándose un máximo y volviendo a disminuir hasta ser prácticamente nula. Esta forma de la curva justifica la aplicación del modelo autocatalítico, ya que si la reacción siguiese una cinética común de orden m , la velocidad máxima se obtendría en el momento inicial, donde la concentración de las especies reactivas es más elevada. Se observa un desplazamiento del máximo de velocidad hacia menores tiempos de reacción a medida que aumenta la cantidad de PGE introducida en el endurecedor, que ya se predijo al analizar el tiempo al cual aparece el máximo del pico exotérmico en el termograma. Además el valor de la máxima velocidad también disminuye. Ambos hechos se justifican porque al utilizar los endurecedores PAMS:PGE existe ya una conversión amina inicial respecto al PAMS puro y porque la concentración de grupos hidroxilo en estas mezclas es mayor.

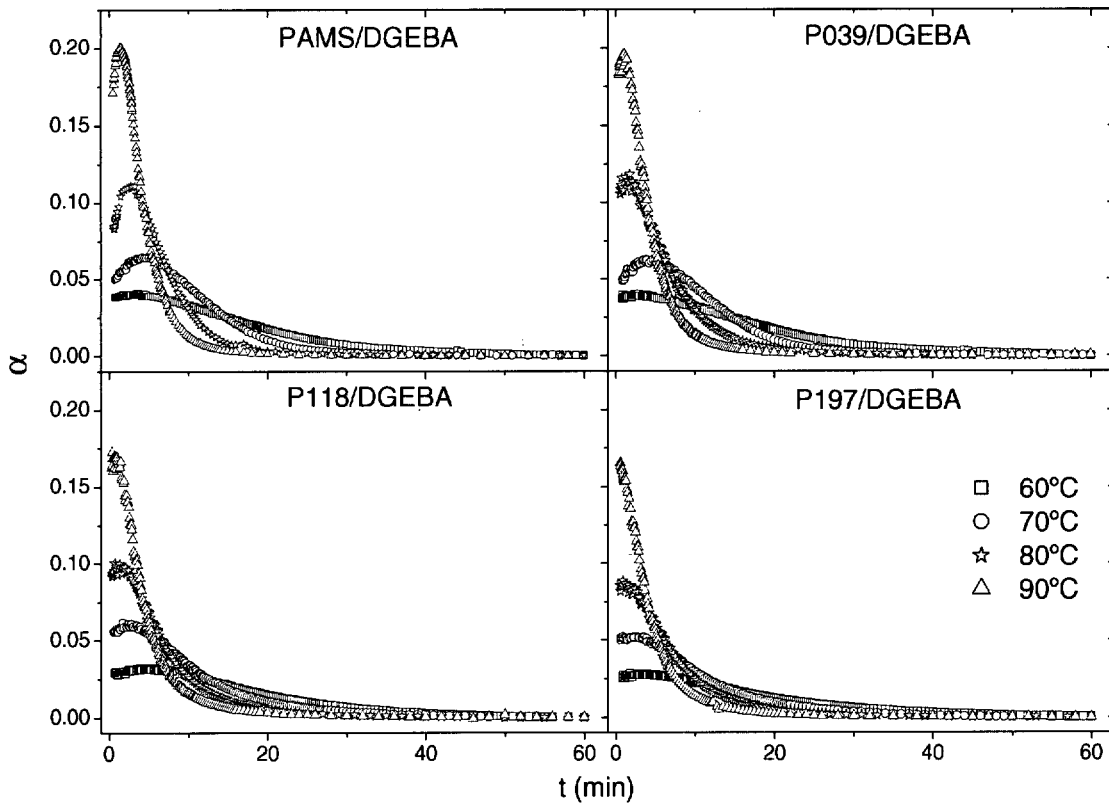


Figura IV.10. Variación de la velocidad de reacción en función del tiempo para mezclas estequiométricas de DGEBA curadas con PAMS, P039, P118 y P197 a cuatro temperaturas de curado 60, 70, 80 y 90°C.

En la figura IV.11 se muestran los ajustes obtenidos a partir de la nueva ecuación cinética deducida. Al igual que ocurre al utilizar el modelo cinético clásico, el ajuste de los datos experimentales es bueno hasta elevados valores de conversión, donde aparece una desviación muy acusada, el modelo predice mayores valores de velocidad de reacción que los medidos experimentalmente. La razón es que en ambas ecuaciones aplicadas, no se tiene en cuenta el proceso de vitrificación. En las gráficas se aprecia claramente que a medida que aumenta la cantidad de PGE introducida en el endurecedor, el control por difusión se produce antes. Cuando se cura con PAMS, las curvas experimentales pueden ser ajustadas hasta aproximadamente un 80% de conversión mientras que cuando los endurecedores son P118 y P197 la desviación del modelo aparece antes, a un 50 y 40% de conversión, respectivamente. Esto es debido a que la introducción de PGE en los endurecedores produce un aumento de su T_g y por tanto, también la del sistema reactivo. Otra razón para las diferencias entre los datos experimentales y el ajuste es la hipótesis que conlleva el modelo cinético aplicado, que consiste en suponer que la reactividad de las aminas primarias es igual que la de las

secundarias, y sin embargo no hay ninguna razón que la justifique. De hecho existen diversos estudios cinéticos en la bibliografía para la reacción epoxi/amina que predicen que el valor de R es del orden de 0,35-0,4 [Cabanelas 2000, Paz Abuín 1998]. La validez de esta hipótesis en el curado de DGEBA con los endurecedores PAMS y PAMS:PGE será discutida más adelante, en el estudio del proceso por n-FTIR.

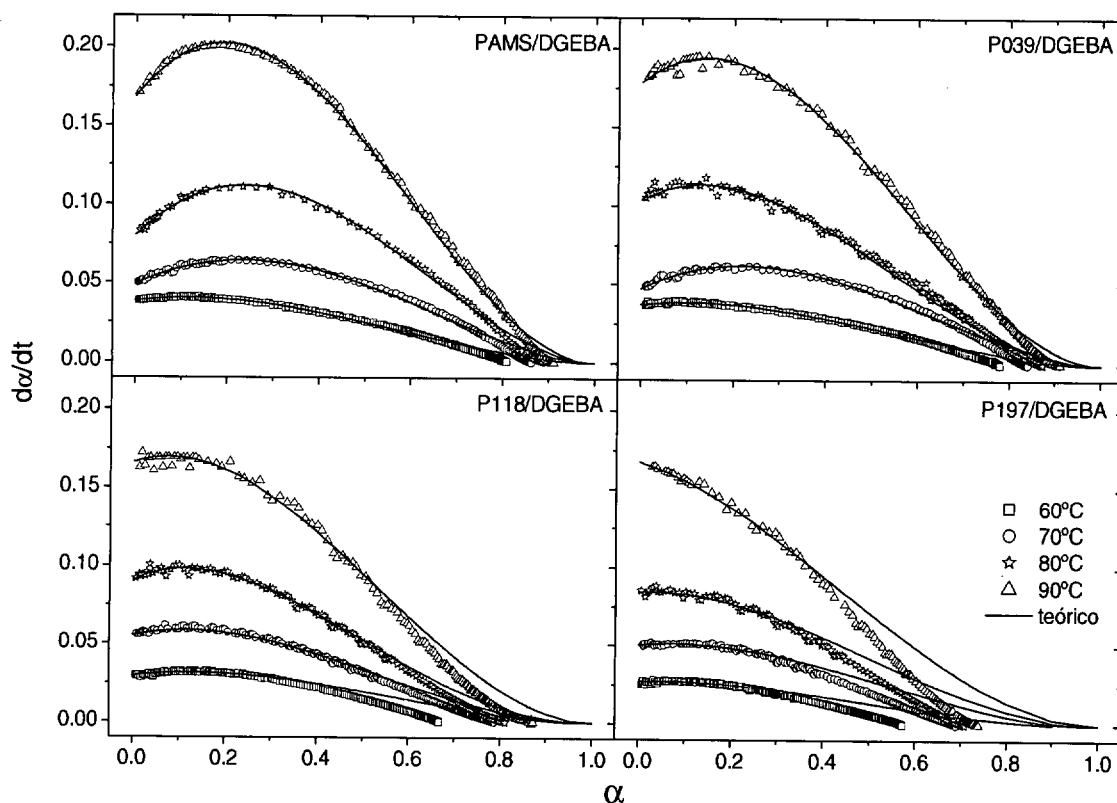


Figura IV.11. Curvas de velocidad de reacción-conversión obtenidas por DSC isoterma a 60, 70, 80 y 90°C del curado de DGEBA con PAMS, P039, P118 y P197. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético.

En la tabla IV.13 se recogen los valores de las constantes cinéticas y órdenes de reacción obtenidos del ajuste. Los valores de m y n obtenidos para todos los sistemas y todas las temperaturas de curado estudiadas son iguales. Esto indica que no hay cambios en el mecanismo de reacción por partir de un endurecedor que contenga aminas primarias y secundarias respecto al curado con PAMS, que sólo contiene aminas primarias. Los valores medios obtenidos son $m \approx 1$ y $n \approx 2$, como se esperaba por la deducción de la ecuación cinética aplicada. A una misma temperatura de curado, los valores de las constantes cinéticas son similares para todos los sistemas estudiados. Esto es debido a que estas constantes cinéticas dependen de la reactividad del grupo epoxi y el grupo amino primario, y en todas las mezclas analizadas poseen la misma naturaleza.

Con estos resultados se confirma que la presencia de moléculas de PGE ancladas a las cadenas poliaminosiloxánicas no modifica la reactividad de sus grupos funcionales. Las ligeras diferencias entre los valores de las constantes deben proceder por un lado, del propio error experimental, pero también de las simplificaciones del modelo cinético aplicado.

	T _c (°C)	PAMS	P039	P118	P197	Media
k₁	60	0,0090	0,0131	0,0089	0,0098	0,010±0,002
	70	0,0172	0,0107	0,0128	0,0100	0,013±0,003
	80	0,0252	0,0311	0,0257	0,0291	0,028±0,003
	90	0,0598	0,0600	0,045	0,0525	0,054±0,007
k₁	60	0,0135	0,0136	0,0137	0,0119	0,0132±0,0008
	70	0,0278	0,0311	0,0262	0,0188	0,026±0,005
	80	0,0538	0,0500	0,0595	0,0451	0,052±0,006
	90	0,0877	0,0764	0,0664	0,045	0,07±0,02
m	60	1,009±0,002	0,995±0,009	1,11±0,01	1,06±0,03	1,02±0,07
	70	1,09±0,01	0,995±0,009	1,100±0,008	1,04±0,01	
	80	1,06±0,01	0,99±0,03	0,84±0,01	0,91±0,02	
	90	1,06±0,01	0,98±0,01	1,00±0,01	1,02±0,03	
n	60	1,90±0,01	1,930±0,008	2,16±0,01	2,21±0,02	2,0±0,1
	70	1,83±0,01	1,84±0,03	2,18±0,01	2,11±0,02	
	80	1,91±0,01	2,10±0,01	2,20±0,01	2,04±0,04	
	90	1,99±0,01	1,99±0,05	2,00±0,01	2,03±0,04	

Tabla IV.13. Valores de las constantes cinéticas y órdenes de reacción de los procesos catalizado (k_1 y n) y no-catalizado (k'_1 y m) obtenidos por aplicación del modelo cinético a los datos de DSC isoterma a 60, 70, 80 y 90°C para mezclas estequiométricas de DGEBA con los endurecedores: PAMS, P039, P118 y P197. Las unidades de las constantes cinéticas son $\text{kg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

A partir de la ley de Arrhenius, con la media de los valores de las constantes cinéticas a cada temperatura de curado, se ha estimado el valor de la energía de activación. Para el proceso no-catalizado se ha obtenido un valor de $58,3 \pm 0,8$ KJ/ee y para el autocatalítico $54,7 \pm 0,6$ KJ/ee. Estos valores son similares a los reportados para otros sistemas epoxídicos [Turi 1997]. El factor preexponencial es mayor para el proceso no-catalizado, reflejando la mayor probabilidad del proceso bimolecular sobre el autocatalizado.

Comparando los resultados obtenidos en el estudio cinético de la reacción PAMS/DGEBA por aplicación del modelo de Kamal (tabla IV.6) y con esta nueva modificación, se observa que los valores de la energía de activación obtenida para los procesos autocatalizado y no-catalizado son muy similares. Esto implica que la suposición de que la concentración de grupos hidroxilo es despreciable frente a la de los grupos epoxi es correcta, al menos para este sistema. Sin embargo, el valor de las constantes cinéticas, en todos los casos, siempre es muy superior al aplicar el modelo cinético de Kamal. La razón es que, como se comprobó en su deducción, la definición de estas constantes es diferente para cada modelo.

Los ajustes obtenidos son aceptables en el rango de aplicación del modelo cinético, es decir, antes de que ocurra la vitrificación del sistema, y los valores de los órdenes de reacción se asemejan a los esperados. Pero si se fuerza el valor de n y m a números enteros, 2 y 1, respectivamente, la calidad del ajuste desciende sensiblemente. Además a pesar de que las constantes cinéticas obtenidas son similares, parece que su valor, a una temperatura dada, desciende con la cantidad de PGE introducida en el endurecedor. Esto se aprecia claramente al comparar los resultados obtenidos para el curado de DGEBA con PAMS y P197. Todas estas observaciones implican que las simplificaciones e hipótesis que conlleva el modelo aplicado no son del todo correctas.

IV.3.3. Estudio del curado por n-FTIR

La espectroscopía infrarroja en el rango cercano se ha mostrado como una técnica cuantitativa fiable en el análisis de los procesos de curado [*Mijovik 1995, Musto 2000, Baselga 2003*]. La ventaja de esta técnica es que se puede determinar la variación de la concentración de amina primaria y de los grupos epoxi directamente por integración de sus correspondientes bandas características, y, mediante balances de materia, calcular la concentración de aminas secundarias y terciarias. Por tanto con esta técnica es posible conocer la evolución de cada una de las especies en el medio de reacción. Esto permite el estudio cinético del proceso de curado aplicando modelos más complejos.

En la figura IV.12 se muestra la evolución del espectro de n-FTIR para la mezcla P039/DGEBA estequiométrica curada a 90°C. Al igual que se hizo en el seguimiento de la síntesis de los endurecedores PAMS:PGE, se ha tomado como banda característica

del grupo oxirano la centrada a 4532cm^{-1} . La evolución de la amina primaria se ha seguido a partir del área de la banda de combinación centrada a 4938cm^{-1} . La intensidad de las bandas se ha obtenido por integración del área entre valles y dividiendo por el área de referencia. Esto se hace para eliminar la interferencia de la termostatación en los instantes iniciales y del efecto de variación de volumen debido a la contracción durante el curado. Como banda de referencia, se ha utilizado la centrada a 4625cm^{-1} , asignada a la combinación de modos vibracionales del enlace C-H del anillo aromático de la resina epoxídica. En este caso, al utilizar DGEBA, esta banda presenta una elevada intensidad y por tanto, es fácilmente integrable.

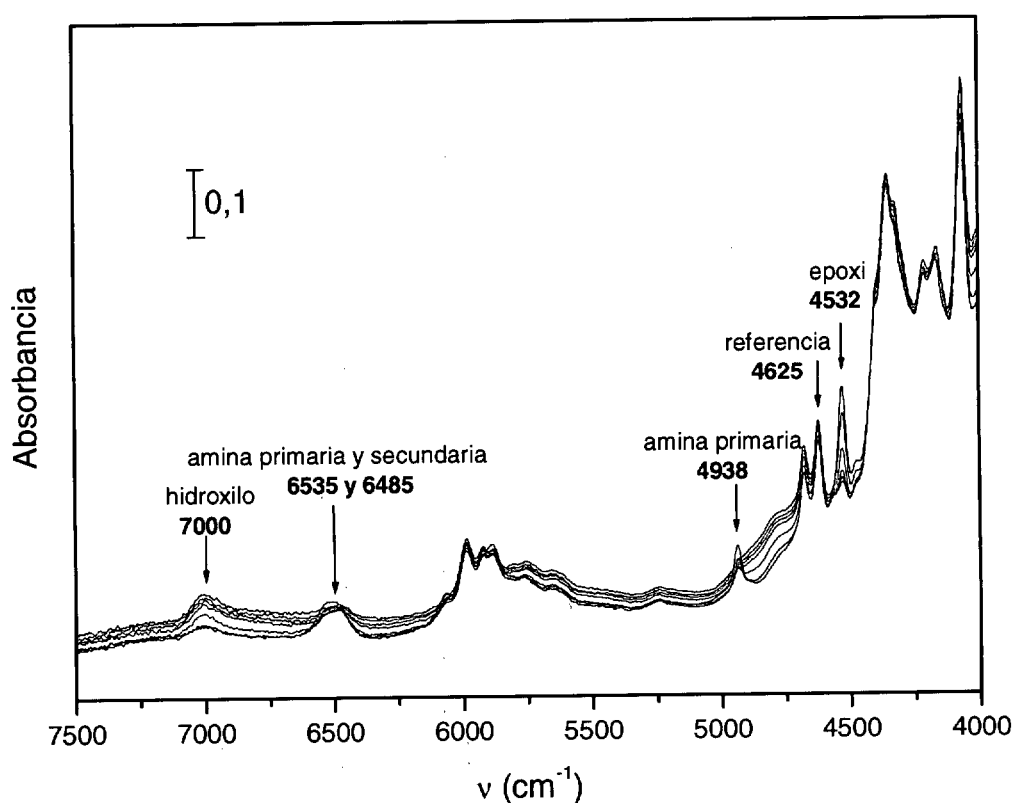


Figura IV.12. Variación del espectro de n-FTIR durante el curado isoterma a 90°C del sistema P039/DGEBA estequiométrico.

A partir de estos espectros se determina la conversión epoxi y amina primaria, con el procedimiento descrito durante el análisis de la síntesis de los endurecedores PAMS:PGE, cuya variación con el tiempo de reacción se muestra en la figura IV.13. Se ha analizado el progreso del curado por n-FTIR a cuatro temperaturas diferentes, 60, 70, 80 y 90°C .

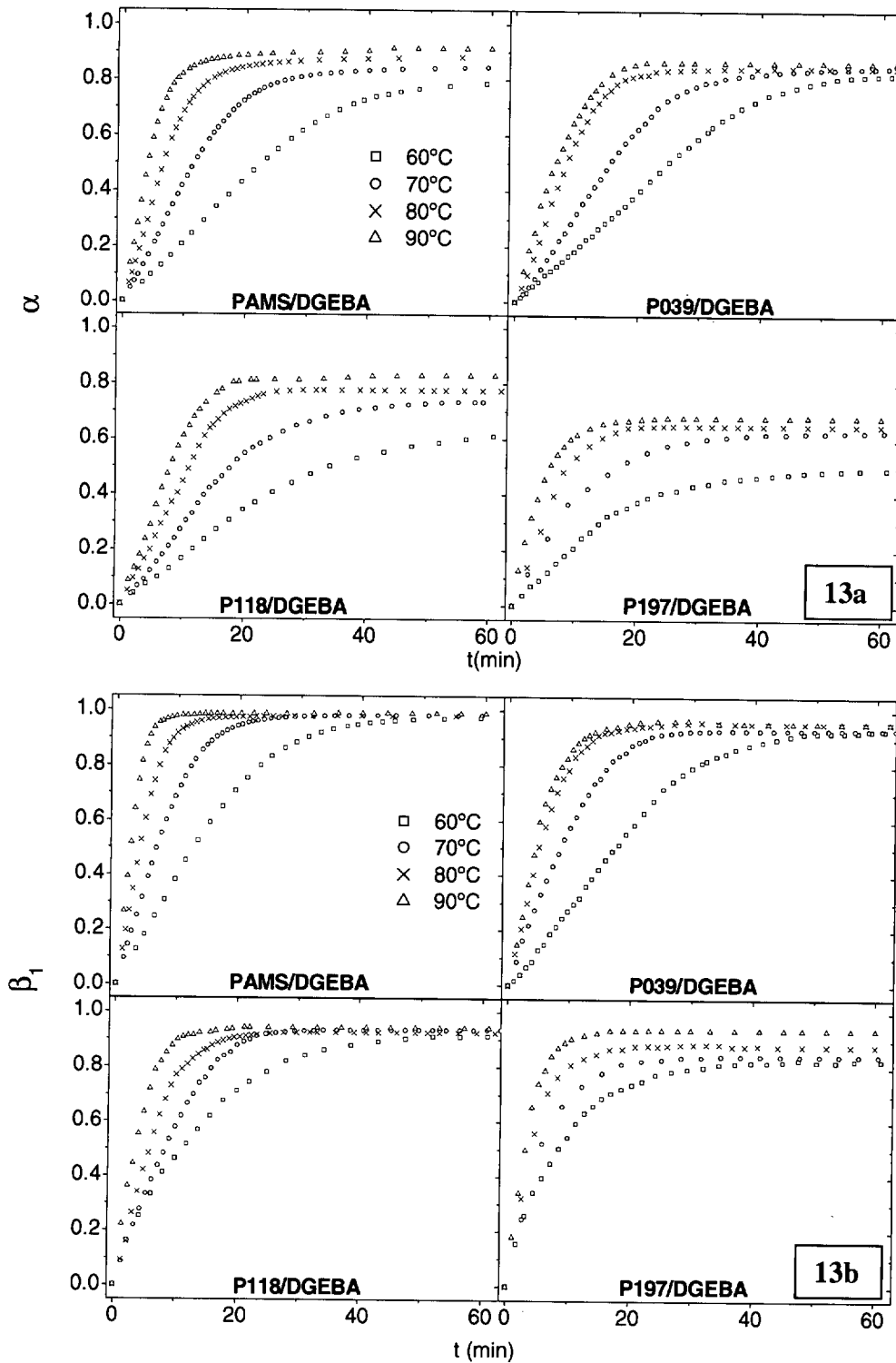


Figura IV.13. Evolución de la conversión epoxi (13a) y amina primaria (13b) durante el curado de DGEBA con PAMS, P039, P118 y P197, a diferentes temperaturas: 60, 70, 80 y 90°C.

Al comparar estos resultados con las gráficas de evolución de la conversión epoxi determinadas por DSC (figura IV.9), aunque similares, existen discrepancias entre los resultados obtenidos. En general, parece que la conversión predicha por DSC es superior a la obtenida por n-FTIR. Puede haber varios motivos que justifiquen este hecho. Entre ellos, el cálculo de la conversión por DSC conlleva la hipótesis de que la entalpía de reacción para la adición de amina primaria es igual a la de la amina secundaria. Sin embargo, aunque es una suposición muy extendida, aún no ha sido demostrada. De hecho, algunos autores [Billingham 2000] afirman que la entalpía de reacción epoxi/amina primaria es ligeramente inferior a la de la reacción con aminas secundarias. Otra posible explicación es la dificultad experimental de medir calores de reacción muy pequeños por DSC. Cuando se produce la vitrificación del sistema, la reacción pasa a ser controlada por difusión y su velocidad disminuye acusadamente, por lo que el calor desprendido por unidad de masa y tiempo es muy bajo y difícil de cuantificar.

La concentración de cada una de las especies en el sistema PAMS/DGEBA se ha determinado aplicando las mismas ecuaciones propuestas en el capítulo anterior, durante el estudio de la síntesis de los endurecedores modificados PAMS:PGE:

$$[E] = [E]_0(1 - \alpha)$$

$$[A_1] = [A_1]_0(1 - \beta_1)$$

$$[A_2] = [E]_0(\beta B - \alpha)$$

$$[A_3] = [E]_0\left(\alpha - \beta \frac{B}{2}\right)$$

Estas ecuaciones fueron obtenidas a partir de las definiciones de α y β y los balances de materia propuestos para una mezcla inicial que sólo contiene amina primaria y grupos epoxi. Sin embargo, para el resto de los sistemas, deben ser modificadas ya que los balances de materia cambian al utilizar endurecedores que contienen inicialmente grupos amina primarios y secundarios. La determinación de la concentración de grupos epoxi y amina primaria sigue siendo la misma, puesto que las ecuaciones utilizadas proceden de la definición de sus respectivas conversiones. Sin embargo, para la

obtención de la concentración de amina secundaria y terciaria se aplican los siguientes balances de materia:

$$[E]_0 = [E] + [A_2] - [A_2]_0 + 2[A_3]$$

$$[A_1]_0 = [A_1] + [A_2] - [A_2]_0 + [A_3]$$

Operando con estas expresiones se obtienen las ecuaciones necesarias para determinar la concentración de amina secundaria y terciaria:

$$[A_2] = [A_2]_0 + 2\beta_1[A_1]_0 - \alpha[E]_0$$

$$[A_3] = [A_1]_0 + [A_2]_0 - [A_1] - [A_2]$$

Estas expresiones se convierten en las ecuaciones aplicadas para el sistema PAMS/DGEBAs cuando $[A_2]_0 = 0$. Con ellas obtenemos la evolución de todas las especies reactivas en el medio (figuras IV.14 y IV.15). Al avanzar el curado, la concentración de grupos epoxi y amina primaria disminuye paulatinamente hasta estabilizarse. El consumo de amina primaria implica la aparición de amina secundaria, cuya concentración aumenta rápidamente en los primeros estadios de la reacción, alcanzándose un máximo. Luego, vuelve a disminuir, debido a su reacción para la formación de aminas terciarias. Comparando los diferentes sistemas estudiados, se aprecia que el máximo de concentración de aminas secundarias y la aparición de amina terciaria ocurren a menores tiempos de reacción para las resinas curadas con PAMS:PGE. Esto es debido a la presencia de aminas secundarias en la mezcla inicial. En la tabla IV.14 se recogen las concentraciones de cada especie en los diferentes sistemas estudiados al inicio de la reacción y al alcanzar la conversión máxima. A medida que aumenta la cantidad de PGE prereaccionada en el endurecedor, mayor es la concentración remanente de grupos epoxi y amina primaria como indica su menor conversión alcanzada. La concentración de amina secundaria final aumenta a medida que lo hace su concentración inicial en la mezcla. Estas observaciones indican que al curar con PAMS:PGE, el proceso de vitrificación ocurre antes. Esto ya había sido observado en los estudios cinéticos por DSC y se justifica porque para la misma conversión epoxi, la conversión amina total, respecto a los grupos amina primarios del PAMS, es mayor en los sistemas modificados PAMS:PGE/DGEBAs.

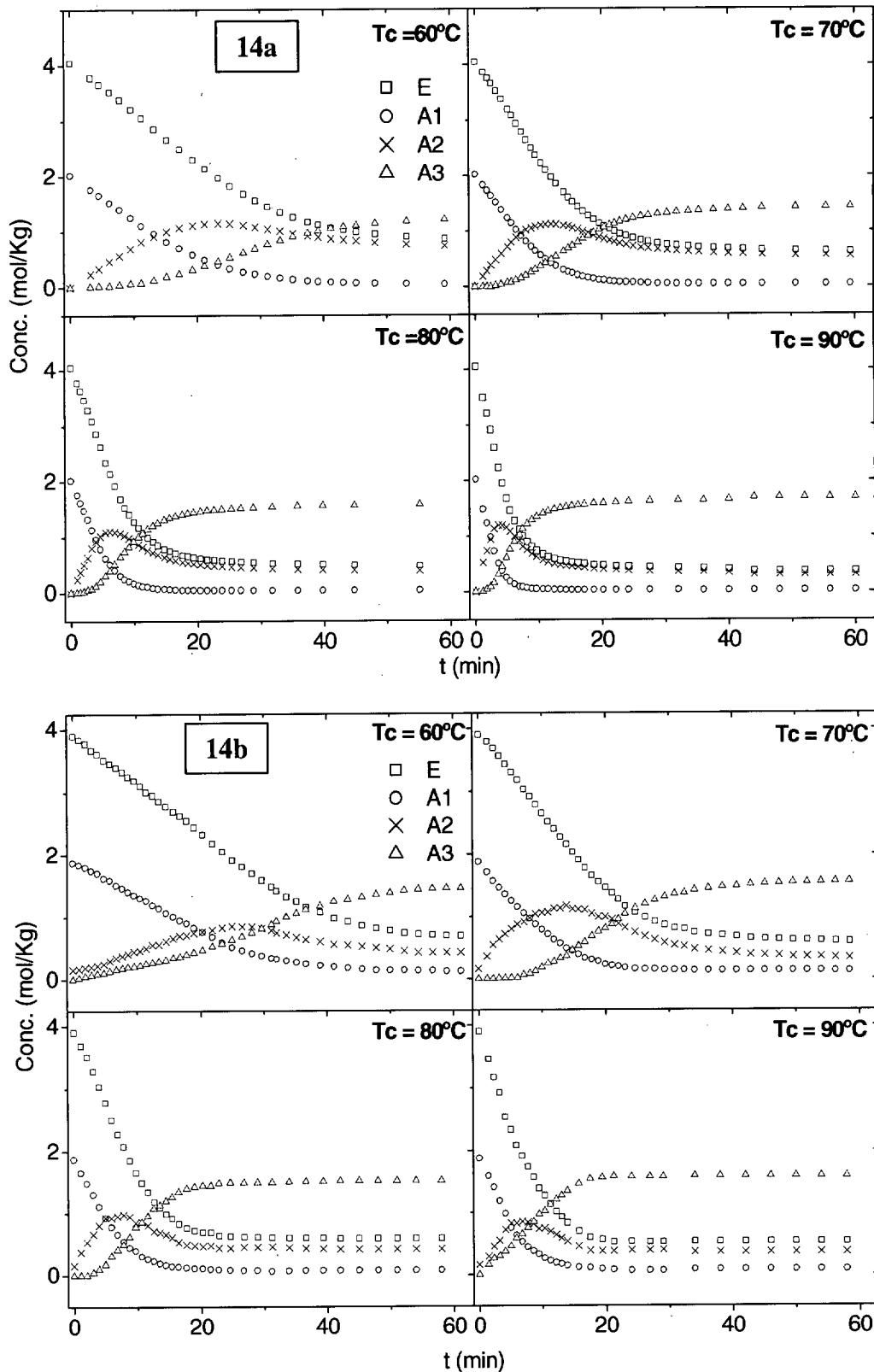


Figura IV.14. Evolución de la concentración de grupos epoxi (E), amina primaria (A_1), amina secundaria (A_2) y amina terciaria (A_3) en función del tiempo de reacción para el sistema PAMS/DGEBA (14a) y P039/DGEBA (14b) a diferentes temperaturas de curado: 60, 70, 80 y 90°C.

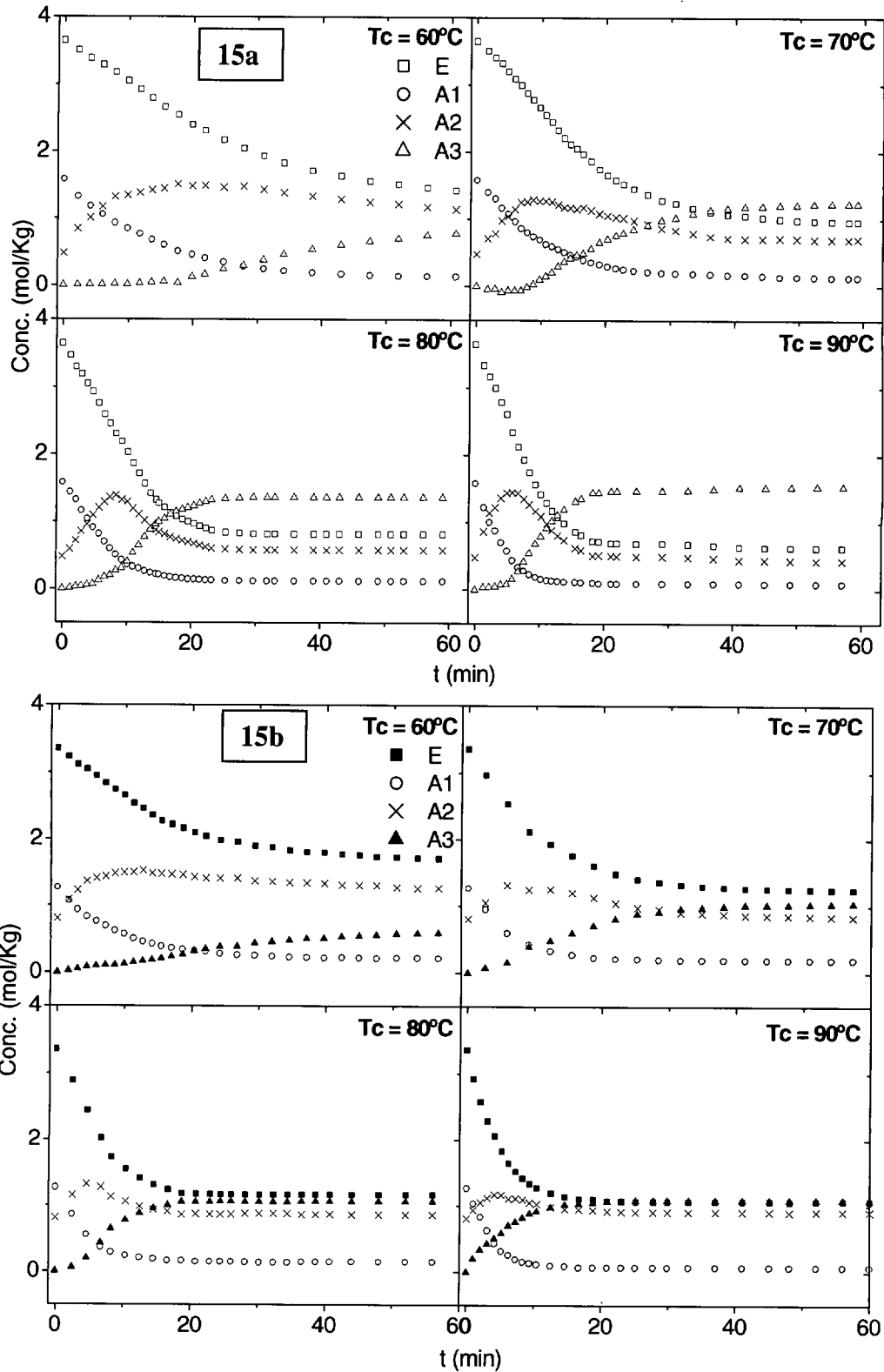


Figura IV.15. Evolución de la concentración de grupos epoxi (E), amina primaria (A_1), amina secundaria (A_2) y amina terciaria (A_3) en función del tiempo de reacción para el sistema P118/DGEBA (15a) y P197/DGEBA (15b) a diferentes temperaturas de curado: 60, 70, 80 y 90°C .

	Tc (°C)	[E] ₀	[A ₁] ₀	[A ₂] ₀	[E] _∞	[A ₁] _∞	[A ₂] _∞	[A ₃] _∞
PAMS	60	4,05	2,02	0	0,867	0,059	0,673	1,306
	70				0,624	0,033	0,552	1,436
	80				0,486	0,043	0,399	1,582
	90				0,360	0,024	0,312	1,689
P039	60	3,90	1,87	0,16	0,627	0,110	0,406	1,513
	70				0,566	0,124	0,317	1,561
	80				0,593	0,082	0,427	1,519
	90				0,530	0,082	0,365	1,582
P118	60	3,64	1,58	0,48	1,29	0,102	0,903	0,903
	70				0,968	0,133	0,704	1,225
	80				0,817	0,122	0,577	1,364
	90				0,626	0,096	0,436	1,530
P197	60	3,35	1,27	0,81	1,70	0,220	1,260	0,604
	70				1,24	0,199	0,842	1,037
	80				1,16	0,152	0,862	1,068
	90				1,03	0,081	0,910	1,090

Tabla IV.14. Concentración inicial y final de cada una de las especies reactivas en las mezclas estequiométricas de DGEBA con PAMS, P039, P118 y P197.

IV.3.3.1. Mecanismo de reacción

Como se había anunciado anteriormente, en el estudio cinético por n-FTIR es posible aplicar la ecuación I.1, que no contiene ninguna aproximación ni hipótesis inicial. Hasta ahora, en los análisis cinéticos realizados del curado de estos sistemas, se ha tenido que suponer que el valor de R ($R = k_2/k_1 = k'_2/k'_1$) valía $1/2$, lo que conlleva la hipótesis de que la reactividad de las aminas primarias es igual a la de las secundarias. Esto era necesario porque por DSC no se conoce la evolución de las especies durante el curado. Sin embargo, en el análisis por n-FTIR el valor de R ha sido determinado de forma experimental [Paz Abuín 1998] a partir de las concentraciones de amina primaria y secundaria. Cuando la concentración de amina secundaria alcanza su valor máximo se puede deducir que:

$$\left(\frac{dA_2}{dt}\right)_{max} = 0 \quad R = \frac{A_1}{A_2}$$

Así el valor de R puede ser estimado a partir de las curvas de evolución de la amina primaria y secundaria, como la relación entre ambas, cuando la concentración de amina

secundaria es máxima. En todos los casos se han obtenido valores de R muy similares, $0,37 \pm 0,01$. El valor de R obtenido, menor que 0,5, implica que, en el curado de DGEBA con endurecedores poliaminosiloxánicos, la reactividad de las aminas primarias es superior a la de las secundarias. Además parece que no tiene ninguna dependencia ni con la temperatura de curado, al menos en el intervalo de temperaturas estudiado, ni con la presencia de aminas secundarias en la mezcla inicial de reacción.

Partiendo de las ecuaciones diferenciales obtenidas del modelo cinético y teniendo en cuenta la posibilidad de que en la mezcla inicial exista una fracción de aminas secundarias, las ecuaciones obtenidas para la velocidad de desaparición de los grupos epoxi ($d\alpha/dt$) y de las aminas primarias ($d\beta/dt$) son las siguientes:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{C}{2} \frac{d\beta}{dt} + R[B - C(1 - \beta) - \alpha](1 - \alpha) \left[K_1' + K_1 \left(\frac{CAT_0}{E_0} + \alpha \right) \right]$$

$$\frac{d\beta}{dt} = (1 - \alpha)(1 - \beta) \left[K_1' + K_1 \left(\frac{CAT_0}{E_0} + \alpha \right) \right]$$

donde:

$$R = \frac{k_2'}{k_1'} = \frac{k_2}{k_1} \quad ; \quad \lambda = \frac{A_1}{E_0} \quad ; \quad B = \frac{2A_{10} + A_{20}}{E_0} \quad ; \quad C = \frac{2A_{10}}{E_0}$$

$$K_1 = k_1 E_0^2 \quad ; \quad K_1' = k_1' E_0$$

El ajuste de los datos experimentales a estas dos expresiones fue realizado mediante una rutina de MATLAB, que resuelve ambas ecuaciones diferenciales simultáneamente, introduciendo los valores obtenidos en un bucle de minimización [Baselga 2003]. En la tabla IV.15 se recogen los valores de las constantes, necesarias para realizar el ajuste.

	PAMS	P039	P118	P197
C	0,997	0,959	0,868	0,758
CAT ₀ /E ₀	0,071	0,113	0,195	0,322

Tabla IV.15. Valores de las constantes que dependen únicamente de la concentración inicial de cada especie en las mezclas estequiométricas de DGEBA con PAMS, P039, P118 y P197.

En la figura IV.16 se muestran los ajustes obtenidos, en la evolución de la conversión epoxi y amina primaria. Se observa, en todos los casos, una desviación de la curva teórica respecto a los datos experimentales, donde el modelo cinético predice una conversión menor que la medida. La conversión a la cual ocurre esta desviación es diferente para cada sistema y disminuye con el contenido de PGE introducido en el endurecedor. Sin embargo, las diferencias entre la conversión predicha por el modelo y la experimental parecen mayores en el sistema PAMS/DGEBA y disminuyen con el aumento de PGE en el polisiloxano. Estas desviaciones indican que durante el proceso de curado se produce un fenómeno que aumenta la velocidad de reacción. Dicho efecto se denomina autoaceleración y será estudiado posteriormente.

En la tabla IV.16 se encuentran recogidos los valores de las constantes cinéticas globales, K_i^j , obtenidas en el ajuste y las constantes cinéticas, k_i^j , derivadas de ellas. Para el sistema PAMS/DGEBA, se obtiene que la constante cinética del proceso no-catalizado es muy inferior a la del proceso autocatalítico. Este resultado concuerda con los obtenidos por DSC en régimen isoterma. Los valores de las constantes cinética son comparables a los obtenidos para sistemas epoxi/amina convencionales [Paz-Abuín 1998, Baselga 2003]. Sin embargo al ser comparados con los obtenidos para el curado de resinas epoxi con aminosiloxanos de bajo peso molecular, como APTES [Pascault 1991] o un diaminosiloxano [Yilgor 1998], los valores obtenidos resultan también comparables, pero ligeramente inferiores.

La dependencia de las constantes cinéticas con la temperatura sigue un comportamiento de tipo Arrhenius. La energía de activación obtenida para el proceso autocatalizado (k_1) es $51 \pm 5 \text{ KJ/ee}$ con un factor preexponencial de $1,2 \times 10^6 \text{ kg}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$, mientras que la energía de activación del proceso no-catalizado (k'_1) es $67 \pm 2 \text{ KJ/ee}$ y un factor preexponencial de $1,5 \times 10^8 \text{ kg}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Estos valores coinciden razonablemente con los calculados en el análisis cinético por DSC.

El valor de las constantes globales disminuye a medida que aumenta la cantidad de PGE prerreaccionada. Esto es debido a que en las mezclas estequiométricas con PAMS:PGE disminuye la concentración de equivalentes epoxi. Por eso, para comparar los diferentes sistemas estudiados centramos la atención en las constantes cinéticas de las reacciones elementales, que en principio, deberían permanecer constantes.

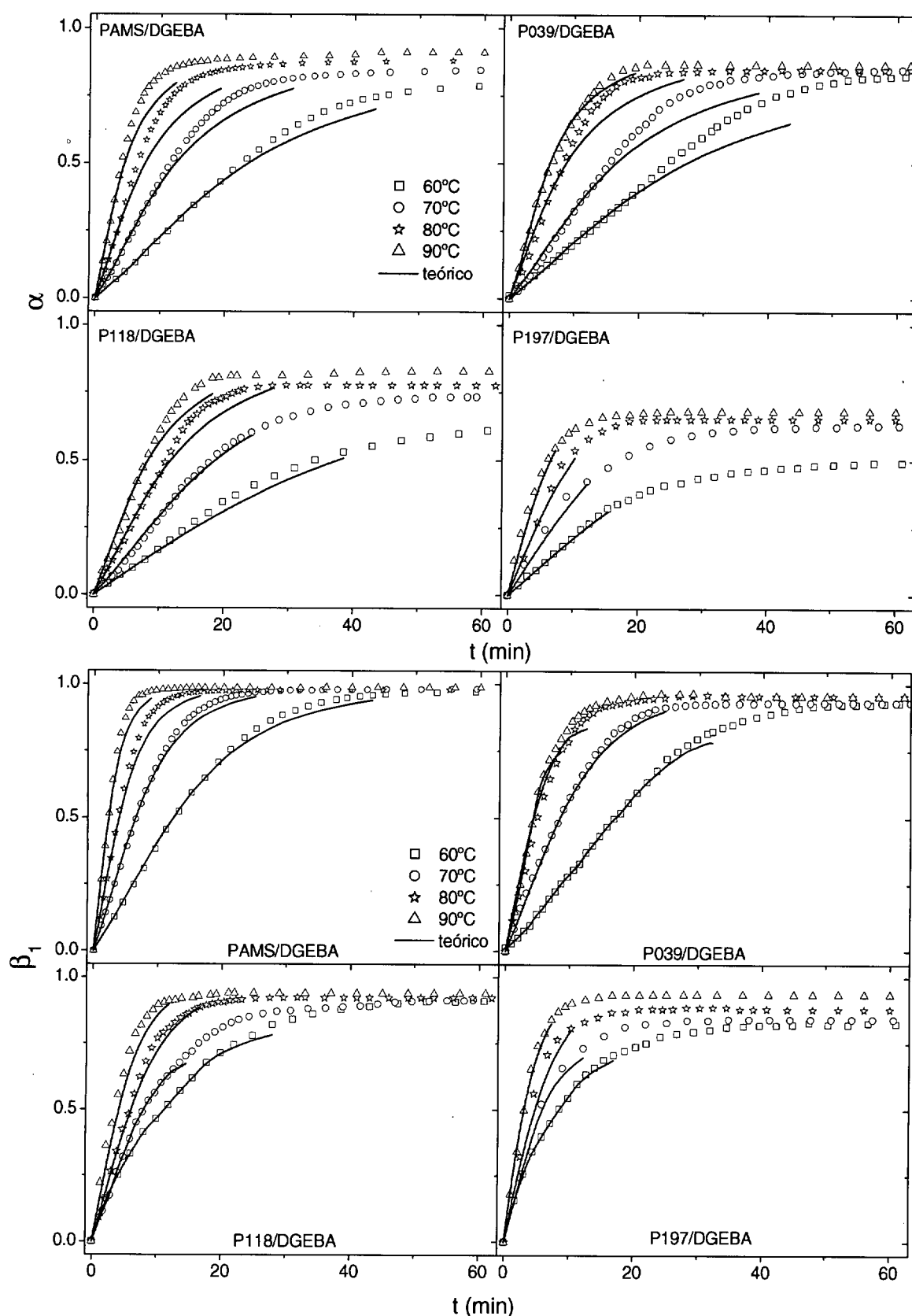


Figura IV.16. Curvas de ajuste del modelo cinético a los datos experimentales de la evolución de la conversión epoxi (α) y la conversión de amina primaria (β_1) para los diferentes sistemas estudiados a 60, 70, 80 y 90°C.

	Tc(°C)	K ₁	K' ₁	k ₁ x10 ²	k' ₁ x10 ²	k ₂ x10 ²	k' ₂ x10 ²
PAMS	60	0,22±0,02	0,021±0,004	1,3±0,1	0,52±0,09	0,47±0,04	0,19±0,03
	70	0,41±0,04	0,041±0,006	2,5±0,2	1,0±0,1	0,9±0,1	0,37±0,05
	80	0,59±0,02	0,085±0,003	3,6±0,1	2,10±0,07	1,37±0,05	0,80±0,03
	90	1,0±0,1	0,15±0,02	6,1±0,6	3,7±0,5	2,3±0,2	1,4±0,2
P039	60	0,20±0,03	0,010±0,006	1,3±0,2	0,26±0,1	0,48±0,07	0,10±0,04
	70	0,37±0,06	0,010±0,009	2,4±0,4	0,26±0,3	0,89±0,1	0,1±0,1
	80	0,55±0,07	0,05±0,03	3,6±0,4	1,3±0,8	1,4±0,1	0,5±0,3
	90	0,9±0,1	0,07±0,06	5,9±0,6	1,8±1,0	2,2±0,2	0,7±0,4
P118	60	0,17±0,05	-	1,3±0,4	-	0,48±0,1	-
	70	0,26±0,02	-	2,0±0,1	-	0,73±0,03	-
	80	0,46±0,06	-	3,5±0,4	-	1,3±0,1	-
	90	0,6±0,1	-	5,0±0,8	-	1,9±0,3	-
P197	60	0,135±0,009	-	1,20±0,08	-	0,44±0,03	-
	70	0,28±0,01	-	2,49±0,09	-	0,95±0,03	-
	80	0,38±0,06	-	3,4±0,5	-	1,3±0,2	-
	90	0,69±0,09	-	7,7±1,0	-	2,9±0,4	-

* Las unidades de las constantes del proceso autocatalizado, k_1 y k_2 , son $\text{kg}^2 \text{mol}^{-2} \text{min}^{-1}$

* Las unidades de las constantes del proceso no catalizado, k'_1 y k'_2 , son $\text{kg}^2 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$

* Las unidades de las constantes globales, K_1 y K'_1 , son min^{-1}

Tabla IV.16. Valores de las constantes cinéticas para el curado de DGEBA con PAMS, P039, P118 y P197 a cuatro temperaturas de curado: 60, 70, 80 y 90°C.

A la misma temperatura de curado, se observa que existe una gran coincidencia en los valores obtenidos de las constantes cinéticas autocatalizadas, tanto de la reacción con aminas primarias como con secundarias. Esto indica que la reactividad de los grupos amino y epoxi es la misma en todas las mezclas estudiadas. Sin embargo, la constante cinética correspondiente al proceso no-catalizado disminuye su valor hasta que, para las resinas curadas con P118 y P197, se anulan.

Para comprobar estos resultados, se ha propuesto el ajuste de los datos experimentales a partir de la ecuación cinética general (ecuación I.1), suponiendo que el proceso no-catalizado es despreciable:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_1 \left(\frac{CAT_0}{E_0} \right) + K_1 \alpha$$

La representación de esta ecuación frente a la conversión epoxi debería dar una línea recta en los primeros estadios de la reacción. En los sistemas donde el proceso no-

catalizado es despreciable, la pendiente de la recta debería proporcionar un valor similar a la constante cinética global autocatalizada determinada por el ajuste anterior, mientras que la relación entre la ordenada en el origen y la pendiente debe coincidir con el valor de (CAT_0/E_0) de la mezcla inicial. En la figura IV.17 se muestran los ajustes obtenidos para los cuatro sistemas. En todos los casos se observa un tramo inicial recto hasta alcanzar una conversión de 0,2-0,3. Después se produce un aumento más acusado, debido al fenómeno de autoaceleración, alcanzándose un máximo. Luego decrece bruscamente, debido a la vitrificación del sistema. En la figura IV.18 se muestran los resultados obtenidos del ajuste. En ella se representa la relación de concentraciones de grupos hidroxilo y epoxi en la mezcla inicial, calculados a partir de la pendiente y la ordenada en el origen obtenidas de la recta de ajuste, respecto al valor experimental. Se observa claramente que la hipótesis de que la reacción no-catalizada es despreciable frente a la autocatalizada es correcta para los sistemas curados con los endurecedores modificados. Estos resultados concuerdan con los obtenidos anteriormente. Además los valores de las pendientes de las rectas obtenidas para estos sistemas coinciden aproximadamente con las constantes cinéticas autocatalizadas obtenidas por aplicación del modelo.

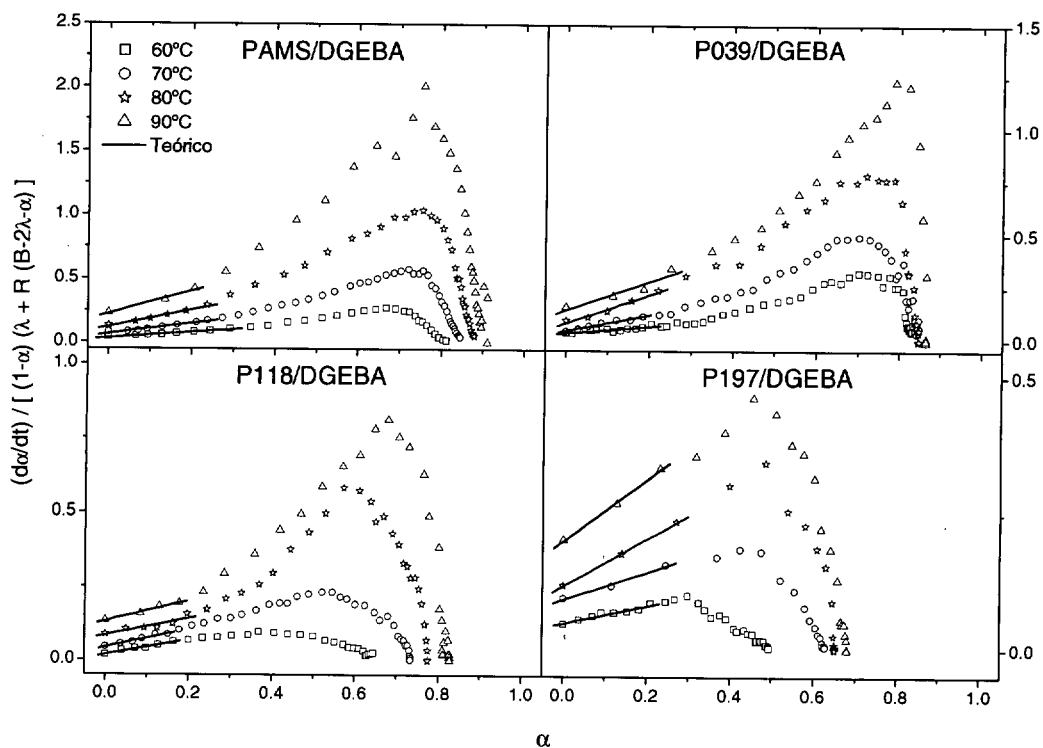


Figura IV.17. Ajuste del tramo lineal de los datos experimentales, suponiendo que la reacción no-catalizada es despreciable frente a la autocatalítica.

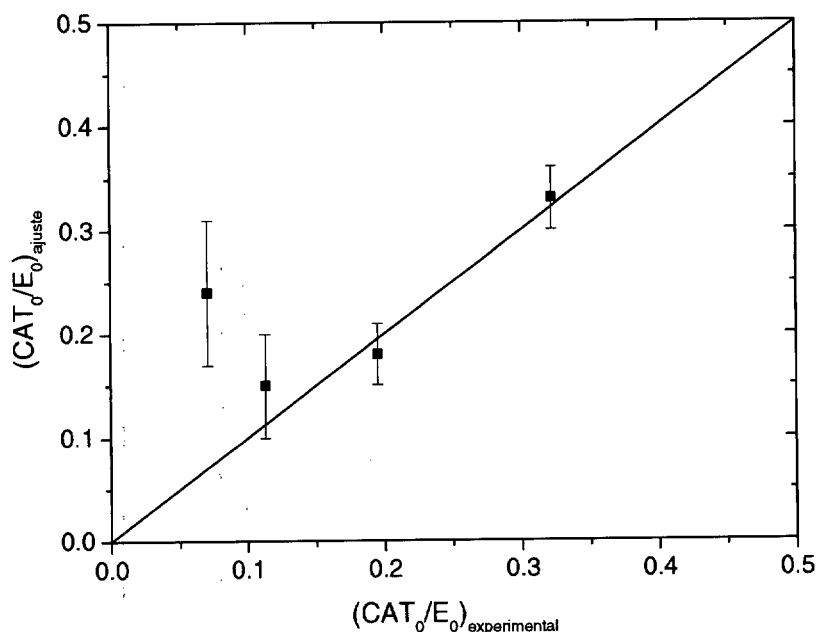


Figura IV.18. Comparación del valor de (CAT_0/E_0) obtenido mediante el ajuste de los datos experimentales a una recta con el valor experimental.

Este resultado tiene su explicación en las diferencias que presentan los sistemas estudiados. Las principales son la elevada concentración de grupos hidroxilo y la presencia de grupos amina secundarios en la mezcla inicial de los sistemas PAMS:PGE/DGEBA respecto al curado con PAMS. El que la reacción no-catalizada sea despreciable respecto a la autocatalizada, es debido, en parte, al aumento de la probabilidad de formación de complejos ternarios epoxi-amina-hidroxilo, por el aumento en la concentración de grupos OH. Además, Min y colaboradores [Min 1993] observaron que las aminas secundarias reaccionan más fácilmente a través de la reacción catalizada que de la no-catalizada cuando la viscosidad del sistema es elevada. Esto concuerda con los resultados obtenidos puesto que a medida que aumenta la cantidad de PGE prereaccionada en el endurecedor aumenta la viscosidad del mismo, mientras que disminuye la concentración de amina primaria inicial y aumenta la de amina secundaria. Por otro lado, como se ha comprobado en los estudios por DSC, la reacción de curado de DGEBA con los endurecedores modificados PAMS:PGE puede asimilarse a la reacción PAMS/DGEBA teniendo en cuenta la prereacción con PGE, es decir, que estos sistemas parten de un cierto grado de conversión amina. Se ha comprobado [Cabanelas 2000] que, a medida que avanza el curado, la reacción no-catalizada tiene mucha menos importancia respecto a la no-catalizada.

Con la aplicación del modelo cinético derivado del autocatalítico de Kamal, con los resultados de DSC isoterma, este efecto no era prácticamente observable. Aunque se apreciaba una disminución de los valores obtenidos de las constantes cinéticas asociadas al proceso catalizado y no-catalizado en los sistemas PAMS:PGE/DGEBA. Esto es debido a dos razones fundamentalmente. Por un lado, el ajuste se realizaba directamente con cuatro variables diferentes, por tanto la disminución de la constante cinética no-catalizada se compensaba con la variación de los índices m y n de sus valores reales, 1 y 2. Pero la principal justificación, es que el modelo conlleva la hipótesis de que la reactividad de las aminas primarias es igual a la de las secundarias, lo que se acaba de demostrar que no es correcto.

IV.3.3.2. Autoaceleración

El fenómeno de autoaceleración ha sido observado en el curado de resinas epoxídicas con diaminas [Barton 1985, Paz-Abuín 1998]. Al aplicar un modelo cinético se observa una desviación de la predicción teórica con los datos experimentales a relativas bajas conversiones, incluso mucho antes de la gelificación. Dicha desviación siempre se observa con el mismo comportamiento, el modelo predice menores conversiones que las medidas experimentalmente. Este fenómeno se ha denominado autoaceleración y se asocia a la reducción del volumen accesible de los grupos reactivos remanentes durante el proceso de curado. En la mezcla inicial, a las temperaturas de curado utilizadas, muy superiores a los valores de T_g de los reactivos puros, en principio, todo el volumen de mezcla debería ser accesible a la reacción química. A medida que progresa el curado, el peso molecular de las especies en el medio aumenta, reduciéndose su movilidad. A partir de ciertos valores de conversión, si la temperatura de curado no es demasiado elevada, las especies ramificadas de alto peso molecular con movilidad restringida necesitan un tiempo muy grande, en comparación con las especies de bajo peso molecular, para modificar su posición. A efectos de la reacción química, es como si estuviesen fijas en el espacio, ocupando un volumen que no puede renovarse. Al disminuir el volumen accesible y disponible, la concentración local de los reactivos aumentará con respecto al valor macroscópico promedio. El aumento de la concentración local de los reactivos provoca un aumento de la velocidad de reacción respecto a la predicha por el modelo. Este efecto hace que haya que sustituir el valor de



la concentración de cada especie reactiva en el sistema, C_i^{EXP} , por una nueva concentración efectiva, C_i^* , que tenga en cuenta la disminución del volumen accesible para la reacción química.

La concentración de cualquier especie i en el sistema determinada experimentalmente, C_i^{EXP} , se define en términos de la masa total de mezcla, m_T :

$$C_i^{EXP} = \frac{n_i}{m_T}$$

donde n_i es el número de moles de la especie i .

Pero cuando ocurre el fenómeno de autoaceleración, se debe definir una nueva concentración efectiva en función de la masa accesible, m_{acc} :

$$C_i^* = \frac{n_i}{m_{acc}} \quad ; \quad m_T = m_{acc} + m_{exc}$$

Esta nueva concentración efectiva puede ser relacionada con la concentración global experimental a través de un factor f , llamado factor de autoaceleración:

$$C_i^* = f C_i^{EXP} \quad ; \quad f = \frac{1}{\left(1 - \frac{m_{exc}}{m_T}\right)}$$

donde m_{exc} es la masa de mezcla excluida a los reactivos y ocupada por especies de alto peso molecular.

A partir de esta ecuación, se deduce el significado físico del factor f . Su inversa nos da la fracción de masa de mezcla accesible a los reactivos:

$$\frac{1}{f} = \left(1 - \frac{m_{exc}}{m_T}\right) = \frac{m_{acc}}{m_T}$$

Sustituyendo las concentraciones efectivas de cada una de las especies reactivas en las ecuaciones diferenciales deducidas del modelo cinético se obtienen las siguientes expresiones:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{C}{2} \frac{d\beta}{dt} + R[B - C(1 - \beta) - \alpha](1 - \alpha) \left[K_1' f^2 + K_1 f^3 \left(\frac{CAT_0}{E_0} + \alpha \right) \right]$$

$$\frac{d\beta}{dt} = (1 - \alpha)(1 - \beta) \left[K_1' f^2 + K_1 f^3 \left(\frac{CAT_0}{E_0} + \alpha \right) \right]$$

Anteriormente (figura IV.16) se comprobó que el modelo cinético aplicado, teniendo en cuenta las concentraciones globales experimentales de cada especie, se ajustaba adecuadamente hasta un cierto valor de conversión. A partir de él, se han ajustado las curvas teóricas a los datos experimentales calculando el valor del factor de autoaceleración, f . En las figuras IV.19 y IV.20 se muestran los valores del factor f frente a la conversión epoxi para los cuatro sistemas estudiados. En general, a bajos valores de conversión, el valor de f es igual a la unidad, confirmando la validez del modelo cinético para describir el proceso de curado al principio de la reacción. Después se observa que, a un determinado valor de conversión, el valor del factor de autoaceleración empieza a aumentar alcanzando un máximo. Dicho aumento confirma que se produce el fenómeno de autoaceleración. Luego decrece rápidamente, a veces tras una ligera estabilización. Es, en este momento de estabilización, donde la reacción pasa a estar controlada por ambos fenómenos: control cinético y por difusión, que precede a la zona controlada únicamente por la difusión de los reactivos y en la que cambia el mecanismo de reacción.

Al comparar los valores de f obtenidos para el curado de DGEBA con los cuatro endurecedores poliaminosiloxánicos se observa que a medida que aumenta la cantidad de PGE prereaccionada, la conversión epoxi a la cual empieza la autoaceleración es menor. El fenómeno de autoaceleración está asociado a la restricción del volumen de reacción accesible, provocado por la aparición de especies ramificadas de alto peso molecular. Conociendo la mayor reactividad de las aminas primarias respecto a las secundarias, algunos autores [Baselga 2003] han asociado el fenómeno de autoaceleración a la formación de aminas terciarias. Esta afirmación parece estar de acuerdo con los resultados obtenidos, puesto que a medida que aumenta la cantidad de PGE prereaccionada en los sistemas estudiados, la aparición de aminas terciarias se produce a menor conversión.

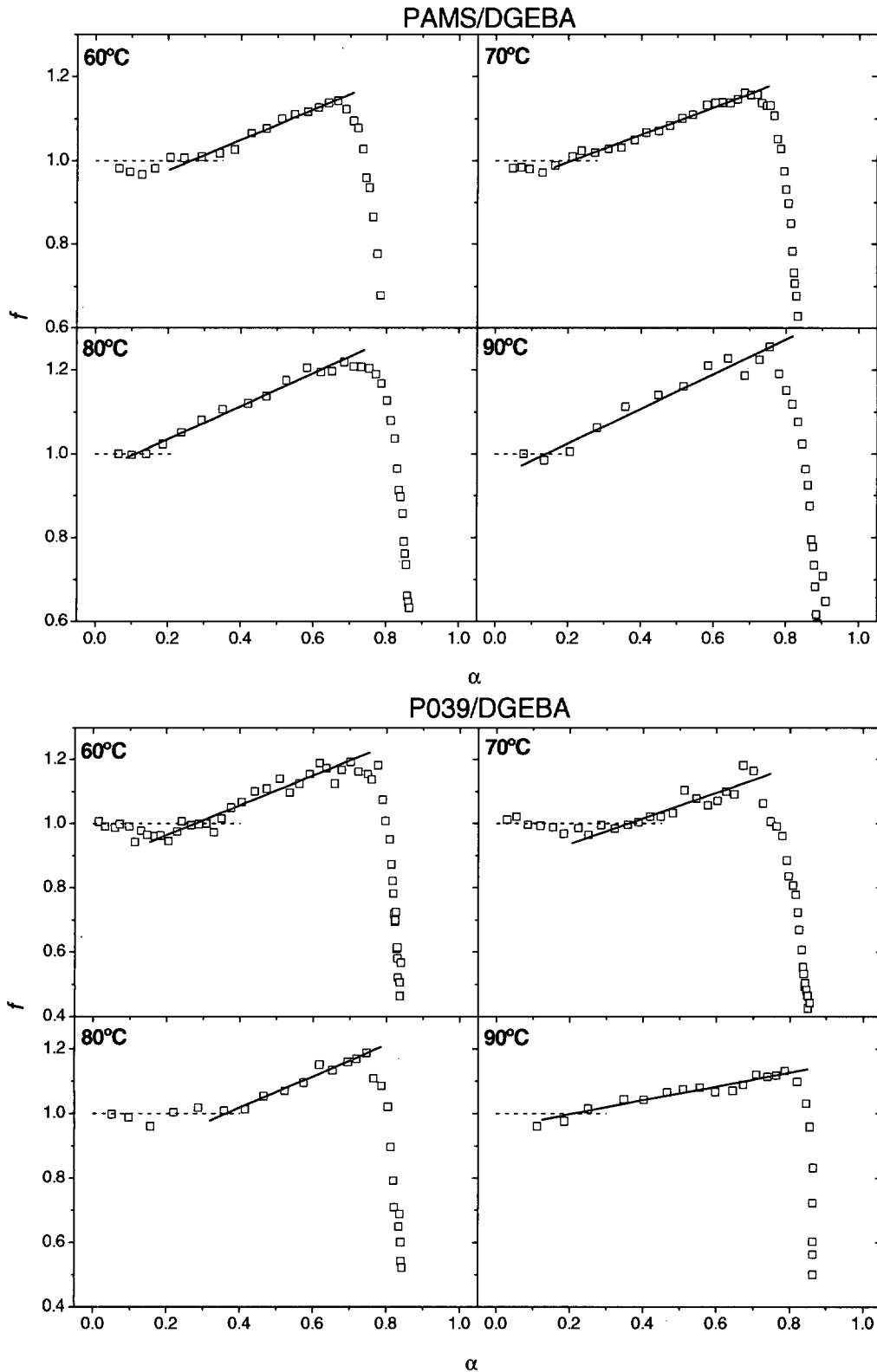


Figura IV.19 Valores del factor de autoaceleración, f , en función de la conversión epoxi obtenidos para la resina curada con PAMS y P039 a cuatro temperaturas de curado: 60, 70, 80 y 90°C.

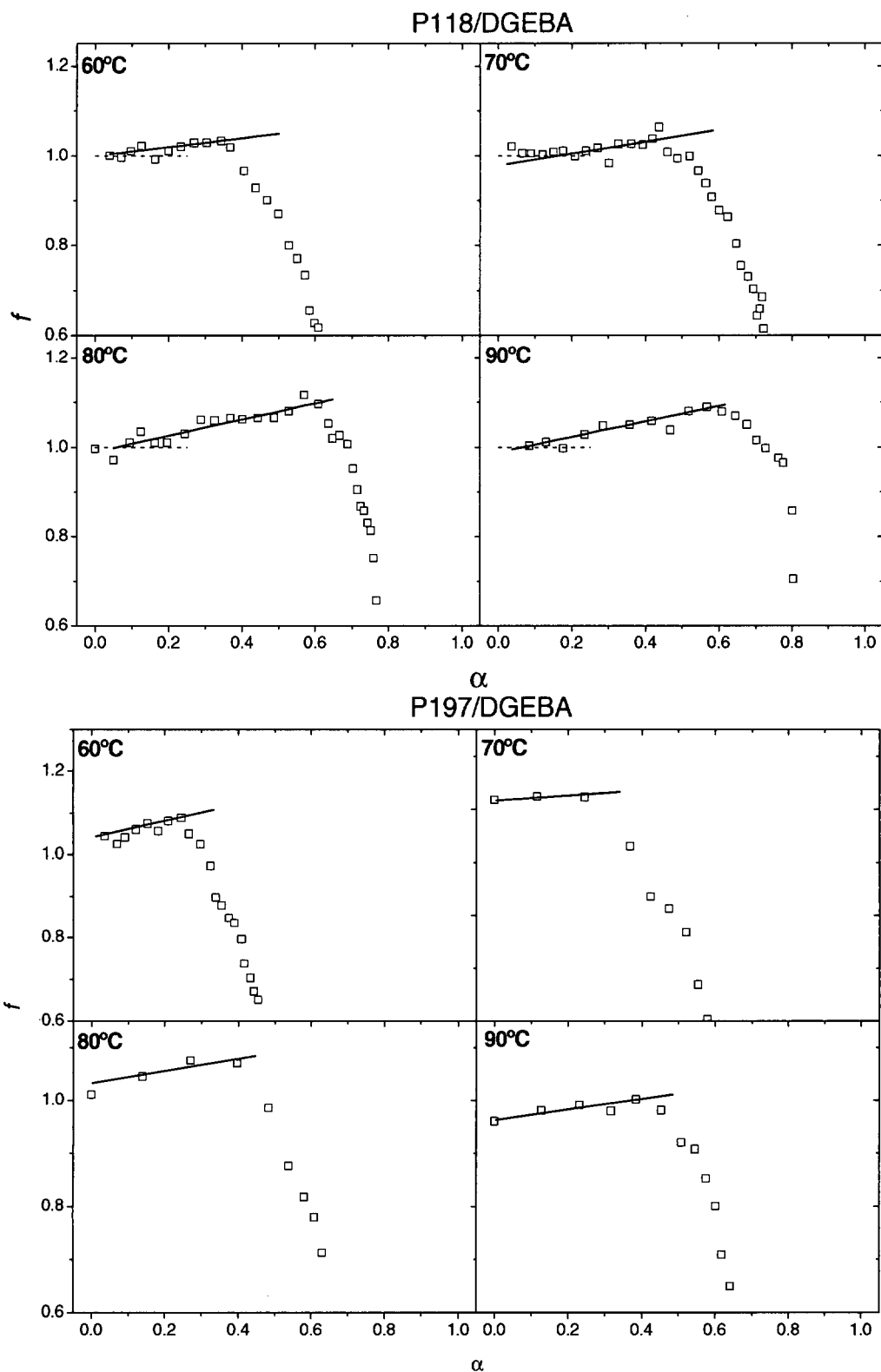


Figura IV.20 Valores del factor de autoaceleración, f , en función de la conversión epoxi obtenidos para la resina curada con P118 y P197 a cuatro temperaturas de curado: 60, 70, 80 y 90°C.

La masa de amina terciaria, m_{A_3} , puede ser calculada a partir de la siguiente expresión:

$$m_{A_3} = \frac{n_{A_3}}{M_{A_3}}$$

donde n_{A_3} es el número de moles de amina terciaria formados y M_{A_3} es su masa molecular. Con esta relación es posible calcular la concentración efectiva de cada una de las especies en el medio como:

$$C_i^* = \frac{n_i}{m_{acc}} = \frac{n_i}{m_T - m_{A_3}} = \frac{C_i^{EXP}}{\left[1 - \left(\frac{n_{A_3}}{m_T}\right) M_{A_3}\right]} = \frac{C_i^{EXP}}{\left[1 - C_{A_3}^{EXP} M_{A_3}\right]} = f C_i^{EXP}$$

Esta expresión impone que cada punto de entrecruzamiento permanece inmóvil. Esto no tiene porqué ser del todo cierto, puede que tan sólo una fracción de ésta permanezca fija. Por eso se introduce el parámetro ξ :

$$\frac{1}{f} = 1 - \xi M_{A_3} C_i^{EXP}$$

El parámetro ξ se puede considerar un factor de rigidez. Su valor debería ser constante y estar comprendido entre 0 y 1. Este parámetro depende de la rigidez estructural del sistema.

Con esta relación, el valor de la inversa del factor f frente a la concentración de amina terciaria global medida experimentalmente debe ser una recta de pendiente negativa y cuya ordenada en el origen sea la unidad. En la figura IV.21 se presentan los ajustes obtenidos de los datos experimentales para la resina curada con PAMS, P039 y P118. En todos los casos, la inversa del factor de autoaceleración presenta una dependencia lineal con la concentración de amina terciaria en el medio de reacción, cuya ordenada en el origen es la unidad. Esto confirma la asociación de la masa excluida a la formación de aminas terciarias. Esta dependencia es observada desde que empieza la aparición de la amina terciaria, a bajos valores de conversión, hasta que se produce la vitrificación del sistema, y por tanto, vuelve a producirse un cambio en el mecanismo de reacción.

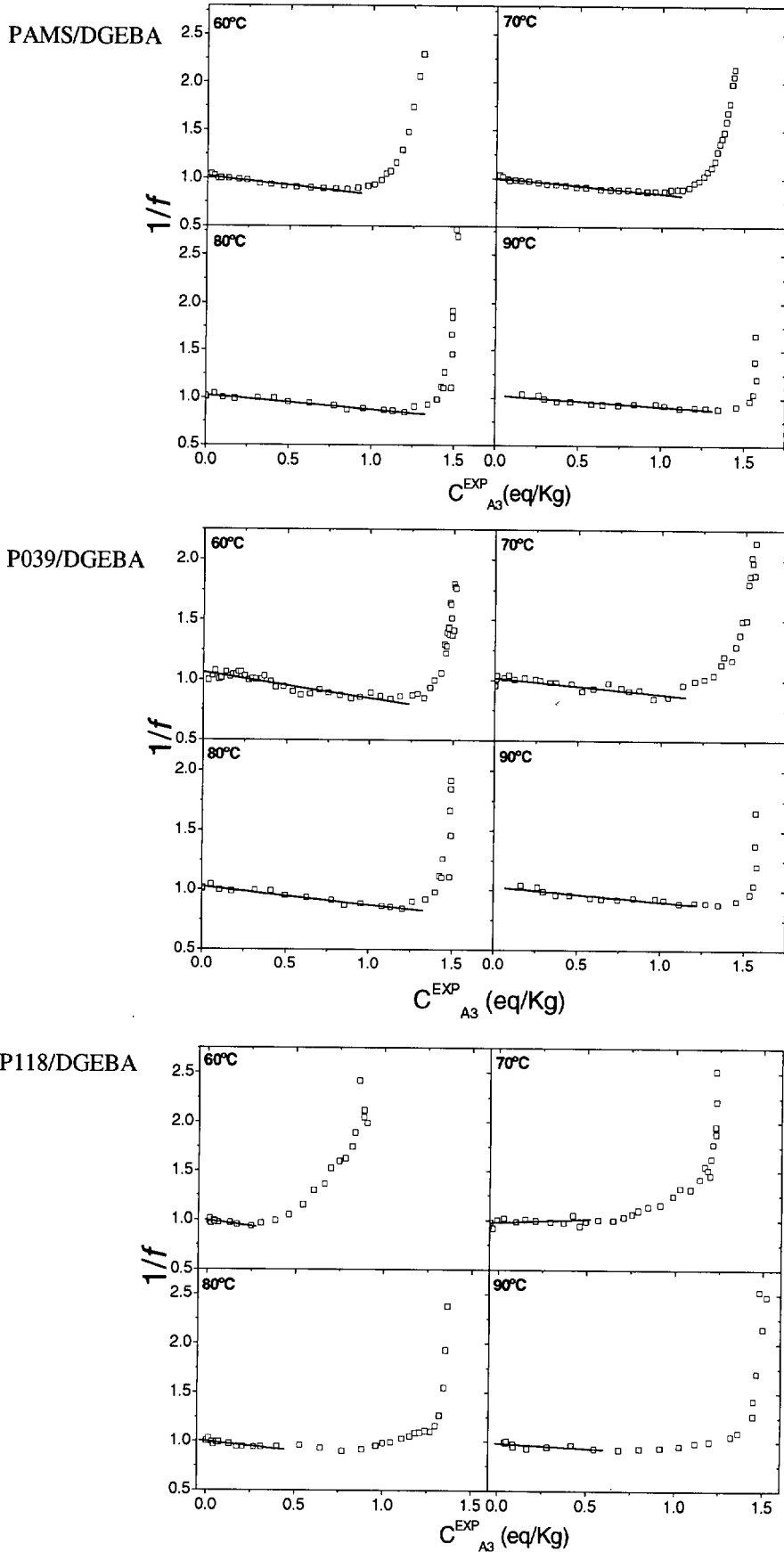


Figura IV.21. Inversa del factor de autoaceleración, f , frente a la concentración de amina terciaria para los sistemas DGEBA curado con PAMS, P039 y P118.

A medida que aumenta la cantidad de PGE prerreaccionada, la vitrificación ocurre a menores valores de conversión. Esto implica que los ajustes se han realizado con un menor número de puntos experimentales y por tanto, contendrán un mayor error.

El valor de la pendiente obtenido del ajuste parece no depender de la temperatura de curado y, sin embargo varía ligeramente con la naturaleza del endurecedor utilizado. El valor medio de la pendiente para cada uno de los sistemas estudiados se encuentra recogido en la tabla IV.17.

Para calcular el factor de rigidez ξ es necesario conocer el peso molecular de una amina terciaria. Este valor ha sido calculado como la suma de los segmentos estructurales unidos. Para el sistema PAMS/DGEBA es sencillo, porque todos los monómeros que conforman la cadena polisiloxánica son de igual naturaleza. Así cada amina terciaria estará unida al monómero 3-aminopropilmetilsiloxano del cual procede y a dos moléculas de DGEBA, que a su vez pueden estar unidas por el otro extremo a otra cadena poliaminosiloxánica. Por tanto, la masa molar de una amina terciaria para este sistema, corresponde con la masa de una molécula de DGEBA más la masa del monómero aminosiloxánico:

$$\langle M_{A3} \rangle = Mn(\text{monómero siloxánico}) + Mn(\text{DGEBA})$$

Sin embargo, en el curado con los endurecedores modificados, cada amina terciaria estará constituida por:

- Un monómero siloxánico. Cuyo peso molecular es el mismo en todos los casos, el del monómero (3-aminopropilmetilsiloxano).
- Una molécula de DGEBA. Esta afirmación procede de la determinación, en el capítulo de caracterización, de que las moléculas de PGE adicionadas en la síntesis de los endurecedores modificados sólo reaccionan con aminas primarias. Dicha molécula puede estar unida a su vez, por el otro extremo epoxídico, a otro grupo amino.
- Una molécula de PGE o de DGEBA. La tercera ramificación de las aminas terciarias puede haberse formado en la prerreacción con PGE o en el curado con DGEBA. La probabilidad de que haya reaccionado con PGE (p) es igual al porcentaje de moléculas de moléculas de PGE reaccionadas por dos ($p = 2r_{eq}$). Mientras que la probabilidad de que haya reaccionado con DGEBA será la diferencia $(1-p)$.

Así la masa molar de una amina terciaria en los sistemas curados con los endurecedores PAMS:PGE es la masa molar del monómero poliaminosiloxánico correspondiente, más la masa molar promedio de los componentes epoxídicos, PGE y DGEBA, calculada a partir de sus respectivos pesos estadísticos y teniendo en cuenta que si se ha unido a una molécula de DGEBA, ésta a su vez puede estar anclada por el otro extremo a otra cadena poliaminosiloxánica.

$$\langle M_{A3} \rangle = Mn(\text{monómero siloxánico}) + \frac{p}{2} Mn(PGE) + (1-p)Mn(DGEBA)$$

En la tabla IV.17 se muestran los resultados obtenidos en el cálculo del parámetro de rigidez. Éste disminuye ligeramente con la cantidad de PGE en el sistema, lo que indica que la flexibilidad del sistema aumenta, debido a la menor densidad de entrecruzamiento de la resina curada con PAMS:PGE. Los valores obtenidos del parámetro de rigidez para los sistemas curados con poliaminosiloxanos son muy inferiores a los reportados para la misma resina DGEBA curada con diaminas convencionales [Baselga 2003]. Por ejemplo, el valor de ξ para el sistema DGEBA curado con etildiamina es 0,44 y con meta-xilendiamina es 0,63. Esto se justifica porque las cadenas polisiloxánicas son mucho más flexibles.

	Pendiente (g/eq.)	$\langle M_{A3} \rangle$ (g/eq)	ξ
PAMS	150 ± 30	498	0,30 ± 0,06
P039	130 ± 10	474	0,27 ± 0,02
P118	120 ± 20	426	0,28 ± 0,05
P197	100 ± 40	378	0,26 ± 0,02

Tabla IV.17. Valor del parámetro de rigidez.

En la figura IV.22 se muestra el ajuste de las curvas experimentales, teniendo en cuenta la autoaceleración. El ajuste se ha realizado a partir del modelo de volumen excluido, es decir, tomando la concentración efectiva de cada una de las especies. Para ello, se han utilizado los valores del factor de autoaceleración calculado, desde el principio de la reacción, donde f vale la unidad, hasta que deja de aumentar su valor. A partir de este momento, se ha considerado que el valor del factor de autoaceleración es constante.

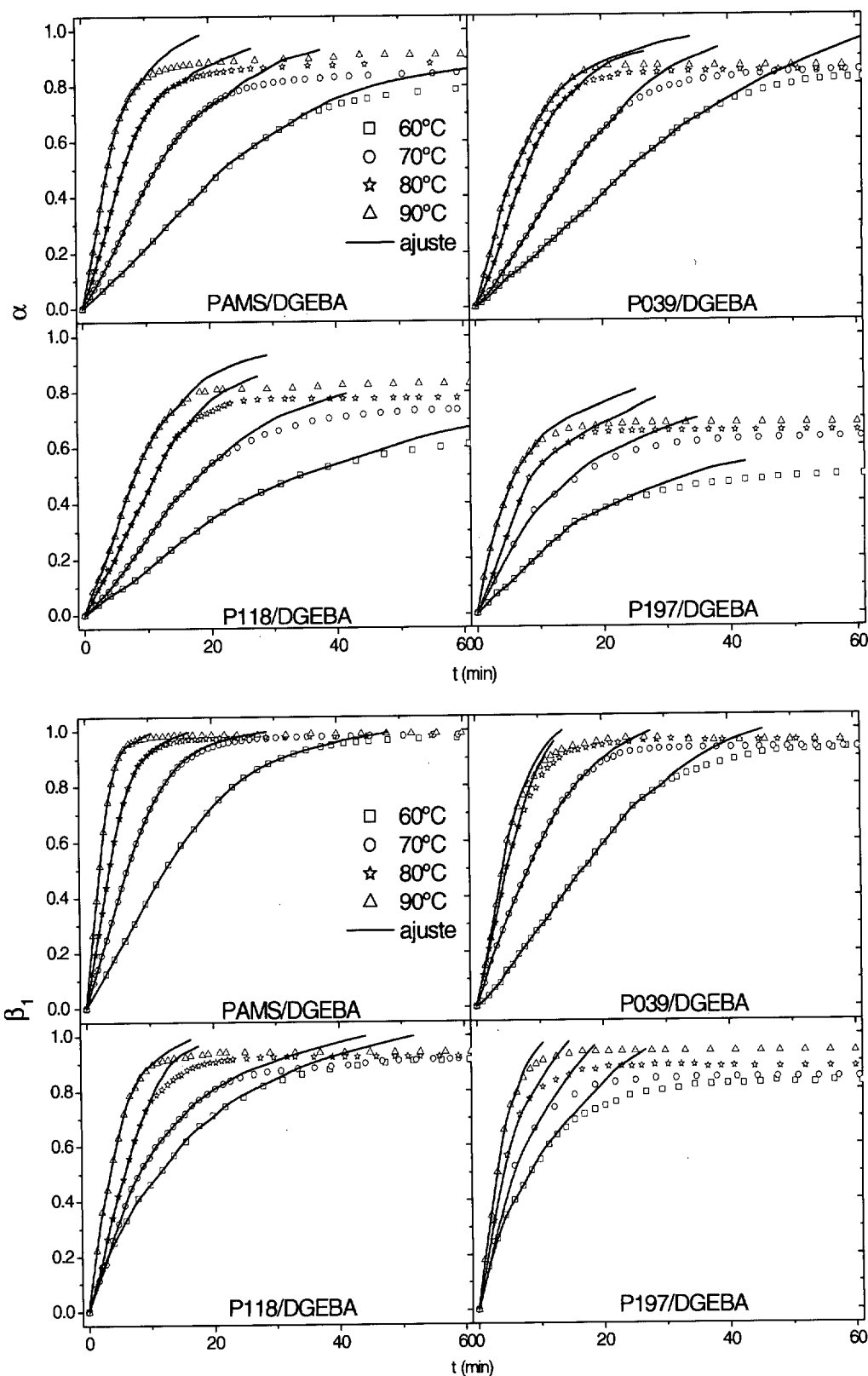


Figura IV.22. Curvas de ajuste del modelo cinético introduciendo el factor de autoaceleración a los datos experimentales de la evolución de la conversión epoxi (α) y la conversión de amina primaria (β_1) para los diferentes sistemas estudiados a 60, 70, 80 y 90°C.

Se puede observar que el ajuste de los datos experimentales es excelente desde el comienzo de la reacción hasta que el valor de f deja de crecer. A partir de este valor, la curva teórica predice mayores valores de conversión que los medidos experimentalmente. Esto, como se ha comentado anteriormente, es debido a que la reacción pasa a ser controlada por la difusión de los reactivos debido a que el sistema vitrifica.

IV.4. EVOLUCIÓN DE LA TRANSICIÓN VÍTREA CON EL GRADO DE CURADO

En el apartado IV.1. se estudió la evolución de las Tgs de los componentes en las mezclas con bajo grado de conversión, con objeto de analizar la miscibilidad del DGEBA con los diferentes endurecedores poliaminosiloxánicos. En este apartado se va a analizar la evolución de la Tg de los cuatro sistemas estudiados en todo el rango de conversiones.

La preparación de las muestras con diferentes grados de conversión se realizó aplicando diversos tratamientos térmicos a 60 y 80°C con diferentes tiempos de curado. Para alcanzar elevadas conversiones, las muestras eran posteriormente sometidas a tratamientos de postcurado, a 120°C y 150°C durante 30 minutos. La determinación de la Tg de cada muestra se llevó a cabo por DSC mediante barridos dinámicos, desde -100 a 200°C, a 20°C/min. Los resultados obtenidos para mezclas estequiométricas de la resina epoxídica, DGEBA, curada con PAMS, P039, P118 y P197 se muestran en la figura IV.23.

Se han desarrollado diversos modelos teóricos para determinar la evolución de la Tg de un polímero termoestable en función de la conversión alcanzada. Todos ellos tienen en cuenta aspectos como la disminución de los finales de cadena y formación de puntos de entrecruzamiento. Uno de los más utilizados es el propuesto por Pascault y Williams [Pascault 1990], basado en el análisis de Couchman [Couchman 1987] sobre la variación composicional de la Tg en una mezcla, cuya ecuación fundamental es:

$$\frac{Tg - Tg_0}{Tg_\infty - Tg_0} = \frac{\lambda \alpha}{1 - (1 - \lambda)\alpha} \quad \text{donde} \quad \lambda = \frac{\Delta C_{p\infty}}{\Delta C_{p0}}$$

En ella se relaciona la T_g de la mezcla a un valor de conversión determinado, α , con las temperaturas de transición vítrea de la mezcla inicial T_{g0} , antes de que comience la reacción ($\alpha=0$) y cuando se alcanza la conversión total $T_{g\infty}$ ($\alpha=1$). λ es la relación de los incrementos de capacidad calorífica provocados por la transición vítrea en el instante inicial (ΔC_{p0}) y al final del curado ($\Delta C_{p\infty}$).

Esta ecuación ha sido aplicada con éxito para correlacionar los valores de T_g y conversión para muchos sistemas termoestables, usando λ como parámetro ajustable. Pero la aplicación de esta ecuación, en muchas ocasiones, resulta compleja. En los sistemas epoxi/poliaminosiloxano estudiados existen varias dificultades. Por un lado, la mezcla inicial de los componentes no es homogénea. Todos los sistemas estudiados presentan inicialmente dos valores de T_g diferentes y sólo cuando se alcanza una conversión epoxi determinado, 5-10%, dependiendo del endurecedor utilizado, la muestra se convierte en homogénea. Por tanto, no se conoce el valor de T_{g0} y ΔC_{p0} . Por otro lado, se ha demostrado que la mayoría de las resinas nunca alcanzan una conversión superior al 95-96% [Turi 1997], por lo que es difícil determinar el valor de $T_{g\infty}$. Además, en un polímero termoestable, la variación de la capacidad calorífica es menor a medida que aumenta el grado de entrecruzamiento debido a la reducción de movilidad de las cadenas [Mathot 1994]. Esto significa que la determinación de la $T_{g\infty}$ y, especialmente, la de $\Delta C_{p\infty}$ tiene asociada una gran incertidumbre. De hecho, en los sistemas estudiados el incremento de capacidad calorífica a elevados grados de conversión es igual o inferior a 0,1 J/g °C. Existen en la bibliografía, sistemas en los que, como en caso que nos ocupa, no es posible determinar sus valores de T_g inicial y final. En el caso de una mezcla donde uno de los componentes puede cristalizar, se evita con una rápida mezcla a temperaturas por debajo de T_{g0} , por lo que es imposible determinar el valor de la T_g inicial [Pascault 1993]. Más común es el hecho de no poder determinar con exactitud la T_g del sistema totalmente curado. Uno de los casos extremos es el curado de resinas novolacas, que por restricciones topológicas, nunca alcanzan el 100% de conversión. Similares limitaciones han sido descritas en sistemas basados en resinas fenólicas [Wunderlich 1986]. En estas ocasiones la ecuación de Pascault y Williams se aplica tomando como parámetros de ajuste T_{g0} , $T_{g\infty}$ y λ . Este es el procedimiento que se ha llevado a cabo para el ajuste de los valores de T_g medidos experimentalmente a diferentes conversiones, aplicando la siguiente expresión:

$$T_g = \frac{\lambda \alpha T_{g_\infty} + T_{g_0}(1-\alpha)}{1-(1-\lambda)\alpha}$$

El ajuste de los datos experimentales se ha realizado para cada sistema a partir de la conversión a la cual el sistema es homogéneo y sólo presenta una única T_g . En la figura IV.23 se muestra el ajuste obtenido y en la tabla IV.18 se recogen los valores de T_{g_0} , T_{g_∞} y λ .

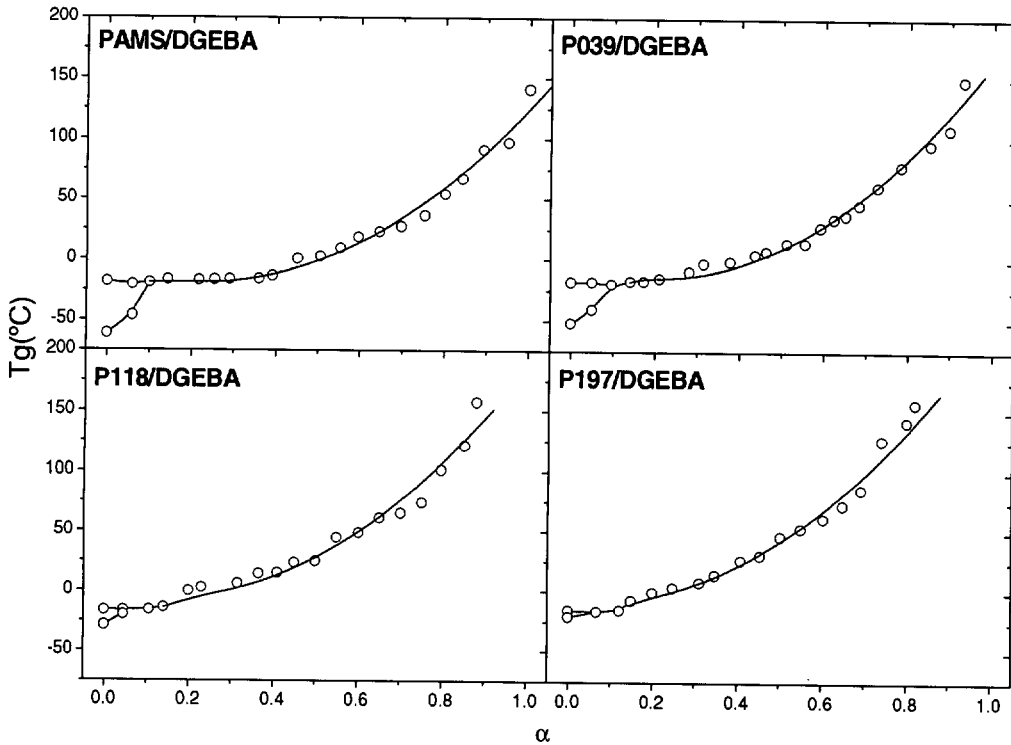


Figura IV.23. Evolución de la T_g en función de la conversión para DGEBA curado con PAMS, P039, P118 y P197. Ajuste de los datos al modelo de Pascault y Williams.

	T_{g_0} (°C)	T_{g_∞} (°C)	λ
PAMS	-29 ± 2	166 ± 2	$0,24 \pm 0,02$
P039	-27 ± 1	168 ± 2	$0,23 \pm 0,02$
P118	-23 ± 3	188 ± 4	$0,33 \pm 0,03$
P197	-21 ± 1	209 ± 2	$0,34 \pm 0,02$

Tabla IV.18. Valores de T_{g_0} , T_{g_∞} y λ obtenidos del ajuste de la variación de la T_g en función de la conversión al modelo de Pascault y Williams.

Este modelo parece predecir correctamente la tendencia de los resultados experimentales, excepto a muy bajas conversiones donde los sistemas están segregados en fases. El valor de T_{g0} obtenido del ajuste aumenta con el contenido de PGE en el endurecedor, esto es lo que se esperaba puesto que la mezcla está constituida por la misma resina epoxídica y un endurecedor poliaminosiloxánico, cuya T_g aumenta con la cantidad de PGE prereaccionada. Sin embargo, el valor de la T_g de la mezcla totalmente curada, $T_{g\infty}$, aumenta a medida que aumenta la cantidad de PGE en el endurecedor. Éste es un resultado sorprendente puesto que indicaría que el sistema PAMS/DGEBA totalmente entrecruzado tiene una rigidez menor que el sistema PAMS:PGE/DGEBA, donde la densidad de entrecruzamiento es menor, puesto que algunos de los grupos amino del endurecedor han reaccionado con moléculas monofuncionales de PGE. Esta aparente anomalía se explica porque a una misma conversión epoxi, la conversión amina es mayor para la resina curada con los endurecedores modificados. No es posible comparar los valores de T_g de cada uno de los sistemas en función de la conversión epoxi obtenida en el curado con DGEBA, sino que es necesario tener en cuenta la prereacción de los endurecedores poliaminosiloxánicos con PGE.

Se ha calculado la conversión epoxi efectiva total, α^* , que incluye la conversión alcanzada en la prereacción PAMS/PGE y la del curado. En la figura IV.24 se muestra la variación de la T_g en función de α^* . Se observa que las curvas de evolución de la T_g se superponen para los cuatro sistemas estudiados e incluso puede apreciarse que la T_g de la resina totalmente curada, ($\alpha^* \approx 1$), es mayor para el sistema PAMS/DGEBA y va disminuyendo con la cantidad de PGE introducida en la mezcla. Este resultado es el esperado puesto que la temperatura de transición vítrea de los polímeros termoestables debe aumentar con su densidad de entrecruzamiento. Aplicando el modelo de Williams y Pascault a estas nuevas curvas se obtienen los resultados expuestos en la tabla IV.19. Al igual que se hizo en el ajuste anterior, no se tienen en cuenta los valores de T_g cuando el sistema está segregado en fases ya que la aplicación de este modelo implica que el polímero termoestable sea homogéneo.

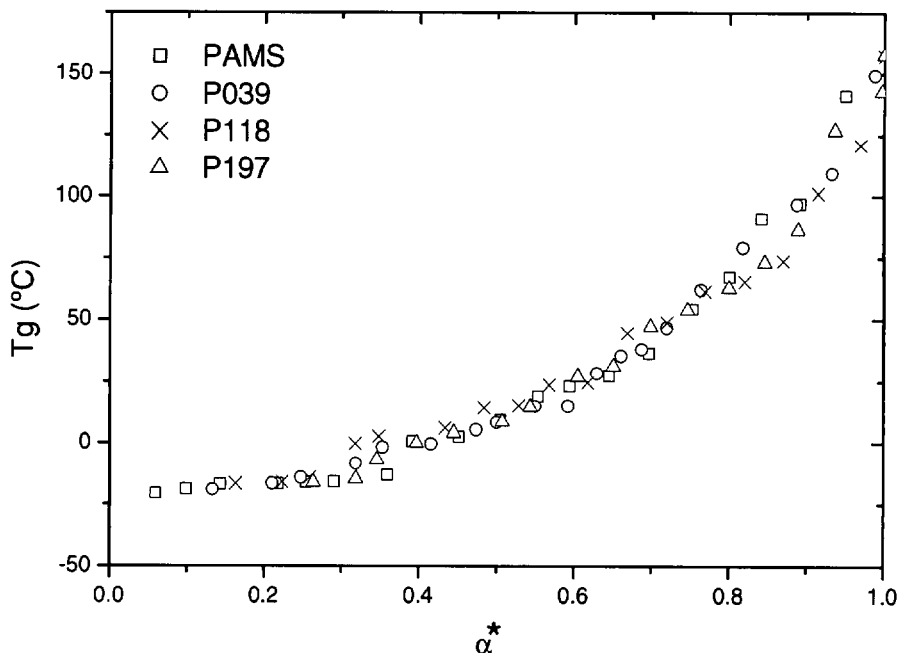


Figura IV.24. Variación de la T_g en función de la conversión epoxi total, α^* . Sólo están representados los valores de T_g obtenidos desde que los sistemas son homogéneos.

	T_{g0} (°C)	$T_{g\infty}$ (°C)	λ
PAMS	-27 ± 2	166 ± 8	$0,20 \pm 0,02$
P039	-29 ± 2	155 ± 4	$0,27 \pm 0,02$
P118	-22 ± 4	148 ± 5	$0,25 \pm 0,03$
P197	-31 ± 4	152 ± 4	$0,28 \pm 0,03$

Tabla IV.19. Valores de T_{g0} , $T_{g\infty}$ y λ obtenidos del ajuste de la variación de la T_g en función de la conversión total, α^* .

Los resultados obtenidos muestran una disminución paulatina de la $T_{g\infty}$ del sistema ha medida que aumenta la cantidad de PGE adicionada en la mezcla. Este resultado es coherente con la estructura final de las resinas. Aún así, la disminución de la T_g de los sistemas con la introducción de PGE no parece ser muy acusada. La razón es que la molécula de PGE aporta, aunque en menor proporción, rigidez al material. De hecho, anteriormente se comprobó que la resina DGEBA reaccionada sólo con PGE llega a alcanzar un valor de T_g del 92°C (Tabla IV.4). El parámetro λ es la relación entre la variación de la capacidad calorífica producida por la transición vítrea en la resina totalmente curada respecto a la que se produce en la mezcla inicial. Su valor es siempre menor que la unidad porque a medida que aumenta la densidad de entrecruzamiento, el

salto en la capacidad calorífica es menor [Pascault 2000]. Por la misma razón, su valor aumenta a medida que lo hace la cantidad de PGE en el endurecedor. Aunque no conocemos la variación de capacidad calorífica en la mezcla inicial puesto que está segregada en fases, es conocido que la variación de la capacidad calorífica durante la transición debe disminuir con la cantidad de PGE añadida, puesto que disminuye la densidad de entrecruzamiento de la red formada.

El proceso de vitrificación de una resina durante su curado ocurre cuando la Tg del sistema alcanza el valor de la temperatura de curado. Mediante el trazado de isoterms en las gráficas de evolución de la Tg se ha calculado la conversión a la que se produce la vitrificación en cada uno de los sistemas. Este cálculo se ha realizado para cuatro temperaturas, 60, 70, 80 y 90°C, que corresponden con las temperaturas de curado a las cuales se ha estudiado la cinética del proceso, y se ha aplicado en las dos gráficas de evolución de Tg, respecto a la conversión epoxi de DGEBA y a la conversión total. En la tabla IV.20 se presentan los resultados obtenidos.

Tc (°C)	α				α^*			
	60	70	80	90	60	70	80	90
PAMS	0,77	0,81	0,84	0,87	0,77	0,81	0,84	0,87
P039	0,73	0,77	0,80	0,83	0,78	0,82	0,84	0,87
P118	0,65	0,70	0,73	0,77	0,78	0,81	0,85	0,88
P197	0,57	0,61	0,64	0,68	0,76	0,80	0,84	0,87

Tabla IV.20. Conversión epoxi a la cual la Tg del sistema alcanza los valores de 60, 70, 80 y 90°C, calculada como conversión epoxi de DGEBA (α) y como conversión total (α^*), teniendo en cuenta la prerreacción con PGE.

Mientras la conversión epoxi de DGEBA a la cual el sistema vitrifica disminuye a medida que aumenta la cantidad de PGE prerreaccionada en el endurecedor poliaminosiloxánico, la conversión epoxi total, calculada teniendo en cuenta la prerreacción con PGE, permanece constante. Esto significa que la vitrificación ocurre al mismo valor de conversión amina independientemente de que el reactivo epoxídico sea DGEBA o una mezcla de DGEBA con pequeñas cantidades de PGE. Este hecho implica que el proceso de vitrificación no depende sólo de la densidad de entrecruzamientos sino también de la rigidez de las cadenas. En las mezclas que contienen PGE, existen

grupos amino reaccionados con esta molécula monofuncional, de alta rigidez estructural, debido al anillo aromático que contiene, y a la muy probable formación de enlaces de hidrógeno de los grupos hidroxilo formados por apertura del anillo oxirano con otros grupos polares cercanos.

IV.5. TRANSFORMACIONES DURANTE EL CURADO

Durante la reacción de polimerización de un polímero se producen dos fenómenos característicos, la gelificación y la vitrificación. La gelificación es una transformación irreversible en la que el sistema pasa de ser un líquido a estado elastomérico. La vitrificación del sistema consiste en el paso de estado líquido o elastomérico a un estado vítreo. Ambos de gran importancia puesto que después de la gelificación el sistema se vuelve improcesable mientras que la vitrificación inhibe la reacción de curado.

IV.5.1. Gelificación

Se ha determinado el punto gel en los diferentes sistemas estudiados a partir de medidas de solubilidad a diferentes grados de curado. El procedimiento seguido consistió en preparar mezclas con diferentes grados de conversión obtenidos en condiciones isotermas. La temperatura de curado empleada fue 80°C y los ciclos de curado empleados fueron muy cortos, hasta 8 minutos. Tras cada tratamiento térmico, las muestras con diferente grado de conversión eran disueltas en cloroformo, que es un buen disolvente tanto del DGEBA como de los poliaminosiloxanos. Las disoluciones se dejaron con agitación constante durante una hora. Transcurrido este tiempo, se inspeccionaba visualmente la disolución. A bajas conversiones se observaba que toda la mezcla se disolvía, obteniéndose una disolución transparente. Sin embargo para un determinado valor de tiempo de curado, aparecía una fracción de resina insoluble, que permanecía aún dejándola con agitación durante 24 horas. Dicho tiempo de curado se tomó como el valor de tiempo gel a 80°C. Para mayores tiempos de curado, siempre se obtenía una fracción de muestra insoluble. Los tiempos gel obtenidos de esta forma se encuentran recogidos en la tabla IV.21. En esta tabla también se encuentran los valores

de conversión en el punto gel, obtenidos por interpolación de estos tiempos en la curvas conversión vs. tiempo obtenidas por DSC isoterma a 80°C (figura IV.9).

A medida que aumenta la cantidad de PGE prerreaccionada en el endurecedor disminuye el valor de conversión en el punto gel, esto es debido a que disminuye la funcionalidad del endurecedor. Según la teoría de Flory y Stockmayer [Flory 1953] la conversión en el punto gel está relacionada con la funcionalidad de los reactivos mediante la siguiente expresión:

$$\alpha_{gel} = \sqrt{\frac{r_{eq}}{(f_e - 1)(f_a - 1)}}$$

donde f_e y f_a son las funcionalidades de cada uno de los componentes, resina y endurecedor y r_{eq} es la proporción de equivalentes epoxi/amina en la mezcla.

La resina utilizada en todas las mezclas es DGEBA que es una molécula bifuncional ($f_e = 2$). En la caracterización del endurecedor PAMS se determinó que cada cadena tiene una media de 12 unidades monoméricas, como cada monómero 3-aminopropilmetil siloxano contiene un grupo amina primaria primario, su funcionalidad es $f_a = 24$. Sin embargo, la funcionalidad del resto de los endurecedores disminuye a medida que aumenta la cantidad de PGE añadida. En su caracterización se concluyó, a partir de los resultados obtenidos por diversas técnicas, que la longitud de la cadena principal siloxánica no se modificaba durante la reacción con PGE, que la reacción PAMS/PGE llegaba al 100% de conversión en todas las estequiometrías empleadas y que las moléculas de PGE se anclaban homogéneamente a las diferentes cadenas de PAMS. Por tanto, conociendo el peso molecular de cada uno de los endurecedores PAMS:PGE, determinado por VPO, es posible calcular el número de grupos amino medio por cadena que ha reaccionado y por tanto, determinar la funcionalidad de los endurecedores modificados PAMS:PGE (tabla III.30). En la tabla IV.21 se encuentra recogidos los resultados de este cálculo junto con la conversión epoxi a punto gel calculada.

El valor de conversión en el punto gel medido experimentalmente es, en la mayoría de los casos, superior al calculado por aplicación de la ecuación de Flory y Stockmayer. Este hecho puede tener diversas justificaciones. Por un lado, los datos experimentales conllevan un gran error experimental debido al procedimiento utilizado para la

determinación del punto gel, mediante observación visual sobre un número limitado de muestras (del orden de 10 por cada sistema estudiado). Por otro lado, en el cálculo teórico de la conversión en el punto gel, la funcionalidad de los endurecedores ha sido determinada a partir de su peso molecular, sin tener en cuenta su polidispersidad y que existe una importante fracción de ciclos, del orden del 21,4% en peso, determinado en su caracterización por ^{29}Si -RMN. De forma inversa, si se calcula la funcionalidad de los endurecedores a partir de la conversión epoxi medida en el punto gel, se obtiene unos valores de 20, 22, 18 y 17 para los endurecedores PAMS, P039, P118 y P197, respectivamente. Todos ellos inferiores a los calculados por VPO. A pesar de las ligeras discrepancias observadas, se puede concluir que la teoría de Flory y Stockmayer predice razonablemente bien el valor de conversión en el punto gel en los sistemas estudiados.

	EXPERIMENTAL		TEÓRICO	
	t_{gel} (min)	α_{gel}	f_a	α_{gel}
PAMS	2,7	0,23	24,0	0,21
P039	2,5	0,22	22,2	0,22
P118	2,8	0,24	21,1	0,22
P197	4,0	0,25	18,8	0,24

Tabla IV.21. Valores de tiempo gel medidos a 80°C y su correspondiente conversión de punto gel, junto con el valor teórico predicho por el modelo de Flory y Stockmayer.

IV.5.2. Vitrificación

A medida que avanza el curado la densidad de entrecruzamiento aumenta, lo que conlleva un incremento de la T_g y de la viscosidad del sistema. En el momento en el que la T_g de la red entrecruzada alcanza el valor de la temperatura de curado se produce la vitrificación del sistema. Al alcanzar el estado vítreo se produce un descenso acusado de la velocidad de reacción, que pasa a estar controlada por la velocidad de difusión de los reactivos. Al contrario que la gelificación, la vitrificación es un proceso reversible, el control químico del curado puede ser restablecido calentando por encima de la T_g para desvitrificar el polímero parcialmente entrecruzado, esto se denomina comúnmente postcurado.

El proceso de vitrificación puede ser determinado por análisis de la cinética de curado, mientras avanza la reacción la evolución de la velocidad de reacción vendrá dada por un determinado mecanismo cinético. Sin embargo, al producirse la vitrificación, el mecanismo de reacción cambia y la velocidad de reacción pasa a ser controlada por difusión [Williams 1993, Dusek 1986]. De forma genérica, la velocidad de reacción depende fundamentalmente de una constante cinética global, $K(\alpha, T)$ y de la concentración de grupos reactivos en cada instante, $g(\alpha)$:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(\alpha, T)g(\alpha)$$

Antes de la vitrificación, la velocidad de reacción depende exclusivamente de la reacción química, no hay control difusional apreciable, tanto antes como después de la gelificación. Esto implica que la constante global de reacción sólo debe depender de la temperatura, $K(\alpha, T) \approx K(T)$:

$$\frac{d\alpha}{g(\alpha)} = K'(T)dt$$

Integrando esta expresión desde $t=0$, donde $\alpha_0 = 0$, y un tiempo t , donde la conversión es α_t , y teniendo en cuenta la dependencia de Arrhenius de la constante cinética con la temperatura se obtiene:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{g(\alpha)} = \int_0^t K'(T)dt \quad G(\alpha_t) = K'_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)t$$

donde la función integrada, $G(\alpha_t)$, sólo depende de la conversión alcanzada el tiempo de reacción t .

Para un valor de α constante, el tiempo necesario para alcanzar dicha conversión varía con la temperatura, según la ley de Arrhenius. Por tanto si el mecanismo de reacción no cambia, la representación logarítmica del tiempo necesario para alcanzar una determinada conversión frente a la inversa de la temperatura de curado debería ser una línea recta. En cambio, si se produce alguna desviación de la linealidad sería provocado por algún cambio en el mecanismo de reacción. En la figura IV.25 se muestran las representaciones del $\ln t_r$ frente a $1/T$ para los cuatro sistemas estudiados. Se observa

que a bajas conversiones se obtienen líneas rectas y paralelas, lo que indica que el mecanismo de reacción no cambia. De la pendiente de estas rectas se obtiene la energía de activación del proceso, que se encuentra recogida en la tabla IV.22. Como era de esperar, la energía de activación es constante para los cuatro sistemas estudiados, es decir, no está influenciada por la prerreacción del endurecedor con PGE. Esto ha sido observado en anteriores estudios y se debe a que la naturaleza química de DGEBA y PGE es muy similar. La energía de activación media para los cuatro sistemas es $54,7 \pm 0,8$ KJ/mol, del orden a la obtenida en anteriores apartados.

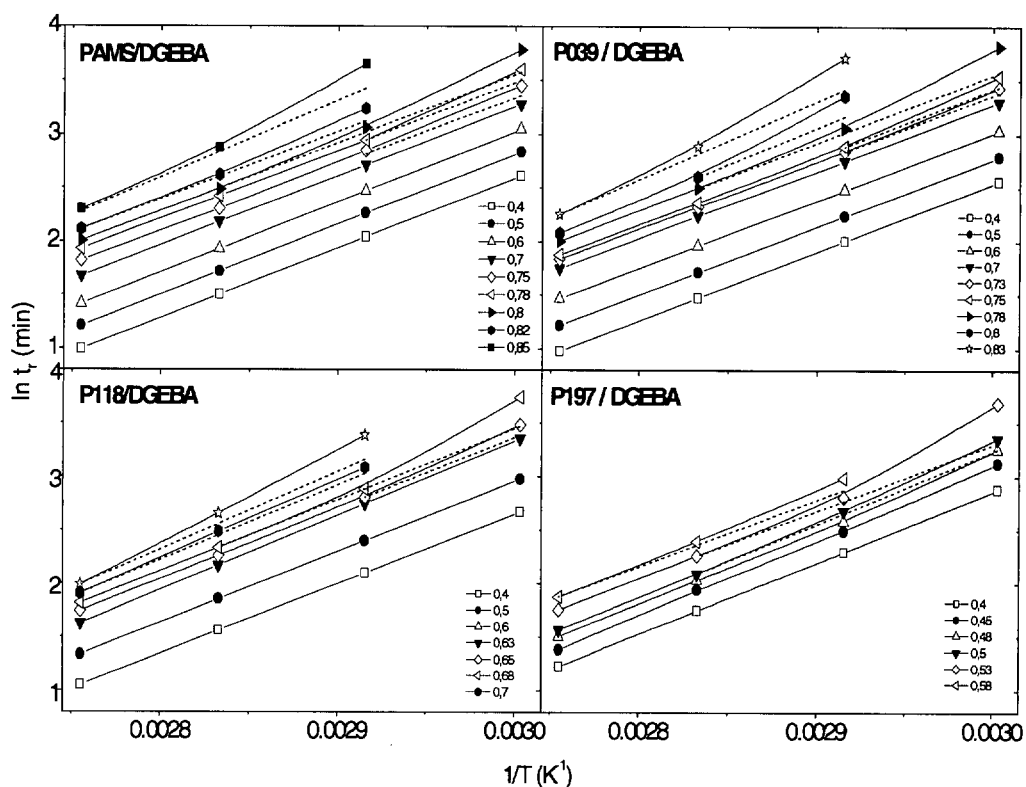


Figura IV.25. Representación del logaritmo del tiempo necesario para alcanzar una determinada conversión frente a la inversa de la temperatura de curado para los cuatro sistemas estudiados, DGEBA con PAMS, P039, P118 y P197.

A medida que aumenta la conversión epoxi, se observa una desviación de la linealidad. Esto indica que se está produciendo un cambio en el mecanismo de reacción, que puede asociarse al fenómeno de vitrificación, a partir del cual la reacción pasa a ser controlada por la difusión de los reactivos. Por eso en esta región, el tiempo necesario para alcanzar una elevada conversión es mayor que el predicho por la tendencia lineal si no hubiese un cambio del mecanismo de reacción. En la literatura [Williams 1993, Dusek 1993] se suele emplear este método para definir el comienzo de la vitrificación. En la tabla IV.22

se recoge el rango de conversiones en el que se produce la vitrificación a las temperaturas de curado estudiadas. Junto a ellas se muestra el valor de conversión epoxi al cual la Tg del sistema coincide con la temperatura de curado, analizado anteriormente durante el seguimiento de la evolución de la Tg del sistema en función de la conversión (tabla IV.20).

	Estudio cinético		Estudio de la transición vítrea			
	Ea(KJ/mol)	α_{VIT}	60°C	70°C	80°C	90°C
PAMS	54 ± 2	0,75-0,85	0,77	0,81	0,84	0,87
P039	54 ± 3	0,73-0,83	0,73	0,77	0,80	0,83
P118	56 ± 3	0,63-0,70	0,65	0,70	0,73	0,77
P197	55 ± 2	0,48-0,58	0,57	0,61	0,64	0,68

Tabla IV.22. Energía de activación del proceso e intervalo de conversiones en el que produce la vitrificación calculado mediante el seguimiento del curado y por el análisis de la Tg.

Al comparar los diferentes sistemas estudiados, se observa que la vitrificación ocurre a menores valores de conversión a medida que aumenta la cantidad de PGE introducida en el endurecedor. Esto explica las bajas conversiones alcanzadas al curar la resina con los endurecedores modificados PAMS:PGE respecto al PAMS puro. La pronta aparición de la vitrificación se justifica por el mayor valor de Tg que presentan los endurecedores prerreaccionados y su alta viscosidad, junto con el hecho de que para una misma conversión epoxi de DGEBA, la conversión amina respecto al reactivo inicial PAMS aumenta con la cantidad de PGE prerreaccionada. En general, se observa que la conversión epoxi a la cual se produce un cambio en el mecanismo cinético es ligeramente inferior a la conversión en la que la Tg del sistema alcanza el valor de la temperatura de curado.

IV.5.3. Diagramas CTT y TTT

El diagrama de Tiempo-Temperatura-Transformación (TTT), desarrollado por Gillham y colaboradores [Gillham 1984, Gillham 1990a, Gillham 1990b], es muy útil para la

descripción de las diferentes transformaciones que ocurren por la formación de una red tridimensional durante un curado isotermo. Los diagramas Conversión-Temperatura-Tiempo (CTT) permiten describir en una figura la evolución del curado y predecir el estado del sistema y la conversión epoxi alcanzada, según el tratamiento térmico aplicado.

En la figura IV.26 se muestra el diagrama CTT obtenido para los cuatro sistemas estudiados, DGEBA curado con PAMS, P039, P118 y P197. No se han introducido los valores de la T_g inicial y final porque quedan fuera de escala.

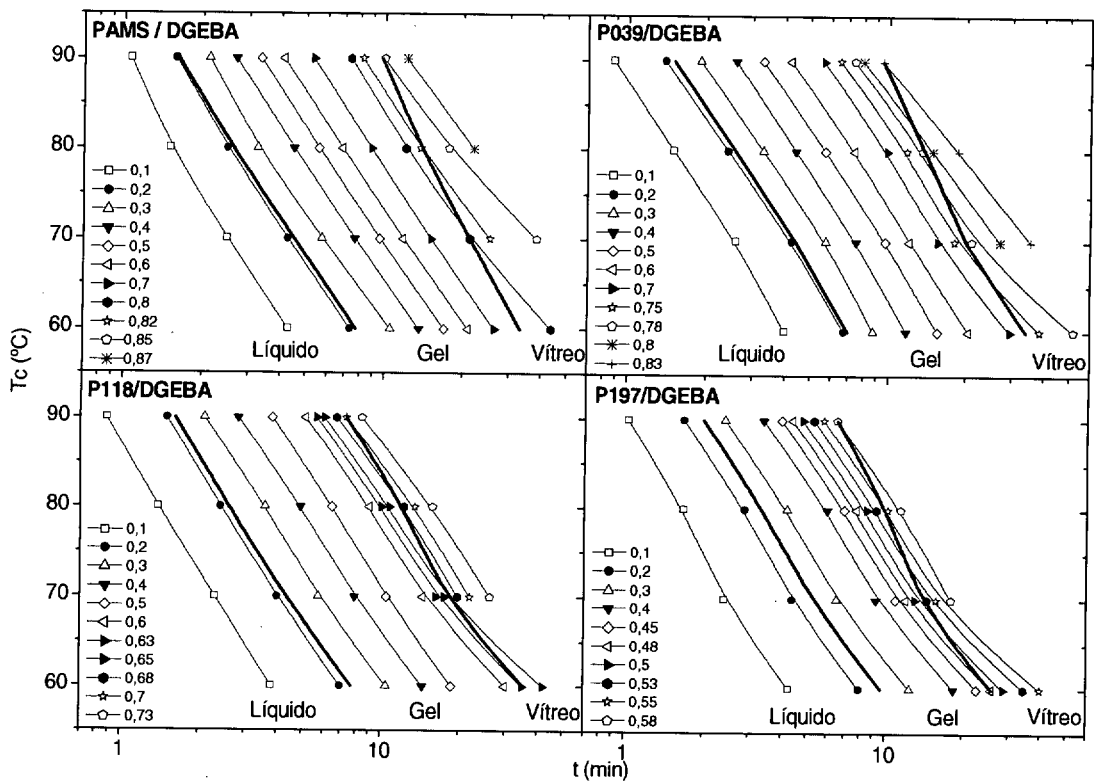


Figura IV.26. Diagrama CTT obtenido para el curado de DGEBA con PAMS, P039, P118 y P197 entre 60 y 90°C. Están representadas las líneas de isoconcentración en negro, la de gelificación en rojo y la de vitrificación en azul.

La línea de gelificación se ha trazado a partir de la conversión a tiempo gel, calculada con la teoría de Flory-Stockmayer. Mientras que la curva de vitrificación ha sido obtenida a partir del anterior análisis realizado del proceso de vitrificación mediante el estudio cinético de la aparición del control por difusión. Este diagrama permite conocer la evolución de los sistemas durante el curado isotermo a una temperatura entre 60 y 90°C. El comportamiento de los cuatro sistemas es similar, inicialmente se encuentran en estado líquido. Comienza la reacción de curado y al alcanzar una determinada

conversión, del orden de 21% al 24%, dependiendo del endurecedor utilizado, se produce la gelificación. Dicho proceso no inhibe el proceso de curado, por lo que la reacción sigue avanzando, hasta que a elevados valores de conversión se produce la vitrificación. A partir de este momento, la reacción de curado pasa a estar controlada por la difusión de los reactivos, por lo que el valor de la conversión epoxi aumentará, pero más lentamente hasta detenerse. Con los diagramas completos debería observarse una convergencia entre la curva de gelificación y vitrificación a un bajo valor de temperatura. Dicha convergencia no es observable en los diagramas expuestos porque la gelificación de los sistemas DGEBA/poliaminosiloxanos ocurre a muy baja conversión, debido a la elevada funcionalidad del endurecedor. Así a las temperaturas de curado habituales, el sistema siempre alcanza primero la gelificación, antes de llegar a la vitrificación. Al comparar los cuatro sistemas, se observa que a medida que aumenta la cantidad de PGE prereaccionada en el endurecedor poliaminosiloxánico, la separación entre las líneas de gelificación y vitrificación es cada vez menor. En la figura IV.27 se muestran los diagramas TTT (Tiempo-Temperatura-Transformación) obtenidos para los cuatro sistemas estudiados, donde se presentan las curvas de gelificación y vitrificación.

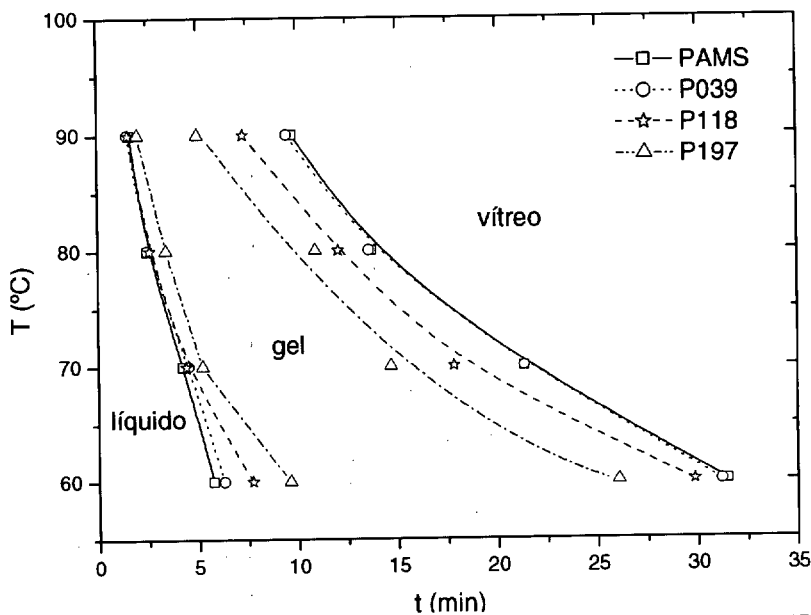


Figura IV.27 Diagramas TTT para el curado de DGEBA con PAMS, P039, P118 y P197.

Las curvas de transformación de estado líquido a gel son similares para los cuatro sistemas, aunque se desplazan hacia mayores tiempos de reacción a medida que aumenta la cantidad de PGE prereaccionada en el endurecedor, sobre todo a bajas

temperaturas de curado. La razón es que la conversión gel aumenta ligeramente a medida que disminuye la funcionalidad del endurecedor, desde 0,21 para el PAMS, hasta 0,24 para el P197 (calculados por la ecuación de Flory y Stockmayer), mientras que la velocidad de reacción es menor, debido al aumento de viscosidad del sistema. En las curvas de vitrificación de los cuatro sistemas se aprecian importantes diferencias. A una misma temperatura de curado, la transición a estado vítreo ocurre a menores tiempos de reacción a medida que aumenta la cantidad de PGE prerreaccionada en el endurecedor. Esto es debido a que los endurecedores modificados PAMS:PGE tienen mayor viscosidad y más elevado valor de T_g . Los tiempos de reacción expuestos en los diagramas han sido obtenidos para la reacción de DGEBA con los endurecedores PAMS y PAMS:PGE, sin tener en cuenta la prerreacción con PGE. Por tanto, a un mismo valor de conversión epoxi, la T_g del sistema P197/DGEBA será mayor que para el sistema curado con PAMS, puesto que, como ya se ha explicado anteriormente, para una misma conversión epoxi de DGEBA, la conversión amina es mayor en los sistemas curados con PAMS:PGE. En resumen, la introducción de PGE en el endurecedor, aunque produce un ligero retraso de la gelificación, también provoca una más pronta vitrificación, haciendo que las conversiones epoxi de DGEBA alcanzadas sean inferiores para una misma temperatura de curado.

Otro proceso de especial relevancia que ocurre durante el curado es la homogeneización del sistema. En el estudio de la miscibilidad de las mezclas estequiométricas de DGEBA con los diferentes endurecedores poliaminosiloxánicos, PAMS y PAMS:PGE, se comprobó que inicialmente son heterogéneas y con el avance de la reacción se produce la miscibilización. Mediante la técnica de reflexión de luz se determinó el tiempo al cual se produce la homogeneización de cada sistema cuando la temperatura de curado es 60°C. Además se observó que este proceso no es instantáneo sino que se produce en un intervalo de conversiones. Es importante evaluar cuándo se produce la homogeneización del sistema respecto a la conversión a la cual se produce la gelificación. Cuando el sistema gelifica se produce un gran aumento de la viscosidad, por lo que está justificado suponer que es, en este instante, donde se determina, en gran medida, la morfología final de la resina curada. En la figura IV.28 se representa las conversiones a las que los sistemas alcanzan la homogeneización y las correspondientes al punto gel, para los cuatro sistemas estudiados. Para el proceso de homogeneización se

han representado tres líneas diferentes, que corresponden con el inicio y final del proceso y el punto medio, definidos anteriormente (figura IV.4).

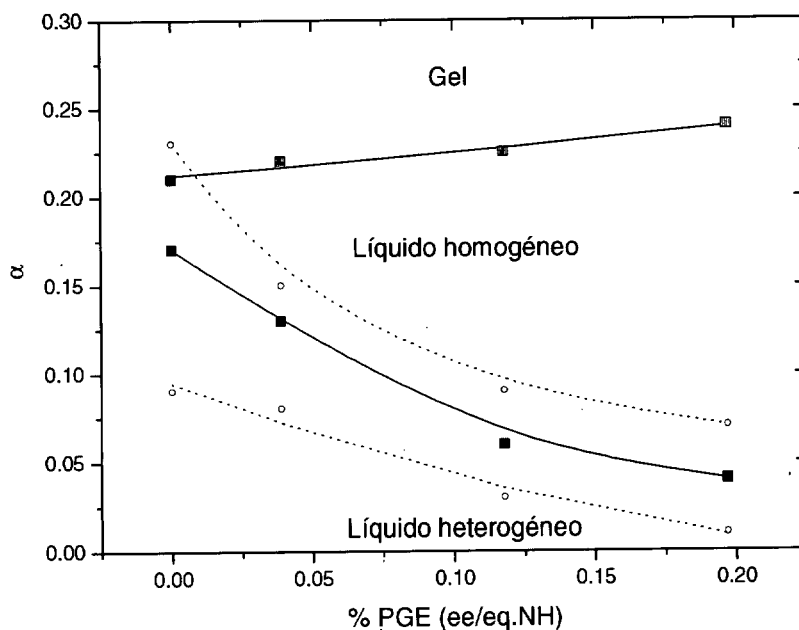


Figura IV.28. Valor de la *conversión a la cual ocurre los procesos de homogeneización y gelificación*, obtenidos para cada uno de los sistemas estudiados a 60°C. Representación frente al %PGE, representado por la relación de equivalentes epoxi reaccionados de PGE respecto a los grupos amina totales de PAMS.

En general, la conversión a la cual se produce la homogeneización es inferior a la conversión en el punto gel. Se parte, en todos los casos, de una mezcla heterogénea, segregada en fases, pero a medida que avanza el curado se convierte en un líquido homogéneo, que posteriormente gelifica. Esto induce a pensar que las resinas curadas obtenidas deben estar constituidas por una única fase. Por otro lado, se aprecia claramente que a medida que aumenta la cantidad de PGE introducida en el endurecedor, mayor es la conversión en el punto gel, y sin embargo, disminuye la conversión a la cual se produce la homogeneización. Por tanto a medida que aumenta la cantidad de PGE prereaccionada, mayor es la diferencia entre el valor de conversión al cual se produce la homogeneización y posterior gelificación. Esto induce a pensar que la homogeneidad de las muestras debe ser mayor cuando el endurecedor utilizado ha sido modificado con PGE respecto a las curadas con PAMS puro. La morfología de las resinas curadas será estudiada en el siguiente capítulo.

CAPÍTULO V.

PROPIEDADES DE **LAS RESINAS CURADAS**

V.1. MORFOLOGÍA

La transparencia de la resina curada, junto con la presencia de un única T_g , indican que los sistemas DGEBA/poliaminosiloxano son homogéneos a escala macroscópica. Sin embargo, estas evidencias experimentales no demuestran que no existan segregaciones a una escala inferior. Se ha comprobado que en sistemas multifásicos con dominios de tamaño inferior a $2\text{-}15\mu\text{m}$ no es posible observar los movimientos segmentales asociados a la transición vítrea, lo que provoca la medición de una única T_g , correspondiente a la matriz [Utracki 1990]. Por otro lado, la determinación del proceso de separación de fases mediante técnicas de transmisión de luz visible sólo detecta dominios cuyo diámetro medio sea superior a $0,1\text{-}1\mu\text{m}$ [Williams 1990b].

La mayoría de los polímeros termoestables presentan cierta heterogeneidad a escala microscópica, provocada por un incompleto curado. En los sistemas estudiados, existen evidencias que inducen a sospechar en un cierto grado de heterogeneidad, como la segregación inicial en fases de los componentes o la proximidad de los procesos de homogeneización y gelificación. Por eso se ha llevado a cabo el estudio de su morfología, analizando la evolución de la microestructura en función del grado de conversión alcanzado.

En primer lugar, se analizaron las transiciones térmicas por DMTA, una técnica más sensible que la de DSC, sobre todo cuando las resinas poseen elevados grados de entrecruzamiento, y que permite determinar la presencia de inhomogeneidades. Si existiese separación de fases, aparecerían varias transiciones vítreas, correspondientes a cada una de las fases. Además, en los polímeros termoestables, la presencia de inhomogeneidades, principalmente asociadas con regiones de diferente densidad de entrecruzamiento, se puede determinar por la anchura que presenta el máximo de tangente de pérdidas durante la transición vítrea.

Por otro lado, se ha estudiado la homogeneidad de las muestras mediante técnicas microscópicas, que abarcan diferentes escalas de observación: microscopía óptica (MO), SEM y TEM. Éstas, en principio, permiten detectar si los sistemas son monofásicos o por el contrario, se encuentran segregados en fases. Por SEM, se realizaron dos estudios diferentes mediante la detección de electrones secundarios (ES)

y retrodispersados (BSE). La obtención de imágenes de ES se realizó para analizar la homogeneidad física de las muestras. Sin embargo, el uso del detector de BSE permitió el estudio de la homogeneidad composicional.

Por último, se utilizó una técnica novedosa en el estudio de la miscibilidad de mezclas poliméricas, el análisis semicuantitativo por EDS-SEM, que permite determinar la existencia de inhomogeneidades debidas a diferencias de composición sobre la superficie de las muestras y cuantificarlas.

Todos estos estudios se realizaron sobre muestras de DGEBA curadas con PAMS, P039, P118 y P197, a las que se les aplicó diferentes tratamientos térmicos de curado y postcurado, para analizar la influencia del grado de curado en la microestructura de los sistemas. Las probetas analizadas fueron preparadas por inyección a baja presión en un molde de teflón, siguiendo el procedimiento expuesto en el capítulo II. Esto también ha permitido estudiar la viabilidad de estos sistemas, a escala de laboratorio, con respecto a su procesado mediante un proceso de inyección.

V.1.1. Análisis de las transiciones térmicas por DMTA

Se realizaron medidas mediante flexión en un punto a cuatro frecuencias diferentes: 0,3, 1, 3 y 30Hz. El tratamiento térmico aplicado fue un barrido dinámico desde 30°C hasta 200°C. Las condiciones experimentales se encuentran recogidas en el capítulo II (apartado II.5.5.g). Las muestras analizadas son resinas curadas con PAMS, P039 y P118 a 120°C durante 2 horas y sometidas a un posterior tratamiento de postcurado a 150°C. Con el mismo tratamiento térmico, la conversión epoxi de DGEBA alcanzada por las probetas una vez procesadas, determinada mediante el análisis por n-FTIR, es distinta para cada uno de los sistemas estudiados y se encuentra recogida en la tabla V.1. El sistema DGEBA/P197 será analizado posteriormente.

En la figura V.1. se muestra la variación de $\tan \delta$ para los tres sistemas estudiados. La transición vítrea produce un acusado descenso del módulo de elasticidad del material, que se traduce en un máximo en $\tan \delta$. A medida que aumenta la frecuencia del ensayo, las curvas se desplazan hacia mayores temperaturas. Normalmente, se ha observado

para la mayoría de los polímeros termoestables, que un aumento de una década en la frecuencia produce un desplazamiento de la curva de 7°C [Nielsen 1994].

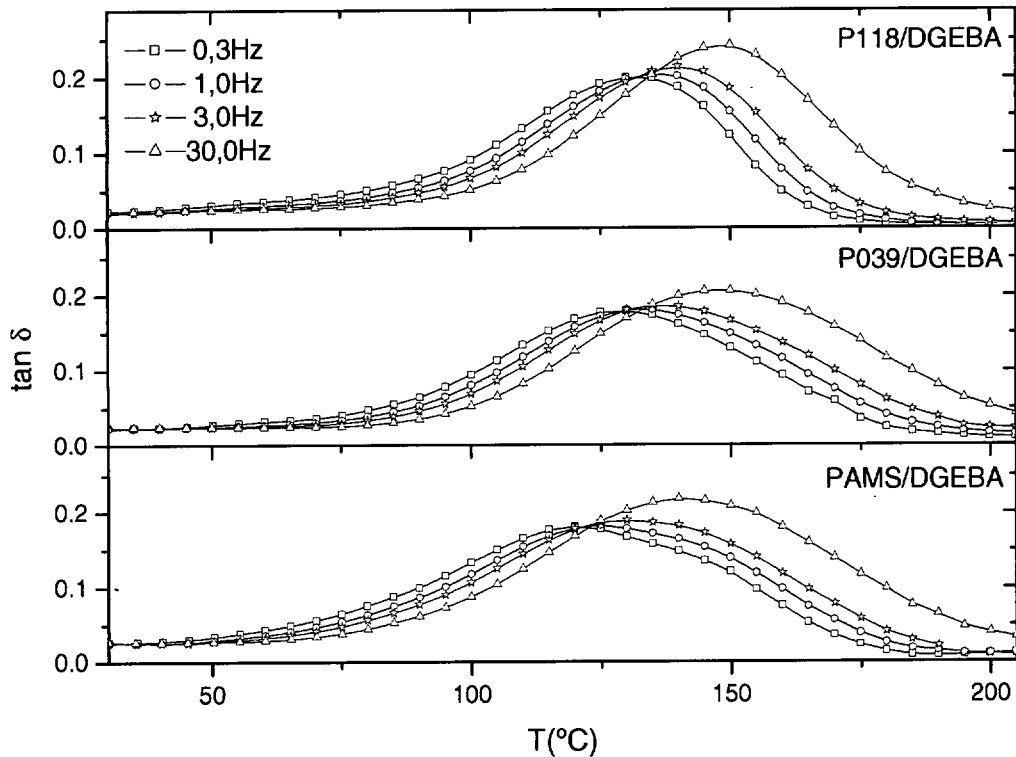


Figura V.1. Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura para muestras de DGEBA curadas con PAMS, P039 y P118 a 120°C (2 horas) y postcuradas a 150°C (1 hora).

La anchura del pico de la tangente de pérdidas es superior a la observada por otros autores para muestras de DGEBA curadas con diaminas convencionales [León 1998, Tsang 2001]. La anchura del pico, desde el primer punto en el que el valor de $\tan \delta$ empieza a aumentar hasta que vuelve a adoptar un valor constante, oscila comúnmente entre 80 y 100°C , para resinas epoxídicas curadas con diaminas convencionales. Sin embargo, en los sistemas estudiados, presenta una anchura del orden de 130 - 150°C . Esta observación parece mostrar que existe un cierto grado de heterogeneidad en las muestras estudiadas. Normalmente, este hecho se asocia a la presencia de zonas en la muestra con diferente grado de entrecruzamiento [Pascault 2002]. Se observa también un estrechamiento de los picos al aumentar la cantidad de PGE prereaccionada en el endurecedor, lo que podría indicar una mayor homogeneidad de estos sistemas.

En la tabla V.1 se encuentran recogidas las temperaturas en las que se registra el máximo de $\tan \delta$ obtenidos para cada sistema a diferentes frecuencias. Estos resultados

son inferiores a los valores de Tg determinados por DSC (figura IV.23), debido a la diferente preparación de las muestras. Por otro lado, al determinar la Tg por DSC de las probetas procesadas se obtenían valores de Tg menores que la temperatura en el máximo del factor de pérdidas, incluso a la menor frecuencia analizada. Este hecho es muy común, al comparar los valores de Tg de polímeros termoestables medidos por DSC y DMTA. Algunos autores afirman que la determinación de la Tg por DMTA a muy bajas frecuencias (0,1Hz) es comparable con la Tg medida por DSC al final de la transición [Gillham 1990b].

	α	$T_g^{\text{DMTA}} (\text{°C})$			
		0,3Hz	1Hz	3Hz	30Hz
PAMS	0,96	120	125	132	140
P039	0,87	127	133	138	148
P118	0,86	132	137	142	151

Tabla V.1. Temperatura del máximo de la tangente de pérdidas para muestras de DGEBA curadas con PAMS, P039 y P118 a 120°C y postcuradas a 150°C.

El desplazamiento del máximo del pico de la curva de pérdidas en función de la frecuencia permite calcular la energía de activación asociada al proceso de relajación. Se ha obtenido una energía de activación aparente de 300 ± 27 , 308 ± 9 , 345 ± 9 KJ/mol, para DGEBA curada con PAMS, P039 y P118, respectivamente. Estos valores son similares a los reportados en la literatura para resinas altamente entrecruzadas con endurecedores amina [León 1998]. El aumento en la energía de activación aparente se justifica por la fuerte dependencia de este parámetro con la temperatura [Nielsen 1994]. A medida que aumenta la cantidad de PGE prereaccionada en el endurecedor, las curvas se desplazan a mayores valores de temperatura y esto provoca un aumento en la energía de activación.

El sistema DGEBA/P197 se ha analizado de manera independiente, al presentar un comportamiento diferente, debido a problemas en su procesado. Al preparar las probetas por inyección a baja presión aplicando el mismo tratamiento térmico, 120°C (2horas) y 150°C (1h), el grado de conversión epoxi alcanzado era sólo 0,53. Este resultado, junto a la baja transparencia que presentaba el material procesado, hace sospechar problemas de homogeneización. Para comprobarlo, se estudió su comportamiento por DMTA, que

se muestra en la figura V.2. Se observa claramente dos máximos en la tangente de pérdidas que se puede asociar con una segregación en fases. Los máximos se encuentran a muy bajos valores de temperatura, lo que se justifica por el bajo grado de conversión alcanzado. Esta heterogeneidad se ha asociado a problemas en el procesado, puesto que en los anteriores análisis no se obtuvo ningún resultado que indujera a pensar que este sistema estaba segregado en fases. Por DSC, se determinó que el sistema P197/DGEBA a partir de un 5% de conversión presenta una única Tg, y, en el estudio del curado por DSC y n-FTIR, se observó que alcanzaba grados de conversión relativamente altos. Mas aún, en el estudio de los diagramas TTT de los sistemas DGEBA curados con poliaminosiloxanos, se concluyó que a medida que aumenta la cantidad de PGE prerreaccionada en el endurecedor antes se produce la homogeneización. Esto, junto al hecho de que la conversión en el punto gel es mayor, hacía suponer una mayor homogeneidad de la muestra P197/DGEBA respecto al resto. Por eso, la heterogeneidad observada para esta muestra debe estar relacionada con el procedimiento utilizado para la obtención de las probetas.

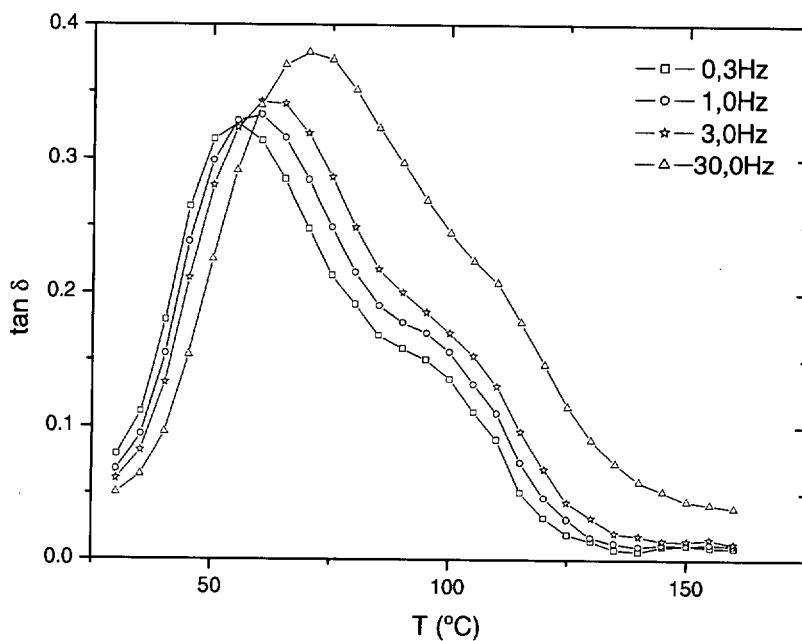


Figura V.2. Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para el sistema P197/DGEBA curado a 120°C y postcurado a 150°C.

Como se comentó en la parte experimental, las probetas fueron preparadas en un molde de teflón con paredes de vidrio. La mezcla era preparada por agitación mecánica a temperatura ambiente aplicando vacío, y luego inyectada en el molde. De esta forma, el



procesado es relativamente fácil y rápido para cada una de las diferentes muestras analizadas, excepto para el sistema DGEBA/P197. La viscosidad del endurecedor P197 a 37°C es muy elevada, del orden de 27 MPa.s (tabla III.38), respecto al resto, cuyo valor oscila entre 0,5 y 7MPa.s. Esto provocaba que el procesado del sistema P197/DGEBA fuese mucho más largo y tedioso. Como a temperatura ambiente, la reacción epoxi/amina es muy lenta, el elevado tiempo requerido para la inyección parece provocar una gran inhomogeneidad de la mezcla inicial que evita que el proceso del curado avance al aumentar la temperatura, obteniéndose muestras heterogéneas. Para comprobar estas afirmaciones se ha llevado a cabo un análisis por MO y SEM de esta probeta.

V.1.2. Estudio microscópico

Los resultados expuestos hasta ahora parecen afirmar que la resina DGEBA curada con PAMS, P039 y P118 está compuesta por una única fase. Sin embargo también se han obtenido evidencias experimentales de que debe existir algún tipo de heterogeneidad. Para confirmar estas afirmaciones e investigar la naturaleza de la inhomogeneidades se han aplicado varias técnicas microscópicas, intentando cubrir muy diferentes escalas de observación. Las muestras han sido analizadas por MO, ESEM y TEM. Con ellas se podrían detectar dominios desde tamaño macroscópico hasta de dimensiones inferiores a 0,1nm.

El análisis microscópico se ha realizado para muestras de DGEBA curadas con PAMS, P039 y P118, a las que se les aplicó un tratamiento térmico de curado de 60°C durante dos horas. La baja temperatura de curado utilizada tiene como objetivo obtener un relativo bajo grado de conversión de los sistemas y por tanto, fomentar la posible segregación que pudiese existir. En la figura V.3 se muestran las micrografías obtenidas por ESEM de la muestra PAMS/DGEBA a diferentes aumentos. Dicha muestra fue preparada por inyección y la superficie estudiada procede de una fractura transversal a la dirección de inyección de la probeta. Para este primer análisis, el detector utilizado en ESEM es el de electrones secundarios, que permite estudiar la topografía de las muestras. En caso de que el material fuera heterogéneo, detectaría las diferentes fases de la muestra, perfilando las interfases.

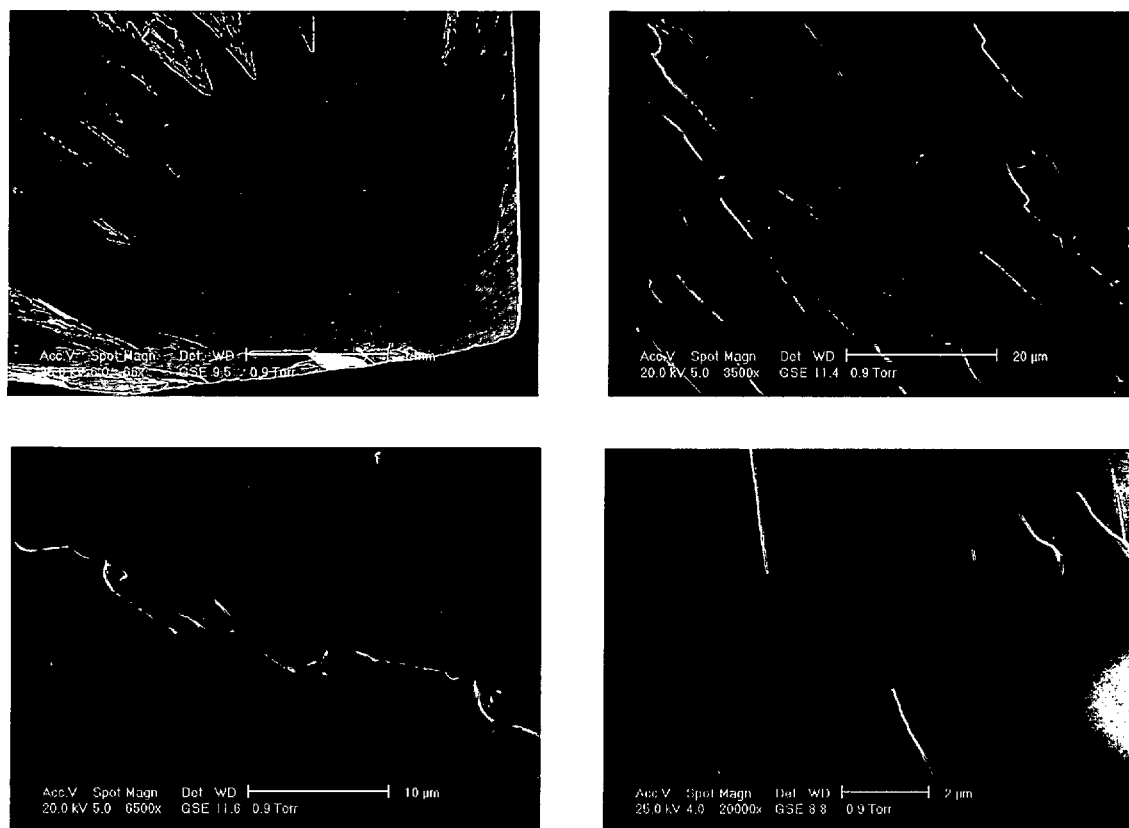


Figura V.3. Micrografías de ESEM obtenidas a diferentes aumentos de la probeta de DGEBA/PAMS curada a 60°C.

Todas las micrografías obtenidas presentan una superficie homogénea, sin ningún tipo de segregación física apreciable, en concordancia con los anteriores resultados obtenidos por DSC y DMTA. El mismo análisis fue realizado para el resto de los sistemas estudiados, obteniéndose la misma conclusión. A las escalas estudiadas, la resina curada con un endurecedor poliaminosiloxánico no presenta separación de fases. Por esta razón, se analizó la morfología de los sistemas a mayores aumentos, por TEM. Para este estudio, la probeta fue cortada con un ultramicrotomo y teñida con OsO_4 , para favorecer el contraste, siguiendo el procedimiento descrito en la parte experimental (apartado II.5.5.h). Como en el sistema DGEBA/PAMS sólo la resina epoxídica presenta dobles enlaces insaturados, procedentes de los anillos bencénicos, el OsO_4 debe quedarse anclado a este compuesto. Si existiese separación de fases, al teñir la muestra se favorecería el contraste entre ellas, provocado por el incremento de la emisión del metal pesado respecto a la fase polisiloxánica que quedaría sin teñir [Sawyer 1996]. En la figura V.4. se muestran las micrografías obtenidas por TEM para la misma muestra (DGEBA/PAMS curada a 60°C). En ellas no se aprecia ninguna

diferencia de contraste apreciable, lo que implica que la muestra es homogénea, incluso en una escala de observación del orden de 500-50nm.

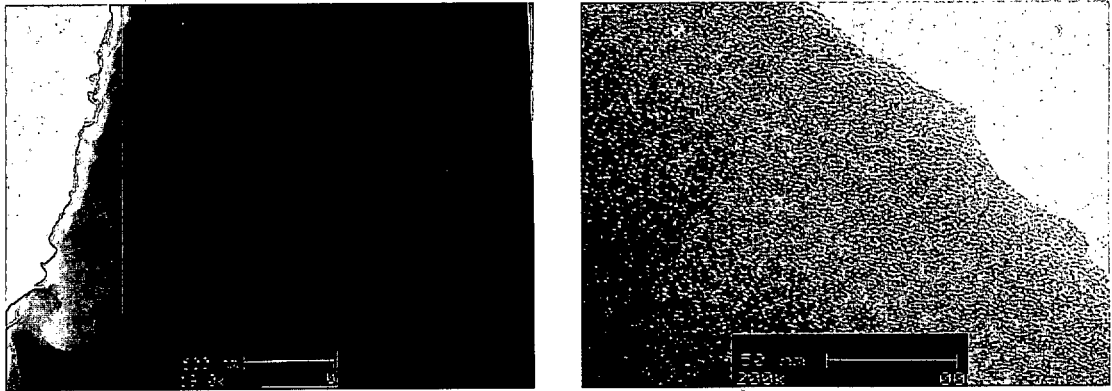


Figura V.4. Micrografías de TEM obtenidas a diferentes escalas para la muestra DGEBA/PAMS curada a 60°C.

Se comprobó también la homogeneidad física de las muestras curadas con P039 y P118, pero diferentes resultados fueron obtenidos al analizar la muestra curada con P197. En la figura V.5. se muestran algunas de las micrografías obtenidas por ESEM de la superficie de fractura de una probeta preparada por inyección aplicando un tratamiento de curado de 60°C. En ellas se aprecia que sobre la matriz continua existen dominios de forma esférica segregados. En posteriores análisis se analizará la composición de las segregaciones observadas.

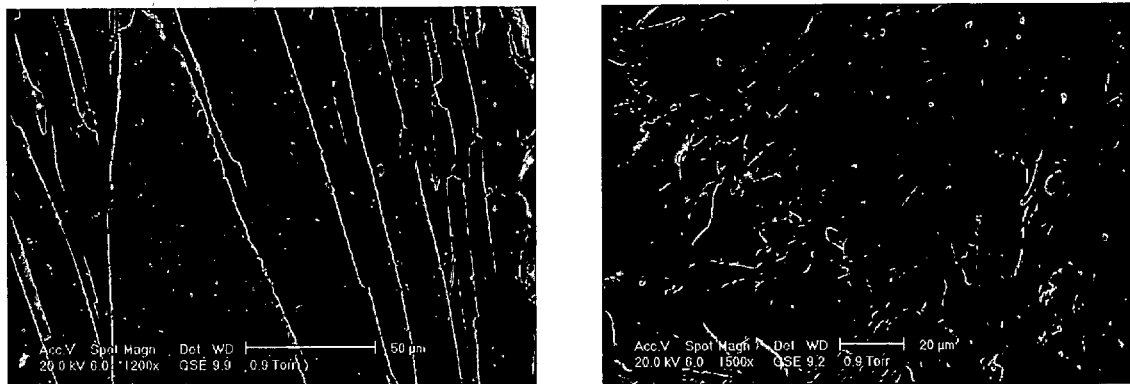


Figura V.5. Micrografías obtenidas por ESEM de la superficie de fractura de una probeta de DGEBA/P197 curadas a 60°C.

La heterogeneidad observada para la muestra P197/DGEBA ya fue predicha en el análisis por DMTA y se ha asociado a problemas en su procesado.

La confirmación de esta afirmación se obtuvo al preparar dos muestras de DGEBA/P197 aplicando el mismo tratamiento térmico (60°C durante dos horas) mediante dos procesos diferentes. Una fue preparada por la técnica de inyección a baja presión en molde y la otra fue curada en el horno del calorímetro del DSC. Ambas muestras fueron analizadas por ESEM, en este caso, se ha utilizado el detector de electrones retrodispersados, que permite determinar diferencias de composición sobre la superficie de las muestras. En la figura V.6. se muestran algunas de las micrografías obtenidas. Con este experimento se comprobó que la muestra sintetizada en el horno de DSC es mucho más homogénea. Sin embargo, en las micrografías de la probeta procesada por inyección a baja presión, se observaban varias regiones dispersas, cuyo contraste es muy diferente al de la matriz, lo que implica diferencias en la composición química.

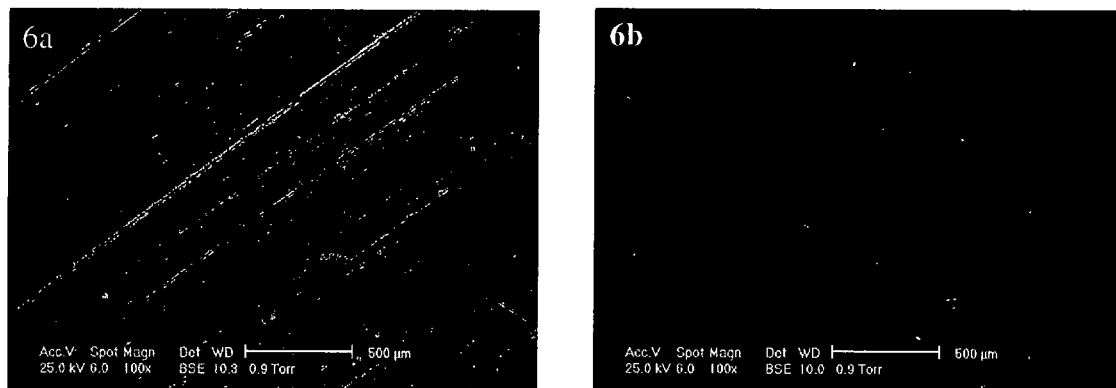


Figura V.6. Micrografías del sistema P197/DGEBA curado a 60°C obtenido mediante inyección en molde (6a) y en el horno de DSC (6b).

Mediante el análisis microscópico se ha determinado que las muestras son homogéneas, no presentan separación de fases, excepto el sistema DGEBA/P197, que debido a problemas durante el procesado, presenta cierto grado de inhomogeneidad. Pero todas las técnicas utilizadas hasta el momento para el análisis de la morfología de las muestras (MO, ESEM, con el detector de ES, y TEM) sólo permiten el estudio de la separación física en fases pero no detectan si las muestras son homogéneas o existen gradientes de concentración. Por eso se ha llevado a cabo otro análisis mediante ESEM, pero en este caso utilizando el detector de BSE, que es capaz de detectar diferencias de composición. Para un correcto estudio, con este detector, se necesitan superficies perfectamente planas. Por ello las superficies de las probetas obtenidas por inyección fueron pulidas

mecánicamente. Las micrografías obtenidas con el detector de BSE para los diferentes sistemas curados a 60°C durante dos horas se recogen en la figura V.7.

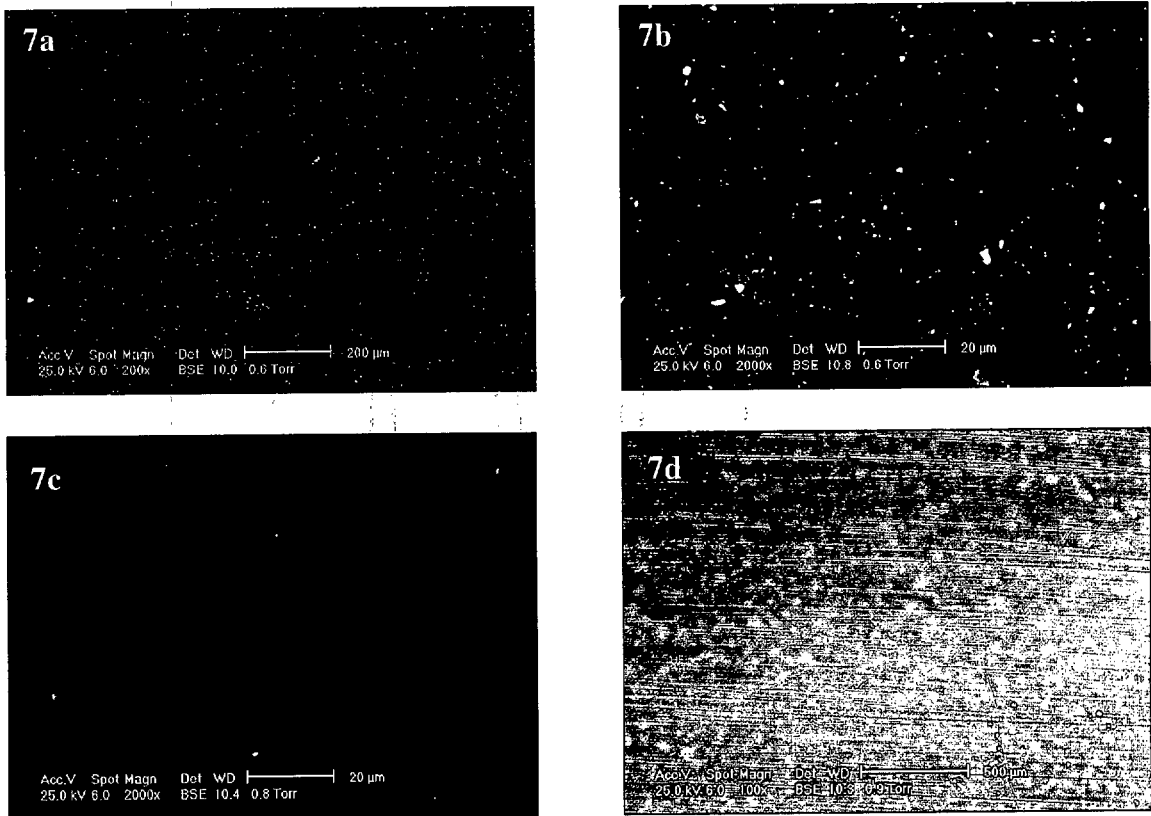


Figura V.7. Micrografías obtenidas por ESEM con el detector de BSE de muestras pulidas de DGEBA curadas con PAMS (7a), P039 (7b), P118 (7c) y P197 (7d) a 60°C durante 2 horas.

En la resina curada con P197 se observa ya a bajos aumentos una serie de dominios distribuidos por la matriz. Estas segregaciones también se aprecian para la resina curada con PAMS, aunque el contraste obtenido entre las diferentes zonas es menor. Para observar algún tipo de inhomogeneidad en la muestra DGEBA/P039 fue necesario llegar a mayores aumentos, diez veces más que para las resinas curadas con PAMS y P197. Aunque en la imagen obtenida se aprecia que la muestra no es totalmente homogénea, no es posible distinguir dominios de diferente composición. Por último, para la muestra DGEBA/P118 no fue posible capturar una imagen en la que se observase algún tipo de heterogeneidad.

En muestras perfectamente planas, las zonas más brillantes en una imagen obtenida con el detector de BSE deben corresponder a los elementos más pesados, puesto que la intensidad de emisión de electrones retrodispersados aumenta al aumentar el número

atómico de los elementos de la muestra. Pero si la superficie de la muestra posee algún tipo de relieve, el contraste composicional puede verse sustancialmente afectado puesto que puede haber zonas más favorablemente orientadas hacia el detector, observando entonces un artefacto. Para separar el contraste composicional y topográfico se han capturado imágenes con varios detectores (A/B). La información que aporta cada uno de ellos ya fue expuesta en la parte experimental (apartado II.5.3). En la figura V.8 se muestran las imágenes obtenidas para las muestras estudiadas usando el modo A+B y A-B. La imagen obtenida por el modo diferencia (A-B) pone claramente de manifiesto la morfología del relieve de la muestra, por el contrario, la imagen obtenida en modo suma (A+B), está influenciada por el relieve y las diferencias composicionales.

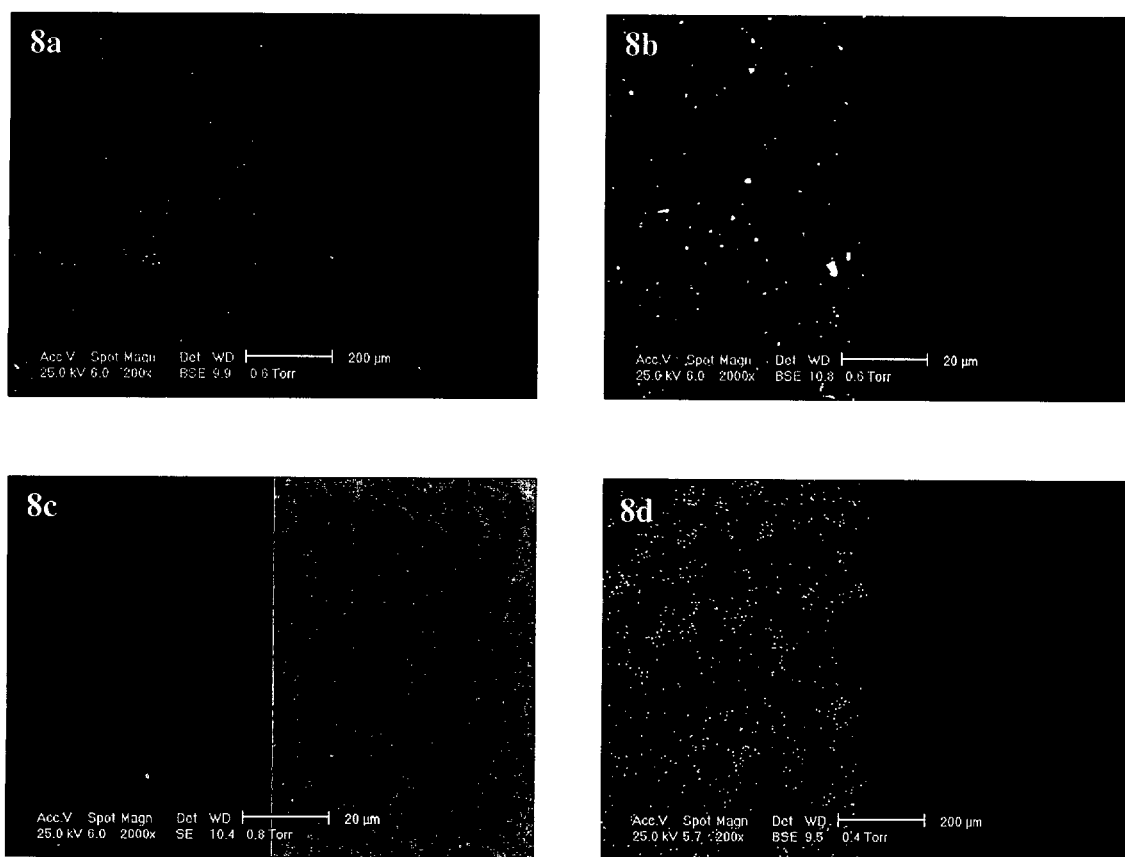


Figura V.8. Micrografías de ESEM obtenidas con el detector de BSE en modo topográfico (A-B, a la derecha de cada imagen) y en modo composicional (A+B, a la izquierda) para muestras de DGEBA curadas con PAMS (8a), P039 (8b), P118 (8c) y P197 (8d) a 60°C durante dos horas.

Con las imágenes de BSE en modo diferencia, se confirma que la superficie de las muestras es, a estas escalas, perfectamente plana. Esto permite, por tanto, asegurar que las zonas de mayor brillo deben corresponder con áreas ricas en Si, que es el elemento

de mayor número atómico en las resinas estudiadas. Con este análisis se puede afirmar que las muestras de DGEBA curada con los poliaminosiloxanos, aunque homogéneas físicamente y monofásicas, presentan una segregación composicional en forma de áreas ricas en Si, y por tanto en el endurecedor poliaminosiloxánico, único componente que contiene este elemento. Este resultado confirma las anteriores evidencias experimentales, las muestras presentan una única Tg por lo que no debe existir separación en fases, sin embargo la inmiscibilidad inicial de los componentes y la proximidad del proceso de homogeneización y gelificación provocan una cierta heterogeneidad composicional en las muestras. Además se aprecia que a medida que aumenta la cantidad de PGE prereaccionada en el endurecedor, mayor es la homogeneidad de las muestras. De hecho, por esta técnica ha sido imposible visualizar ningún tipo de segregación para la resina curada con P118.

En las micrografías obtenidas, se observan unos puntos muy brillantes sobre la superficie de las muestras. La figura V.9. muestra una ampliación de una de estas regiones. Estas partículas ya han sido observadas por otros autores [Cabanelas 2000] y se atribuye a la carbonatación de las aminas que no han reaccionado. Con el tratamiento de curado aplicado (60°C durante dos horas), la conversión epoxi alcanzada es del orden de 0,7-0,8, dependiendo del endurecedor utilizado, lo que implica que todavía existe un gran número de grupos amina sin reaccionar. Aunque no se conoce exactamente el mecanismo, la reacción de carbonatación de las aminas suele describirse mediante la siguiente ecuación:

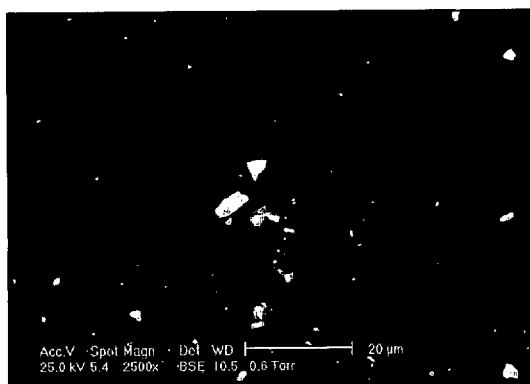
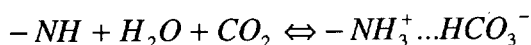


Figura V.9. Ampliación de las partículas, debidas a la carbonatación, que aparecen en la superficie de las resinas pulidas.

La reacción de carbonatación de las aminas está favorecida por la presencia de agua y del dióxido de carbono del aire. Se comprobó que la aparición de estas partículas de carbonatación se producía principalmente al pulido de las probetas en el que se utilizaba agua como refrigerante, mientras que en muestras recién sintetizadas y almacenadas a vacío, no se observan apenas dichas partículas. La asociación de estas observaciones a la reacción de los grupos amina que no han reaccionado se confirma al observar detenidamente las imágenes de las superficies de las muestras (figura V.7). Las partículas brillantes se encuentran principalmente sobre las regiones de mayor concentración de Si, es decir, donde debe haber mayor cantidad de poliaminosiloxano y por tanto, regiones donde el grado de conversión alcanzado es menor y mayor debe ser la concentración de grupos amino no-reaccionados. Esta observación se aprecia claramente en la muestra DGEBA/P197, donde el grado de heterogeneidad es muy elevado.

Mediante el estudio de las muestras por BSE en modo A+B y A-B, se ha confirmado que las muestras son planas y por tanto, que las zonas más brillantes deben corresponder con áreas ricas en el elemento más pesado, Si. Debido a la dificultad de delimitar las diferentes regiones en las micrografías se han realizado dos estudios por EDS-SEM. Primero se determinó el porcentaje de Si medio en toda la región analizada y luego se realizaron diversos análisis composicionales puntuales sobre las zonas brillantes. Con este estudio se confirmó, una vez más, que en los dominios observados, la concentración de Si es muy superior a la composición medida en toda la superficie. Además se determinó que las diferencias composicionales entre la matriz y los dominios era superior para el sistema DGEBA/P197, seguido del sistema DGEBA/PAMS y por último, la resina curada con P039, que presentaba menores diferencias. Este análisis no se realizó sobre la muestra DGEBA/P118, debido a la incapacidad de observar zonas con diferente contraste, aunque es de suponer que debería resultar más homogénea.

Por tanto, se confirma que las muestras estudiadas, aunque monofásicas presentan una determinada segregación composicional. Pero las imágenes captadas por el detector de BSE presentan una calidad relativamente pobre y baja resolución, por lo que no han podido ser utilizadas para un análisis cuantitativo más detallado. Como el área de emisión de electrones es tanto más pequeña cuanto mayor es el número atómico de los elementos de la muestra, la resolución última de las imágenes depende principalmente de la composición de la muestra. Las resinas estudiadas están constituidas íntegramente

por elementos ligeros por lo que la resolución de la imagen es muy baja. Por otro lado, existe una limitación adicional que depende de la relación señal/ruido de la información captada por el detector y utilizada para la generación de la imagen. Existe una diferencia mínima de contraste visualizable en la imagen capturada. Si en la muestra existen dos puntos próximos con diferencias de señal, menores que este valor umbral, aparecerán en la imagen con igual brillo, perdiendo información en la imagen respecto a la existente en la muestra. En general, se ha demostrado una imagen obtenida por la señal de electrones retrodispersados posee siempre peor resolución y calidad que la correspondiente de electrones secundarios [Aballe 1996]. Por eso, se ha llevado a cabo el microanálisis de la emisión de Rayos-X, utilizando el detector de EDS-SEM.

V.1.3. Análisis composicional por EDS-SEM

Con el detector de EDS-SEM, es posible analizar la composición elemental sobre reducidas áreas de la superficie. Estudiando la composición en varios puntos de un área representativa de la muestra se puede cuantificar las diferencias composicionales existentes. Esta técnica, EDS-SEM, es ampliamente utilizada en la caracterización de muy diversos materiales. Pero en el campo de las mezclas de polímeros, su uso es limitado, puesto que la mayoría de estos sistemas están formados por polímeros con similar composición elemental (C, H, O y N). Sin embargo, en nuestro sistema uno de los componentes es una silicona, así que es posible determinar la distribución de éste, analizando la concentración de Si en la superficie.

Es un requisito fundamental de esta técnica que la superficie de las muestras analizadas sea perfectamente plana. Por eso, las muestras fueron pulidas siguiendo el procedimiento descrito en la parte experimental. Se prestó especial atención en no contaminar la muestra, sobre todo se intentó evitar la carbonatación de las aminas. Para ello, se intentó exponer la superficie a analizar a la menor cantidad de agua posible durante el pulido y posteriormente se realizó una completa limpieza y secado de la muestra. Una vez preparadas las muestras, su superficie era inspeccionada por SEM, confirmando la total ausencia de partículas blancas en las imágenes captadas por la señal de BSE. Este análisis requiere también una correcta elección de las condiciones de medida del equipo, expuestas en la parte experimental.

En la figura V.10. se encuentra el espectro de emisión de rayos-X obtenido para una de las muestras. El átomo de hidrógeno no es perceptible por esta técnica debido a la baja energía de su línea K_{α} (0,012eV). La presencia de carbono, nitrógeno, oxígeno y silicio se determina por la aparición de sus líneas K_{α} , a 0,240eV el C, a 0,371eV el N, y 0,510eV el O y 1,739eV el Si. El otro pico residual que aparece a mayores energías corresponde con la línea K_{α} del Cl, que debe proceder de impurezas de la resina procedentes de su síntesis, a partir de la epicloporhidrina.

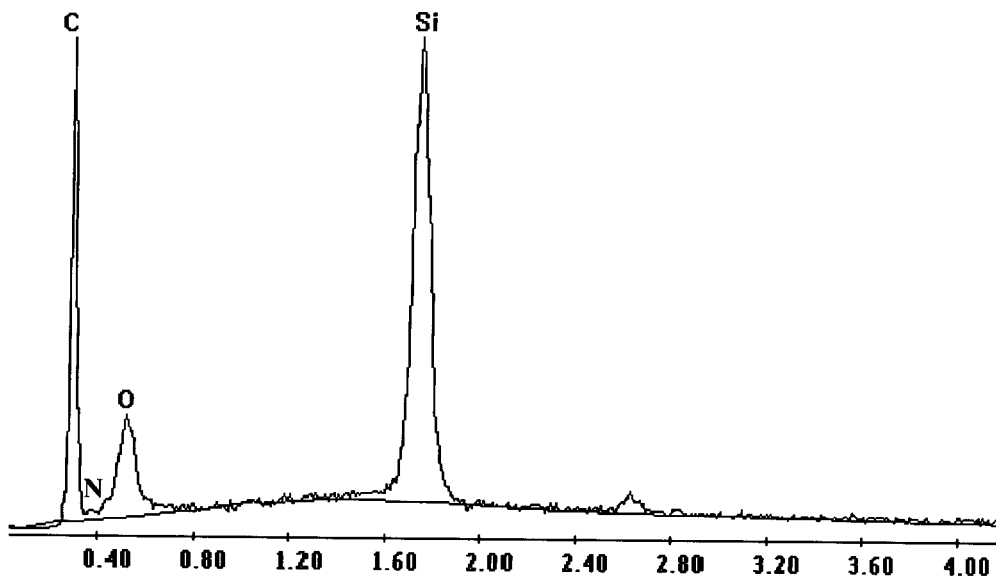


Figura V.10. Espectro de emisión de rayos X obtenido para el sistema DGEBA/PAMS.

El primer análisis realizado con esta técnica consistió en la determinación de la distribución de los elementos sobre la superficie de las muestras. Para ello, se escoge una área de la muestra, se mide en qué puntos existe emisión de rayos-X con una energía determinada. Por esta técnica, se ha analizado la distribución de O y Si en las muestras. En la figura V.11 se muestran los mapas obtenidos. Con estos, se comprueba que no existen zonas con ausencia de Si. Por tanto, las diferencias composicionales observadas en las imágenes obtenidas con el detector de BSE, corresponden a diferencias en el porcentaje de Si sobre la superficie de la muestra, como ya se había afirmado anteriormente.

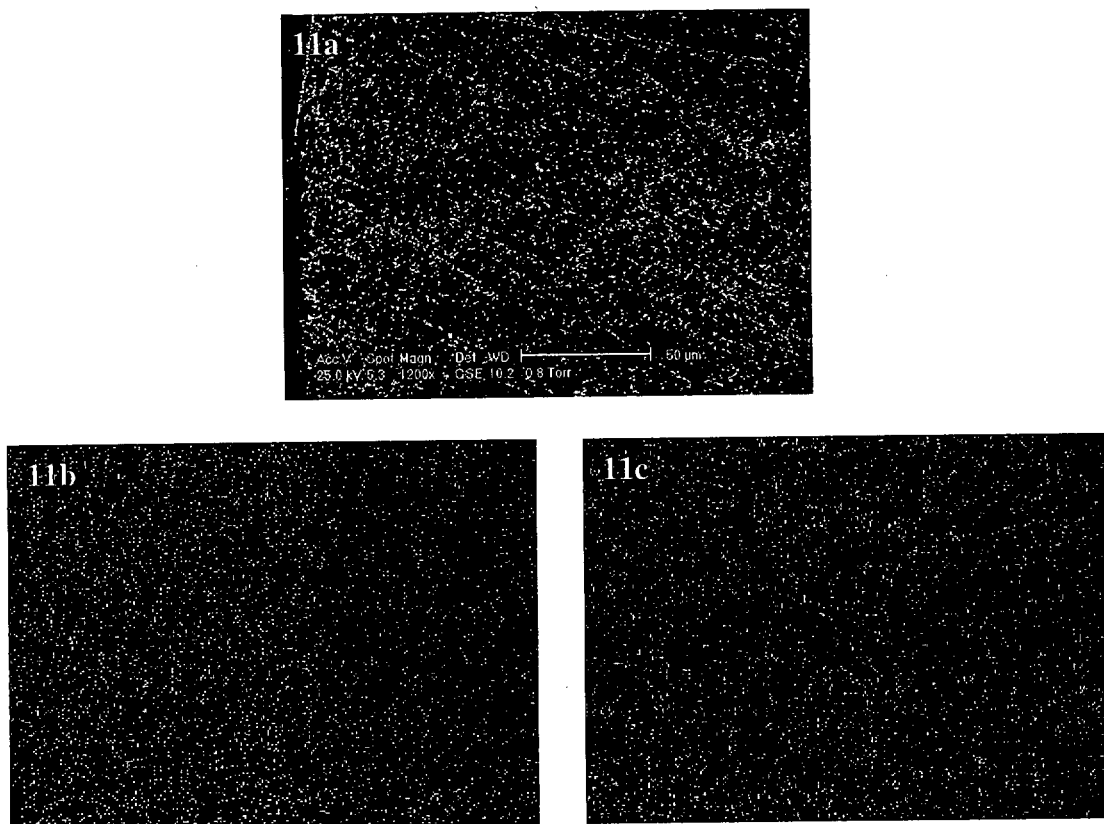


Figura V.11. Análisis de la distribución de O (11b) y de Si (11c), sobre la superficie (11a) de una muestra de DGEBA/PAMS curada 60°C durante dos horas.

En segundo lugar, se realizó un estudio de la distribución composicional elemental de las muestras de DGEBA curadas con los poliaminosiloxanos se llevó a cabo por EDS-SEM, midiendo el porcentaje en peso de Si en cada punto de una matriz (15x15) sobre una superficie de muestra de aproximadamente 2,0 cm². Según las condiciones experimentales utilizadas y las propiedades de las muestras analizadas se calcula que el volumen analizado en cada punto debe ser del orden de 1 a 3μm³. La forma del volumen de interacción debe ser en forma de pera, como ocurre al incidir el haz de electrones en materiales de bajo número atómico [Aballe 1996]. Según la forma y el tamaño del volumen de interacción, los puntos de análisis consecutivos de una muestra, que se encuentran separados entorno a 67μm, no solapan entre sí. Esto es importante puesto que es conocido que el área de cualquier muestra sometida al bombardeo de electrones queda afectada después del análisis.

El análisis composicional realizado por EDS-SEM se suele denominar semicuantitativo puesto que existen una serie de factores instrumentales y fenómenos físicos que hacen que la radiación característica que llega al detector no coincida con la intensidad

generada por la misma al ser bombardeada con el haz de electrones acelerado [Aballe 1996]. Por este motivo, los análisis realizados mediante esta técnica son expuestos de manera comparativa, sin dar especial valor a los resultados absolutos de cada medida. De esta forma, se analizaron varias muestras para los cuatro sistemas estudiados a las que se les aplicó diferentes tratamientos térmicos. Los resultados obtenidos fueron analizados de la siguiente manera (ver figura IV.12.): Primero se construyó una matriz tridimensional con las distancias entre puntos analizados y el porcentaje de Si medido. Estos datos se representaban en un mapa de contorno. Las dimensiones del mapa son las de la matriz, las coordenadas (x, y) corresponden con las posiciones de cada punto en unidades de longitud, colocando el origen de coordenadas en el primer punto analizado. La escala de grises representa el porcentaje de Si medido en cada uno de los puntos. Por último, se procedía a su cuantificación usando un analizador de imagen, que detecta los cambios de intensidad de color y nos permite medir con precisión áreas, longitudes, distribuciones...

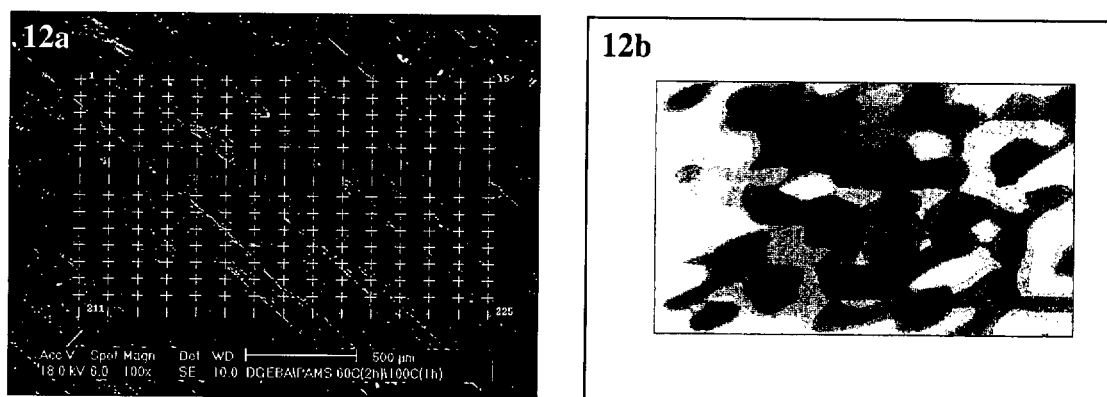


Figura V.12. Procedimiento de análisis por EDS-SEM: 12a matriz de análisis, 12b representación de los resultados obtenidos en mapa de contorno.

Las muestras analizadas fueron preparadas por inyección con un espesor de 0,57mm, siguiendo el procedimiento descrito en la parte experimental. Después de su procesado, las láminas obtenidas eran analizadas por n-FTIR para determinar su grado de conversión. Los diferentes tratamientos térmicos aplicados y el grado de conversión alcanzado en cada una de las muestras analizadas se recogen en la tabla V.2. Los valores de conversión alcanzados por las muestras preparadas por inyección son ligeramente inferiores que los presentados en el análisis cinético por n-FTIR (tabla IV.17.), debido al bajo coeficiente de conductividad térmica de los vidrios que constituyen las paredes del molde. Pero para el sistema P197/DGEBA resultan

excesivamente pequeños debido a los problemas de heterogeneidad que este sistema presenta al ser procesado por este método.

	*T _c (°C)	*T _{pc} (°C)	α
PAMS	60	-	0,83
	60	80	0,85
	60	100	0,86
	60	120	0,90
	120	-	0,92
	120	150	0,96
P039	60	-	0,82
	120	-	0,87
P118	60	-	0,71
	120	-	0,80
	120	150	0,86
P197	60	-	0,42
	120	-	0,51

*T_c = temperatura de curado (2 horas).

*T_{pc} = temperatura de postcurado (1 hora).

Tabla V.2. Tratamiento térmico aplicado en el procesamiento de las muestras y grado de conversión alcanzado.

Para determinar si el área escogida para el análisis matricial era representativa de la muestra, se realizaron varios análisis composicionales en grandes áreas de la superficie y se comprobó que el porcentaje de Si medio medido era igual que el obtenido para el área escogida. En todos los casos, excepto para el sistema P197/DGEBA, siempre se obtuvieron los mismos valores de composición. Este hecho, junto a la coincidencia de resultados al comparar la composición media medida en muestras correspondientes al mismo sistema pero con diferentes grados de curado, confirma la correcta elección de las condiciones experimentales del análisis, expuestas en la parte experimental.

En la figura V.13. se muestran algunos de los mapas obtenidos para el sistema PAMS/DGEBA con diferentes grados de curado. Los valores de porcentaje de Si medidos fueron normalizados a 1 (%Si_n) para eliminar cualquier error cuantitativo de la técnica, y que el análisis realizado fuese estrictamente comparativo:

$$\%Si_n = \frac{Si(i)}{\sum Si}$$

donde $Si(i)$ es el porcentaje de Si medido en cada punto y $\sum Si$ es la suma de todos los porcentajes de Si medidos.

En todos los análisis realizados por esta técnica, el valor medio de concentración de Si en los 225 puntos analizados coincide con el porcentaje de Si medido en la región analizada, lo que vuelve a confirmar la validez de la técnica utilizada. El análisis matricial por EDS-SEM muestra una distribución heterogénea de Si, lo que implica que existe un gradiente de concentración del endurecedor siloxánico. Se confirma que existe una inhomogeneidad composicional, observada anteriormente con el detector de electrones retrodispersados. Con este nuevo análisis se observa que estas inhomogeneidades corresponden con áreas ricas (zonas negras) y áreas pobres (zonas blancas) en Si distribuidas sobre una matriz continua. Cada uno de estos "pseudodominios ricos en polisiloxano" parece estar estructurado en capas concéntricas, desde alto porcentaje de Si en el centro hasta irse diluyendo poco a poco para alcanzar la composición de la matriz. A simple vista, también se puede observar que el sistema se va homogeneizando a medida que el curado progresa, hasta alcanzar elevados grados de conversión, donde la variación composicional y el número de los llamados pseudodominios es mucho menor.

A mayor grado de conversión se observa una mayor homogeneidad de las mezclas pero también parece existir una dependencia con el tratamiento térmico de curado empleado. Las muestras curadas a la misma temperatura presentan similar morfología composicional, con igual número de segregaciones o pseudodominios ricos y pobres en Si. El tratamiento de postcurado a elevadas temperaturas parece provocar una disminución de los gradientes de composición y, por tanto, que la diferencia entre el máximo y mínimo valor de Si medido sea menor. Esta observación implica que la morfología final de la muestra se fija, en gran medida, en el proceso de gelificación y que depende de la temperatura de curado a la cual se alcance la conversión en el punto gel.

Para poder corroborar estas observaciones se han realizado varios estudios cuantitativos sobre los mapas de distribución obtenidos. Se ha realizado un primer análisis del tamaño, número y composición de los llamados pseudodominios. Por otro lado, se ha realizado un estudio de la distribución de Si sobre las muestras.

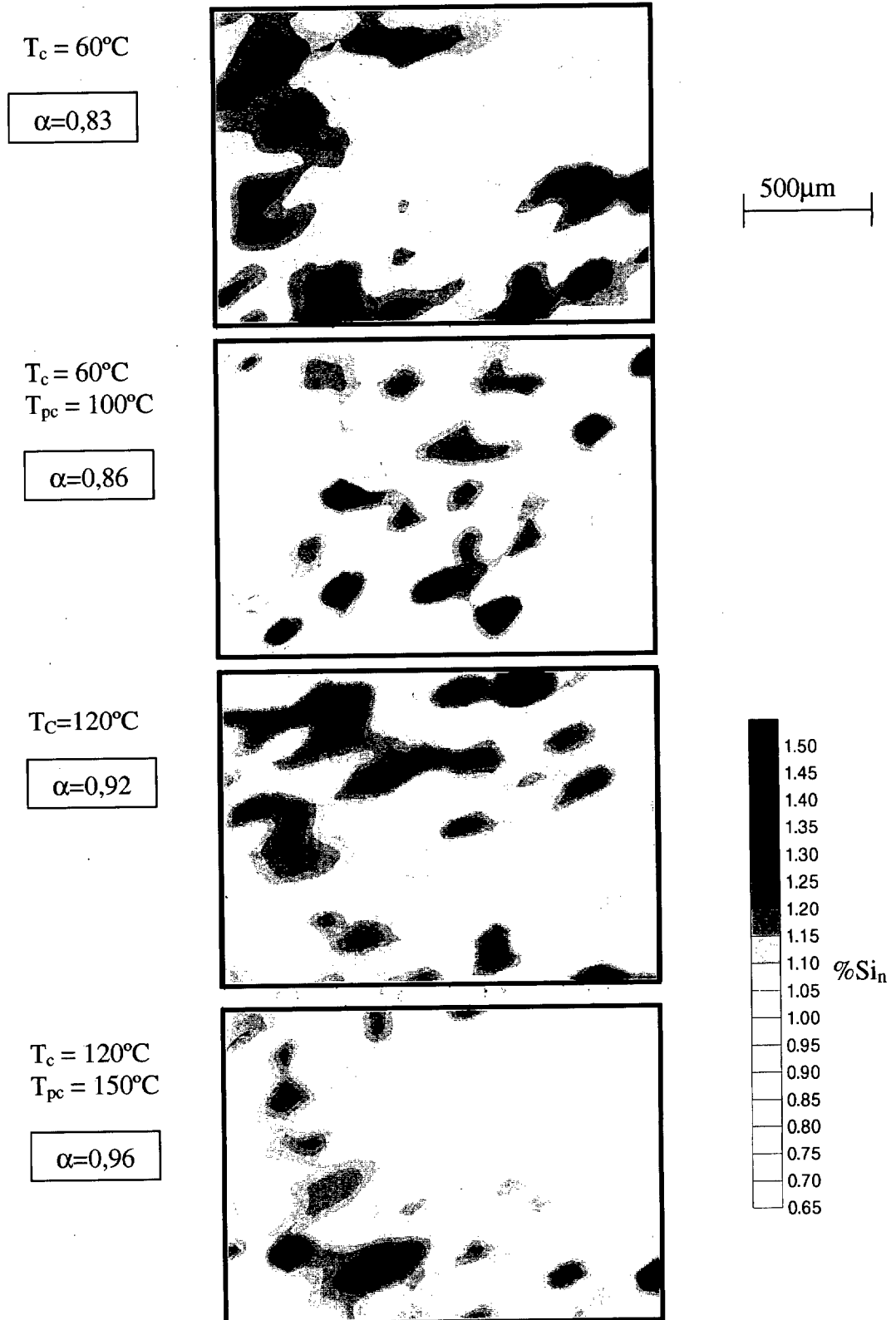


Figura V.13. Mapa de superficies de nivel de la concentración de Si (normalizada al porcentaje de Si medio de la muestra) para mezclas PAMS/DGEBA con diferentes grados de curado.

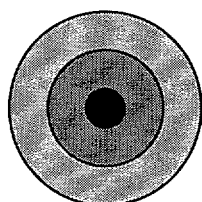
a) Análisis de los “pseudodominios”




Para analizar el tamaño, distribución y composición de los llamados pseudodominios, se concretó su definición. Se definió “pseudodominio rico en PAMS” como cualquier área de la muestra cuya concentración de Si sea superior a la estequiométrica.

Para analizar la composición de los dominios, los diferentes porcentajes de Si medidos se han agrupan en varios grupos (n clases) y, con un analizador de imágenes capaz de distinguir diferentes intensidades de color, se ha medido el área que ocupa cada clase en los dominios. En el esquema V.1. se esquematiza el procedimiento de análisis seguido. Con este análisis la composición media de los dominios en cada muestra vendrá dada por la siguiente expresión:

$$\%Si_{med} = \frac{A(i)Si_n(i)}{\sum_{n=1}^n A(i)}$$

donde $Si_n(i)$ es el valor medio de Si medido y normalizado en cada una de las n clases, $A(i)$ es el área ocupada por el porcentaje de Si correspondiente a la clase i y $\sum_{n=1}^n A(i)$ es la suma de todas las áreas medidas, que corresponde, con el área media de los dominios.



	Clase 1: $Si_n(1)$	$A(1)$
	Clase 2: $Si_n(2)$	$A(2)$
	Clase 3: $Si_n(3)$	$A(3)$

Esquema V.1. Procedimiento de análisis de la composición media de los dominios.

Los resultados obtenidos de este análisis se encuentran recogidos en la tabla V.3. A medida que aumenta el grado de curado, la concentración de Si dentro de los dominios se acerca al valor medio de la muestra, la unidad. Esto indica que el sistema se va homogeneizando paulatinamente a medida que avanza el proceso de curado. En la figura V.14. se presenta el gradiente de composición que presentan los dominios en las muestras de PAMS/DGEBA a las que se les aplicó distintos tratamientos de curado y postcurado. Se ha representado el porcentaje normalizado de Si en función del área que ocupa. Se observa que a medida que aumenta el grado de conversión de la muestra PAMS/DGEBA, los gradientes composicionales se suavizan, las diferencias entre la

composición de la matriz y de los dominios son cada vez más pequeñas. Con este análisis se demuestra que las inhomogeneidades se presentan en forma de dominios con gradientes en forma de capas concéntricas, donde el mayor porcentaje de Si se encuentra en el centro de la inhomogeneidad y va disminuyendo progresivamente hasta alcanzar el valor de la composición de la matriz.

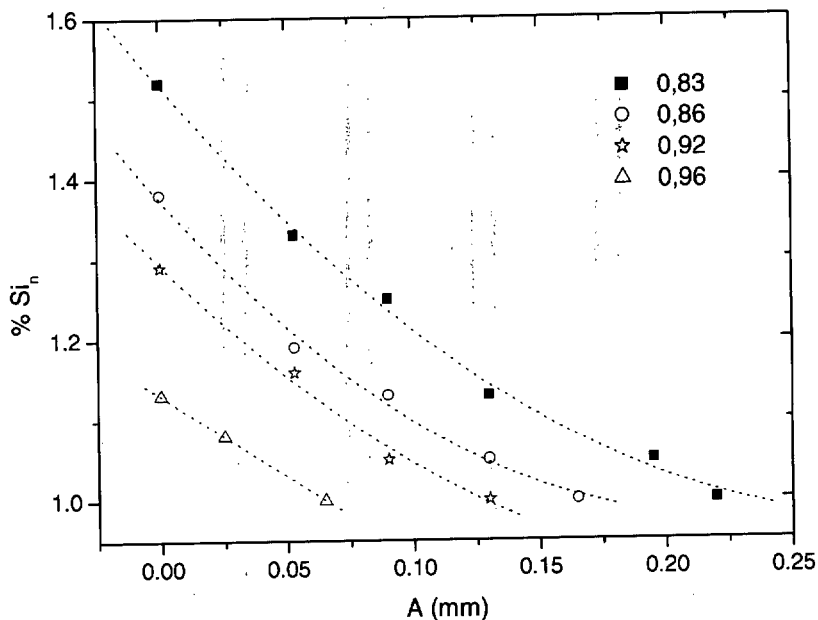


Figura V.14. Gradiente de composición de Si dentro de los dominios medidos en la superficie de las muestras PAMS/DGEBA con diferentes grados de curado.

Utilizando el mismo analizador de imágenes, se midió el número de pseudodominios o segregaciones y el área que ocupa cada uno de ellos. Como su cuantificación depende del área analizada, se define densidad superficial de pseudodominios como el número de dominios encontrados por unidad de área. En la tabla V.3. se recogen los resultados obtenidos en este análisis. Se aprecia que el número de pseudodominios por unidad de área permanece aproximadamente constante con la temperatura de curado empleada. Las muestras curadas a 60°C presentan un mayor número de segregaciones respecto las tratadas a 120°C, cuyo número de inhomogeneidades se reduce a un tercio. Sin embargo, el tamaño de los pseudodominios ricos en Si disminuye a medida que aumenta el grado de curado independientemente del tratamiento de curado aplicado. Esta observación confirma la hipótesis de la evolución microestructural del sistema, en la que se afirmaba que la segregación composicional queda determinada por la temperatura de curado a la cual se alcance la conversión de gelificación, fijándose el número de segregaciones o pseudodominios. La posterior evolución del grado de

conversión, mediante tratamientos de postcurado, produce una mayor homogeneidad del sistema únicamente por disminución de las diferencias composicionales entre distintos puntos de la muestra, lo que provoca una disminución del tamaño medio de los llamados pseudodominios.

Tc (°C)	Tpc (°C)	α	d^{PD} (mm ⁻²)	A^{PD} (mm ²)	%Si ^{PD} _{med}
60	-	0,81	2,7	0,023	1,35
60	80	0,85	3,0	0,020	1,32
60	100	0,86	2,8	0,015	1,25
60	120	0,90	2,8	0,010	1,30
120	-	0,92	1,2	0,012	1,12
120	150	0,96	0,8	0,006	1,10

* d^{PD} = densidad superficial de pseudodominios (n° de pseudodominios/mm²)

* A^{PD} = área media de un pseudodominio

* %Si^{PD}_{med} = concentración de Si media dentro de los dominios, normalizada a uno.

Tabla V.3. Número, tamaño y composición de los pseudodominios ricos en Si encontrados en las muestras de PAMS/DGEBA curadas con diferentes tratamientos térmicos.

b) Distribución de Si

Al igual que se hizo en el análisis anterior, para poder analizar la homogeneidad final de cada una de las muestras estudiadas, se han dividido los diferentes valores de porcentaje de Si medidos en clases. La distribución de Si puede ser expresada como la probabilidad $p(i)$ de encontrar un determinado porcentaje dentro de una de las n clases, según la siguiente ecuación:

$$p(i) = \frac{A(i)}{\sum_{j=1}^n A(i)}$$

donde $A(i)$ es el área ocupada por el rango de %Si_n de la clase i y $\sum_{j=1}^n A(i)$ es la suma de las áreas de las n clases definidas que corresponde con el área total de muestra.

La figura V.15. muestra las funciones de distribución de probabilidad de Si en la superficie de muestras PAMS/DGEBA con diferentes grados de conversión. Todas las curvas presentan forma Gaussiana, cuyo centro coincide con el valor de medio normalizado, la unidad. En todas las muestras estudiadas, la concentración de Si de máxima probabilidad es la media. A baja conversión, las muestras presentan un amplio rango de posibles porcentajes de Si puesto que la curva de distribución es ancha y baja. Sin embargo, al aumentar el grado de entrecruzamiento las funciones de distribución de Si se convierten en más estrechas, mostrando una menor desviación de los resultados. Así la probabilidad de encontrar un valor de porcentaje de Si próximo al estequiométrico es del orden del 40% para el sistema PAMS/DGEBA con un 0,83 de conversión, mientras que este porcentaje se eleva al 55% cuando la conversión epoxi alcanza un valor de 0,96. Esto demuestra que la homogeneización se va produciendo a medida que avanza el curado, hasta que a alto grado de entrecruzamiento el sistema es prácticamente homogéneo, puesto que presenta pequeñas desviaciones respecto al valor medio.

Con estas observaciones se puede idealizar la evolución del sistema durante el curado. La mezcla inicial de los componentes se encuentra segregada en fases debido a la incompatibilidad termodinámica entre ambos, causada mayoritariamente por el elevado grado de autoasociación que presenta el componente poliaminosiloxánico. A medida que avanza la reacción, la miscibilidad entre los reactivos aumenta. Al alcanzar un grado de conversión del orden del 10-20% el sistema se vuelve homogéneo. Sin embargo, en este sistema aparentemente monofásico debe existir aún una segregación composicional de los componentes, que disminuye por el avance del curado. Dicha segregación dependerá de la temperatura de curado empleada, a mayor temperatura, menor viscosidad de los componentes, mayor movilidad molecular de las especies en el medio y por tanto, la segregación composicional debe ser menor. Este avance microestructural se producirá hasta aproximadamente el 21% de conversión. En este momento el sistema gelifica, lo que provoca un gran aumento de la viscosidad del sistema. A partir de este momento, la reacción de curado sigue avanzando pero los movimientos moleculares de las especies de reacción están más impedidos puesto que su peso molecular y su ramificación es mucho mayor. Esto hace que la estructura composicional del sistema quede, en gran medida, definida y los pseudodominios ricos

en Si permanezcan en la muestra, aunque el avance de la reacción haga que las diferencias composicionales se reduzcan y se suavicen.

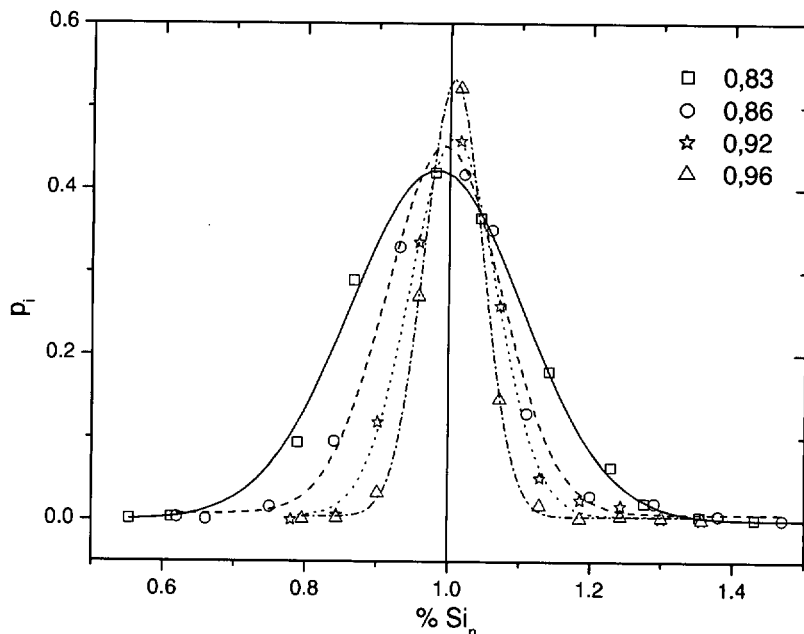


Figura V.15. Curvas de distribución de probabilidad de porcentaje de Si, para el sistema PAMS/DGEBA con diferentes grados de curado.

Del mismo modo que se ha realizado con el sistema DGEBA/PAMS, se ha llevado a cabo el análisis de la distribución composicional por EDS-SEM del resto de los sistemas, DGEBA curada con PAMS:PGE. En la figura V.16 se muestran algunos de los mapas de contorno obtenidos por EDS-SEM para los cuatro sistemas estudiados a los que se les aplicó el mismo tratamiento térmico de curado, 120°C durante dos horas. La conversión epoxi alcanzada es distinta para cada sistema, puesto que se ha calculado respecto a la reacción PAMS:PGE/DGEBA, pero si se tiene en cuenta la prerreacción con PGE, todas las resinas han alcanzado una conversión total del 91-92%, excepto para el sistema P197/DGEBA donde la conversión era mucho menor por problemas de homogeneidad en el procesado.

Exceptuando el sistema P197/DGEBA que presenta una alta heterogeneidad debido a problemas en su procesado, las resinas curadas parecen ser más homogéneas a medida que aumenta la cantidad de PGE prerreaccionada en el endurecedor. Los pseudodominios ricos en Si son cada vez más difusos, disminuyendo su tamaño, y el número por unidad de área analizada. Además la diferencia entre el máximo valor de Si medido y el mínimo es más pequeña para la resina curada con P118 que para el sistema P039/DGEBA y ésta, a su vez, menor que en el sistema PAMS/DGEBA.

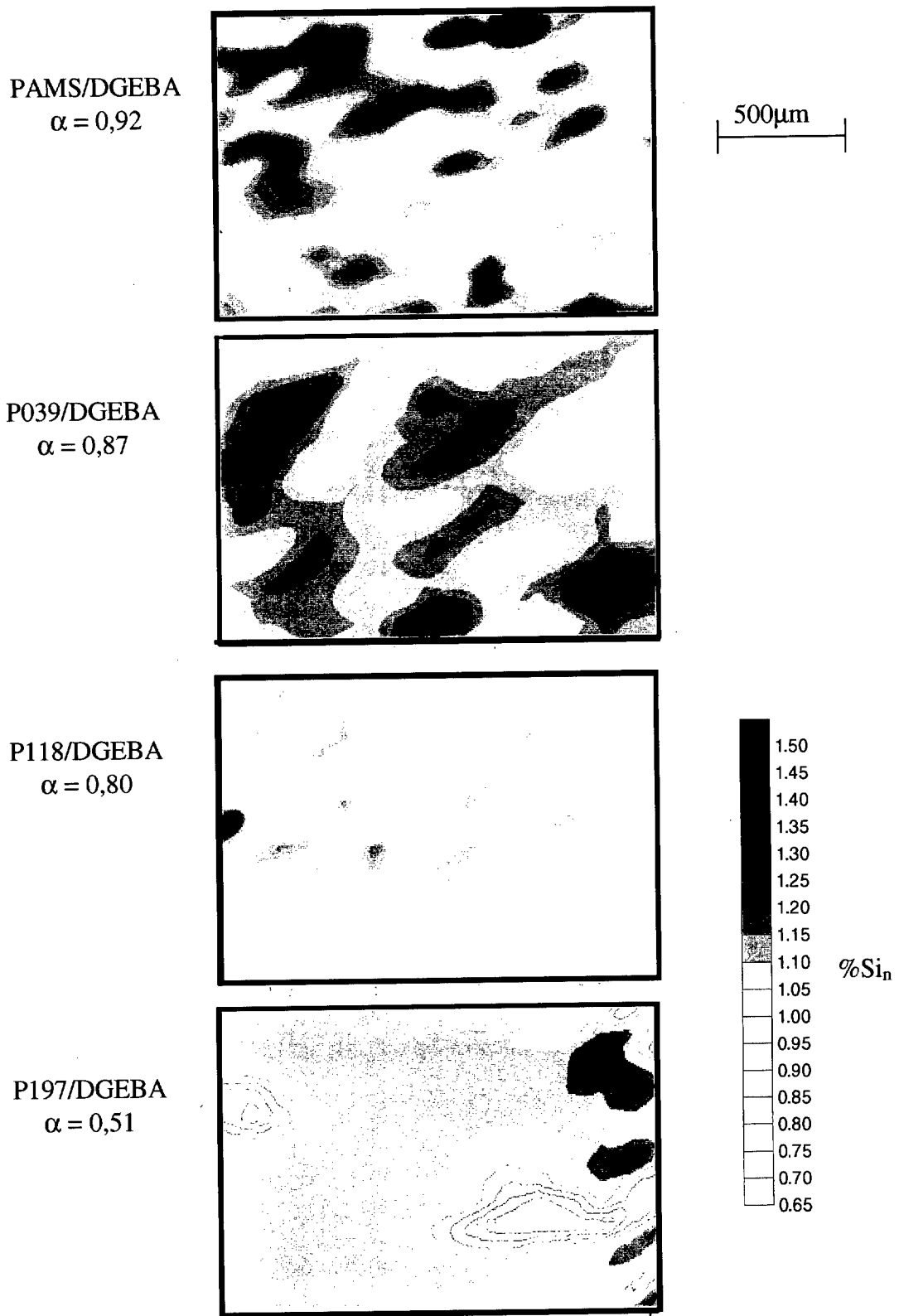


Figura V.16. Mapa de superficies de nivel de la concentración de Si (normalizada al porcentaje de Si medio de la muestra) para mezclas estequiométricas de DGEBA con PAMS, P039, P118 y P197 curadas a 120°C durante 2 horas.

La mayor homogeneidad de los sistemas al aumentar la cantidad de PGE prereaccionada confirma la afirmación de que la morfología de los sistemas epoxi/poliaminosiloxanos está determinada fundamentalmente por el proceso de gelificación. La conversión en el punto gel es cada vez mayor, a medida que disminuye la funcionalidad de los endurecedores. Por otro lado, se ha comprobado que la miscibilidad inicial de los componentes en la mezcla aumenta y que el proceso de homogeneización ocurre a menores valores de conversión. Esto es, al aumentar la cantidad de PGE añadida, aumenta la diferencia entre el proceso de homogeneización y gelificación, lo que provoca una mayor homogeneidad de las resinas curadas.

Para analizar las diferentes estructuras composicionales de los sistemas estudiados en función de la temperatura de curado, en la figura V.17. se muestran los mapas de distribución de Si obtenidos para muestras PAMS/DGEBA y P118/DGEBA curadas a 60 y 120°C. La escala de concentraciones de Si es la misma que la de los anteriores mapas (figuras V.13 y V.16). En todos los casos, a cualquier temperatura de curado, la homogeneidad del sistema curado con el poliaminosiloxano modificado PAMS:PGE es mayor que cuando el endurecedor empleado es PAMS. En la muestra curada a 60°C no se observa tan claramente porque la diferencia en el grado de curado alcanzado por ambos sistemas es muy elevada, 0,81 para el PAMS/DGEBA y 0,61 para la resina curada con P118.

Para analizar cuantitativamente las diferencias observadas en los mapas composicionales obtenidos para los diferentes sistemas estudiados en función del tratamiento térmico aplicado, se ha llevado a cabo un nuevo análisis. Los 225 valores de concentración de Si medidos para cada muestra se dividen en n grupos o clases y se determina la función de probabilidad de encontrar un determinado valor, p_i , a partir de la siguiente expresión:

$$p_i = \frac{Si(i)}{\sum_{n=1}^n Si(i)}$$

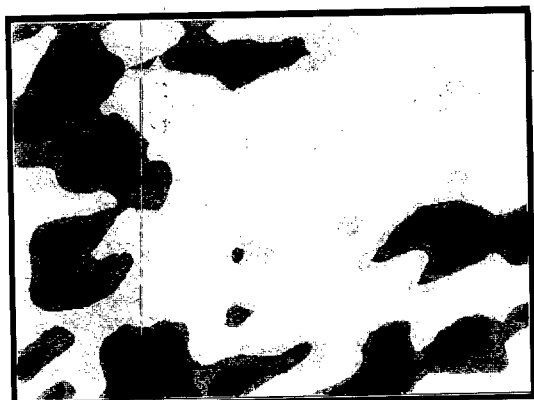
donde $Si(i)$ es el valor medio de concentración de Si correspondiente a la clase i y

$\sum_{n=1}^n Si(i)$ es la suma de todos los porcentajes de Si de las n clases.

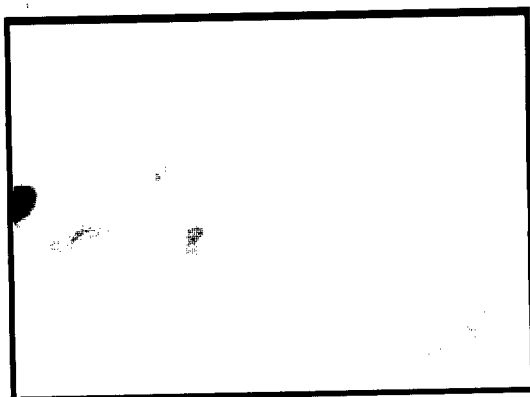
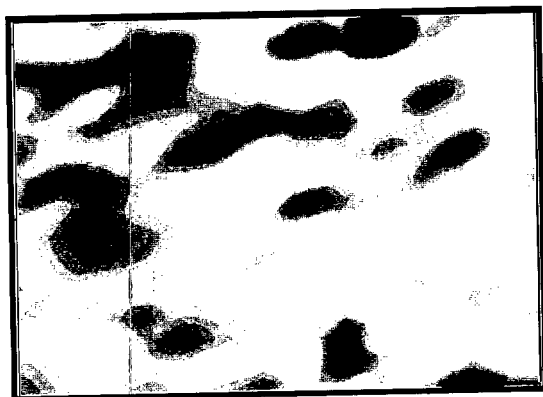
PAMS/DGEBA

P118/DGEBA

$T_c = 60^\circ\text{C}$



$T_c = 120^\circ\text{C}$



$T_c = 120^\circ\text{C} / T_{pc} = 150^\circ\text{C}$

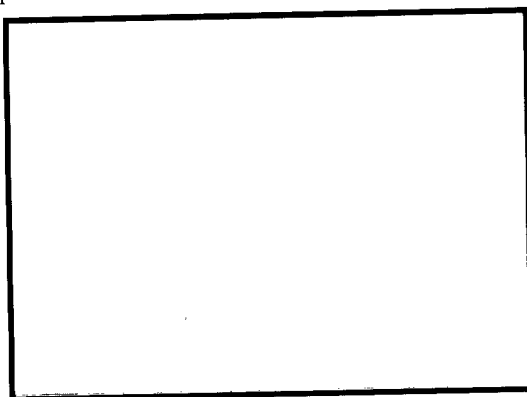


Figura V.17. Mapas de distribución de Si obtenidos para muestras de PAMS/DGEBA (a la izquierda) y P118/DGEBA (a la derecha) curadas con diferentes tratamientos térmicos: 60°C , 120°C y 120°C seguido de un postcurado a 150°C .

Este análisis a priori tiene menos sentido físico que el análisis de las áreas ocupadas por una determinada concentración de Si (figura V.15), pero es más intuitivo ya que se basa únicamente en los datos experimentales, sin presunción de formación de dominios. Además permite la realización de análisis estadísticos semicuantitativos. En la figura V.18. se presentan, a modo de ejemplo, las funciones de distribución de Si obtenidas por este nuevo método de análisis para el sistema PAMS/DGEBA con diferentes grados de curado. Las curvas de distribución tienen todas forma Gaussiana, donde la concentración de mayor probabilidad coincide con el valor medio de Si medido en la muestra. Estas funciones de distribución son muy similares a las obtenidas por la medida del área que ocupa cada porcentaje de Si (figura V.15).

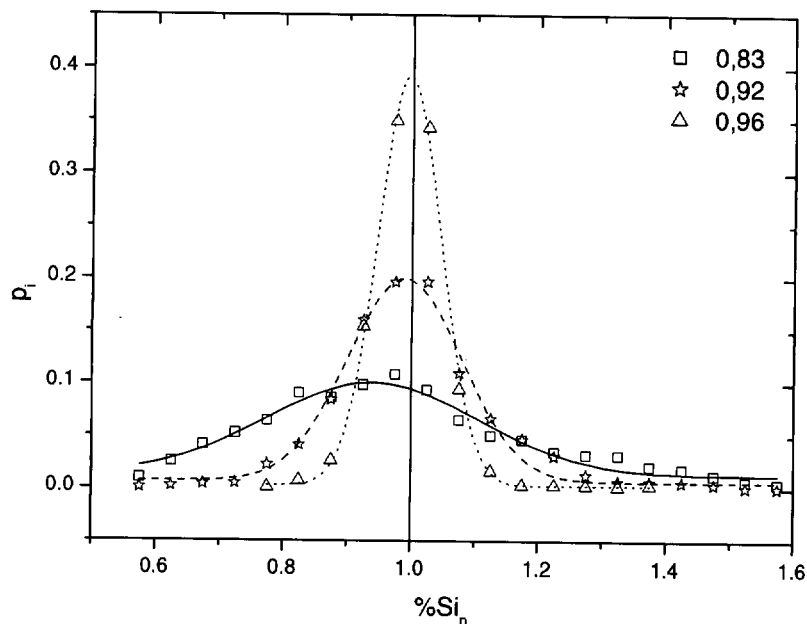


Figura V.18. Funciones de distribución de la concentración de Si obtenidas para la muestra PAMS/DGEBA con diferentes grados de curado.

Para comparar los resultados obtenidos de este análisis en las diferentes muestras analizadas se han calculado dos parámetros estadísticos, la desviación estándar de los diferentes puntos de la curva y el parámetro de asimetría. En la tabla V.4. se recogen los valores obtenidos. Con este análisis estadístico se confirman las diferentes conclusiones obtenidas a partir de la observación de los mapas de distribución de Si. A medida que aumenta el grado de conversión alcanzado la desviación estándar medida respecto a la media es menor, lo que indica una mayor homogeneidad. Esta diferencia es muy acusada al comparar muestras que fueron obtenidas por aplicación de diferentes temperaturas de curado, 60 y 120°C. A medida que aumenta la cantidad de PGE

preraccionada en el endurecedor, también es menor la desviación estándar, excepto para la muestra P197 donde existe una gran segregación provocada por problemas en el proceso de inyección. Esto significa que las resinas curadas con PAMS:PGE son más homogéneas y presentan menor grado de segregación, que la curada con PAMS puro.

Endurecedor	T_c/T_{pc} (°C)	α	Desviación Estándar	Asimetría
PAMS	60	0,83	22,1	0,62
	120	0,92	12,7	0,93
	120/150	0,96	6,0	1,08
P118	60	0,71	13,8	0,90
	120	0,80	11,4	0,98
	120/150	0,86	7,4	1,04
P039	120	0,87	9,9	1,02
P197	120	0,51	43,9	0,22

Tabla V.4. *Análisis estadístico de la distribución de Si en los diferentes sistemas estudiados con diferentes grados de curado.*

Para concluir el análisis morfológico a continuación se resumen las conclusiones más relevantes. La resina curada con endurecedores poliaminosiloxánicos es un material monofásico, no existe segregación en fases. Sin embargo, tampoco es una red tridimensional homogénea e infinita. Una evidencia experimental de esta heterogeneidad es la gran anchura de sus transiciones vítreas cuando son medidas por DMTA. Se ha comprobado mediante técnicas microscópicas, que existen zonas con exceso, y otras con defecto, del componente siloxánico distribuidas por la matriz. Analizando los pseudodominios ricos en polisiloxano, se ha demostrado que a medida que aumenta el grado de curado, todos los sistemas son cada vez más homogéneos, hasta alcanzar elevados grados de entrecruzamiento, donde la segregación composicional es despreciable. Además se ha determinado que a medida que aumenta la cantidad de PGE prerreaccionada en el endurecedor, los sistemas son más homogéneos, excepto para la resina DGEBA/P197 que, debido a problemas en su preparación, presenta un elevado grado de heterogeneidad. La estructura composicional de las muestras no sólo depende de la conversión alcanzada sino que también de la temperatura de curado aplicada es un factor determinante.

V.2. PROPIEDADES MECÁNICAS

La evaluación de las propiedades mecánicas de polímeros termoestables puede resultar compleja debido a la presencia de defectos intrínsecos. Mientras los ensayos a tracción de cualquier otro material suelen ser perfectamente reproducibles, la resistencia a tracción y la elongación máxima medida en un termoestable depende de la geometría de la probeta. A mayor sección de la probeta, mayor probabilidad de que existan defectos, y por tanto, menor resistencia a tracción [*Pascault 2002, Brown 1999*]. Por eso, para evaluar el comportamiento mecánico de las resinas epoxi curadas con poliaminosiloxanos se han utilizado diferentes ensayos. Cada uno de ellos aporta diferente información y, en conjunto, permiten determinar las principales propiedades mecánicas de estos materiales. Se han llevado a cabo ensayos de microdureza, tracción e impacto. Mediante el ensayo de tracción se determina el comportamiento elástico reversible del polímero, a través de la medida del módulo de elasticidad; mientras que por el ensayo de microdureza se evalúa el comportamiento plástico irreversible. Ambos ensayos pueden ser correlacionados entre sí a partir del valor de la resistencia máxima a tracción, que depende de la capacidad plástica y elástica del material. Por otro lado, también se ha medido la resistencia del material a impacto, que permite evaluar la tenacidad de la resina curada. La importancia de este último análisis radica en que comúnmente las resinas epoxi presentan una elevada fragilidad. Por ello, es interesante evaluar la tenacidad de una nueva formulación, como es el caso de las resinas estudiadas, DGEBA/poliaminosiloxano, y comparar los resultados obtenidos con los reportados para resinas convencionales. Por otro lado, es bien conocido que, aunque la complejidad de los ensayos mecánicos en polímeros termoestables provoque la obtención de resultados con una elevada incertidumbre, el posterior análisis de la fractura, mediante técnicas microscópicas, suele aportar una valiosa información a cerca del mecanismo de fractura [*Pascault 2002, Stepto 1998*]. Por eso, las superficies de fractura obtenidas en el ensayo de tracción e impacto han sido observadas por ESEM.

El análisis de microdureza también ha permitido evaluar la influencia de la segregación composicional que presentan las resinas estudiadas. El ensayo de microdureza, junto a la nanoindentación, son algunas de las técnicas más apropiadas para analizar las

propiedades mecánicas de materiales que presentan gradientes o segregaciones [Friedrich 2001].

Los diferentes estudios de las propiedades mecánicas han sido realizados sobre muestras estequiométricas de DGEBA curada con PAMS, P039 y P118. No se ha estudiado el comportamiento mecánico del sistema P197/DGEBA puesto que, durante el análisis morfológico se comprobó que, por problemas en el procesado, se obtenían probetas con una elevada heterogeneidad. Todas las probetas fueron preparadas por inyección a baja presión en molde de teflón, a las que se les aplicó diferentes tratamientos térmicos de curado y postcurado, con el fin de analizar la influencia del grado de conversión alcanzado. Los tratamientos térmicos aplicados han sido los mismos para todos los ensayos realizados. El grado de conversión alcanzado en cada uno de ellos se determinó mediante n-FTIR. En la tabla V.5. se muestra la conversión alcanzada por cada sistema en función del tratamiento térmico aplicado durante el proceso de curado.

$T_c(^{\circ}C)$	$T_{pc}(^{\circ}C)$	α		
		PAMS	P039	P118
60	-	0,83	0,82	0,71
80	-	0,88	0,83	0,79
100	-	0,90	0,87	0,81
120	150	0,96	0,89	0,86

* En todos los casos, el tiempo de curado fue de 2 horas mientras que el tratamiento de postcurado se prolongaba durante 1 hora.

Tabla V.5. Grado de conversión alcanzado en función del tratamiento térmico aplicado durante el procesado de las probetas.

V.2.1. Microdureza

En el análisis de la morfología de las resinas curadas se comprobó que, aunque no existe segregación en fases, las resinas epoxi curadas con los diferentes endurecedores poliaminosiloxánicos, PAMS, P039 y P118, presentan cierto grado de heterogeneidad. Por esta razón, un interés especial en el estudio de las propiedades mecánicas de estos sistemas era determinar cómo afecta la inhomogeneidad composicional observada. El

ensayo de microdureza en las resinas curadas permite medir una propiedad de forma puntual o en áreas reducidas.

El ensayo de microdureza de materiales frágiles, como las resinas epoxi, puede resultar complicado, debido a la posible formación de grietas. Por eso, se realizó un estudio previo para determinar cual es el rango de cargas aplicable a los sistemas estudiados. En la muestra que a priori debería ser más frágil, PAMS/DGEBA por ser la más densamente entrecruzada, se aplicaron diferentes cargas, midiéndose después la diagonal de la huella marcada. Con este estudio se comprobó que existe una proporcionalidad directa entre la carga aplicada y la diagonal de la huella hasta un valor de fuerza de 3N. A cargas mayores se observan desviaciones provocadas por el agrietamiento del material. Por tanto, en el ensayo de microdureza de las resinas estudiadas no se pueden aplicar cargas superiores a 3N.

Se determinó, en primer lugar, la dureza media superficial de los diferentes sistemas. Para que este análisis no dependiese de la región analizada y por tanto, pudiese presentar diferencias debido a la heterogeneidad de las muestras, se aplicó una carga relativa alta, 2N. De esta forma, la huella marcada (con un área aproximada de $0,2\text{mm}^2$) es mucho mayor que el área de los pseudodominios ricos en Si determinada por EDS-SEM (tabla V.3). El valor de dureza medido para los tres sistemas estudiados con diferentes grados de curado se muestra en la tabla V.6. y fue obtenido a partir de la media estadística de no menos de diez medidas.

Dureza Vickers (MPa)	$T_c / T_{pc} (^{\circ}\text{C})$			
	60	80	100	120/150
PAMS	187 ± 2	174 ± 1	162 ± 5	140 ± 3
P039	194 ± 4	185 ± 3	173 ± 2	161 ± 3
P118	196 ± 4	191 ± 3	173 ± 3	161 ± 2

Tabla V.6. Dureza Vickers (en MPa) de la resina DGEBA curada con PAMS, P039, y P118 en función del tratamiento de curado aplicado.

El valor medio de dureza que se obtiene para las resinas epoxi/poliaminosiloxano altamente entrecruzadas es del orden de 158MPa, similar al reportado para otras resinas epoxídicas [Chong 2000, Tilbrook 2000]. En cada uno de los sistemas estudiados, la



dureza del material disminuye a medida que aumenta el grado de conversión. Esto se justifica porque en el ensayo de dureza se mide la deformación plástica irreversible del material. La capacidad de deformación plástica de un polímero termoestable disminuye a medida que la densidad de entrecruzamiento aumenta, puesto que se reduce la movilidad de las cadenas debido a su mayor rigidez. Comparando los diferentes sistemas estudiados, cuanto mayor es la cantidad de PGE adicionada en el endurecedor, mayor es el valor de microdureza medido. Esto es debido a que a una misma temperatura de curado, la conversión epoxi alcanzada es menor.

Se ha realizado un segundo análisis de microdureza, con objeto de determinar la influencia de la inhomogeneidad composicional en el valor de esta propiedad. En esta ocasión, se aplicó una baja carga, 0,24N, de forma que el área deformada fuese mucho menor que el tamaño medio de los dominios. Sobre una línea de 1mm de longitud, se realizaron 25 medidas de microdureza consecutivas con una distancia entre ellas de 40 μm de forma que no se solapasen, tal y como se muestra en las micrografías de la figura V.19. En esta figura se muestran los resultados obtenidos en cada una de las medidas realizadas en el perfil sobre las muestras de DGEBA/PAMS con diferentes grados de curado. En la figura también se marca, con una línea punteada, el valor medio de dureza obtenido en el análisis anterior, aplicando una carga de 2N. En el análisis de microdureza, la región de muestra alrededor de las huellas puede quedar afectada por tensiones residuales, por lo que la proximidad de las huellas entre sí podría afectar a los resultados obtenidos [Friedrich 2001]. Sin embargo, el valor medio de dureza de todas las medidas del perfil coincide con el valor de dureza medido con huellas independientes, aplicando una carga de 2N, por lo que parece que la proximidad de las huellas no afecta a la medida.

Si analizamos los perfiles de microdureza, se aprecia claramente que el valor de dureza no es constante a lo largo de toda la superficie sino que aparecen máximos y mínimos cuya variación llega a ser del 20%, para la muestra menos curada. Estas fluctuaciones pueden asociarse a la segregación composicional de la muestra. Además se aprecia que la distancia entre dos máximos o dos mínimos de dureza consecutivos coincide aproximadamente con la longitud de los dominios observada por EDS-SEM. Al aumentar el grado de entrecruzamiento, las variaciones de dureza disminuyen debido a que la muestra es cada vez más homogénea. Así para la muestra más curada, el valor de

la dureza permanece prácticamente constante sobre la superficie del material, como corresponde a un material prácticamente homogéneo.

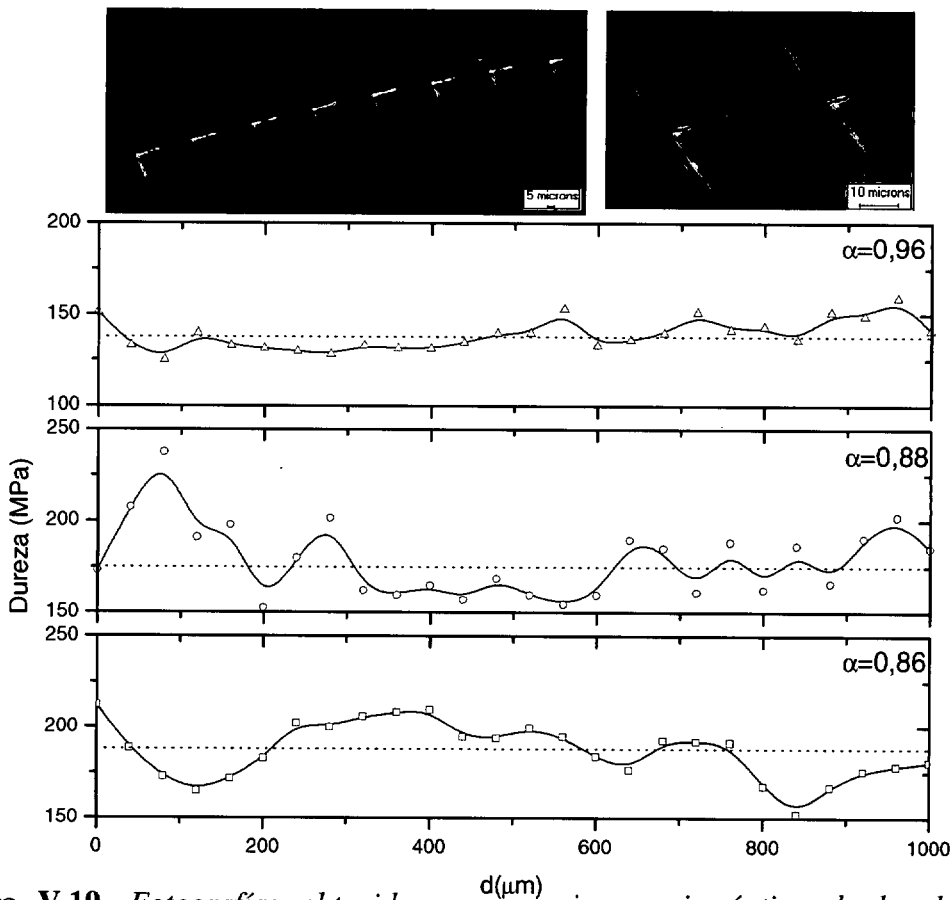


Figura V.19. Fotografías obtenidas en un microscopio óptico de las huellas y resultados de los perfiles de microdureza (0,24N) realizados para muestras PAMS/DGEBA con diferentes grados de conversión. El valor medio de dureza obtenido con una carga de 2N está representado por una línea de puntos roja.

V.2.2. Ensayo de tracción y análisis fractográfico

El comportamiento mecánico a tracción de las resinas epoxi curadas con poliaminosiloxanos ha sido analizado según la norma ASTM D638 adaptada a nuestro sistema. En la parte experimental se mostró una fotografía de la geometría de las probetas (esquema II.6). Para cada muestra analizada se ensayaron tres probetas, utilizando una célula de carga de 20kN.

En la figura V.20. se muestra una de las curvas de tensión-deformación obtenidas para la resina curada. La curva presenta principalmente comportamiento elástico, aunque

también muestra una ligera curvatura, que indica una leve deformación plástica. Este es el comportamiento típico de polímeros termoestables altamente entrecruzados cuando son sometidos a una fuerza de tracción uniaxial. De este tipo de curvas se pueden obtener diversos parámetros, como la tensión de deformación plástica o límite elástico (en inglés, *yield stress*), cuya definición es la mínima carga aplicada para producir deformación permanente en el material. Aunque esta definición es satisfactoria para otros materiales, donde se distingue perfectamente la región de deformación elástica recuperable y la deformación plástica permanente, en el ensayo de polímeros termoestables, estas regiones no están claramente definidas. Por eso comúnmente se toma el valor de la tensión máxima a rotura (σ_b , del inglés *stress at break*), que es la máxima carga que puede soportar el material antes de romper. Su determinación más correcta sería la medida de la fuerza máxima aplicada respecto a la sección que presenta la probeta en ese instante, llamada comúnmente tensión real de rotura. Sin embargo debido a las bajas deformaciones que sufren los polímeros termoestables durante el ensayo, se suele aceptar la definición “ingenieril”, que es la fuerza máxima aplicada respecto a la sección inicial. Otro parámetro medible es la correspondiente deformación máxima (ϵ_b). Como se comentó anteriormente, el ensayo a tracción de los polímeros termoestables los parámetros medidos a rotura, α_b y ϵ_b , no deben tomarse considerarse como valores intrínsecos del material, ya que dependen de la geometría de la muestra [Brown 1999]. De esta afirmación se infiere la necesidad de obtener una sección constante, para poder obtener resultados comparativos y la importancia de utilizar una geometría de las probetas descrita por una norma ASTM. De la curva de tracción-deformación se obtiene también el módulo elástico, de mayor utilidad puesto que no depende de la geometría de las probetas. El módulo de elasticidad (E) se obtiene a partir de la pendiente de la curva en el tramo inicial, cuando presenta un comportamiento exclusivamente elástico. En la tabla V.7. se muestran los valores obtenidos de E, σ_b y ϵ_b para las muestras analizadas.

En general, destacan los relativos elevados errores experimentales obtenidos en las diferentes medidas, sobre todo de la resistencia a tracción y la elongación máxima a rotura. Las razones son el bajo número de probetas ensayadas y por otro lado, la importante dependencia de los valores de tensión y deformación a rotura con la sección inicial de la probeta.

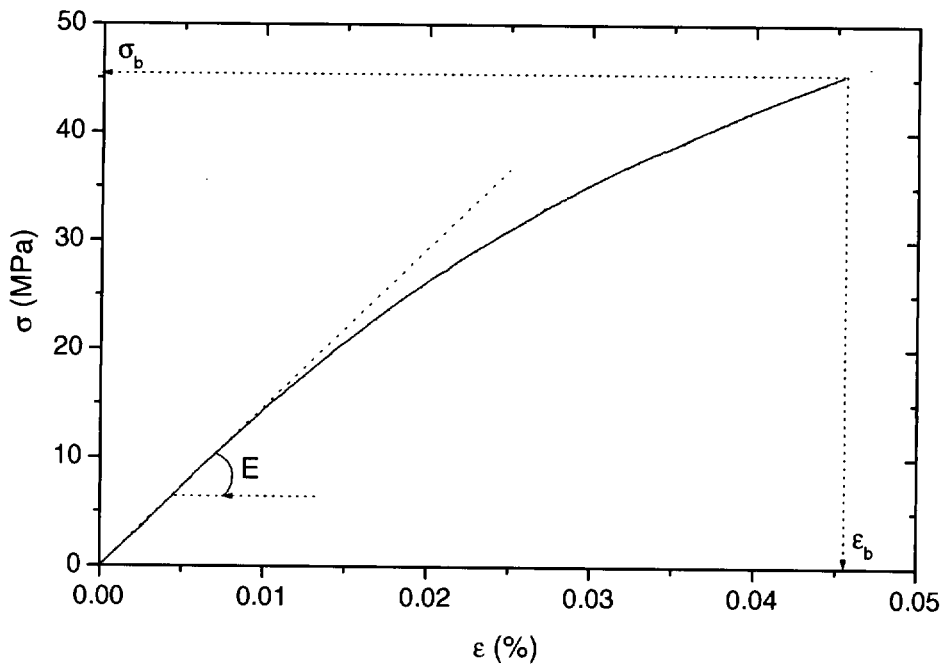


Figura V.20. Curva de tensión-deformación obtenida para la resina DGEBA/PAMS.

	T_c / T_{pc} (°C)	α	E (GPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (MPa)
PAMS	60	0,83	$1,18 \pm 0,08$	37 ± 6	$0,039 \pm 0,009$
	80	0,88	$1,35 \pm 0,08$	41 ± 8	$0,038 \pm 0,008$
	100	0,90	$1,4 \pm 0,1$	33 ± 5	$0,033 \pm 0,008$
	120 / 150	0,96	$1,3 \pm 0,1$	30 ± 6	$0,032 \pm 0,001$
P039	60	0,80	$1,07 \pm 0,09$	43 ± 2	$0,040 \pm 0,009$
	80	0,83	$0,96 \pm 0,08$	33 ± 6	$0,036 \pm 0,007$
	100	0,84	$1,3 \pm 0,1$	30 ± 3	$0,029 \pm 0,003$
	120 / 150	0,87	$1,1 \pm 0,1$	23 ± 9	$0,026 \pm 0,009$
P118	60	0,77	$1,3 \pm 0,1$	36 ± 1	$0,039 \pm 0,002$
	80	0,79	$1,21 \pm 0,09$	31 ± 6	$0,030 \pm 0,009$
	100	0,81	$1,4 \pm 0,2$	32 ± 6	$0,027 \pm 0,007$
	120 / 150	0,86	$1,3 \pm 0,1$	30 ± 5	$0,028 \pm 0,009$

Tabla V.7. Módulo de elasticidad, resistencia máxima a tracción y deformación máxima a rotura obtenidos para los sistemas DGEBA/PAMS, DGEBA/P039 y DGEBA/P118 a diferentes grados de conversión.

En los tres sistemas estudiados se observa que el módulo de elasticidad no depende del grado de entrecruzamiento y su valor es similar al reportado para otras resinas epoxi convencionales [Auad 2001, Tincer 2001]. Sin embargo, se puede apreciar una disminución paulatina de la tensión y la elongación a rotura con la conversión alcanzada. Esto se explica por el incremento del entrecruzamiento y, por tanto, la reducción de movilidad de las cadenas poliméricas. Tanto el módulo de elasticidad,

como la resistencia a tracción y la elongación máxima parecen permanecer constantes en los diferentes sistemas estudiados, reflejando que el grado de reticulación de las cadenas poliméricas es, en todos los casos, muy elevado, aún pese a la introducción de PGE. Si se comparan los resultados obtenidos para la resistencia a tracción máxima y el valor de microdureza (tabla V.6), se observa que existe una relación proporcional entre ellos. Aunque el valor de dureza parece ser más sensible a los cambios de conversión y la naturaleza del endurecedor.

Las superficies de fractura de las probetas ensayadas fueron observadas por ESEM. En este caso, se utilizó el microscopio electrónico en modo ambiental, para no tener que recubrir las superficies con una película conductora, que podría interferir en la observación de algunos detalles. A pesar de no haber encontrado grandes diferencias en el comportamiento a tracción de los sistemas estudiados con diferentes grados de entrecruzamiento, el análisis morfológico de las superficies de fractura muestra significativas diferencias en el mecanismo de rotura de las probetas. En la figura V.21. se muestran unas micrografías obtenidas a bajos aumentos donde se puede apreciar el mecanismo de rotura.

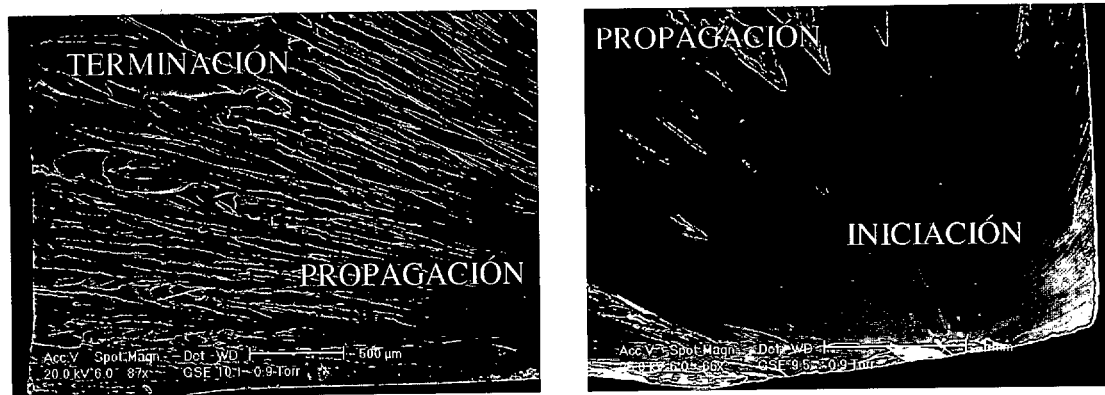


Figura V.21. Micrografías a bajos aumentos (>100x) que muestran el mecanismo de fractura de las probetas ensayadas.

Comúnmente en la superficie de rotura de las resinas epoxi se observan tres regiones, iniciación, propagación y terminación [Ambrogio 2002]. La región de iniciación suele ser una superficie lisa desde donde parten numerosas líneas de propagación de la grieta o “ríos de fractura”. En la zona de propagación se han observado mecanismos distintos según la naturaleza del endurecedor utilizado para el curado de las resinas epoxi. Dálmeida y Monteiro [Monteiro 1998] observaron una propagación de la grieta de forma discontinua en resinas epoxi curadas con trietiltetraamina. Sin embargo, Ambrogio

y colaboradores [Ambrogi 2002] muestran una propagación continua. La zona de propagación de las resinas curadas con poliaminosiloxanos presenta una mezcla de ambos comportamientos. Al principio se observan líneas continuas, que luego coalescen entre sí. Pero la región más importante, de donde se extrae normalmente mayor información, es la terminación. La rugosidad que presente esta zona será indicativo de la tenacidad del material. La concentración de grietas o ríos de fractura en esta zona es proporcional a la energía requerida para romper la probeta. Por tanto, cuanto mayor rugosidad presente la zona de terminación, más tenaz debe ser la probeta. Es justo en esta zona donde se han observado claras diferencias entre las distintas probetas ensayadas. En la figura V.22. se muestra la evolución de la zona de terminación de la fractura para sistema PAMS/DGEBA a medida que aumenta la conversión alcanzada. En todas las probetas, en la zona de terminación, se aprecian los ríos de fractura sobre la superficie, formados por la unión, al ir progresando la grieta, de planos microscópicos adyacentes. Su dirección y sentido de coalescencia indican precisamente la dirección y sentido del crecimiento local de la grieta. Esta morfología de la fractura es propia de materiales frágiles.

A medida que el grado de curado aumenta, se puede observar que la rugosidad de la superficie decrece. A baja conversión, la superficie de fractura en la zona de terminación es rugosa e irregular, y los ríos de fractura derivan en diferentes direcciones. Sin embargo, a alto grado de conversión, la superficie de fractura es muy lisa y con dirección de rotura uniforme. Además aparecen “ribetes”, que se forman cuando dos microplanos de rotura descohesiva se superponen antes de coalescer, de modo que al hacerlo, dejan entre ellos una “tira o tubo” de matriz que permanece anclado a la matriz [Pintado 1995, Aballe 1996]. Esta evolución de la morfología de la superficie de fractura con el grado de curado indica que la fragilidad del sistema aumenta, al aumentar la conversión máxima alcanzada. Estas observaciones están en concordancia con los parámetros obtenidos en el ensayo de tracción.

En la figura V.23 se presentan unas micrografías de las superficies de fractura de probetas ensayadas a tracción de la resina DGEBA curada con PAMS y con P118, con bajo y alto grado de conversión, obtenidas mediante diferentes tratamientos térmicos.

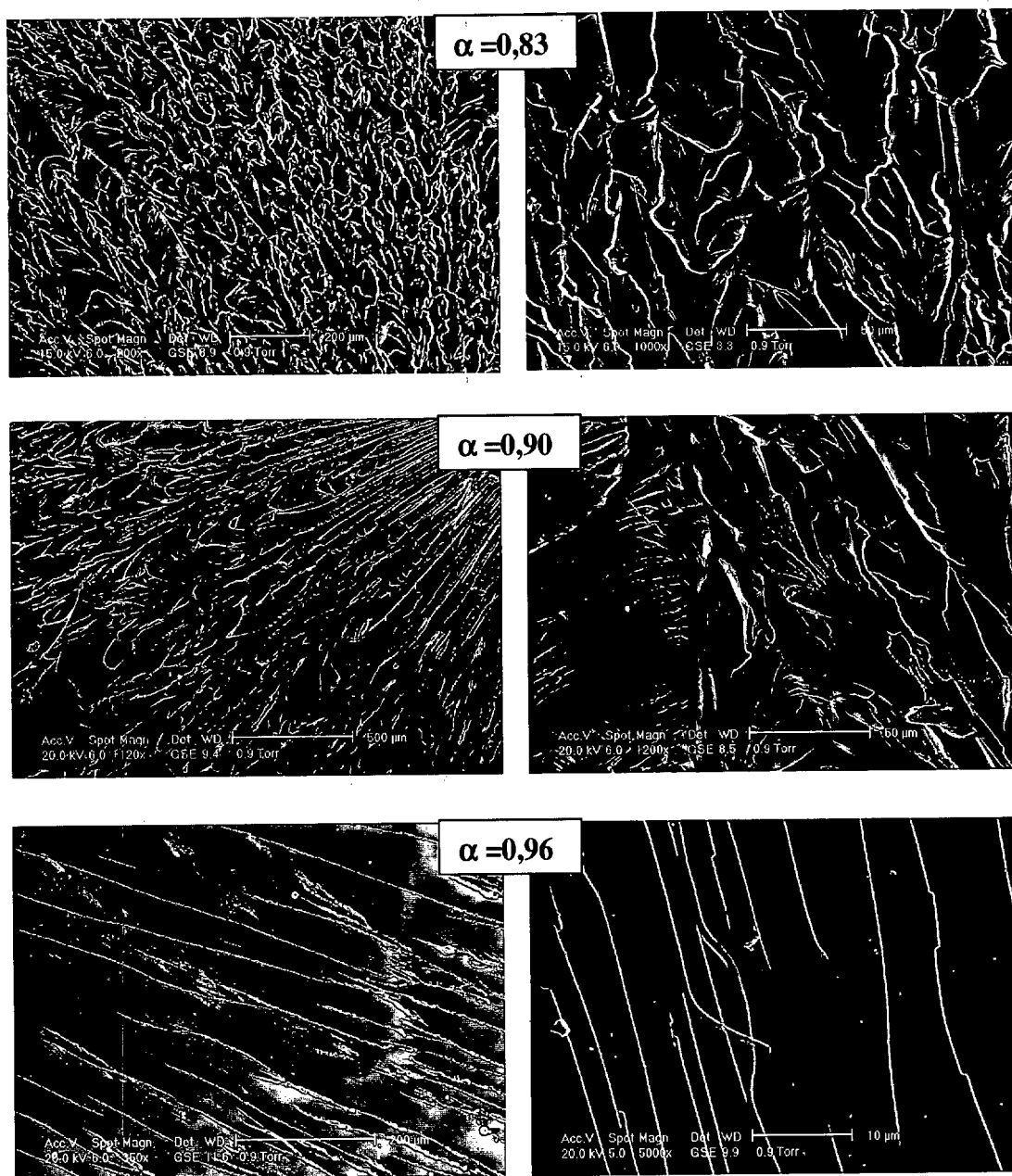


Figura V.22. Superficie de fractura de probetas de tracción PAMS/DGEBA con diferente grado de conversión (0,83, 0,90 y 0,96). El número de aumentos es bajo para las micrografías de la izquierda (120-350x) y alto para las de la derecha de (1000-5000x).

Ambos sistemas, DGEBA curado con PAMS y P118, presentan similar morfología de fractura a bajo grado de entrecruzamiento. La superficie de fractura es rugosa e irregular, y los ríos de fractura derivan en diferentes direcciones. Sin embargo, a alto grado de conversión, las diferencias entre el sistema curado con PAMS y con el endurecedor modificado PAMS:PGE son más apreciables.

Para el sistema PAMS/DGEBA, la superficie es muy lisa, con dirección de rotura uniforme. Mientras que para el sistema modificado DGEBA/P118, aunque la superficie es más lisa y uniforme que para las probetas con menor grado de conversión, se observa que la fractura todavía no es totalmente uniforme, presenta varias direcciones de rotura. Este hecho es debido al efecto del menor grado de entrecruzamiento alcanzado por el sistema curado con el endurecedor P118.

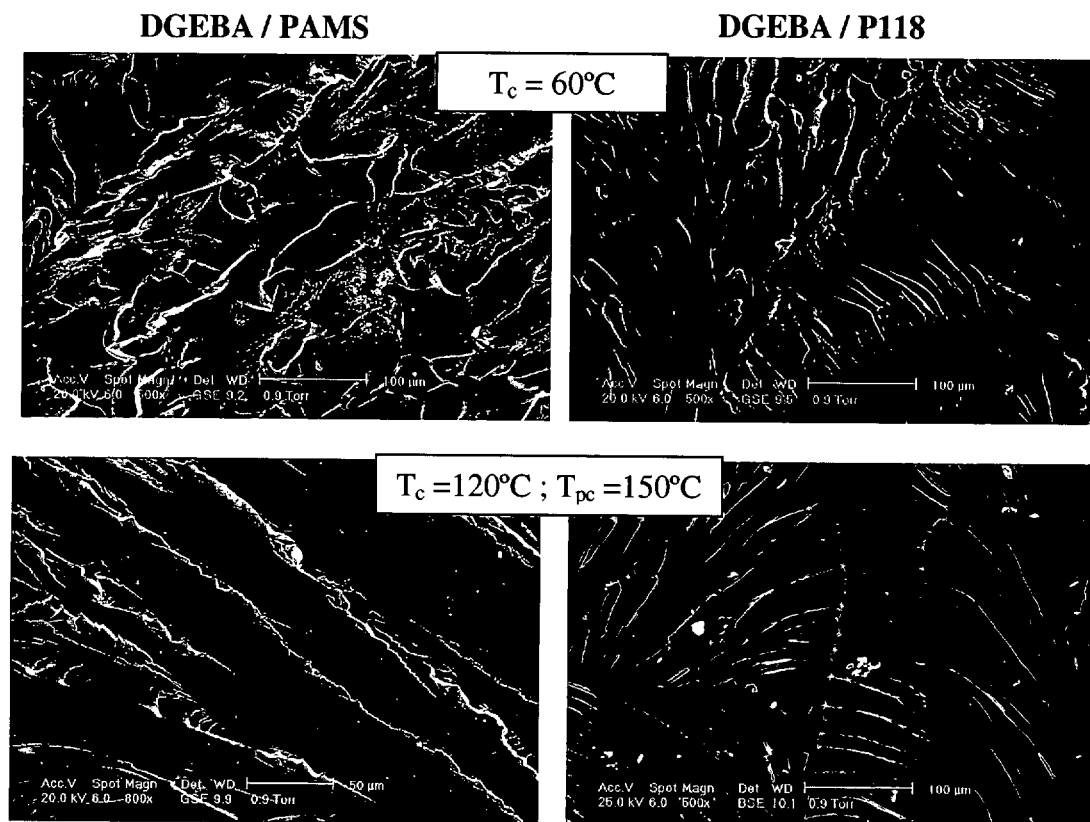


Figura V.23. Análisis fractográfico de la superficie de probetas de DGEBA curadas con PAMS (a la izquierda) y con P118 (a la derecha), con diferentes tratamientos térmicos de curado 60°C , durante 2 horas y 120°C durante dos horas y posterior postcurado durante 1 hora a 150°C .

V.2.3. Ensayo de impacto y análisis fractográfico

El ensayo se realizó según la norma ASTM D256-91a para ensayos de impacto Charpy de materiales poliméricos. Las muestras ensayadas eran rectangulares, sin ningún tipo de pregrieta o entalla inicial. Las condiciones experimentales del ensayo fueron expuestas en la parte experimental. Se analizó la resistencia a impacto de la resina

DGEBA curada con PAMS, P039 y P118, con diferentes grados de entrecruzamiento. Para cada tipo de muestra analizada se ensayaron cinco probetas. De este ensayo se obtiene la energía de impacto necesaria para romper el material, definida como la fuerza aplicada por unidad de superficie de la sección transversal de la probeta. En la tabla V.8 se muestran los resultados obtenidos.

Al igual que ocurre en el ensayo de tracción, los resultados del ensayo Charpy realizado para polímeros termoestables dependen de la sección de la muestra. Al aumentar el área analizada, debe aumentar proporcionalmente el número de defectos intrínsecos y por tanto, la resistencia a impacto medida será menor. Aunque se intentó preparar todas las probetas con iguales dimensiones, las variaciones obtenidas en las secciones de las cinco probetas ensayadas para cada tipo de muestra oscilaban entre 6 ± 1 mm y $4,0 \pm 0,5$ mm, lo que conlleva que el error experimental (tomado como la desviación estándar) sea elevado.

T_c / T_{pc} (°C)	Energía de Impacto (KJ/m ²)		
	PAMS	P039	P118
60	15 ± 5	15 ± 6	14 ± 4
80	7 ± 2	13 ± 2	11 ± 4
100	6 ± 1	12 ± 1	9 ± 1
120 / 150	6 ± 3	9 ± 2	10 ± 3

Tabla V.8. Energía de impacto de las resinas curadas con PAMS, P039 y P118 a las que se les aplicó diferentes tratamientos de curado y postcurado.

El valor de energía de impacto obtenida para las muestras con mayor grado de entrecruzamiento es del orden de 8 ± 2 KJ/m². Aunque este valor corresponde a un material frágil, es similar al medido para muchas otras resinas epoxídicas [Tincer 2001, Nielsen 1994, Bakar 2001, Bakar 2002]. En todas las resinas estudiadas, la energía de impacto disminuye con el grado de curado. La razón es que a mayor entrecruzamiento, menor es la capacidad de deformación y por tanto, menor es la cantidad de energía que puede ser absorbida por el sistema. La existencia de dominios ricos en polisiloxano a bajo grado de curado también podría influir. Estos dominios podrían actuar como

“centros de tensión” (en inglés, *stress concentrators*), absorbiendo energía e impidiendo que se propague la grieta, y mejorando así la tenacidad del sistema.

Al comparar la energía de impacto obtenida para los diferentes sistemas estudiados se puede apreciar un ligero aumento de la tenacidad del material a medida que aumenta la cantidad de PGE prerreaccionada en el endurecedor. Esto es debido a que al aplicar el mismo tratamiento térmico, la conversión epoxi de DGEBA alcanzada por la resina curada por los endurecedores modificados es menor. Sin embargo, para un mismo sistema, el aumento de tenacidad es proporcional al descenso de conversión mientras que esta proporcionalidad se pierde al comparar resinas curadas con diferentes poliaminosiloxanos. Esta observación parece confirmar que la presencia de dominios o segregaciones influye en la energía de impacto medida. Cuanto más heterogénea es la muestra, mayor energía de impacto, debido al impedimento que imponen los dominios o segregaciones a la propagación de la grieta.

Al igual que se hizo con las superficies de fractura obtenidas en el ensayo de tracción, las obtenidas en el ensayo de impacto han sido observadas mediante ESEM. En las figuras V.24. y V.25. se muestran las micrografías obtenidas para el sistema DGEBA/PAMS y DGEBA/P118, respectivamente, con diferentes grados de curado. Con este análisis se confirman las conclusiones extraídas de los resultados del ensayo de impacto.

Se puede observar claramente que a medida que aumenta la conversión alcanzada, el material es cada vez más frágil. Esta afirmación se sustenta en el hecho de que las superficies de fractura de las probetas con bajo grado de curado son más rugosas, presentan mayor número de ríos de fractura, que divergen en varias direcciones. Sin embargo, al ir aumentando la conversión, las superficies son cada vez más lisas, disminuye el número de líneas de propagación de la grieta y aumenta la direccionalidad de las mismas.



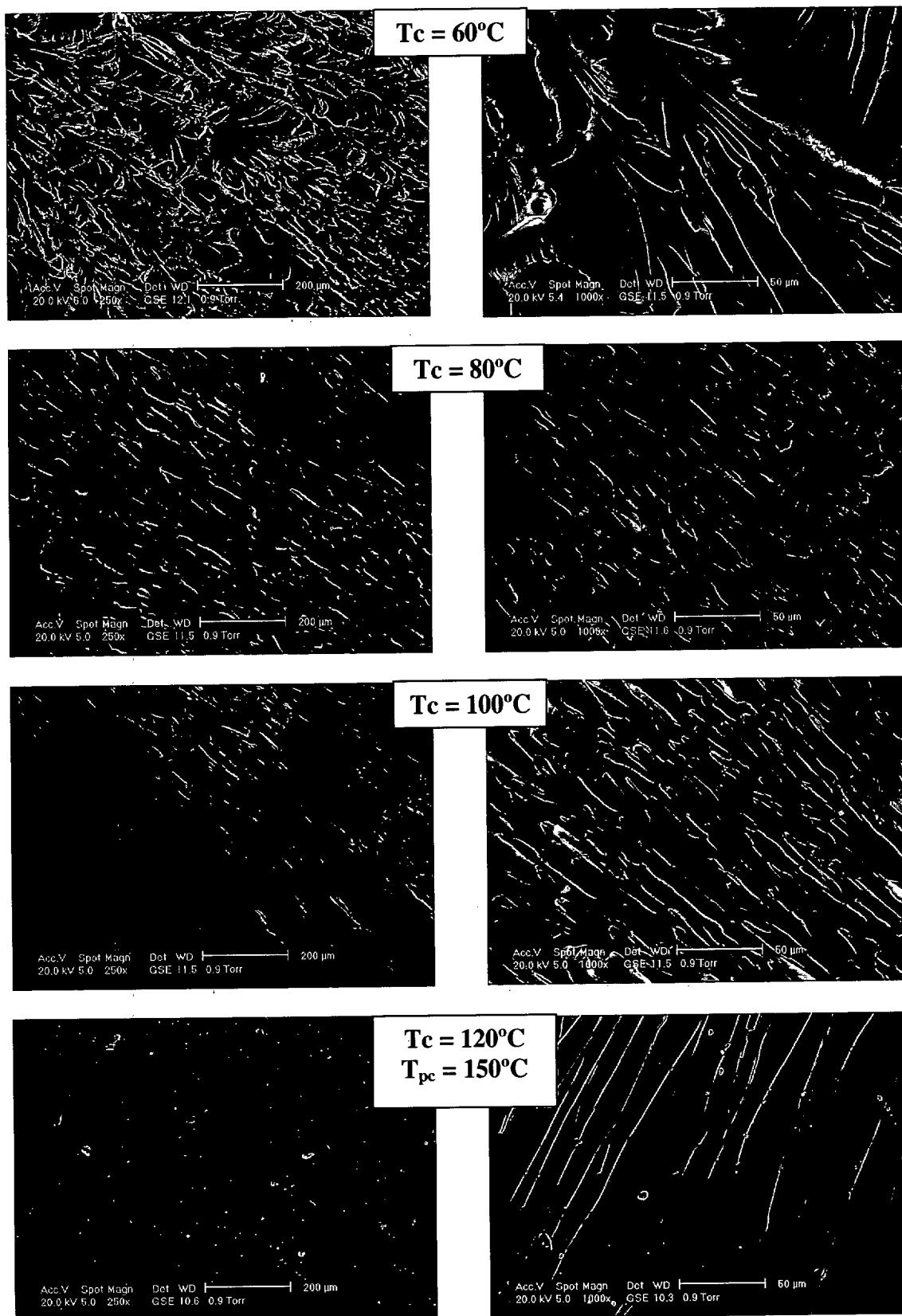


Figura V.24. Micrografías de las superficies de fractura de impacto de las muestras DGEBA/PAMS con diferentes grados de curado, a bajos aumentos (250x) a la izquierda y a mayores aumentos (1000x) a la derecha.

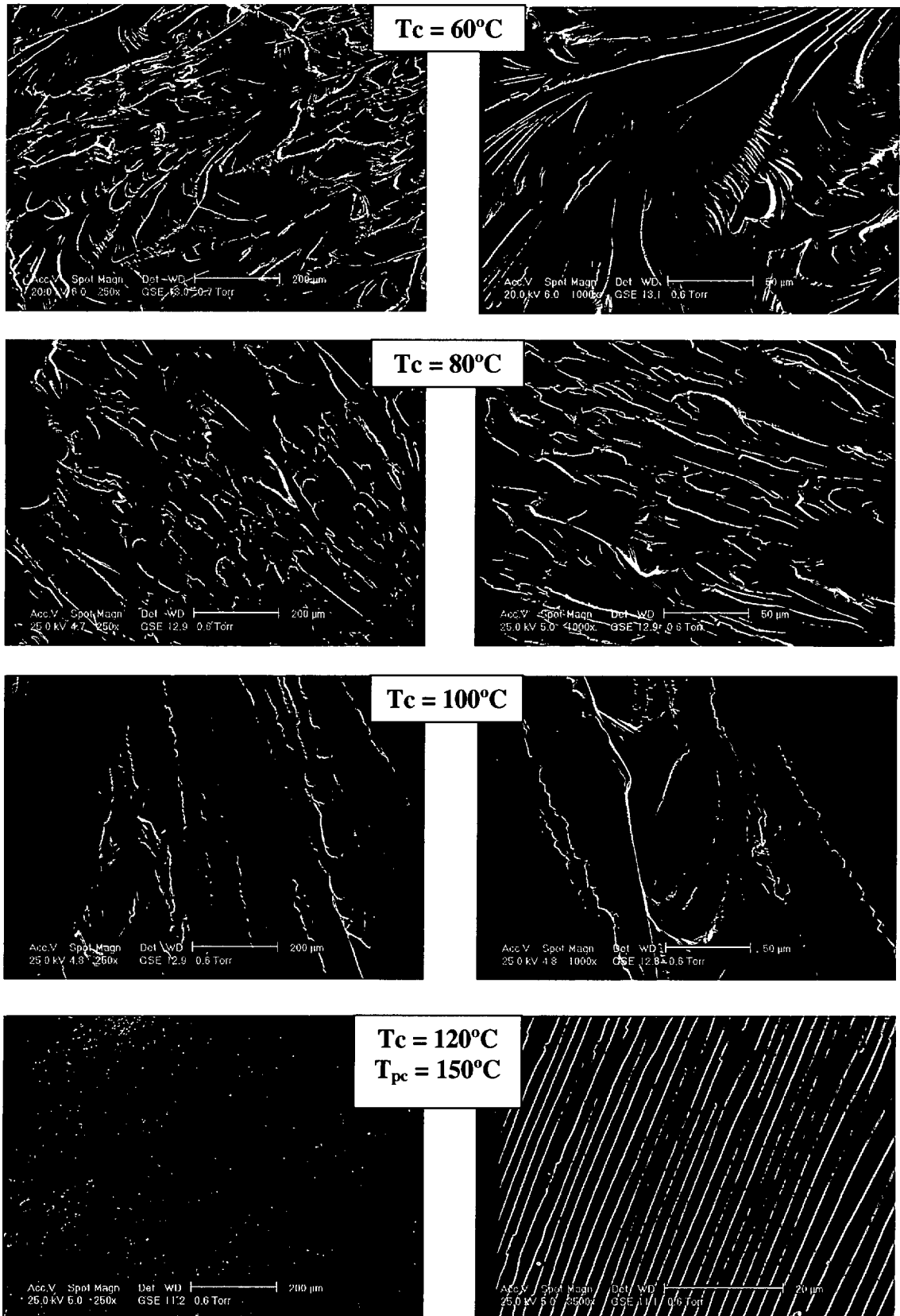


Figura V.25. Micrografías de las superficies de fractura de impacto de las muestras DGEBA/P118 con diferentes grados de curado, a bajos aumentos (250x) a la izquierda y a mayores aumentos (1000-3500x) a la derecha.

Al comparar las micrografías obtenidas para el sistema PAMS/DGEBA y P118/DGEBA, no se observan grandes diferencias al aplicar bajas temperaturas de curado, 60 y 80°C. Sin embargo, al curar los sistemas a 120°C, y postcurar a 150°C, las superficies de fractura son diferentes. En el sistema curado con el endurecedor modificado PAMS:PGE, la direccionalidad de las líneas de fractura ha aumentado considerablemente. Una posible explicación es la diferente morfología de las muestras. La resina P118/DGEBA a elevados grados de curado ya es prácticamente homogénea, sin apenas segregación composicional. Sin embargo, con el mismo tratamiento térmico, el sistema PAMS/DGEBA todavía presenta segregaciones o dominios ricos en el polisiloxano. Así, al formarse la grieta, si no existe ningún tipo de segregación en el material, ésta tiende a propagarse en línea recta. Sin embargo, si existen dominios o segregaciones, la grieta encontrará direcciones preferentes de propagación, lo que provoca que las líneas de fractura diverjan y pierdan su linealidad.

Comparando las micrografías obtenidas en este ensayo con las del ensayo de tracción (figuras V.22. y V.23.) se aprecia que la direccionalidad de la fractura aumenta en las superficies de fractura provocadas por impacto. Esto es lo que se esperaba, puesto que en el ensayo de tracción, la fuerza aplicada es perpendicular a la dirección de formación y propagación de la grieta. Mientras que en el ensayo de impacto, la fuerza que provoca la fractura tiene la misma dirección.

V.3. ABSORCIÓN DE AGUA

Las resinas epoxídicas presentan serias limitaciones para aplicaciones en ambientes húmedos debido a que suelen absorber agua, produciéndose un importante deterioro de sus propiedades mecánicas. Sin embargo, las siliconas son conocidas por su elevada hidrofobicidad. Por esta razón se ha estudiado la capacidad de absorción de agua del sistema PAMS/DGEBA. Para ello, se prepararon finas probetas rectangulares de 40mm de largo, 10mm de ancho y diferentes espesores 0,185, 0,381 y 0,561mm, con diferentes grados de curado. Su preparación se llevó a cabo mediante inyección, prestando especial cuidado en el proceso de desgasificación inicial de los reactivos para la eliminación de cualquier resto de agua. Posteriormente las muestras fueron introducidas en agua a 50°C, y a continuación se midió el aumento de peso en función del tiempo de inmersión.

La fracción en masa de agua absorbida ($\Delta W/W_0$) se calculó mediante la siguiente expresión:

$$\Delta W/W_0 = \frac{m_t - m_0}{m_T - m_0}$$

donde m_i es la masa de la probeta medida, antes de ser introducida en agua (m_0), a un determinado tiempo de inmersión (m_t) y una vez alcanzado el equilibrio (m_T).

Para confirmar los resultados, además de la técnica gravimétrica, se llevó a cabo un seguimiento de la cantidad de agua absorbida por otra técnica, n-FTIR. Se midió el cambio de intensidad de la banda de agua que aparece a 5210 cm^{-1} (banda de combinación tensión asimétrica y flexión del enlace OH del agua) [Musto 2000]. Para corregir el efecto de la variación de volumen debida al hinchamiento usamos una banda de referencia. Dicha banda es la que corresponde a las vibraciones de los grupos CH aromáticos que posee la resina, centrada a 4623 cm^{-1} . En la figura V.26 se recogen algunos espectros obtenidos a diferentes tiempos para una muestra de PAMS/DGEBA introducida en agua. La determinación de la fracción de agua absorbida por n-FTIR se realizó aplicando la siguiente expresión:

$$\Delta W / W_0 = \frac{\left(\frac{A_t^{H_2O}}{A_t^{ref}} \right) - \left(\frac{A_0^{H_2O}}{A_0^{ref}} \right)}{\left(\frac{A_T^{H_2O}}{A_T^{ref}} \right) - \left(\frac{A_0^{H_2O}}{A_0^{ref}} \right)}$$

donde A'_i es la intensidad integrada de la banda del agua (A^{H_2O}) o la de referencia (A^{ref}). Los subíndices indican el tiempo de inmersión, A_0 se refiere al instante inicial, antes de introducir la probeta en el agua, A_T es el área de la banda cuando ya se ha alcanzado el equilibrio y A_t es en cualquier instante.

En la figura V.27. se comparan los resultados obtenidos por la técnica gravimétrica y por el seguimiento del aumento de la banda del agua por n-FTIR. Se puede apreciar una extraordinaria coincidencia entre los resultados obtenidos por ambas técnicas.

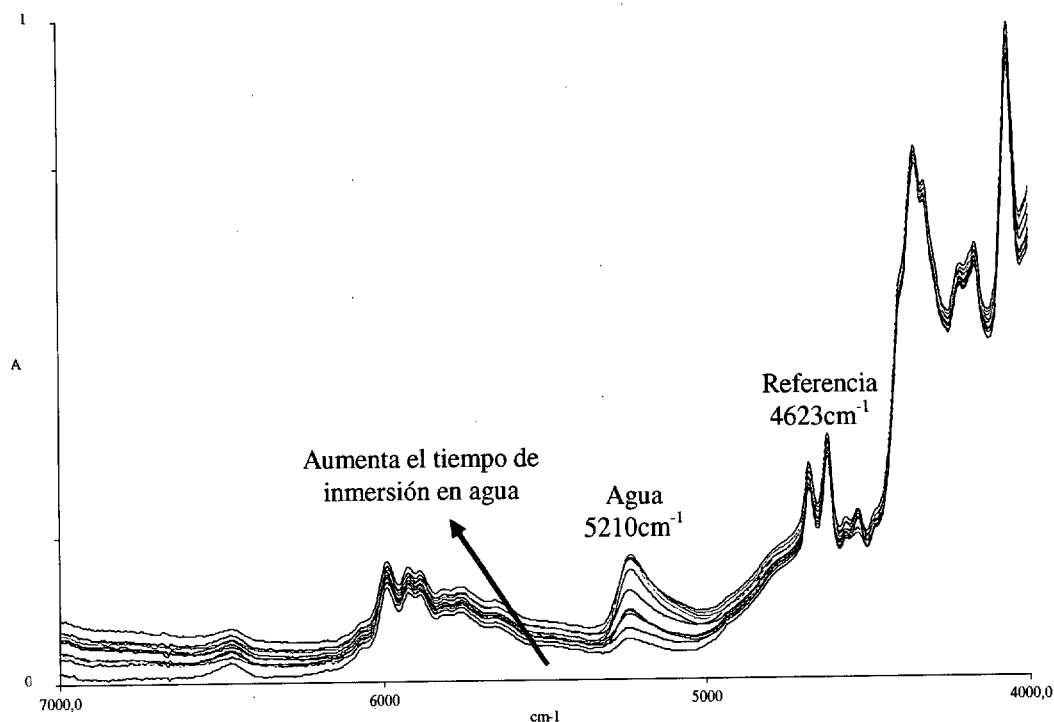


Figura V.26. Variación de los espectros de *n*-FTIR del DGEBA/PAMS con el tiempo de inmersión en agua.

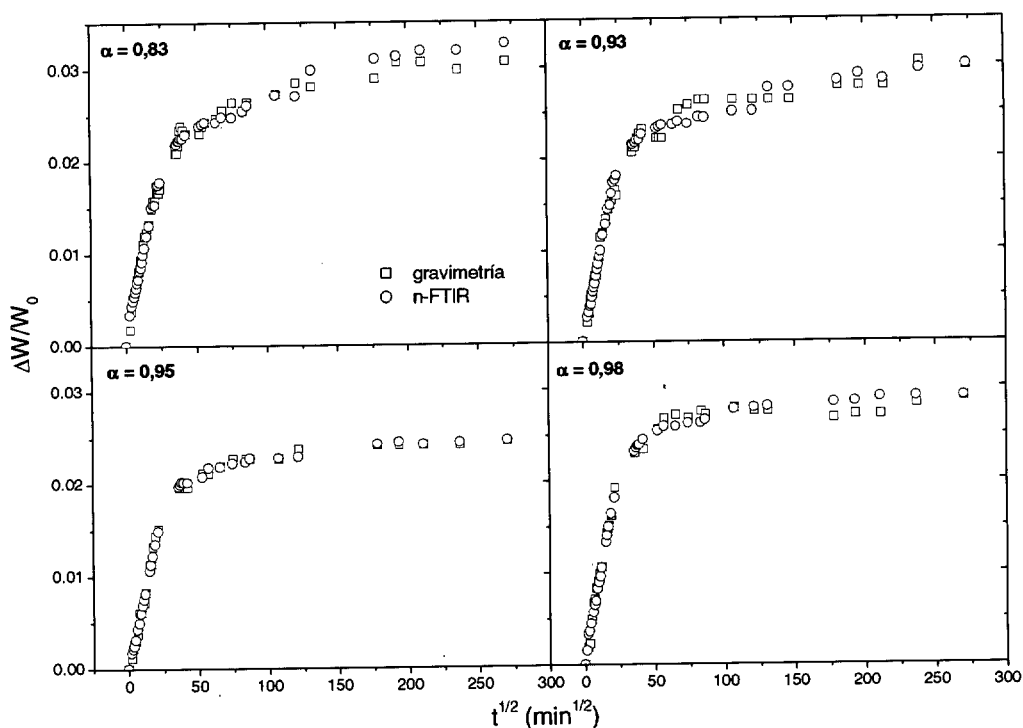


Figura V.27. Comparación de la medida de la cantidad de agua absorbida por pesada y *n*-FTIR, para muestras DGEBA/PAMS con diferentes grados de curado.

En la figura V.28. se muestran las curvas de absorción de agua obtenidas para todas las muestras estudiadas de PAMS/DGEBA con diferentes grados de curado. En principio, la cantidad de agua absorbida en el equilibrio no parece depender del grado de entrecruzamiento inicial de las muestras. El tiempo al cual se alcanza este equilibrio también parece permanecer constante y es del orden de 160 horas. La máxima cantidad de agua absorbida en el equilibrio es del orden del 3% en peso, un porcentaje menor que en otros sistemas epoxídicos [Calvert 1996, Musto 2000, Verdu 2000]. Comúnmente las resinas epoxi curadas con diaminas convencionales absorben un 4-6% en peso de agua en el equilibrio, y esta cantidad es mayor si el agente entrecruzante es un anhídrido.

Aunque el mecanismo de absorción de agua de las resinas suele ser complejo, normalmente se puede aproximar al modelo de difusión de Fick [Crank 1968], si la cantidad de agua absorbida es directamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo, al principio de la inmersión. Sin embargo, en la ampliación de la figura V.28. a tiempos cortos de inmersión, se observa que las curvas de absorción obtenidas presentan una forma sigmoïdal con un punto de inflexión. Este tipo de curvas ya han sido observadas experimentalmente en otros sistemas epoxídicos [Shanahan 1993].

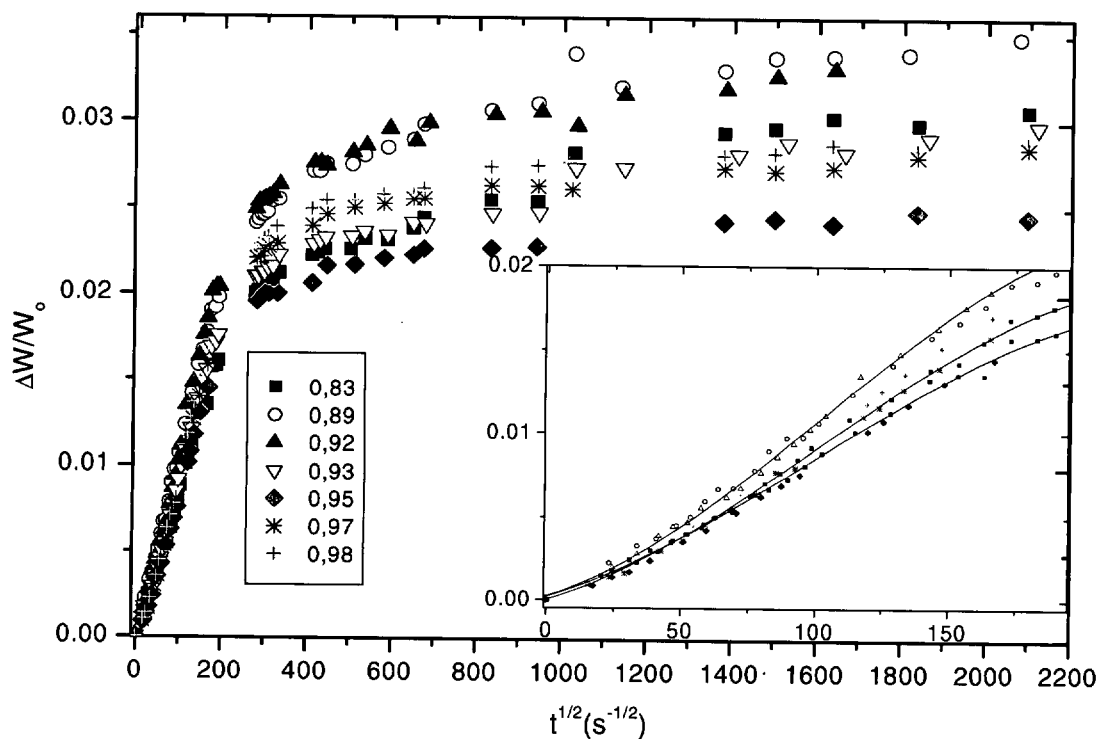


Figura V.28 Curvas de absorción de agua del sistema estequiométrico DGEBA/PAMS con diferentes grados de curado. Ampliación en los primeros instantes de la inmersión.

Otra característica de la ley de Fick es que las curvas de absorción reducidas, es decir, fracción de agua absorbida en función de la raíz del tiempo de inmersión dividido por el valor del espesor de la muestra, deberían ser independientes del espesor. Por tanto, las curvas de absorción reducidas obtenidas para un mismo material pero con probetas de diferente espesor deberían ser superponibles. Se ha medido la cantidad de agua absorbida en probetas PAMS/DGEBA con el mismo grado de curado pero con diferente espesor, 0,185, 0,381 y 0,561mm. En la figura V.29. se comprueba que las curvas de absorción reducidas no se solapaban. Con todos estos resultados se puede concluir que el mecanismo de absorción de agua del sistema PAMS/DGEBA no sigue la ley de difusión de Fick.

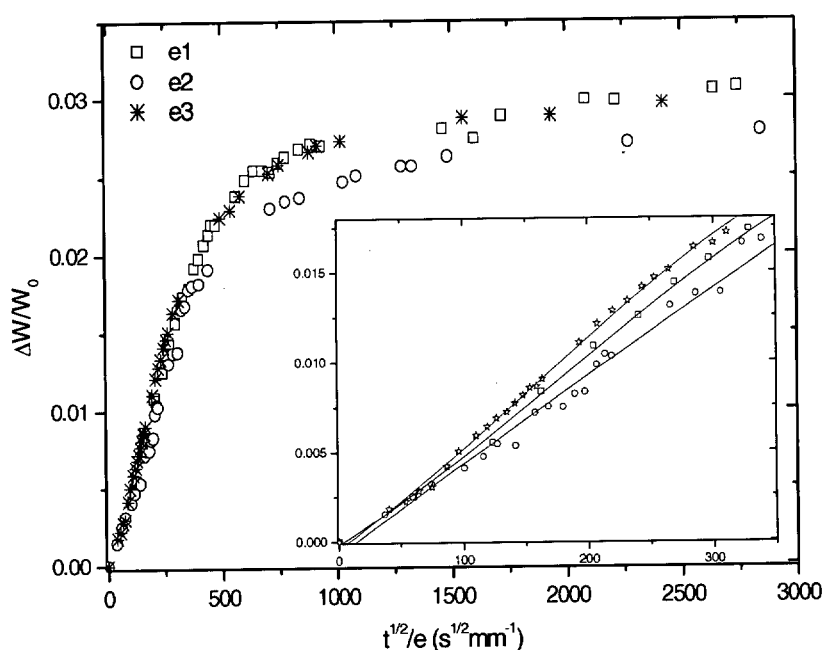


Figura V.29. Curvas reducidas de absorción de agua, para muestras DGEBA/PAMS con el mismo grado de curado y diferentes espesores: 0,185(e1), 0,381(e2) y 0,561mm(e3).

Otro modelo de difusión aplicable a la absorción de agua en resinas es el mecanismo de dos fases de Langmuir. Este supone que el coeficiente de difusión del agua es independiente de la concentración. En este modelo, se tiene en cuenta que el agua absorbida puede enlazarse, comúnmente mediante enlaces de hidrógeno, a grupos funcionales de la resina, como los grupos hidroxilo. La ecuación que define el modelo de Langmuir [Carter 1978] es:

$$\Delta W/W_0 = 1 - \frac{\beta}{\alpha + \beta} \exp(-\alpha t) - \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{Dt}{h^2} \pi^2 (2n+1)^2\right]$$

donde $\Delta W/W_0$ es la fracción de agua absorbida, t es el tiempo de inmersión, α y β son coeficientes característicos de cada tipo de muestra, h es el espesor de la muestra y D es el coeficiente de difusión.

El coeficiente α indica la probabilidad de que el agua esté enlazada a la matriz y el coeficiente β , por el contrario, muestra la probabilidad de que el agua pueda quedar libre. Aplicando este modelo a las curvas de absorción experimentales, se obtiene un buen ajuste, como se comprueba en la figura V.30. El mejor ajuste fue obtenido para $n = 5$ y los valores obtenidos de los coeficientes α y β fueron 0,005 y 0,004, respectivamente. El valor de estos coeficientes permanece constante para todas las muestras estudiadas, debido a su igual naturaleza química. Esto permite afirmar que el modelo de difusión de agua aplicable a una resina epoxídica curada con un poliaminosiloxano es el modelo de Langmuir de dos fases.

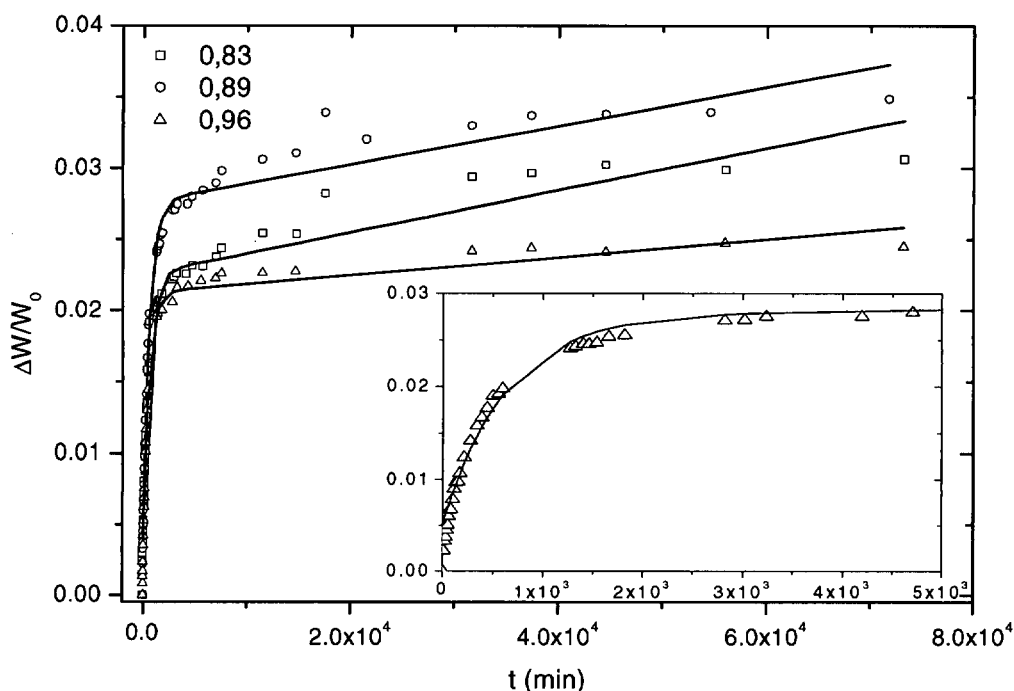


Figura V.30. Curvas de absorción de agua para muestras DGEBA/PAMS con diferentes grados de curado ajustadas con el modelo de difusión de Langmuir.

Con este modelo se han calculado los coeficientes de difusión del sistema PAMS/DGEBA, que se encuentran recogidos en la tabla IV.9. No se observan diferencias significativas del valor del coeficiente de difusión en función del grado de curado. El valor obtenido para este parámetro es $5 \times 10^{-7} - 6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, muy similar al reportado para otros sistemas epoxídicos [Musto 2000, Shanahan 1993].



Aunque la cinética de difusión de agua está ampliamente documentada en la literatura, el hinchamiento producido ha sido escasamente reportado [Shanahan 1998]. Una de las razones puede ser que las variaciones de volumen que se producen por la entrada del agua son muy pequeñas y, por tanto, difícilmente medibles. Durante el seguimiento de la absorción de agua por n-FTIR se observó que la banda correspondiente a los anillos aromáticos (a 4623cm^{-1} , tensión -CH bencénicos), en principio inerte durante el proceso de absorción de agua, disminuía de intensidad a medida que avanza el tiempo de inmersión. La única razón posible para esta observación es el cambio de volumen producido por la entrada de agua.

De acuerdo con la ley de Lambert-Beer, la absorbancia a un determinado número de onda es proporcional al número de especies que absorben por unidad de volumen y al paso óptico. $A_i = \varepsilon_i b C_i$, donde A_i es el área integrada de una banda de absorción provocada por la vibración de la especie i , C_i es la concentración de esa especie en el volumen de muestra analizado y b es el paso óptico del haz de IR.

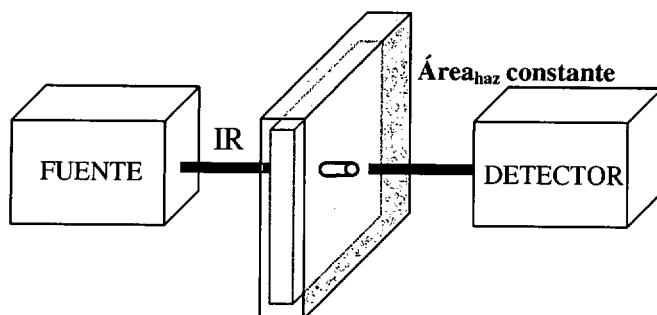
La entrada de agua en la muestra produce un aumento de volumen. Dicho aumento puede ser considerado proporcional en las tres dimensiones de la probeta. El aumento en la dirección perpendicular al haz no influye en la medida, puesto que el haz de luz atraviesa la muestra. Sin embargo las otras dos dimensiones de la probeta aumentarán por la entrada de agua en el sistema mientras que el área analizada, que corresponde con el área del haz de IR, permanece constante (esquema V.2). Esto implica que la concentración de especies absorbentes que detecta el equipo disminuye con el hinchamiento de la probeta. Así se puede deducir la siguiente expresión:

$$\left[\frac{A_0}{A_t} \right]^{3/2} - 1 = \frac{\Delta V}{V_0}$$

donde A_0 es la absorbancia inicial, A_t es el área integrada a diferentes tiempos de inmersión y $\Delta V/V_0$ es la variación fraccional de volumen.

Para comprobar esta afirmación, se ha determinado la variación del volumen de la muestra provocado por la entrada de agua mediante la medición de la variación de las tres dimensiones de la probeta y se ha comparado con los resultados obtenidos por n-FTIR, aplicando esta ecuación. Esto se ha llevado a cabo con tres probetas de

DGEBA/PAMS con el mismo grado de curado pero diferentes espesores (figura V.31) El seguimiento del hinchamiento mediante la medida de la variación de las dimensiones de las probetas presenta grandes fluctuaciones. Esto es debido a que la variación de la longitud en cada dimensión es muy pequeña y, por tanto, difícilmente cuantificable con un micrómetro. A pesar de ello, se observa una concordancia entre estos resultados y la variación de volumen calculada por n-FTIR. Este nuevo método de medida de la variación de volumen producida por la absorción de agua parece ser correcto y muy útil, puesto que es rápido y mucho más preciso. Además, con él se simplifica el estudio de la absorción ya que mediante una única técnica n-FTIR podemos determinar la cantidad de agua absorbida y el cambio de volumen que se produce.



Esquema V.2. Medida del hinchamiento de la muestra mediante n-FTIR.

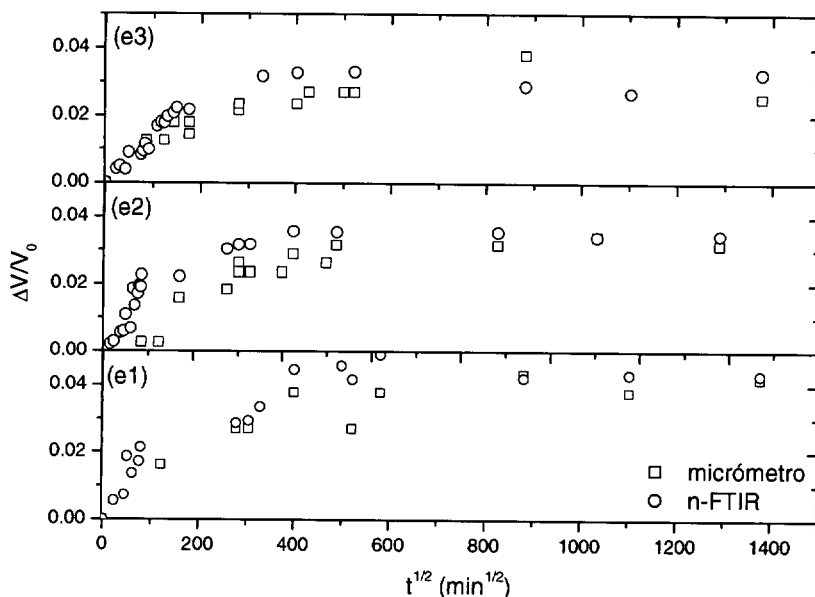


Figura V.31. Comparación del incremento de volumen medido con un micrómetro y por n-FTIR, para tres muestras totalmente curadas con diferente espesor: 0,185 (e1), 0,381(e2) y 0,561mm(e3).

Aplicando este nuevo método de medida de la variación de volumen para el sistema PAMS/DGEBA con diferentes grados de conversión se obtienen las curvas que se muestran en la figura V.32.

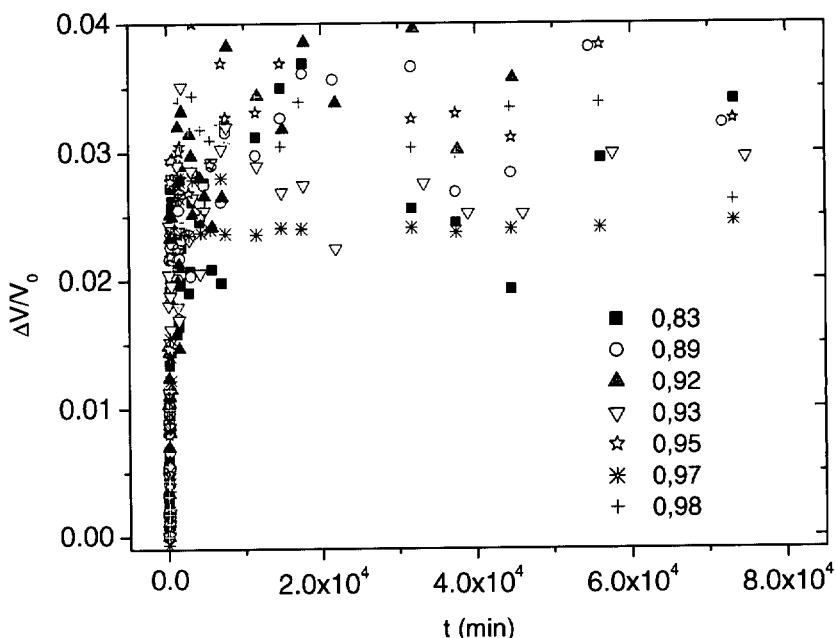


Figura V.32. Variación de volumen producido por la entrada de agua en función del tiempo de inmersión para muestras DGEBA/PAMS con diferentes grados de curado.

El incremento máximo de volumen en el equilibrio para las distintas muestras estudiadas se encuentra recogido en la tabla V.9 y es similar a la cantidad de agua absorbida. Esto indica que el hinchamiento de la resina provocado por la introducción de agua sigue la ley de mezclas. Esto es, el volumen de la resina con agua es igual al volumen de la resina seca más el volumen del agua absorbida, puesto que la densidad del agua es 1g/cm^3 . Esto está de acuerdo con lo observado por otros autores. En general, en la bibliografía, se afirma que el incremento de volumen producido por la entrada de agua en las resinas epoxídicas suele ser igual o menor a la suma de los volúmenes de ambos componentes. Wright [Wright 1981] y Gazit [Gazit 1978] afirmaron que existe una relación lineal entre la cantidad de agua absorbida y el cambio de volumen, cuando la cantidad de agua absorbida por el sistema es baja, como es el caso que nos ocupa.

Durante el seguimiento de la entrada de agua en el sistema por n-FTIR también se observó que la banda de los grupos epoxi (a 4532cm^{-1} , banda de combinación, tensión + flexión del grupo oxirano) disminuye considerablemente con el tiempo de inmersión en agua. Dicha disminución permanece incluso al eliminar el efecto del hinchamiento, al integrar respecto a la banda de referencia de los grupos CH aromáticos. Además está

acompañada de una proporcional disminución de las bandas amina primaria (a 4938cm^{-1} , banda de combinación, tensión + flexión del grupo NH_2) y secundaria (a 6535cm^{-1} , combinación de tensión asimétrica de NH_2 y NH). Con lo que se descarta la posibilidad de la apertura del anillo oxirano por hidrólisis del agua y se confirma la evolución del curado durante la inmersión en agua. La variación de la conversión en función del tiempo de inmersión en agua para las distintas muestras estudiadas se muestra en la figura V.33. En ella, se observa un importante aumento del grado de conversión, sobre todo para las muestras con menor conversión inicial. En la tabla V.9 se encuentran recogidos los valores de conversión inicial, antes de la inmersión en agua, y final, después de haber alcanzado el equilibrio.

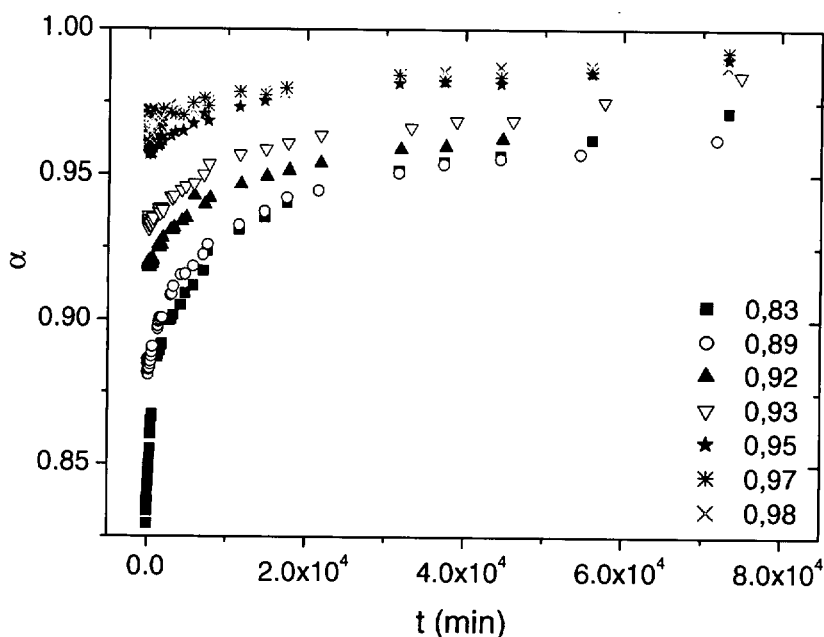


Figura V.33. Evolución del grado de conversión en función del tiempo de inmersión para muestras con diferente grado de curado inicial.

El incremento en la conversión puede ser debido a dos razones, efecto de la temperatura, puesto que las muestras fueron inmersas en agua a 50°C , o efecto del agua, que puede actuar como plastificante, disminuyendo la T_g del sistema y, como consecuencia, permitiendo que el curado continúe. Para evaluar el efecto catalítico del agua, se prepararon dos muestras con el mismo grado de curado, una se introdujo en agua y la otra en una estufa, ambas a 50°C . La evolución de la conversión medida por n-FTIR está representada en la figura V.34, donde se observa un importante efecto catalítico del agua en el curado del sistema.

Este efecto plastificante del agua puede, a su vez, ser provocado por dos efectos diferentes, que las moléculas de agua catalicen la reacción de curado de los grupos oxirano residuales por apertura del anillo, al debilitarlos por la formación de enlaces de hidrógeno [Koenig 1996]. Y la otra razón es que el agua absorbida puede actuar como un fuerte plastificante [Shanahan 1993, Ivanova 2000], reduciendo la T_g de la resina. El efecto plastificante del agua en las resinas ya ha sido estudiado para otros sistemas, encontrándose que la reducción de la T_g puede ser de hasta 20°C por cada 1% en peso de agua absorbida [Mijovic 1985]. La disminución de la T_g produce un aumento local de la movilidad de las cadenas permitiendo que la reacción de curado continúe [Shawn 1999].

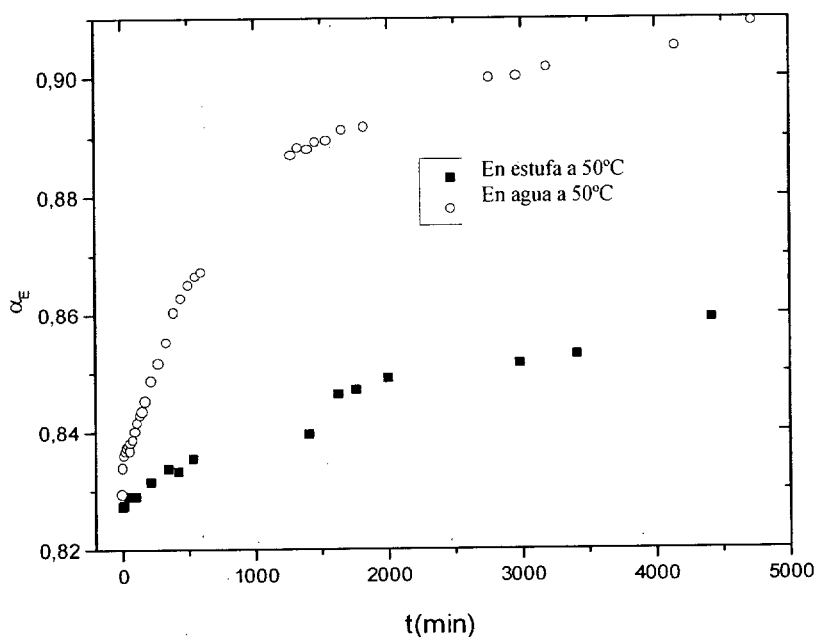


Figura V.34. Variación del grado de conversión de una muestra PAMS/DGEBA con un valor de conversión inicial de 0,823 por efecto de la temperatura y el agua.

Para estudiar el fenómeno de la plastificación del agua del sistema PAMS/DGEBA, se midió, por DSC, la T_g antes (T_{g0}) y después de alcanzar el equilibrio en agua (T_{geq}). En la tabla V.9 se muestran los resultados obtenidos, donde se aprecia una clara disminución de la T_g , hasta $88-93^\circ\text{C}$ para todas las muestras independientemente de su valor de conversión inicial. Esto parece indicar que la reducción de la T_g debido a la plastificación es compensada con el incremento producido por el aumento del grado de entrecruzamiento.

Aunque, en principio, no parecía existir una relación clara entre la cantidad de agua absorbida y el grado de conversión, ahora sí, en la tabla V.9, podemos observar que a

medida que aumenta el grado de conversión final, la cantidad de agua absorbida es menor, debido a que el volumen libre accesible disminuye con el grado de entrecruzamiento.

α_0	α_{eq}	$D \times 10^7$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	$[\Delta W/W_0]_{eq}$ (%)	$[\Delta V/V_0]_{eq}$ (%)	$T_{g_{eq}}$ (°C)	T_{g_0} (°C)
0,83	0,97	5,2	3,1	3,0	76,3	76,4
0,89	0,96	5,2	3,5	3,7	89,9	87,8
0,92	0,96	6,1	3,3	3,4	112,3	93,0
0,93	0,98	6,1	3,0	2,8	135,4	91,7
0,95	0,99	5,7	2,4	3,2	134,5	93,9
0,97	0,99	5,2	2,8	2,5	143,7	90,6
0,98	0,99	5,4	2,9	3,1	-	-

Tabla V.9. Absorción de agua en el sistema PAMS/DGEB. Grado de conversión inicial (α_0) y después de haber alcanzado el equilibrio (α_{eq}). Coeficiente de difusión de agua (D) a 50°C, calculado por el modelo de Langmuir. Máxima cantidad de agua absorbida en el equilibrio ($[\Delta W/W_0]_{eq}$) e incremento de volumen producido $[\Delta V/V_0]_{eq}$. Temperatura de transición vítrea del sistema antes de ser introducido en agua (T_{g_0}) y después de haber alcanzado el equilibrio ($T_{g_{eq}}$).

CAPÍTULO VI.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

VI.1. RESUMEN

El trabajo descrito en la presente memoria puede resumirse brevemente en los siguientes puntos:

1. *Síntesis y caracterización de poliaminosiloxanos.* Se han preparado varios poliorganosiloxanos perfuncionalizados tomando como base el poli(3-aminopropil metilsiloxano) (PAMS), cuya síntesis, a partir del 3-aminopropilmetildietoxisilano (APDES), se describe en este trabajo. La modificación de la funcionalidad del PAMS se llevó a cabo mediante reacción con diferentes cantidades de fenilglicidil éter (PGE). En la caracterización de los polisiloxanos preparados, se determinó su estructura química y composición, así como algunas de sus propiedades fisico-químicas (temperatura de transición vítrea, densidad, viscosidad).
2. *Miscibilidad de las mezclas epoxi/polisiloxano.* Se ha analizado la miscibilidad inicial de mezclas estequiométricas de una resina epoxídica, DGEBA, y los polisiloxanos preparados, así como su homogeneización por reacción química.
3. *Cinética del curado epoxi/poliaminosiloxano.* Se ha estudiado la cinética de la reacción de curado de DGEBA con los diferentes endurecedores poliaminosiloxánicos. Se ha investigado la influencia de la concentración de grupos hidroxilo, que actúan de catalizadores de la reacción epoxi/amina, y de la presencia de aminas secundarias en la mezcla inicial de reacción.
4. *Transformaciones durante el curado.* Se han determinado los diagramas CTT y TTT de los diferentes sistemas DGEBA/poliaminosiloxano, mediante el estudio de los procesos de homogeneización, gelificación y vitrificación. Además se ha estudiado la variación de la Tg en función de la conversión.
5. *Morfología de las resinas curadas.* Se ha comprobado que, aunque no presentan separación de fases, en las resinas estudiadas existe un cierto grado de heterogeneidad composicional. Se ha realizado un análisis semicuantitativo de la composición superficial mediante SEM-EDS y se ha analizado la influencia de esta heterogeneidad en las propiedades de los sistemas.

6. *Propiedades mecánicas de las resinas curadas.* Se ha estudiado el comportamiento mecánico de las resinas curadas mediante ensayos de microdureza, tracción e impacto. Se ha estudiado el mecanismo de fractura de las probetas por observación de las superficies de fractura por ESEM.
7. *Capacidad de absorción de agua.* Se ha estudiado la capacidad de absorción de agua de las resinas curadas, proponiendo un nuevo método para el seguimiento del hinchamiento del sistema mediante n-FTIR. Se ha analizado el efecto catalítico del agua en la reacción de curado.

VI.2. CONCLUSIONES

Basándonos en el trabajo realizado, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

Síntesis y caracterización de poliaminosiloxanos.

1. El procedimiento de síntesis seguido, por hidrólisis y condensación del monómero APDES, permite obtener un polisiloxano de bajo peso molecular con un bajo porcentaje de ciclos pequeños. La posterior destilación a vacío en etapas, hasta 100°C y 1mmHg, produce la completa eliminación del etanol formado, del agua y del posible monómero residual.
2. Se han obtenido endurecedores modificados PAMS:PGE por reacción del PAMS con pequeñas cantidades de PGE. Esta reacción se produce principalmente a través de aminas primarias, lo que es indicativo de su mayor reactividad respecto a las secundarias. Además, las moléculas de PGE se distribuyen homogéneamente en la cadena principal poliaminosiloxánica, cuya longitud no se ve afectada.
3. Se ha comprobado que en los diferentes poliaminosiloxanos preparados existe un elevado grado de autoasociación. La mayoría de los grupos amino e hidroxilo se encuentran asociados mediante enlaces de hidrógeno.

Miscibilidad de las mezclas epoxi/poliaminosiloxano

4. Ninguno de los poliaminosiloxanos (PAMS o PAMS:PGE) son miscibles con DGEBA a temperatura ambiente, aunque existe cierta solubilidad parcial. La baja

miscibilidad de estos componentes se ha asociado al elevado grado de autoasociación que presentan los polisiloxanos.

5. La homogeneización de las mezclas DGEBA/poliaminosiloxano se produce por reacción química, al alcanzarse conversiones epoxi del 4 al 17%, dependiendo del endurecedor utilizado.

Cinética del curado epoxi/poliaminosiloxano

6. La reacción epoxi/amina en los sistemas DGEBA/poliaminosiloxano se ajusta al modelo autocatalítico. Se ha comprobado que la reacción no-catalizada pierde importancia respecto a la catalizada cuando aumenta la proporción de aminas secundarias y grupos hidroxilos en la mezcla inicial de reacción.
7. A conversiones moderadas, los sistemas experimentan una autoaceleración que se puede explicar mediante un modelo de volumen excluido. Se ha encontrado que existe una relación directa entre fenómeno de autoaceleración y la aparición y aumento de concentración de las especies ramificadas, las aminas terciarias.
8. La conversión a la cual la reacción de curado pasa a ser controlada por la difusión de los reactivos se correlaciona con la alcanzada cuando la Tg del sistema alcanza el valor de la temperatura de curado. El proceso de vitrificación ocurre a menores conversiones en las resinas curadas con PAMS:PGE.

Transformaciones durante el curado

9. Los sistemas DGEBA/poliaminosiloxanos altamente entrecruzados alcanzan valores de Tg elevados, en torno a 160°C. La Tg de los sistemas disminuye ligeramente con la cantidad de PGE prerreaccionada, debido a la menor densidad de entrecruzamiento alcanzada.
10. La variación de la Tg con el grado de conversión alcanzado para los sistemas estudiados sigue el modelo predicho por Pascault y Williams, siempre que la conversión epoxi se determine teniendo en cuenta la prerreacción con PGE.
11. El punto gel de los sistemas aparece a conversiones de 0,21-0,24, aumentando al disminuir la funcionalidad del endurecedor. Esto indica que la reacción con DGEBA

es, fundamentalmente, intermolecular, y que la formación de ciclos es poco importante.

Morfología de las resinas curadas

12. Los sistemas DGEBA/poliaminosiloxanos presentan heterogeneidad composicional, provocada por la inmiscibilidad inicial de las mezclas. El componente siloxánico se encuentra segregado en “pseudodominios” dispersos en la matriz con gradientes de concentración en forma de capas concéntricas.
13. La heterogeneidad de los sistemas disminuye con el grado de curado, aunque depende de la temperatura a la cual se alcance el punto gel. La morfología de las resinas parece quedar fijada en la gelificación, momento en el que se determina la densidad de dominios o segregaciones. Al avanzar el curado, después de la gelificación, se suavizan los gradientes de concentración, disminuyendo el tamaño de los dominios.
14. Las resinas curadas con PAMS:PGE presentan mayor homogeneidad que las curadas con PAMS. Esto es debido a la mayor compatibilidad termodinámica de los componentes y al retardo de la gelificación.

Propiedades mecánicas de las resinas curadas

15. La heterogeneidad composicional de las resinas afecta al valor de microdureza, que no permanece constante sobre la superficie de las probetas.
16. Las resinas curadas con poliaminosiloxanos presentan valores de dureza, módulo de elasticidad y resistencia a tracción aceptables, aunque su tenacidad es baja.
17. El análisis de la superficie de fractura de las probetas sometidas a ensayos de tracción e impacto muestra diferentes mecanismos de fractura dependiendo del endurecedor utilizado y el grado de curado alcanzado. La morfología de la fractura es, en todos los casos, característica de materiales frágiles.
18. A medida que aumenta el grado de conversión, se observa, en las superficies de fractura, una menor densidad de grietas con una dirección preferente de rotura, indicando su mayor fragilidad. La introducción de PGE provoca una menor

densidad de puntos de entrecruzamiento y por tanto, una mayor tenacidad frente a la fractura.

Absorción de agua

19. La resina curada con PAMS absorbe en el equilibrio un 3% de peso en agua. El mecanismo de entrada de agua en el sistema sigue el modelo de difusión de dos fases de Langmuir.
20. El seguimiento de la absorción de agua mediante n-FTIR, no sólo sirve para conocer la cantidad de agua absorbida en función del tiempo de inmersión, sino que permite conocer el hinchamiento producido, mediante el análisis de la disminución de una banda de referencia invariante a la entrada de agua.
21. El incremento de volumen producido por la entrada de agua en las resinas sigue la ley de mezclas, esto es, el volumen de la resina con agua es igual a la suma de los volúmenes de la resina seca y del agua absorbida.
22. La entrada de agua en el sistema produce un efecto catalítico, debido al efecto plastificante del agua que provoca una disminución de la Tg de la resina.

CAPÍTULO VII.

BIBLIOGRAFÍA



VII.- BIBLIOGRAFÍA

- Aballe 1996** M. Aballe, J. L. Ruiz, J. M. Badía, P. Adeva. *"Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X"*. Rueda, Madrid (1996).
- Adamson 1980** J. M. Adamson. *J. Mat. Sci.* **15**, 1736 (1980).
- Ambrogi 2002** P. Panchaipetch, V. Ambrogi, M. Giamberini, W. Brostow, C. Carfogna, N. A. D'Souza. *Polymer* **43**, 839 (2002).
- Auad 2001** M. L. Auad. *Polymer* **42**, 3723 (2001).
- Bakar 2001** S. Fellani, N. Chikhi, M. Bakar. *J. Appl. Polym. Sci.* **62** (4), 861 (2001).
- Bakar 2002** N. Chikhi, S. Fellani, M. Bakar. *J. Appl. Polym. Sci.* **38**, 251 (2002).
- Barton 1985** J. M. Barton. *Adv. Polym. Sci.* **72** (1985).
- Baselga 1992** C. Salom, M. G. Prolongo, R. M. Masegosa, J. Baselga, A. Guemes. *Eur. Polym. J.* **28**, 1135 (1992).
- Baselga 2003** M. G. González, M. Kindelán, J. C. Cabanelas, Juan Baselga. *Macromol. Symp.* (Aceptado).
- Billingham 2000** G. J. Sewell, N. C. Billingham, K. A. Kosielski, G. A. George. *Polymer* **41**, 2113 (2000).
- Bischoff 1999** R. Bischoff, S. E. Cray. *Prog. Polym. Sci.* **24**, 185 (1999).
- Brown 1999** R. Brown. *"Handbook of Polymer Testing, Physical Methods"*. Marcel-Dekker, NY (1999).
- Burchill 2001** K. Dean, W. D. Cook, M. D. Zipper, P. Burchill. *Polymer* **42**, 1345 (2001).
- Cabanelas 2000** J. C. Cabanelas. *Tesis Doctoral*. UC3M, Madrid (2000).
- Calvert 1996** P. Calvert, G. George, L. Rintoul. *Chem. Mater.* **8**, 1298 (1996).
- Carter 1978** H. G. Carter, K. G. Kibler. *J. Comp. Mat.* **12**, 118 (1978).
- Chanda 1993** U. Khanna, M. Chanda. *J. Appl. Polym. Sci.* **49**, 319 (1993).
- Chen 1993** D. Chen, J. P. Pascault, J. P. Sautereau, G. Vigier. *Polym. Int.* **32**, 369 (1993).
- Chong 2000** D. C. C. Lam, A. C. M. Chong. *Mat. Sci. Eng.* **A281**, 156 (2000).
- Cole 1991** K. C. Cole, J. J. Hecker, D. Noel. *Macromolecules* **24**, 3098 (1991).
- Coqueret 2000** F. Cazaux, X. Coqueret. *"III Conference on Silicones in Coatings"*, Paper **8**, Barcelona, (2000).
- Couchman 1978** P. R. Couchman. *Macromolecules* **11**, 1156 (1978).
- Couchman 1987** R. P. Couchman. *Macromolecules* **20**, 1712 (1987).
- Cuney 1997** S. Cuney, J. F. Gerard, M. Dumon, J. P. Pascault, G. Vigier, K. Dusek. *J. Appl. Polym. Sci.* **65**, 2373 (1997).
- Crank 1968** J. J. Crank, G. S. Park. *"Diffusion in polymers"*. Academic Press, London (1968).
- Cuney 1997** S. Cuney, J. F. Gerard, M. Dumon, J. P. Pascault, G. Vigier, K. Dusek. *J. Appl. Polym. Sci.* **65**, 2373 (1997).
- Delker 1958** R. F. Goddu, D. A. Delker. *Anal. Chem.* **30**, 2013 (1958).
- Di Marzio 1964** E. A. Di Marzio. *J. Res. NBS.* **68a**, 611 (1964).

- Dispenza 2001** C. Dispenza, J. T. Carter, P. T. McGrail, S. Spadaro. *Polym. Eng. Sci.* **41**, 1486 (2001).
- Dusek 1984** K. Dusek. "Rubber Modified Thermoset Resins". Ed Riew, Gillham, ACS Washigton (1984).
- Dusek 1985** K. Dusek. "Epoxy Resins and Composites". Vol. 1-4. *Advanced Polymer Science*, vol **72, 75, 78, 80**. Springer, Berlin (1985-1986).
- Dusek 1986** K. Dusek. *Adv. Polym. Sci.* **78**,1(1986).
- Dusek 1987** I. Havlicek, K. Dusek. "Crosslinking Epoxies". Ed. B. Sedlacek, J. Kahovec. Gruyter, Berlin (1987).
- Dusek 1993** K. Dusek, I. Havlicek. *Prog. Org. Coating* **22**, 145 (1993).
- Dutta 1979** M. E. Ryan, A. Dutta. *Polymer* **20**, 73 (1979).
- Echlin 1990** Echlin. "Sputter Coating Techniques for SEM". ILTRI/SEM. (1990).
- Elwell 1997** L. Stanford, A. Ryan, M. Elwell. "Structure Development in Reactive Systems" en "Materials Science and Technology: Processing of Polymers". Wiley-VCH, Weinheim (Alemania), Vol 18 (1997).
- Fasce 1999** D. P. Fasce, R. J. J. Williams, F. Mechin, J. P. Pascault, M. F. Llauro, R. Petiaud. *Macromolecules* **32**, 4757 (1999).
- Flory 1953** P. J. Flory. "Principles of Polymer Chemistry". Cornell Univ. Press, Ithaca NY (1953).
- Fox 1926** T. G. Fox. *Bull. Am. Phys Soc.* 1:123 (1926).
- Friedrich 2001** M. Krumova, C. Kligshirn, F. Hanpert, K, Friedrich. *Compos. Sci. Technol.* **61**, 557 (2001).
- Friend 1991** G. A. George, P. C. Clarke, N. S. John, G. Friend. *J. Appl. Polym. Sci.* **42**, 643 (1991).
- Gabrys 1989** B. Gabrys, P. E. Tomlins. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering". Ed. H.F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges. (1989).
- Gazit 1978** S. Gazit. *J. Appl. Polym. Sci.* **22**, 3547 (1978).
- Gillham 1984** L. C. Chan, H. N. Naé, J. K. Gillham. *J. Appl. Polym. Sci.* **29**, 3307 (1984).
- Gillham 1990a** G. Wisanrakkit, J. K. Gillham. *J. Appl. Polym. Sci.* **41**, 2885 (1990).
- Gillham 1990b** K. P. Pang, J. K. Gillham. *J. Appl. Polym. Sci.* **39**, 909 (1990).
- Goulding 1994** T. M. Goulding. "Epoxy Resin Adhesives" en "Handbook of Adhesive Technology". Ed. A Pozzi, K. L. Mittal. Cap. 33. Marcel Dekker NY (1994).
- Gronenborn 2002** A. M. Gronenborn. *C. R. Biologies* **325**, 957 (2002).
- Grulke 1999** E.A. Grulke. En "Polymer Handbook", 4ª edición, Ed. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke. Cap. III-673 (1999).
- Gurtin 1978** M. E. Gurtin, C. Yatomi. *J. Compos. Mater.* **13**, 126 (1978).
- Hale 1991** A. Hale, C.W. Makosco, H. E. Bair. *Macromolecules* **24**, 2610 (1991).
- Hawley 2000** B. Fu, M. C. Hawley. *Polym. Eng. Sci.* **40** (10), 2133 (2000).
- He 1998** W. He. "Molecular Probes. Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemical". Larison, USA (1992).

- Hedreul 2001** C. Hedreul, J. Galy, J. Dupuy, M. Delmotte, C. More. *J. Appl. Polym. Sci.* **82**, 1118 (2001).
- Hedrick 1989** J. L. Hedrick, T. P. Russell, B. Haidar, A. C. M. Yang. *Macromolecules* **22**, 4470 (1989).
- Horn 1969** K. Baum, D. A. Lerdal, J. S. Horn. *J. Org. Chem.* **34**, 45 (1969).
- Horie 1970** K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, H. Kambe. *J. Polym. Sci. A-1*, **8**, 1357 (1970).
- Huang 1996** S. Lyn, S.K. Huang. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **34**, 1907 (1996).
- Huang 1997** S. T. Lin, S. K. Huang. *Eur. Polym. J.* **33** (3), 365 (1997).
- Jahn 1988** H. Jahn, P. Goetzky. En "Epoxy Resins". Ed. Marcel Dekker, New York. Cap.13-1058 (1988).
- Kamal 1974** M. R. Kamal. *Polym. Eng. Sci.* **14**, 231 (1974).
- Kasemura 1993** T. Kasemura, S. Takahashi, K. Nishihara, C. Komatu, *Polymer*, **34**, 3416 (1993).
- Kelly 1961** F. N. Kelly, F. Buecche. *J. Polym. Sci.* **50**, 549 (1961).
- Kim 1998a** S. S. Lee, S. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.* **64**, 941 (1997).
- Kim 1998b** S. S. Lee, S. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.* **69**, 1291 (1998).
- Kim 1999** M. G. Lu, M. J. Shim, S. W. Kim. *Polym. Int.* **48**, 787 (1999).
- Kinloch 1989** A. J. Kinloch. "Rubber-Toughened Plastics". ACS, Washington, (1989).
- Kissinger 1957** H. E. Kissinger. *Anal. Chem.* **29**, 1702 (1957).
- Koenig 1996** C. D. Arvanitopoulos, J. L. Koenig. *Appl. Spectrosc.* **50** (1) 11 (1996).
- Kuo 2000** S. K. Hou, Y. P. Chung, C. K. Chan, P. L. Kuo. *Polymer* **41**, 3263 (2000).
- Leon 1998** J. M. Laza, C. A. Julian, E. Larrauri, M. Rodriguez, L. M. Leon. *Polymer* **40**, 35 (1998).
- Lestriez 2001** B. Lestriez, J. P. Chapel, J. F. Gérard. *Macromolecules* **34**, 1204 (2001).
- Li 1990** C. Li, R. A. Dickie, K. N. Morman. *Polym. Eng. Sci.* **30**, 249 (1990).
- Lin 1997** P. H. Sung, C.Y. Lin. *Eur. Polym. J.* **33** (6), 903 (1997).
- Lin 1998** M. H. Yang, C. Chou, C. H. Lin. *J. Chin. Chem. Soc.* **45**, 199 (1998).
- McGarry 1969** F. J. McGarry, J. N. Sultan. *24th Ann. Tech. Conf. Reinf. Plast./Compos. Div., SPI*, Sect **11 B** (1969).
- McGrath 1984** J. E. McGrath. *Polymer* **25**,1807 (1984).
- McGrath 1998** Q.J. Wang, O. Kwon, H. Kang, T. C. Ward, J. E. McGrath. *Polym. Prep*, **39**, 546 (1998).
- MacKague 1978** E. L. MacKague, J. D. Reynolds, J. E. Halkias. *J. Appl. Polym. Sci.* **22**, 1643 (1978).
- Matezka 1992** L. Matezka, S. Plodzimek, W. Simonsick, P. Spacek, K. Dusek. *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* **30**, 2109 (1992).
- Matezka 2000** L. Matezka. *Macromolecules* **33**, 3611 (2000).
- Mathot 1994** V. B. F. Mathot. "Calorimetry and Thermal Analysis of Polymer". Hanser Verlag NY (1994).

- May 1988** C. A. May. "Epoxy resins. Chemistry and Technology". Marcel Dekker NY (1988).
- Mezzenga 2001** R. Mezzenga, C. J. G. Plummer, L. Boogh, J. A. E. Manson. *Polymer* **42**, 305 (2001).
- Mijovic 1995** J. Mijovic, S. Andjelic. *Macromolecules* **28**, 2787 (1995).
- Mimura 2001** K. Mimura, H. Ito, H. Fujioka. *Polymer* **42**, 9223 (2001).
- Min 1993** B. G. Min, Z. H. Stachurski, J. H. Hodgkin. *Polym.* **34**, 4488 (1993).
- Monserrat 1995a** S. Monserrat, C. Flaqué. P. Pages, J. Malek. *J. Polym. Sci.* **56**, 1414 (1995).
- Monserrat 1995b** S. Monserrat. *Polymer* **36**, 435 (1995).
- Monteiro 1998** J. R. M. D'Almeida, S. N. Monteiro. *J. Polym. Eng.* **32**, 4039 (1997).
- Musto 2000** P. Musto, L. Mascia, G. Ragosta, G. Scarinzi, P. Villano. *Polymer* **41**, 565 (2000).
- Nabeth 1996** B. Nabeth, J. P. Pascault, K. Dusek. *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.* **34**, 1031 (1996).
- Narayanan 2002** S. A. Kumar, S. Narayanan. *Prog. Org. Coat.* **45**, 323 (2002).
- Neale 1980** R. S. Neale. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **19**, 639 (1980).
- Nielsen 1994** L. E. Nielsen, R. F. Landel. "Mechanical properties of polymers and composites". Marcel Dekker, New York. (1994).
- Noël 1991** K. C. Cole, J. J. Hechler, D. Noël. *Macromolecules* **24**, 3098 (1991).
- Noll 1963** W. Noll. *Angew. Eng. Int. Ed.* **2**, 73 (1963).
- Ochi 1997** M. Ochi. *Polymer* **34**, 3417 (1997)
- Ochi 1999** M. Ochi. *Polymer* **40**, 1305 (1999).
- Ohnaga 1994** T. Ohnaga, W. Chen, T. Inoue. *Polymer* **35**, 3774 (1994).
- Pascault 1990** J. P. Pascault, R. J. J. Williams. *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.* **28**, 85 (1990).
- Pascault 1991** A. Serier, P. Pascault. *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* **29**, 209 (1991).
- Pascault 1993** O. Georjon, J. Galy J. P. Pascault. *J. Appl. Polym. Sci.* **49**, 1441 (1993).
- Pascault 1995** E. Girard-Reydet, C. C. Riccardi, H. Sautereau, J. P. Pascault. *Macromolecules* **28**, 7599 (1995).
- Pascault 1999** A. Bonnet, J. P. Pascault, H. Sautereau, Y. Camberlin. *Macromolecules* **32**, 8524 (1999).
- Pascault 2000** J. P. Pascault, R. J. J. Williams. "Polymer Blends". Volumen I: Formulations. John Wiley & Sons. (2000).
- Pascault 2002** J. P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R. J. J. Williams. "Thermosetting polymers". Marcel Dekker, New York (2002).
- Paz-Abuín 1993** S. Paz-Abuín, M. Pazos-Pellín, L. Muñez, J. S. Gandara, P. P. Losada. *J. Appl. Polym. Sci.* **47**, 533 (1993).
- Paz-Abuín 1995** M. P. Pellín, L. N. Regueire, A. L. Quintela, P. P. Losada, J. S. Gándara, S. Paz-Abuín. *J. Appl. Polym. Sci.* **55**, 1507 (1995).
- Paz-Abuín 1997a** S. Paz-Abuín, M. P. Pellin, M. Paz-Pazos, A. L. Quintela. *Polymer* **38**, 3795 (1997).

- Paz-Abuín 1997b** S. Paz-Abuín, A. L. Quintela, M. Varella, M. P. Pellin, P. Prendes. *Polym. Commun.* **38**, 3117 (1997).
- Paz-Abuín 1998** A. López-Quintela, P. Prendes, M. Pazos-Pellín, M. Paz, S. Paz-Abuín, *Macromolecules* **31**, 4770 (1998).
- Pethrick 1983** D. Maxwell, R. A. Pethrick. *J. Appl. Polym. Sci.* **28**, 2363 (1983).
- Pethrick 1997** D. Hayward, E. Hollins, P. Johncock, I. McEwan, R. A. Pethrick, E. A. Pollock. *Polymer* **38** (5), 1151 (1997).
- Petric 2000** K. I. Ivanova, R. A. Pethrick, S. Affrossman. *Polymer* **41**, 6787 (2000).
- Pintado 1995** J. M. Pintado. *Anales de Mecánica de la fractura* **12**, 278 (1995).
- Pozuelo 2002** J. Pozuelo, J. Baselga. *Polymer* **43**, 6049 (2002).
- Quiang 2000** F. Y. C. Boey, W. Qiang. *Polymer* **41**, 2081 (2000).
- Rabinowitch 1937** E. Rabinovith, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 1225 (1937).
- Racich 1976** J. L. Racich, J. A. Koutsky. *J. Appl. Polym. Sci.* **20**, 2111 (1976).
- Riccardi 1984** C. C. Riccardi, H. E. Addabo, R. J. Williams. *J. Polym. Sci.* **29**, 2481 (1984).
- Riccardi 1986** C. C. Riccardi, R. J. J. Williams. *J. Polym. Sci.* **29**, 2481 (1984).
- Riew 1989** C. K. Riew. "Rubber-Toughened Plastics". ACS, Washington, (1989).
- Riffle 1982** J. S. Riffle, I. Yilgör, A. K. Banthia, C. Tran, G. L. Wilkes, J.E. McGrath, *Am. Chem. Soc., Symp. Ser.* **221**, 21 (1982).
- Rowe 1969** E. H. Rowe. *24th Ann. Tech. Conf. Reinf. Plast./Compos. Div.*, SPI, Sect **11 A** (1969).
- Rowland 1986** G. A. Luoma, R. D. Rowland. *J. Appl. Polym. Sci.* **32**, 5777 (1986).
- Sawyer 1996** L. C. Sawyer, D. T. Grubb. "Polymer Microscopy". Chapman & Hall, Oxford. (1996)
- Schlup 1993** J. H. Fu, J. R. Schlup. *J. Appl. Polym. Sci.* **49**, 219 (1993).
- Serrano 2000** B. Serrano. *Tesis Doctoral*. UC3M. Madrid. (2000).
- Shanaham 1993** B. De Nève, M.E.R. Shanahan. *Polymer* **34** (14), 5099 (1993).
- Shanaham 1998** G. Z. Xiao, M. E. R. Shanahan. *Polymer* **39** (14), 3253 (1998).
- Shechter 1956** L. Scheter, J. Wynstra, R. E. Kurkly. *Ind. Eng. Chem.* **48**, 94 (1956).
- Simon 1980** E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon. "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos". Alhambra (1980).
- Simon 2000** S. L. Simon, G. B. McKenna, O. Sindt. *J. Polym. Sci.* **76**, 495 (2000).
- Socrates 1994** G. Socrates. "Infrared Characteristic Group Frequencies". Wiley & Sons, Chichester, England (1994).
- Song 1997** P. H. Song. *Eur. Polym. J.* **33**, 231 (1997).
- Stepo 1998** Y. Du, K. Dusek, B. Erman, H. L. Frisch, M. Ilavsky, J. E. Mark, S. B. Ross-Murphy, M. Schultz, J.L. Stánford, R. F. T. Stepto, R. J. J. Williams. "Polymer Network. Principles of their formation, structure and properties". Ed. R. F. T. Stepto, London (1998).
- Tilbrook 2000** D. A Tilbrook, R. L. Clarke, N. E. Howle, M. Braden. *Biomaterials* **21**, 1743 (2000).

- Tincer 2001** A. Ozturk, C. Kaynak, T. Tincer. *Eur. Polym. J.* **37**, 2353 (2001).
- Tsang 2001** C. F. Tsang, H. K. Hui. *Thermochim. Acta.* **367-368**, 93 (2001).
- Tung 1982** C. Y. M. Tung, G. P. Dynes. *J. Appl. Polym. Sci.* **27**, 269 (1982).
- Turi 1997** Ed. E. A. Turi. "Thermal Characterisation of Polymeric Materials". Academic Press, London UK (1997).
- Utraki 1990** L. A. Utracki. "Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology". Hanser NY (1990).
- Vanlandingham 1999** M. R. Valandingham, R. F. Eduljee, J. W. Gillepsie. *J. Appl. Polym. Sci.* **71**, 699 (1999).
- Verdu 2000** A. Tcharkhtchi, P. Y. Bronnec, J. Verdu. *Polymer* **41**, 5777 (2000).
- Williams 1955** M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3701 (1955).
- Williams 1982** H. E. Adabbo, R. J. J. Williams. *J. Appl. Polym. Sci.* **27**, 1327 (1982).
- Williams 1984** C. C. Riccardi, H. E. Adabbo, R. J. J. Williams. *J. Appl. Polym. Sci.* **29**, 2841 (1984).
- Williams 1987** T. R. Cuadrado, A. Almaraz, R. J. J. Williams. "Curing of Epoxy Resins with Piperidine" en "Crosslinked Epoxies" Walter Gruyter & Co, Berlin (1987).
- Williams 1990a** J. P. Pascault, R. J. J. Williams. *J. Appl. Polym. Sci. B. Polym. Phys.* **27**, 1327 (1990).
- Williams 1990b** D. Verchere, H. Sautereau, J. P. Pascault, C. C. Riccardi, S. M. Moschiar, R. J. J. Williams. *Macromolecules* **23**, 725 (1990).
- Williams 1993** R. A. Ruseckaite, L. Hu, C. C. Riccardi, R. J. J. Williams. *J. Polym. Int.* **30**, 287 (1993).
- Wise 2000** C. W. Wise, W. D. Cook, A. A. Goodwin. *Polymer* **41**, 4625 (2000).
- Wright 1981** W. Wright, M. J. Adamson. *J. Mat. Sci. Compos.* **12**, 201 (1981).
- Wu 1985** W. L. Wu, B. J. Bauer. *Polym. Commun.* **26**, 39 (1985).
- Wunderlich 1986** L. H. Judovits, R. C. Boop, B. Wunderlich. *J. Polym. Sci. B. Physic.* **24**, 2725 (1986).
- Yates 1989** L. El-Saad, M. I. Darby, B. J. Yates. *J. Mat. Sci.* **24**, 1653 (1989).
- Yilgor 1984** I. Yilgor, A. Shaaban, W. P. Steckle, D. Tyagi, G. L. Wilkes, J. E. McGranth. *Polymer* **25**, 1800 (1984).
- Yilgor 1998** E. Yilgor, I. Yilgor, *Polymer* **39**, 1691 (1998).
- Zhang 2001** C. Liu, Y. Liu, Z. Shen, P. Xie, R. Zhang, C. He, T. Chung. *Chin. J. Polym. Sci.* **19** (1), 97 (2001).


ANEXO I

El parámetro de solubilidad se ha estimado por el método de contribución de grupos, suponiendo que la energía cohesiva es aditiva. La ecuación aplicada es la siguiente:

$$\delta = \frac{\sum F_i}{v_i}$$

donde F_i son las constantes de atracción molar y v_i es el volumen molar del polímero.

Las contribuciones de atracción molar están tabuladas para diferentes grupos funcionales. Los valores utilizados en nuestro caso, fueron los suministrados por Small [Gulke 1999].

GRUPO	F_i (MPa ^{1/2} cm ³ mol ⁻¹)	GRUPO	F_i (MPa ^{1/2} cm ³ mol ⁻¹)
—CH ₃	437	—O— (éter)	143
—CH ₂ —	272	—O— (epoxi)	460*
— $\begin{array}{c} \\ \text{CH} \\ \end{array}$ —	57	—O— (siloxano)	355*
— $\begin{array}{c} \\ \text{C} \\ \end{array}$ —	-190	Si	-77
	1500	—NH ₂	645*
—OH	754*	—NH—	388*

Para algunos de los grupos funcionales que presentan las sustancias estudiadas, DGEBA, PAMS y PAMS:PGE, no se encontró en la bibliografía el valor de F_i correspondiente, por lo que se calcularon a partir de los parámetros de solubilidad de sustancias conocidas de similar naturaleza química:

- F(O del siloxano) fue calculado a partir del valor de δ del PDMS.
- F(O epoxi) fue calculado a partir del valor de δ del PGE.
- F(OH) fue calculado a partir del valor de δ de series de alcoholes.
- F(NH₂) fue calculado a partir del valor de δ de la propilamina.
- F(NH) fue calculado a partir del valor de δ del N-butilamina y N-metiletanolamina.

GLOSARIO

APDES	3-aminopropilmetildietoxisilano
BSE	Electrones retrodispersados
CAT	Catalizador
CTT	Conversión-Temperatura-Tiempo
DGEB A	Diglicidil éter del bisfenol A
DMTA	Análisis térmico mecano-dinámico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
ESEM	Microscopía electrónica de barrido ambiental
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
n-FTIR	FTIR en el rango cercano
GPC	Cromatografía de exclusión por tamaños
PAMS	Poli(3-aminopropilmetilsiloxano)
PAMS:PGE	Aductos formados por reacción de PAMS con PGE
PGE	Fenilglicidil éter
P039	PAMS con PGE, $r_{eq} = 0,039eq.epoxi/eq.NH$
P118	PAMS con PGE, $r_{eq} = 0,118eq.epoxi/eq.NH$
P197	PAMS con PGE, $r_{eq} = 0,197eq.epoxi/eq.NH$
RMN	Resonancia magnética nuclear
SE	Electrones secundarios
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SEM-EDS	Espectrómetro de energía dispersiva
THF	Tetrahidrofurano
TTT	Tiempo-Temperatura-Transformación
VPO	Osmometría de presión de vapor