

Resumen

Las resinas epoxi presentan excelentes propiedades químicas y térmicas, por lo que son utilizadas en numerosas aplicaciones tales como adhesivos, recubrimientos o encapsulantes. Sin embargo, la estructura interna reticulada y su rigidez inherente dan lugar a un material frágil, disminuyendo algunas prestaciones mecánicas tales como la resistencia al impacto.

En el presente proyecto se estudia el efecto de la incorporación de un polímero dendrítico del tipo hiperramificado, modificado con brazos flexibles y parcialmente reactivos, como modificante del retículo epoxídico, con el propósito de mejorar sus propiedades mecánicas, proporcionándole mayor tenacidad, sin interferir negativamente en sus propiedades térmicas y/o químicas.

Para ello, se ha escogido una formulación epoxi-anhídrido (3,4-epoxiciclohexancarboxilato de 3',4'-epoxiciclohexilmetilo y anhídrido 4-metilhexahidroftálico) curada con una amina terciaria (1-metilimidazola) como iniciador aniónico. A esta formulación se han añadido polímeros de tipo hiperestrella, con un núcleo de poliéster aromático-alifático hiperramificado y brazos consistentes en un copolímero poli(metilmetacrilato-*b*-hidroxietilmetacrilato) con las unidades reactivas de hidroxietilmetacrilato en el extremo de los brazos.

El estudio se ha dividido en diferentes partes: la caracterización del proceso de curado y determinación de un modelo cinético que lo define, la caracterización de las propiedades termomecánicas y la estructura del material y, finalmente, el estudio de la estabilidad térmica. Finalmente, se han presentado los resultados en un único diagrama TTT (tiempo-temperatura-conversión), una herramienta que permite conocer el estado del material durante su procesado.

Sumario

RESUMEN	1
SUMARIO	3
GLOSARIO	5
PREFACIO	7
1 INTRODUCCIÓN	8
1.1 Polímeros termoestables	8
1.2 Resinas epoxi	11
1.3 Polímeros hiperramificados e hiperestrellas	12
1.4 Copolimerización alternada epoxi-anhídrido	14
2 EXPERIMENTAL	17
2.1 Material	17
2.1.1 Resina epoxi cicloalifática	17
2.1.2 Anhídrido	17
2.1.3 Iniciador	18
2.1.4 Polímeros estrella	19
2.2 Preparación de las formulaciones	20
2.3 Técnicas de ensayo y metodología	22
2.3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	23
2.3.2 Análisis termomecánico (TMA)	26
2.3.3 Análisis termodinamomecánico (DMTA)	28
2.3.4 Termogravimetría (TGA)	32
2.3.5 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	33
2.3.6 Resistencia al impacto	35
2.3.7 Microscopía SEM	35
2.3.8 Determinación de densidad	36
3 TEORÍA	37
3.1 Análisis cinético	37
3.1.1 Análisis isoconversional	38
3.1.2 Determinación del modelo cinético	42
3.2 Curado isotérmico (FTIR)	46
3.3 Temperatura de transición vítrea en función del grado de conversión	47

3.4	Determinación del grado de entrecruzamiento.....	47
3.5	Construcción diagrama TTT y aplicaciones.....	50
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
4.1	Caracterización del curado.....	55
4.1.1	Descripción del curado	55
4.1.2	Gelificación	59
4.1.3	Relación $Tg-x$	61
4.1.4	Ajuste modelo cinético	63
4.1.5	Análisis del proceso de curado mediante FTIR	69
4.2	Propiedades termomecánicas y estructura	73
4.2.1	Análisis termodinamomecánico (DMTA).....	73
4.2.2	Análisis termomecánico	77
4.2.3	Densidad de entrecruzamiento.....	78
4.2.4	Microscopia SEM	79
4.3	Estabilidad térmica (TGA)	80
4.3.1	Degradación térmica	80
4.3.2	Cinética de degradación	82
4.4	Diagrama TTT	83
5	ASPECTOS MEDIOAMBIENTALES	86
6	EVALUACIÓN ECONÓMICA	87
	CONCLUSIONES	89
	AGRADECIMIENTOS	91
	BIBLIOGRAFÍA	92
	ÍNDICE DE TABLAS	97
	ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	98
	ÍNDICE DE ESQUEMAS	102

Glosario

TMA	Análisis termomecánico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
DMTA	Análisis termodinamomecánico
TGA	Análisis termogravimétrico
SEM	Microscopía de escaneo electrónico
EFG	Resinas epoxi glicídicas basadas en fenoles
AG	Resinas epoxi glicídicas basadas en aminas
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol A
TGMDA	N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-metilendianilina
CE	3,4-epoxiciclohexancarboxilato de 3',4'-epoxiciclohexilmetil
MHHPA	Anhídrido 4-metilhexahidroftálico (mezcla cis-trans)
1MI	1-metilimidazol
HBP	Nomenclatura genérica para los polímeros hiperramificados
HSP	Nomenclatura genérica para los polímeros hiperestrella
HBP – OH	HBP con grupos reactivos -OH
HBP – MI	HBP con grupos iniciadores
MMA	Metilmetacrilato
HEMA	Hidroxietilmetacrilato
HEMA8	Polímero estrella con un 8% de grupos reactivos HEMA
HEMA16	Polímero estrella con un 16% de grupos reactivos HEMA
Pura	Formulación (resina y endurecedor) sin estrella
x%HEMAy	Formulación (resina, endurecedor y "x" % de la estrella "y")
x	Grado de conversión
x_{gel}	Grado de conversión en el que se produce la gelificación
dx/dt	Velocidad de reacción o de curado
Δh_{total}	Calor total de reacción
Δh_t	Calor de reacción en un intervalo de tiempo "t"
Δh_{ee}	Calor de reacción por equivalente epoxi
λ	Parámetro relacionado con la movilidad segmental de la red entrecruzada
ΔCp	Incremento de la capacidad calorífica
ΔCp_0	Incremento de la capacidad calorífica del material sin curar
ΔCp_∞	Incremento de la capacidad calorífica del material curado
R	Constante universal de los gases
T	Temperatura
T_g	Temperatura de transición vítrea
$T_{g,0}$	Temperatura de transición vítrea del sistema sin curar
$T_{g,\infty}$	Temperatura de transición vítrea del sistema curado
T_c	Temperatura de curado
$gelT_g$	Temperatura de gelificación y vitrificación simultánea
TTT	Tiempo-Temperatura-Transformación
k	Constante cinética
k_q	Constante cinética para control químico
k_d	Constante cinética para control difusional

$f(x)$	Modelo cinético en su forma diferencial
$g(x)$	Modelo cinético en su forma integral
E_a	Energía de activación aparente
E_d	Energía de activación para la constante de difusión a la T_g
k_0	Factor preexponencial
β	Velocidad de calentamiento
KAS	Método de análisis cinético isoconversional de Kissinger-Akahira-Sunose
WLF	Modelo de Williams-Landel-Ferry
C1	Parámetro característico de la ecuación de WLF
C2	Parámetro característico de la ecuación de WLF
α_r	Coefficiente de dilatación térmica después de la transición vítrea
α_g	Coefficiente de dilatación térmica antes de la transición vítrea
E	Módulo de Young
E''	Módulo de pérdidas
E'	Módulo de almacenamiento
$\tan \delta$	Factor de pérdidas
A_x	Absorbancia de una especie x
A_0	Absorbancia de una especie de referencia
A'_x	Absorbancia de una especie x normalizada respecto la de referencia
V_0	Volumen másico a temperatura ambiente
ρ_0	Densidad a temperatura ambiente
ρ_{up}	Densidad de flotación a temperatura ambiente
ρ_{down}	Densidad de hundimiento a temperatura ambiente
V_T	Volumen másico a temperatura T
ρ_T	Densidad a la temperatura T
v_e^t	Concentración teórica de cadenas elásticamente activas
ϕ	Factor de no idealidad del comportamiento elástico de la red
M	Masa molar de las cadenas elásticamente activas
n_e^t	Número teórico de puntos de entrecruzamiento

Prefacio

El avance en el conocimiento y la ambición del ser humano en ofrecer un estilo de vida más cómodo, desemboca en una amplia gama de nuevas tecnologías que exigen, en su mayoría, unas condiciones de trabajo extremas. Los diseños precisan de materiales muy resistentes; capaces de soportar ambientes agresivos; humedad, corrosión, temperatura elevada así como una gran resistencia mecánica a esfuerzos de tracción y compresión, al impacto, etc.

Las resinas epoxi son unos polímeros termoestables que se utilizan en muchas aplicaciones tales como adhesivos, recubrimientos o encapsulantes, debido a su buena combinación de propiedades térmicas, mecánicas y de resistencia química, y a su alta versatilidad. Debido a este interés, muchos investigadores dedican su esfuerzo diario en mejorar sus propiedades, haciéndolas más versátiles y disminuyendo su coste de producción. Uno de los factores más relevantes es la mejora de sus propiedades mecánicas, en particular su fragilidad, que limita su uso, y que viene dada por su estructura de red altamente entrecruzada y la rigidez inherente de las cadenas que la constituyen.

Una de las líneas de investigación se basa en la incorporación de modificantes que formen una fase separada, capaz de absorber los esfuerzos mecánicos, sin interferir en el retículo ni, por lo tanto, empobrecer las propiedades térmicas y químicas. Recientemente se han empezado a realizar estudios con un tipo de polímeros dendríticos, que presentan ventajas significativas debido a su alto grado de ramificación, su estructura globular, y la alta concentración de grupos terminales, lo que los hace atractivos como modificadores poliméricos con la capacidad de mejorar la tenacidad del material sin comprometer sus otras propiedades ni el procesado.

El presente proyecto se enmarca en esta última línea de investigación. En particular, se centra en la utilización de un tipo de polímeros dendríticos, de tipo hiperestrella, con núcleo hiperramificado y brazos parcialmente reactivos, como modificador en una formulación termoestable epoxi-anhídrido.

1 Introducción

1.1 Polímeros termoestables

Los polímeros termoestables¹ se caracterizan por una estructura interna reticular tridimensional debido a que los monómeros o unidades repetitivas que los conforman presentan, en parte, una funcionalidad mayor o igual a tres, permitiendo un crecimiento ramificado de las cadenas y, posteriormente, el entrecruzamiento de las mismas.

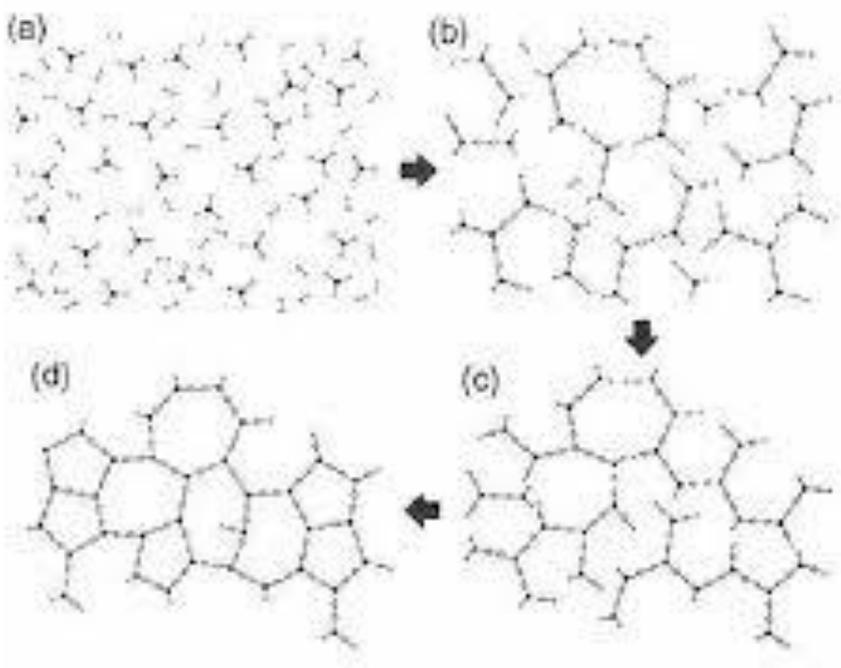


Ilustración 1-1 – Evolución de la estructura interna en el proceso de curado de materiales termoestables: (a) monómeros de partida, (b) cadenas ramificadas, (c) gelificación y (d) red completamente entrecruzada.

El entrecruzamiento y, en definitiva, la compleja estructura interna es causa de un conjunto de fenómenos físico-químicos que suceden durante el proceso de polimerización, llamado curado. La Ilustración 1-1 esquematiza la evolución de la estructura interna durante el curado. Durante el proceso de curado los monómeros o unidades repetitivas reaccionan, mediante calor o radiación, para formar cadenas de mayor tamaño y grado de ramificación. Llega un instante en que las cadenas se unen formando un retículo de peso molecular infinito, una red incipiente que se extiende a todo el sistema. Debido a este fenómeno, conocido como gelificación, el sistema pasa de un estado de fluidez a formar un gel

insoluble incapaz de fluir. La fracción de gel aumenta en tamaño y en grado de entrecruzamiento, y la fracción soluble disminuye, a medida que avanza el proceso de curado, hasta obtener una red completamente entrecruzada al final. La gelificación tiene lugar, normalmente, a una conversión fija x_{gel} independiente del proceso de curado, característica de cada sistema termoestable¹. El proceso de gelificación es, en general, un fenómeno que no afecta a la velocidad del curado, por lo que debe ser analizado mediante técnicas sensibles a cambios en propiedades viscoelásticas, tales como la reología o el análisis termomecánico, o bien mediante ensayos de solubilidad.

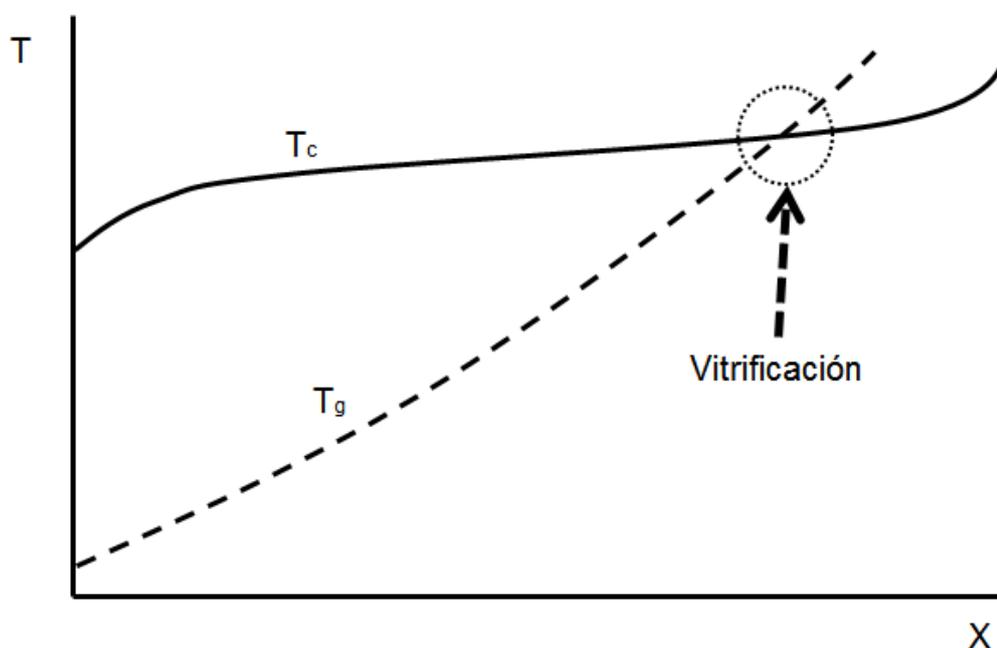


Ilustración 1-2 – Curvas temperatura de curado y de transición vítrea frente a conversión.

Durante el proceso de curado, debido al aumento del grado de polimerización, ramificación y entrecruzamiento, el volumen libre del sistema disminuye y, por consiguiente, su movilidad. Esto se manifiesta en un aumento de la temperatura de relajación característica del material T_g . Cuando la T_g se acerca e iguala a la temperatura de curado T_c no hay suficiente volumen disponible para la relajación estructural de las cadenas y el sistema vitrifica, quedando virtualmente congelado (ver Ilustración 1-2). Este fenómeno, conocido como vitrificación, afecta de forma directa al proceso de curado disminuyendo drásticamente la velocidad de reacción y, en consecuencia, modificando la estructura interna final que puede llegar a alcanzar nuestro material¹. La vitrificación puede determinarse mediante técnicas sensibles a la cinética de curado, como la calorimetría diferencial de barrido, o mediante técnicas sensibles a la relajación estructural del material, como la calorimetría modulada, la reología o el análisis dieléctrico¹⁻².

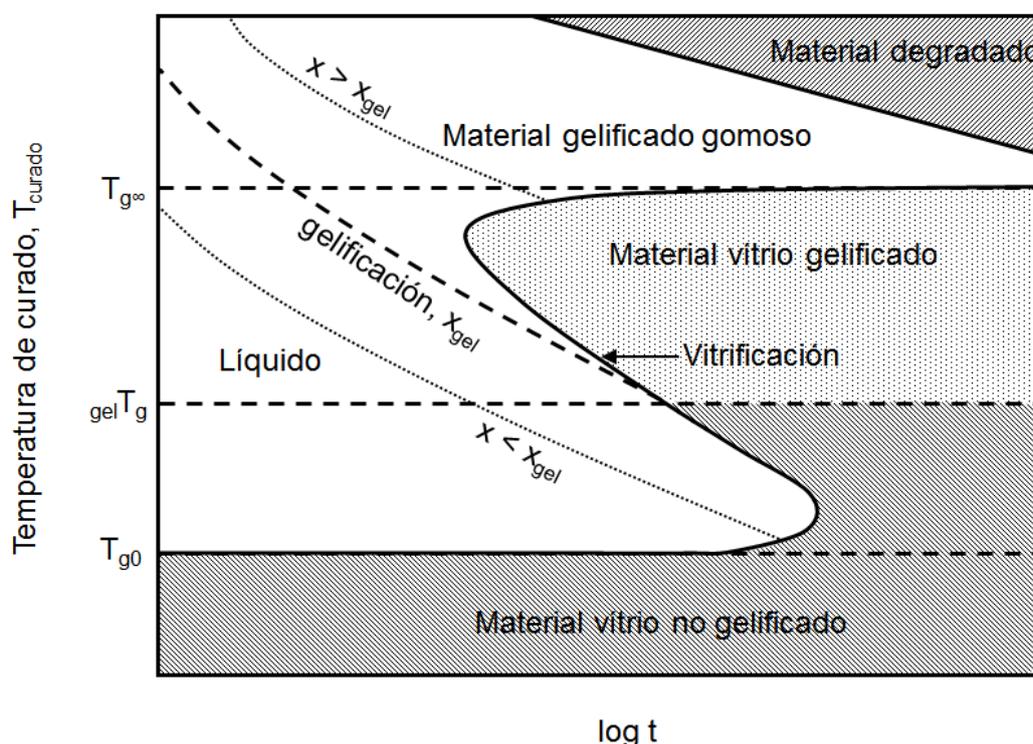


Ilustración 1-3 – Diagrama Tiempo-Temperatura-Transformación de sistemas termoestables.

La Ilustración 1-3 muestra un diagrama tiempo-temperatura-transformación (*TTT*), que resume los diferentes estados y transiciones por los que pasa el material durante el proceso de curado y la cinética del proceso³. En el diagrama se representan varias líneas isoconversionales correspondientes al tiempo necesario para alcanzar una conversión determinada a distintas temperaturas. Se muestran también las líneas de transiciones como la gelificación, que es generalmente una línea isoconversional, y la vitrificación, que no es isoconversional (ya que depende no sólo de la conversión sino de la temperatura), correspondiente al tiempo necesario para alcanzar la vitrificación a distintas temperaturas de curado. Se representan también varias temperaturas características: 1) la temperatura de transición vítrea del sistema sin curar, $T_{g,0}$, por debajo de la cual el material se encuentra en estado líquido vitrificado y no polimeriza, permitiendo que el material pueda almacenarse sin sufrir alteración, 2) la temperatura de transición vítrea del material curado, $T_{g,\infty}$, por encima de la cual el material no vitrifica y es posible conseguir un curado completo, y 3) la $gelT_g$, que corresponde a la temperatura a la cual el material gelifica y vitrifica simultáneamente, pasando el material de ser un líquido viscoso a un gel vítreo. El cruce de las diferentes líneas del diagrama permite definir el estado que presentan a lo largo del proceso de curado, tal y como se muestra en la Ilustración 1-3. El diagrama, por tanto, permite identificar de manera visual los estados por los que atraviesa un material durante el curado, definir un programa de curado de acuerdo con las necesidades del proceso o los requisitos del

material resultante, o bien establecer unas condiciones de almacenamiento estable, por ejemplo.

1.2 Resinas epoxi

Las resinas epoxi son monómeros o mezclas de oligómeros que contienen más de un grupo epoxi en su estructura molecular. En general, las resinas epoxi se pueden encontrar en un amplio rango de formas físicas, desde líquidos de baja viscosidad hasta sólidos con un punto de fusión muy elevado. Su alta reactividad, que viene dada por la tensión anular del anillo oxirano, tal y como muestra la Ilustración 1-4, les confiere una gran versatilidad y posibilita su reacción con una amplia variedad de agentes de curado o endurecedores (aminas, derivados amino, isocianatos, isocianuratos y anhídridos, ácidos y bases de Lewis...)¹⁻⁴. Por tanto, es posible obtener materiales termoestables con excelentes propiedades físico-químicas; una rigidez elevada, buena adhesión, baja tendencia a la contracción, buen aislamiento eléctrico, resistividad a la corrosión y al ataque químico, baja toxicidad, adaptadas a demanda, y además, con un bajo coste. En consecuencia, estos materiales se encuentran en una gran variedad de aplicaciones en la industria, como adhesivos y recubrimientos, pinturas, en sistemas eléctricos o electrónicos, en aeronáutica, por ejemplo.

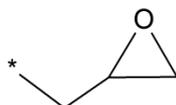
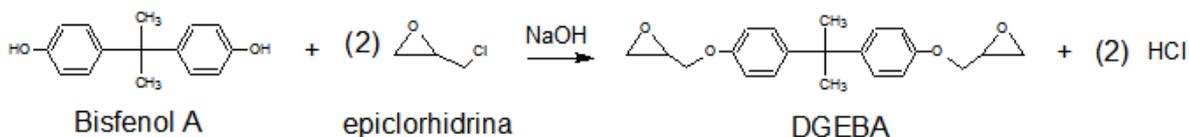


Ilustración 1-4 - Compuesto oxiránico (grupo epoxi)

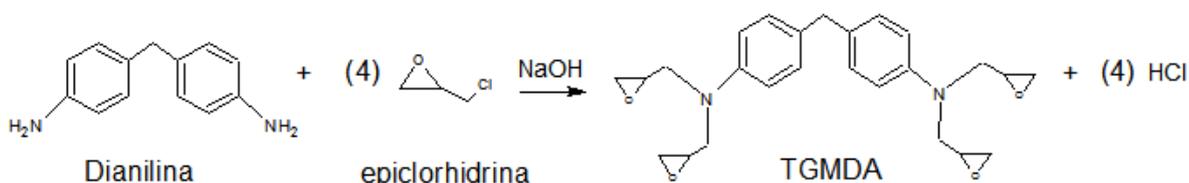
Existe infinidad de estructuras conocidas de resinas epoxi, gracias a la gran variedad de moléculas que pueden unirse al grupo oxirano. Sin embargo, podemos distinguir dos grandes tipos, las glicídicas y las cicloalifáticas.

Las glicídicas se dividen en éteres fenólicos glicídicos, *EFG*, y aminas glicídicas, *AG*: los primeros formados por la reacción de condensación, en medio básico, entre un grupo fenólico y epiclorhidrina, y las segundas por la reacción de condensación, en las mismas condiciones, utilizando una amina en vez de un fenol, preferentemente aromática ya que confiere mejores propiedades térmicas.

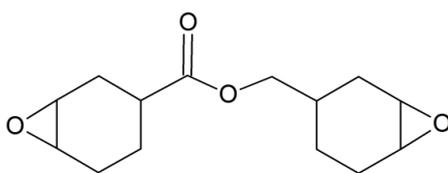
Una de las resinas *EFG* más comunes, y la primera en comercializarse, es el éter diglicídico de bisfenol-A *DGEBA*, obtenido por reacción entre el Bisfenol A y la epiclorhidrina (ver Esquema 1-1).

Esquema 1-1 – Proceso de formación de la *DGEBA*

La más conocida e importante de las resinas *AG* es la N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-metilendianilina, *TGMDA*, obtenida por reacción entre 4,4'-metilendianilina y la epiclorhidrina (ver Esquema 1-2). Su coste de producción es mayor que el de las fenólicas y son, en su mayoría, más viscosas, pero adquieren mejores propiedades mecánicas y térmicas.

Esquema 1-2 – Proceso de formación de la *TGMDA*

Las resina cicloalifáticas, se caracterizan por poseer el grupo oxirano unido a un anillo cicloalquilo. Se obtienen por oxidación de dienos cicloalifáticos. Presentan baja viscosidad a temperatura ambiente y presentan una mayor resistividad térmica (elevada $T_{g,\infty}$) y eléctrica (gracias a la ausencia de grupos aromáticos) que las glicídicas. Su producción no precisa de epiclorhidrina, por lo que no contienen cloro, contaminante para el medioambiente y tóxico para el ser humano¹. La Ilustración 1-5 muestra la forma más común de las resinas cicloalifáticas.

Ilustración 1-5 – Estructura de la 3,4-epoxiciclohexancarboxilato de 3',4'-epoxiciclohexilmetil (*CE*)

1.3 Polímeros hiperramificados e hiperestrellas

Los polímeros hiperramificados, *HBP*, son un tipo específico de polímeros dendríticos, que se caracterizan por su naturaleza tridimensional y su alto grado de ramificación, similar al que poseen los dendrímeros, pero con una estructura mucho más imperfecta. Su estructura

altamente ramificada los hace más atractivos que sus homólogos lineales para ciertas aplicaciones y mucho más viables económicamente que los dendrímeros⁵⁻⁶⁻⁷.

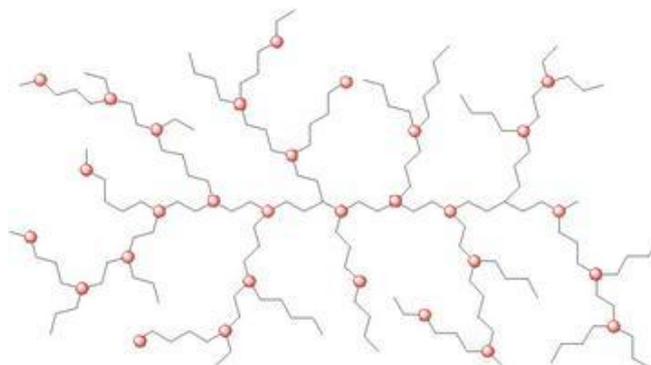


Ilustración 1-6 – Representación de la estructura de un *HBP*

Los *HBP*, tal y como observamos en la Ilustración 1-6, presentan una estructura interna variable, con un alto grado de polidispersidad. Debido a su topología ramificada y globular, prácticamente no presentan enmarañamiento, lo que hace que su viscosidad sea muy baja en comparación con polímeros lineales de la misma masa. La alta presencia de grupos funcionales terminales, modificables, posibilita su compatibilización o reacción con una gran variedad de matrices o sustratos⁵⁻⁶⁻⁷. El número de unidades repetitivas, el grado de ramificación y la naturaleza de los grupos terminales, son los principales factores que determinan las propiedades finales de estos polímeros y sus potenciales aplicaciones⁵.

Los *HBP* destacan por su gran variedad de campos de aplicación, desde aplicaciones biomédicas, sensores, recubrimientos, materiales eléctricos, nanotecnología hasta como modificantes de la viscosidad, especialmente de materiales termoestables. Recientemente se ha demostrado la capacidad de los *HBP*, como modificadores poliméricos en formulaciones termoestables, de aumentar la tenacidad sin pérdida significativa de otras propiedades como la transición vítrea y la estabilidad térmica⁸⁻⁹⁻¹⁰⁻¹¹.

La estructura de los *HBP* puede ser modificada, y en definitiva, mejorada, combinando estos polímeros con estructuras lineales. Los polímeros denominados hiperestrella, *HSP*, consisten en un cuerpo o núcleo formado por un *HBP* y un conjunto de brazos de estructura lineal que nacen del núcleo formando una gran estrella¹²⁻¹³⁻¹⁴⁻¹⁵, tal y como se representa en la Ilustración 1-7.

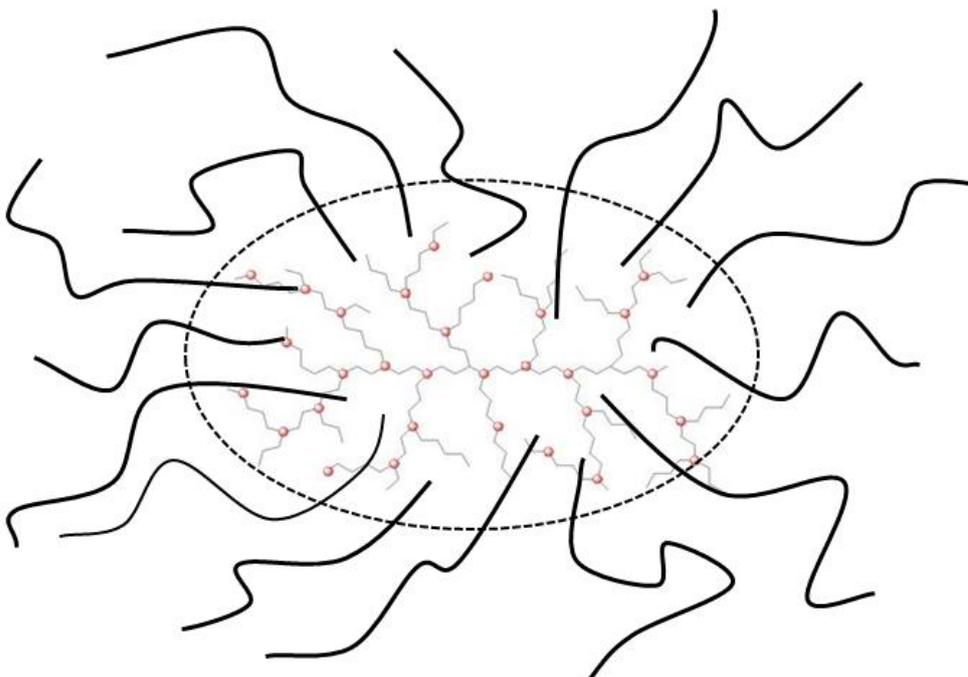
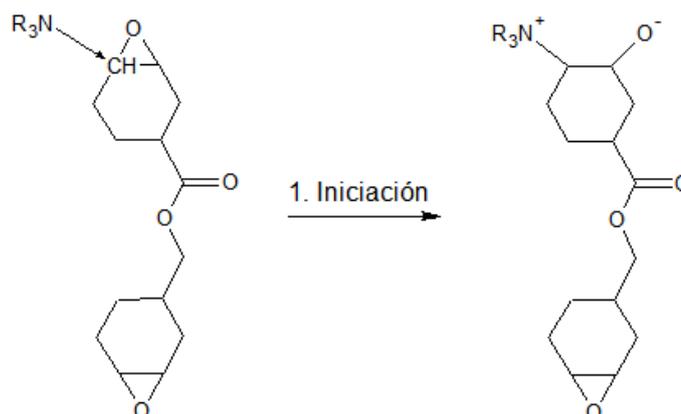


Ilustración 1-7 – Representación de la estructura de un *HSP*

Los *HSP* son estructuras de elevado peso molecular y grado de ramificación. La síntesis de los *HSP* es trascendente en sus propiedades finales y puede seguir varias estrategias: *core-first*, *arm-first* o la combinación de ambas. La síntesis por *core-first* consiste en utilizar el *HBP* como macroiniciador, con el fin de permitir el crecimiento de los brazos lineales desde los puntos activos que constituyen al *HBP*¹²⁻¹³⁻¹⁴⁻¹⁵. Esta metodología permite un control sobre la cantidad de brazos que crecerán, pero difícilmente el tamaño que adquiere y, por lo tanto, la polidispersidad que presentarán. La síntesis por *arm-first* consiste en preparar los brazos lineales previamente y, posteriormente, se incorporan químicamente al núcleo de *HBP* o mediante entrecruzamiento¹⁶⁻¹⁷. Esta metodología no permite un control de la cantidad de brazos que se incorporan, pero permite establecer perfectamente el tamaño que tendrán. La combinación de ambas metodologías facilita el control de las propiedades finales que tendrá el *HSP*.

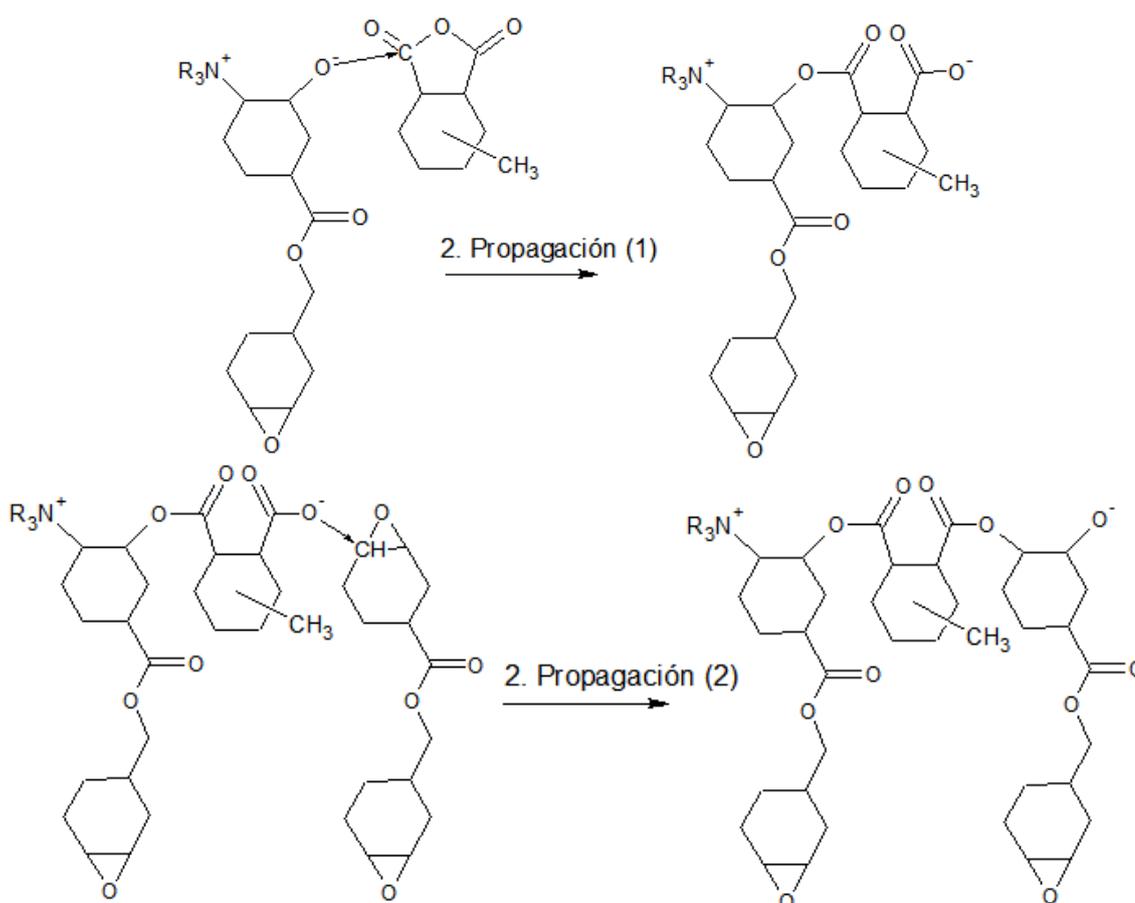
1.4 Copolimerización alternada epoxi-anhídrido

El curado es un proceso complejo ya que en él intervienen un número elevado de reacciones, además de los fenómenos físicos de la vitrificación, la gelificación y la separación de fases en caso de que ésta tenga lugar. De acuerdo con estudios precedentes¹⁸⁻¹⁹⁻²⁰⁻²¹⁻²²⁻²³⁻²⁴⁻²⁵⁻²⁶, el curado en formulaciones epoxi-anhídrido con catálisis de amina terciaria consiste esencialmente en una copolimerización alternada entre el grupo epoxi y el anhídrido. Sin embargo, la complejidad puede llegar a ser bastante mayor.



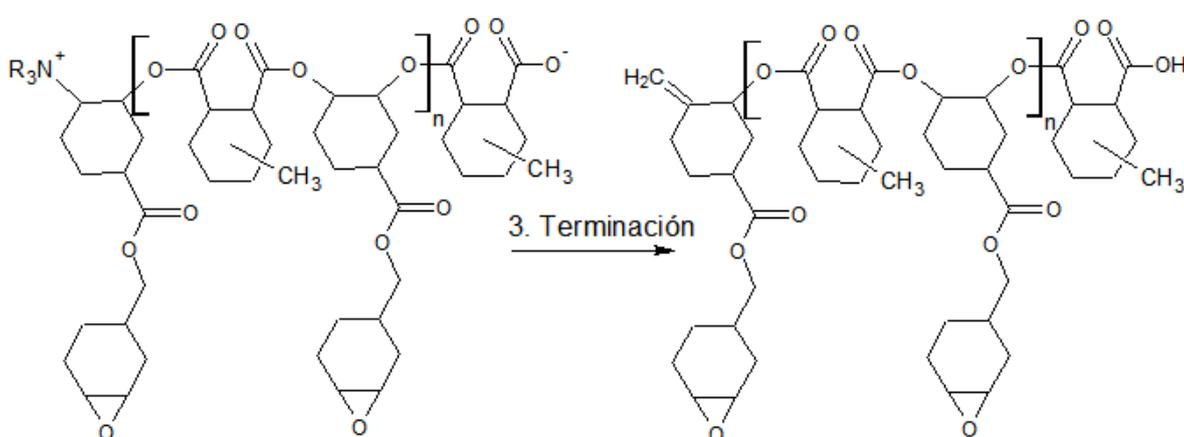
Esquema 1-3 – Polimerización epoxi-anhídrido; proceso de iniciación

Se puede asumir que el proceso de iniciación transcurre preferentemente según el Esquema 1-3, donde la amina terciaria abre el anillo epoxi por ataque nucleófilo dando lugar a un anión alcóxido²⁴⁻²⁶. En otros estudios se plantean otros mecanismos de iniciación con la intervención de donadores de protones²⁷.



Esquema 1-4 – Polimerización epoxi-anhídrido; proceso de propagación

El proceso de propagación viene dado preferentemente según el Esquema 1-4. El anión alcóxido reacciona por ataque nucleófilo al grupo anhídrido, dando lugar a un éster y un grupo carboxilato. Aunque el anión alcóxido también puede propagar por reacción con un grupo epoxi siguiendo un proceso de homopolimerización, la estabilidad del anión carboxilato por resonancia favorece la primera reacción²². El anión carboxilato propaga por reacción con un grupo epoxi dando lugar a un anión carboxilato de nuevo, ya que la homopolimerización de grupos anhídrido es muy poco probable. Por tanto, y en presencia de iguales cantidades de grupos epoxi y anhídrido, el proceso de curado es una polimerización alternada. Sólo en exceso de grupos epoxi, y al agotarse los grupos anhídrido, puede ser posible la homopolimerización de los grupos epoxi restantes²⁸.



Esquema 1-5 – Polimerización epoxi-anhídrido; proceso de terminación

Durante el proceso de curado pueden darse reacciones de terminación y regeneración de la amina terciaria¹⁸⁻²¹⁻²², tal y como se muestra de manera simplificada en el Esquema 1-5, de manera análoga a lo que sucede durante la homopolimerización de resinas epoxi con aminas terciarias como iniciador²⁹⁻³⁰⁻³¹⁻³²⁻³³. Este proceso es complejo y, de hecho, no existe consenso al respecto. Por un lado, existe evidencia indirecta que estas reacciones de terminación-reiniciación tienen lugar, como la excesiva presencia de grupos carboxilo durante el curado¹⁸⁻³⁴, la alta conversión a la gelificación²¹⁻²² o la baja densidad de entrecruzamiento³⁵. Frecuentemente se aduce como posibles causas de estos fenómenos la presencia de impurezas ácidas²³ sin identificar²⁵⁻²⁷, aunque en otras ocasiones se admite que tengan lugar reacciones secundarias, en función del tipo de amina terciaria³⁶.

También puede tener lugar la apertura del anhídrido mediante compuestos hidroxílicos¹⁸⁻¹⁹, dando lugar a grupos carboxilo. Pese a que estos grupos pueden participar durante el proceso de curado³⁷ y competir con el grupo anhídrido, el efecto neto es el de una copolimerización epoxi-anhídrido alternada¹⁹.

2 Experimental

2.1 Material

2.1.1 Resina epoxi cicloalifática

Se ha utilizado la resina epoxi cicloalifática 3,4-epoxiciclohexancarboxilato de 3',4'-epoxiciclohexilmetil (*CE*) representada en la Ilustración 1-5, fabricada por *DOW Chemical*, con un peso molecular de 130 *g/eq* (superior al valor nominal de 126 *g/eq* debido a la presencia de impurezas de síntesis). La Ilustración 2-1 representa el espectro *FTIR* de la resina utilizada, donde destacan la presencia de grupos éster (a 1730 cm^{-1}) y de grupos epoxi (795 cm^{-1}).

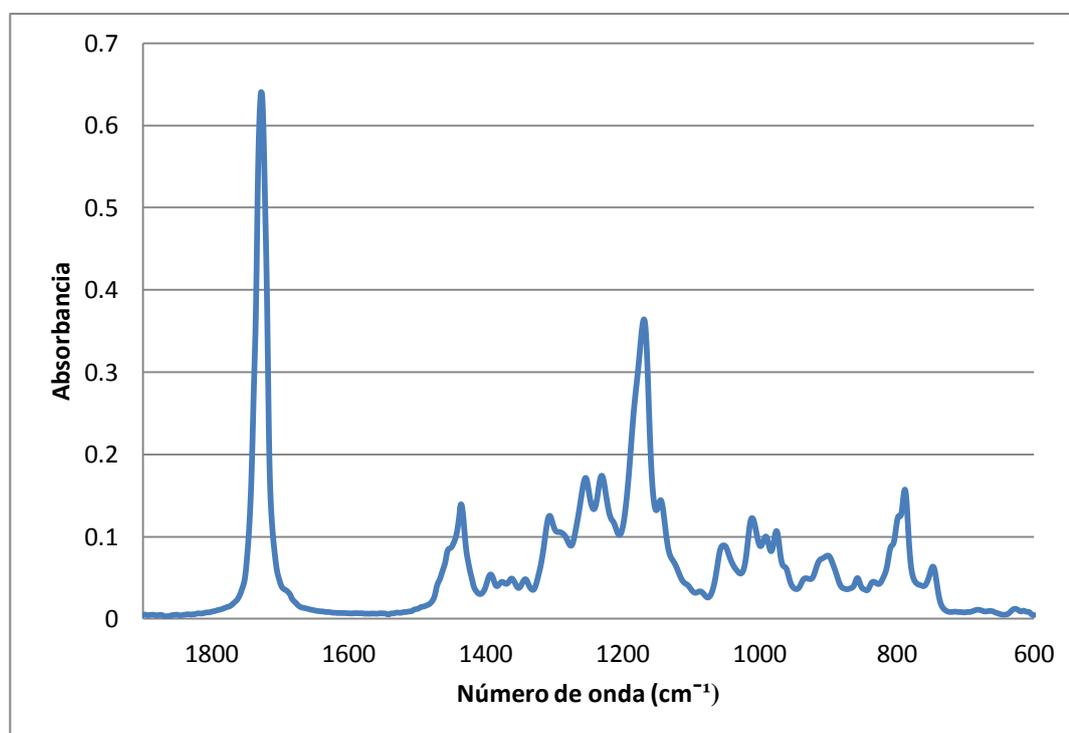


Ilustración 2-1 – Espectro *FTIR* de la resina epoxi *CE* a 40 °C

2.1.2 Anhídrido

Se ha utilizado el agente endurecedor anhídrido 4-metilhexahidroftálico (mezcla *cis-trans*) (*MHHPA*). Fabricado por *SIGMA-ALDRICH*, con una pureza del 96 %, un peso molecular de 168,19 *g/eq* y una densidad de 1,162 *g/ml*. Del espectro *FTIR* mostrado en la Ilustración

2-3 cabe destacar el intenso pico a 1785 y 1850 cm^{-1} de los enlaces carbonilo del anhídrido cíclico.

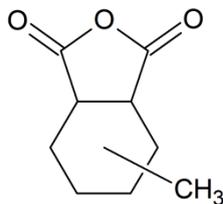


Ilustración 2-2 – Fórmula estructural del *MHPA*

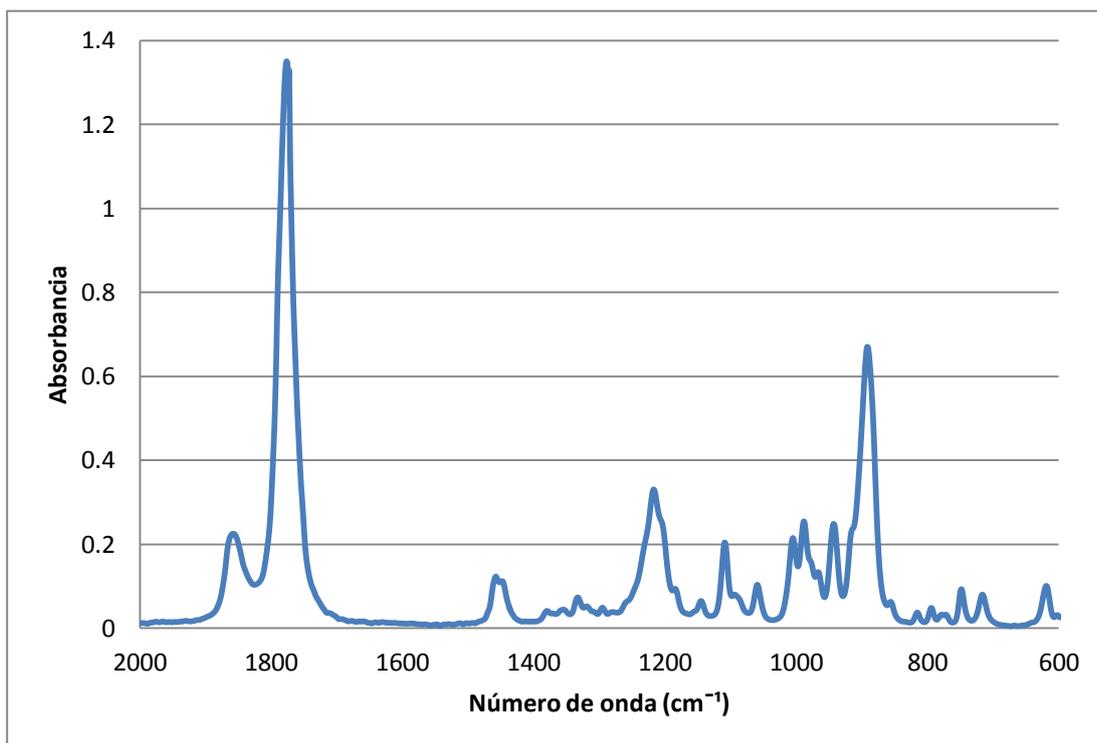


Ilustración 2-3 – Espectro *FTIR* del anhídrido *MHPA* a 40 °C.

2.1.3 Iniciador

Se ha utilizado el iniciador aniónico 1-metilimidazol (*1MI*). Fabricado por *SIGMA-ALDRICH*, con una pureza del 99 % y un peso molecular de 82,11 *g/eq*.

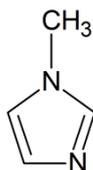
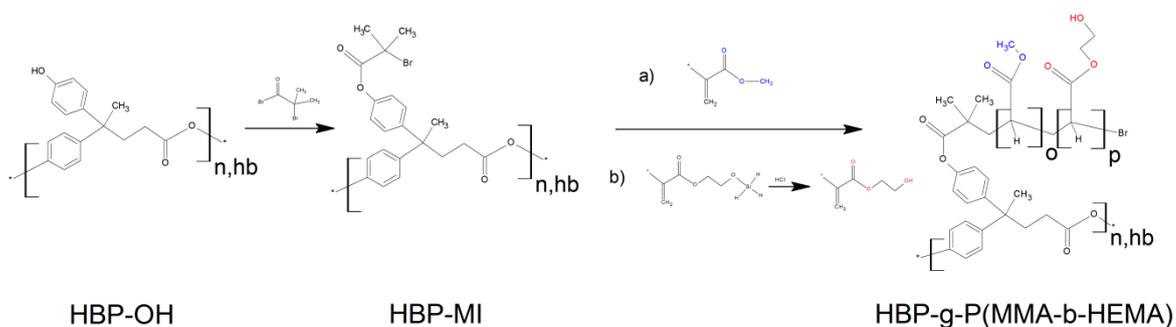


Ilustración 2-4 – Fórmula estructural del *1MI*

2.1.4 Polímeros estrella

Se han utilizado polímeros del tipo *HSP* sintetizados en el *Leibniz Institute of Polymer Research, Dresden*, siguiendo los procedimientos descritos en la literatura y con características similares¹⁵. Sin deseo de abundar en detalles, cabe destacar que se sintetizaron por vía *core-first*, partiendo de un núcleo hiperramificado sintetizado por policondensación de ácido 4,4-bis(4'-hidroxifenil)valérico. El núcleo hiperramificado fue activado posteriormente mediante bromuro de 2-bromoisobutirilo para el posterior crecimiento de los brazos por *ATRP*. Los brazos son copolímeros de bloque constituidos por unidades de metilmetacrilato *MMA* y hidroximetilmetacrilato *HEMA* (obtenido por la hidroclicación del homólogo silicato, éstos últimos al final de la cadena. De manera genérica, se obtienen polímeros de la forma *HBP-g-P(MMA-b-HEMA)*, dónde los coeficientes *g* y *b* indican, respectivamente, los porcentajes del total de brazos y de la cantidad de *HEMA* presente.



Esquema 2-1 – Proceso reactivo de síntesis de las *HSP*

Los subíndices *n, hb, o* y *p*, indican, respectivamente, el número de hiperramificados, la cantidad de grupos *MMA* y la cantidad de grupos *HEMA*.

En el estudio se han utilizado los siguientes *HSP*:

- HBP-P(MMA-8-HEMA) (*HEMA8*)
- HBP-P(MMA-16-HEMA) (*HEMA16*)

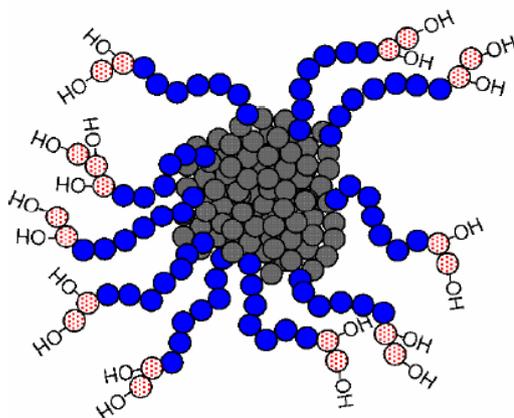


Ilustración 2-5 – Representación espacial de una molécula del *HSP* utilizado en el estudio.

Los polímeros contienen, respectivamente, un 8 % y un 16 % de grupos *HEMA* en los extremos de los brazos, dispuestos tal y como se observa en la Ilustración 2-5. La Tabla 2-1 resume las principales características de ambos polímeros, determinadas de acuerdo con los procedimientos descritos en la literatura¹⁵.

Tabla 2-1 – Características de las *HSP* utilizadas en el estudio.

Polímero	N_{brazos}^a	$P_{n,MMA}^b$	$P_{n,HEMA}^b$	M_n^c (g/mol)	PD^d	T_g^e (°C)
HEMA 8	43 ± 10	54 ± 10	4 ± 2	768.000	1.6	n/d
HEMA16	43 ± 10	39 ± 7	8 ± 3	350.000	2.8	117

^a Número de brazos de la estrella.

^b Grado de polimerización de los brazos, en *MMA* y en *HEMA*.

^c Masa molecular promedio en número.

^d Polidispersidad.

^e Temperatura de transición vítrea.

2.2 Preparación de las formulaciones

La relación estequiometría entre *CE* y *MHHPA* en todas las formulaciones es de mol a mol, tal y como vimos en el apartado de *Copolimerización alternada epoxi-anhídrido 1.4*. La proporción de *1MI*, en cambio, puede variar según el sistema reactivo y la naturaleza del mismo, y en general, es complejo de establecer a priori. Si bien la cantidad de iniciador determinará la estructura de la red y, consecuentemente, sus propiedades finales²², es suficiente una cantidad catalítica pequeña, alrededor de una parte por cada 100 de anhídrido¹⁸⁻³⁸. Tras estudiar la posibilidad de utilizar una parte por cien, se ha optado por una

proporción de media parte de iniciador por cada cien de anhídrido debido a la alta reactividad del iniciador.

Teniendo en cuenta que la temperatura de inicio del curado, cuando se utiliza este iniciador, es cercana a 50 °C, si se almacena a temperatura ambiente podría empezar a polimerizar y esto conllevaría a errores en los datos obtenidos respecto al proceso de curado. Una opción es mantener la mezcla en un congelador para mantener el sistema sin reaccionar. Sin embargo, para minimizar errores debido a la posible absorción de humedad o reacción parcial durante el almacenamiento, se ha optado por realizar los análisis justo después de preparar la mezcla.

Preparación de la mezcla sin HSP

La preparación de las muestras se ha realizado con una balanza analítica de precisión *Mettler AE240*. Se ha utilizado un pequeño frasco de vidrio donde se ha añadido, respectivamente, la cantidad de *1MI* deseada, la cantidad de *MHHPA* fijada por el *1MI* y finalmente, la cantidad de *CE* fijada por el *MHHPA*. Este orden de mezcla se ha establecido para minimizar el error relativo en los componentes durante la preparación. Una vez preparada la mezcla en el frasco de vidrio se ha agitado a temperatura ambiente en un agitador magnético con calefacción *IKA° RCT Basic* a 700 rpm durante unos 6-10 minutos, hasta que se ha observado una mezcla completamente transparente. La agitación y la propia mezcla inicial generan diminutas burbujas que han sido eliminadas introduciendo el frasco en una estufa de vacío durante unos 6-10 minutos.

Preparación de la mezcla con HSP

La preparación de las muestras precisa un seguimiento diferente debido al aumento de la viscosidad del sistema. En primer lugar, se ha preparado la mezcla de *CE* y *HSP* deseada con el porcentaje en peso estipulado. La mezcla se ha homogeneizado en el agitador magnético variando la temperatura desde 50 hasta 80 °C, con el fin de facilitar la dispersión del *HSP* en la resina. Cuando el sistema ha alcanzado la máxima homogeneidad posible, se ha dejado enfriar y posteriormente se ha añadido el *MHHPA* y *1MI* mezclados previamente.

Formulaciones preparadas

Se han preparado diversas formulaciones para el estudio; en primer lugar una formulación sin *HSP* (*Pura*); en segundo lugar dos formulaciones con un 5 % y 10 % de *HEMA8* respectivamente (5%*HEMA8* / 10%*HEMA8*); y finalmente, dos formulaciones con un 5 % y 10 % de *HEMA16* respectivamente (5%*HEMA16* / 10%*HEMA16*).

Tabla 2-2 – Composición en peso y relación de equivalentes de las diferentes formulaciones preparadas.

Formulación	CE ^a Wt. %	MHHPA ^a Wt. %	1MI ^a Wt. %	Relación molar ^b 1MI:CE	Relación molar ^c OH:CE
Pura	43,5	56,2	0,28	0,0102	---
5%HEMA8	41,6	53,7	0,27	0,0102	0,0031
10%HEMA8	38,8	50,9	0,24	0,0098	0,0074
5%HEMA16	41,4	53,3	0,28	0,0106	0,0097
10%HEMA16	39,0	50,5	0,25	0,0101	0,0210

^a Porcentaje en peso.

^b Relación molar de iniciador respecto a grupos epoxi de CE.

^c Relación molar de grupos OH del polímero respecto a los grupos epoxi de CE.

Curado del sistema para la obtención de probetas de ensayo

Las probetas para ensayos mecánicos y térmicos se han preparado en un molde específico para soportar las condiciones térmicas del curado. El molde consiste en una plancha metálica de aproximadamente un centímetro de grosor, con diversos orificios roscados, sobre la cual se ha dispuesto una lámina de teflón agujereada, permitiendo el paso de los tornillos. Se ha rociado una fina capa de silicona sobre el teflón para evitar que las muestras queden adheridas tras el curado. Finalmente, se ha dispuesto una molde de teflón de 3 x 3 espacios rectangulares para las muestras (20 x 12 mm aproximadamente, con 3 mm de grosor) sobre la capa de teflón y se ha fijado a la base metálica con tornillos y arandelas.

Una vez relleno el molde con la mezcla, éste se ha introducido en una estufa Memmert 100-800 a 100 °C durante 2 horas. Tras las 2 horas de curado (el sistema ha alcanzado aproximadamente algo más de un 70 % de la conversión), se ha extraído la muestra del molde con el fin de liberarla de las tensiones y se ha realizado un postcurado a 200 °C durante 2 horas. Las muestras se han dejado enfriar a temperatura ambiente antes de los ensayos.

2.3 Técnicas de ensayo y metodología

En el presente apartado se explicarán cada una de las técnicas de análisis utilizadas. Se hará una breve explicación de los fundamentos, las aplicaciones principales y de interés para el estudio y, finalmente, el tratamiento de los resultados obtenidos.

2.3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (*DSC*) permite la detección y medida de procesos que impliquen alguna absorción o desprendimiento de calor, en muestras sometidas a temperatura constante o a programas de enfriamiento o calentamiento. En los sistemas de análisis térmico diferencial, se mide la variación de temperatura entre una muestra de referencia y la muestra de ensayo, ambas sometidas al mismo programa térmico. La muestra de referencia debe ser inerte al programa térmico o en su defecto, de comportamiento completamente conocido. Cuando la muestra de ensayo sufre alguna transformación térmica, como la fusión o la transición vítrea, se registra una diferencia de temperatura entre ambas muestras proporcional a la transición experimentada por la muestra de ensayo. El conocimiento de la naturaleza del horno permite transformar dicha diferencia de temperatura en un flujo de calor por unidad de tiempo. En los sistemas de potencia compensada, el equipo es capaz de medir o aplicar el calor necesario para que la muestra y la referencia sigan el mismo programa térmico, lo que proporciona directamente el calor absorbido o desprendido.

Los ensayos se han realizado mediante un calorímetro *MettlerToledo - DSC822* calibrado con Indio y equipado con un brazo robótico *TSO801RO*, Ilustración 2-6.



Ilustración 2-6 – *Mettler Toledo – DSC822* y brazo robótico *TSO801RO*

Aplicación

El ensayo *DSC* nos permite determinar diversas características de los polímeros termoestables; procesos endotérmicos como la fusión; cambios estructurales tales como la transición vítrea, y de forma indirecta características del proceso de curado como la conversión y la velocidad de reacción.

Estudio del proceso de curado

La velocidad de reacción y la conversión se pueden relacionar directamente con el calor liberado durante el curado en el calorímetro.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dh/dt}{\Delta h_t} \quad (2-1)$$

$$x = \frac{\Delta h_t}{\Delta h_{total}} \quad (2-2)$$

Donde dx/dt es la velocidad de reacción, x la conversión, dh/dt el flujo de calor, Δh_t el calor liberado desde el instante inicial hasta el instante t y Δh_{total} el calor total de reacción.

Para determinar la cinética del curado de nuestros sistemas reactivos, se han realizado cuatro ensayos para cada formulación desde 40 a 300 °C a las velocidades de calentamiento de 2, 5, 10 y 15 °C/min.

Para los ensayos calorimétricos se han introducido muestras de aproximadamente 10 mg en crisoles de aluminio sellados con una fina tapa de aluminio perforada, con el fin de evitar sobrepresiones durante el proceso de curado.

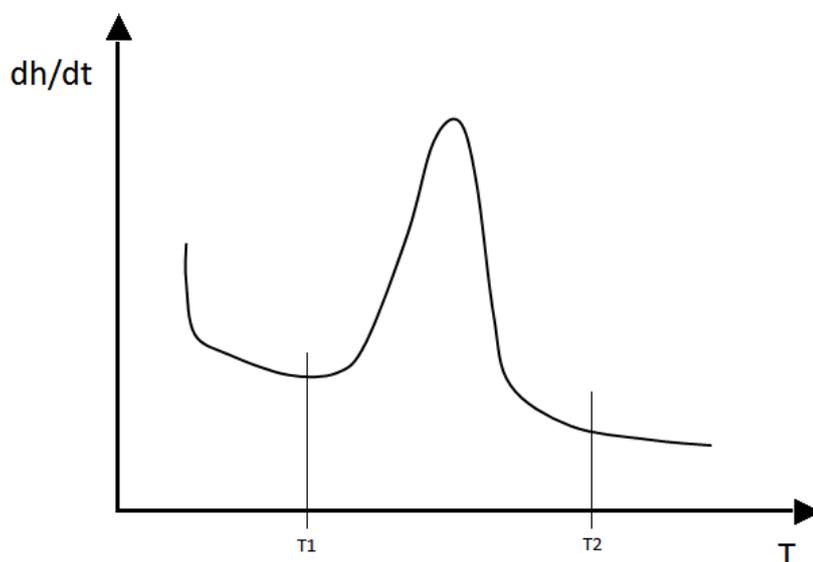


Ilustración 2-7 - Representación del proceso de curado mediante DSC.

La Ilustración 2-7 representa el gráfico obtenido en el ensayo típico de un proceso de curado. El programa STAReTM nos permite tratar directamente los datos experimentales

obtenidos en el ensayo *DSC*, con el fin de obtener gráficos y valores de interés para el estudio del curado. Normalizando la curva respecto la masa de muestra introducida e integrando entre T_1 y T_2 obtenemos Δh_{total} y la curva conversión-temperatura $x - T$. La derivada de esta última curva permite la obtención de la velocidad de curado frente a la temperatura $dx/dt - T$.

Estudio de la transición vítrea

Mediante ensayos calorimétricos se ha determinado la temperatura de transición vítrea de las formulaciones antes, $T_{g,0}$, y después del curado, $T_{g,\infty}$.

Para la determinación de la $T_{g,0}$, se han realizado ensayos entre -100 y 0 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min de las formulaciones sin iniciador, para evitar el inicio del curado.

Para la determinación de la $T_{g,\infty}$, se han utilizado muestras cuadradas (15 mg aprox.) provenientes de las probetas de ensayo. Se han realizado dos determinaciones por formulación con el fin de obtener una media fiable. Cada determinación se ha realizado mediante dos barridos, el primero a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min de 100 a 250 °C, para asegurar el curado completo de la muestra a analizar, y el segundo a 10 °C/min de 100 a 300 °C, para determinar el valor de $T_{g,\infty}$.

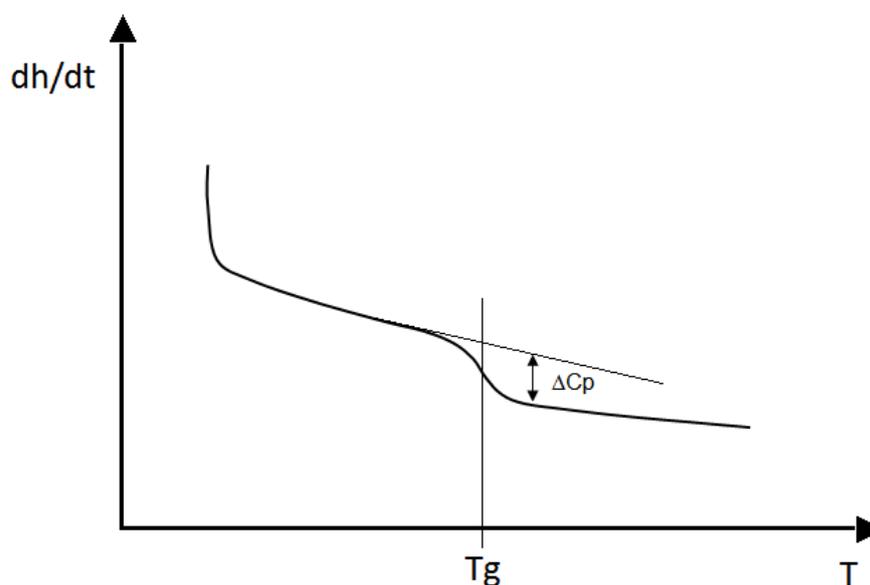


Ilustración 2-8 – Representación de la transición vítrea mediante *DSC*

La Ilustración 2-8 muestra de forma esquemática la transición vítrea obtenida por calorimetría, que se puede determinar como el aumento en capacidad calorífica que sufre el

material al pasar del estado vítreo al relajado, ΔC_p . Los valores nominales de $T_{g,0}$ y $T_{g,\infty}$, y los correspondientes valores del aumento en capacidad calorífica, ΔC_{p_0} o ΔC_{p_∞} , se han determinado mediante el método de Richardson, utilizando el programa *STAReTM*.

2.3.2 Análisis termomecánico (TMA)

Mediante análisis termomecánico se pueden medir los cambios dimensionales, de dilatación o contracción, que experimenta una muestra sometida a un proceso de calentamiento o enfriamiento, mediante una sonda que aplica una fuerza mínima a la muestra para garantizar contacto, y cuyo desplazamiento proporciona la dilatación o contracción lineal, en el eje de aplicación de la fuerza. Si los ensayos se realizan además con una fuerza variable, pueden observarse los cambios que experimenta el material en su deformabilidad.

Los ensayos se han realizado con un analizador *Mettler Toledo - TMA/SDTA840*



Ilustración 2-9 – Equipo *TMA/SDTA840* con detalle del interior del horno

Aplicación

El ensayo *TMA* del curado de los materiales nos ha permitido determinar el proceso de gelificación, y el ensayo sobre materiales curados la temperatura de transición vítrea, $T_{g,\infty}$.

Determinación del punto de gelificación

Las muestras sin curar de aproximadamente 10 mg se han impregnado en malla de fibra de vidrio dispuesta entre dos discos de óxido de silicio y se han calentado a 2 °C/min des de 40 hasta 200 °C, aplicando una fuerza oscilatoria de 0,005-0.01 N.

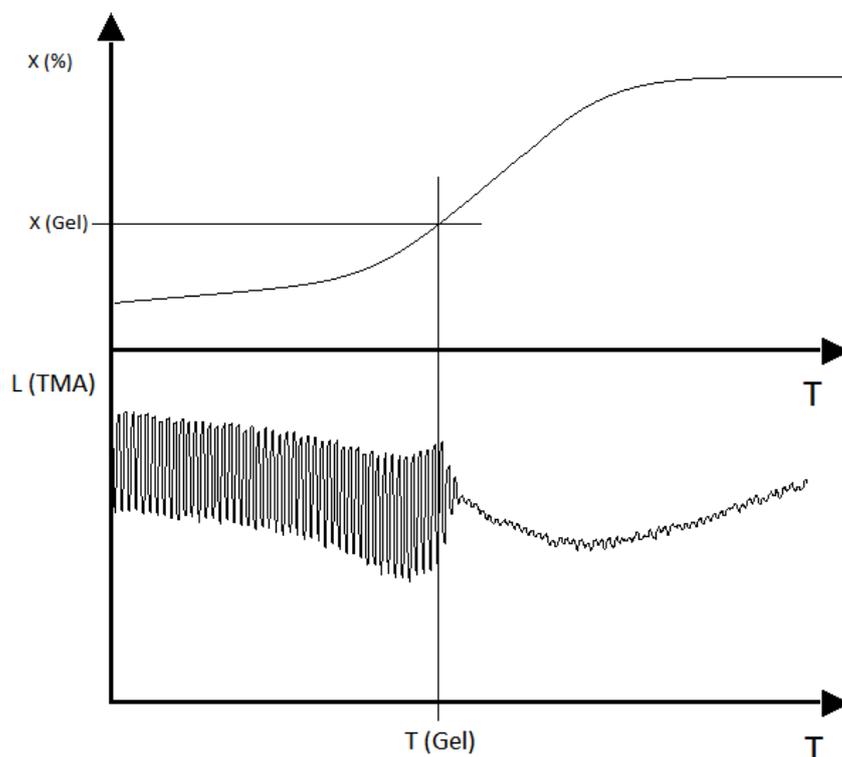


Ilustración 2-10 - Representación del proceso de gelificación mediante *TMA*

La Ilustración 2-10 representa la respuesta obtenida en el ensayo *TMA* (parte inferior). Durante el ensayo, la aplicación de la fuerza oscilatoria produce una deformación oscilatoria debido al flujo de la muestra líquida dentro de la malla de fibra de vidrio. Cuando el material gelifica, el material deja de fluir y empieza a desarrollar propiedades mecánicas, por lo que la amplitud de la respuesta cambia drásticamente. La temperatura de gelificación T_{gel} es el punto en que la amplitud empieza a disminuir³⁹. El valor de x_{gel} se obtiene por comparación con la curva conversión-temperatura (parte superior) obtenida por *DSC* a la misma velocidad de calentamiento. Se ha comprobado experimentalmente la validez de esta comparación directa²², teniendo en cuenta que ambos equipos están calibrados con patrones de temperatura similares .

Determinación de la temperatura de transición vítrea

Se han cortado probetas de $6 \times 6 \times 3 \text{ mm}^3$ de las probetas de ensayo y se han realizado dos ensayos por formulación. Cada ensayo ha consistido en dos calentamientos consecutivos. El primero, para eliminar tensiones internas y borrar la historia térmica, se ha realizado a una velocidad de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, desde 40 hasta $250 \text{ }^\circ\text{C}$ y el segundo, para obtener la temperatura de transición vítrea, a $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ de 40 a $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

La Ilustración 2-11 representa la respuesta obtenida en el ensayo *TMA* para la determinación de la temperatura de transición vítrea. Observamos que el cambio de pendiente entre la dilatación en el estado vítreo y en el estado relajado nos determina el valor de la $T_{g,\infty}$. La derivada de la señal *TMA* respecto a la temperatura nos permite obtener la $T_{g,\infty}$ como un punto de inflexión en el aumento del coeficiente de dilatabilidad térmica. Utilizando el programa *STAReTM* pueden obtenerse también los coeficientes de dilatación térmica antes y después de la transición vítrea, α_g y α_r , respectivamente.

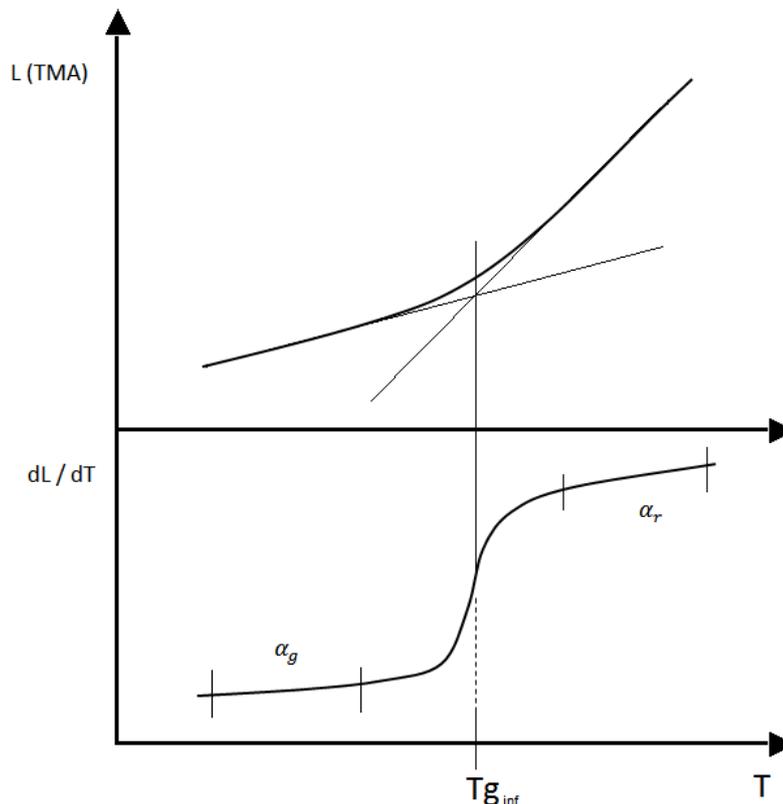


Ilustración 2-11 - Representación de la determinación de la temperatura de transición vítrea mediante *TMA*

2.3.3 Análisis termodinamomecánico (DMTA)

El análisis *DMTA* permite medir la respuesta dinamomecánica de materiales poliméricos sometidos a una pequeña fuerza sinusoidal a frecuencia constante o variable, durante un programa térmico. El comportamiento viscoelástico de los polímeros genera un desfase (ángulo δ) entre la fuerza aplicada y la deformación que experimenta el material. En base a este desfase pueden estudiarse ciertas propiedades mecánicas y estructurales de los materiales.

Se ha utilizado un analizador *DMA Q800* con un accesorio de sujeción en la modalidad de deformación en tres puntos *3-point bending* de baja fricción. En la Ilustración 2-12 se muestra el analizador *DMTA* así como el sistema de sujeción.

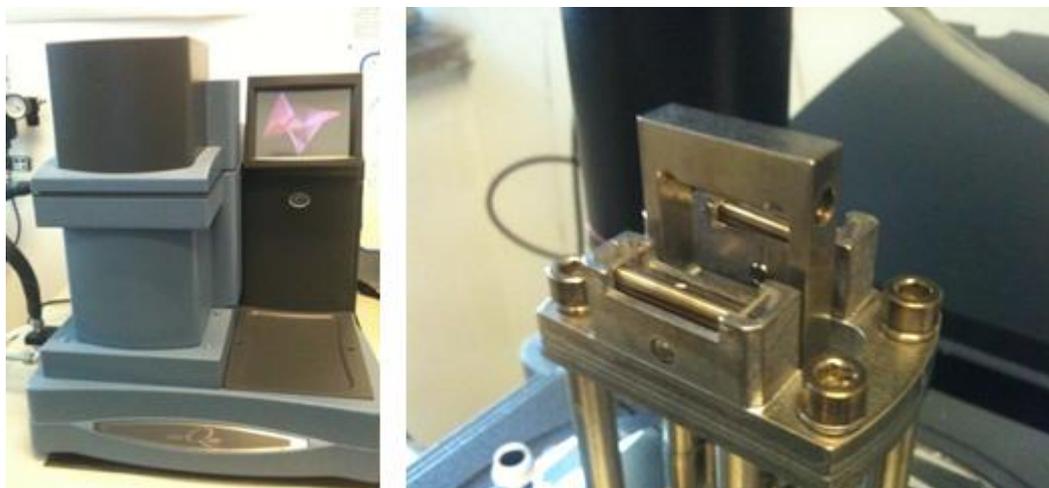


Ilustración 2-12 – Equipo *DMA Q800* y detalle del soporte *3 point bending*

Aplicación

Se ha utilizado la técnica *DMTA* para determinar las relajaciones estructurales de los materiales, así como su densidad de entrecruzamiento. También se ha determinado el módulo de Young a partir de ensayos de tensión-deformación.

Determinación de la transición vítrea y las relajaciones secundarias

Probetas de ensayo pulidas con un grosor de 2 mm. y un ancho de 11 mm, se han ensayado en el *DMTA* a la frecuencia de 1 Hz y con una amplitud de deformación de 10 μm , según el siguiente programa: 1) enfriamiento hasta -125 °C (con nitrógeno líquido), 2) estabilización durante 5 minutos a -125 °C, 3) calentamiento a 3 °C/min hasta 300 °C. Durante el programa térmico, la frecuencia de oscilación se ha mantenido constante.

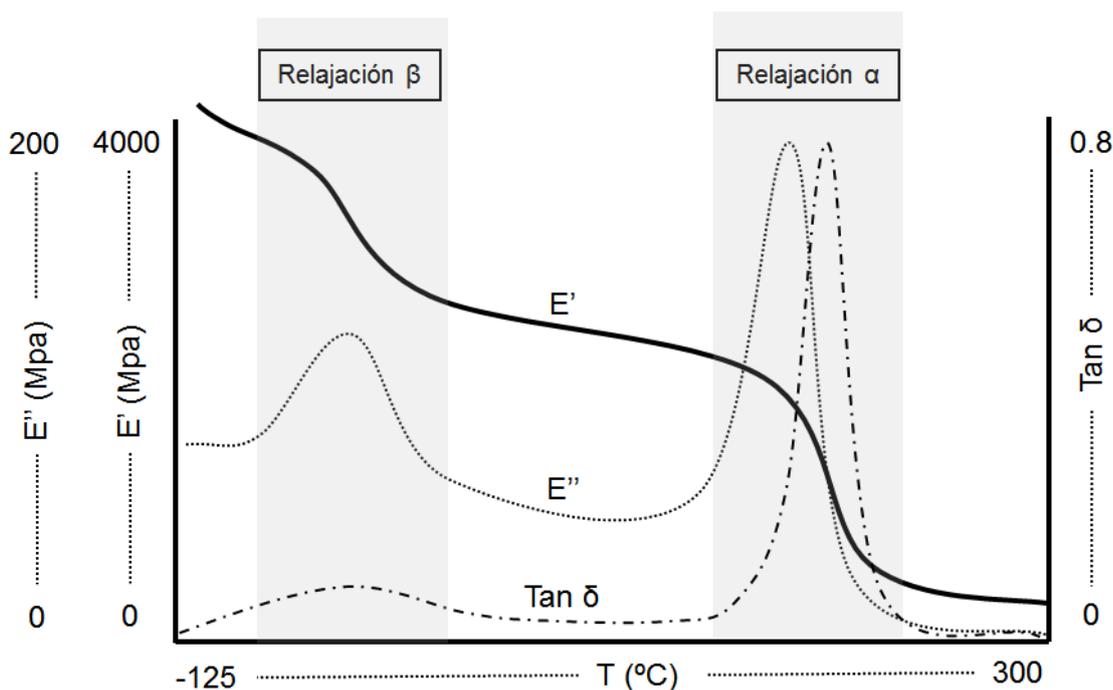


Ilustración 2-13 – Gráficos E' , E'' y $\tan \delta$ frente a temperatura mediante *DMTA*

De acuerdo con la ley de Hooke, un sólido perfectamente elástico presentaría un desfase $\delta = 0^\circ$ entre tensión deformación, mientras que, de acuerdo a la ley de Newton, un material perfectamente viscoso tendría un desfase $\delta = 90^\circ$. El comportamiento viscoelástico del material, por tanto, se encuentra entre estos dos límites. La relación entre las amplitudes de tensión y deformación permite medir un módulo de deformación complejo E^* . A partir de este módulo complejo y del desfase es posible determinar el módulo de almacenamiento $E' = |E^*| \cdot \cos \delta$, el componente en fase que es proporcional al comportamiento elástico, y el módulo de pérdidas $E'' = |E^*| \cdot \sin \delta$, el componente en desfase proporcional al comportamiento viscoso. De la relación entre ambos módulos es posible determinar el factor de pérdidas $\tan \delta = E''/E'$, que permite identificar las relajaciones mecánicas del material como máximos en disipación viscosa, las relajaciones estructurales α (relacionada con la movilidad cooperativa de cadenas, la transición vítrea T_g) y las secundarias β y γ de materiales poliméricos correspondientes a movilidad de tipo local⁴⁰. La Ilustración 2-13 nos muestra las curvas termodinamomecánicas obtenidas mediante un ensayo *DMTA*. Se observa la variación del módulo de pérdidas E'' , del módulo de almacenamiento E' y por último, la relación entre ambos módulos, el factor de pérdidas $\tan \delta$. Las distintas relajaciones aparecen sombreadas en la figura. La relajación de la estructura se da alrededor de la temperatura en que la frecuencia de ensayo coincide con el tiempo de relajación característico de la movilidad local o cooperativa, que va disminuyendo a medida que aumenta la temperatura. A temperaturas inferiores, el tiempo de relajación es mayor que la frecuencia de ensayo, con lo cual esa movilidad está restringida y el comportamiento

es elástico. A temperaturas superiores, el tiempo de relajación es menor que la frecuencia, por lo que la movilidad tiene lugar de manera libre, no restringida, con un comportamiento aparente elástico pero con una mayor deformación. En la transición, la relajación progresiva que posibilita el movimiento de las cadenas implica una fricción viscosa significativa, lo que se traduce en un pico en $\tan \delta$ o E'' . Durante cada relajación se observa una caída en E' , ya que en cada relajación aumenta la deformabilidad elástica del material. Esta caída es especialmente significativa en el caso de la α , de 1-3 órdenes de magnitud, que representa el paso de un material de movilidad muy restringida, con una deformabilidad marcada por el empaquetamiento y las fuerzas intermoleculares, a un material relajado con plena movilidad de cadenas, con un módulo proporcional al grado de entrecruzamiento o enmarañamiento físico.

La posición de las relajaciones depende de la frecuencia de ensayo, quedando desplazadas a mayor temperatura cuando aumenta la frecuencia. Por tanto, la temperatura de transición vítrea determinada con *DMTA* estará siempre desplazada a mayor temperatura respecto de la determinada mediante *DSC*.

Determinación del módulo de Young

La determinación del módulo de Young se ha realizado a partir de un ensayo tensión-deformación en el *DMTA*, utilizando equivalentes a las utilizadas para la determinación de las relajaciones. Se ha aplicado una rampa de fuerza a 3 N/min , desde 0 hasta 18 N , en un ensayo isotérmico a $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

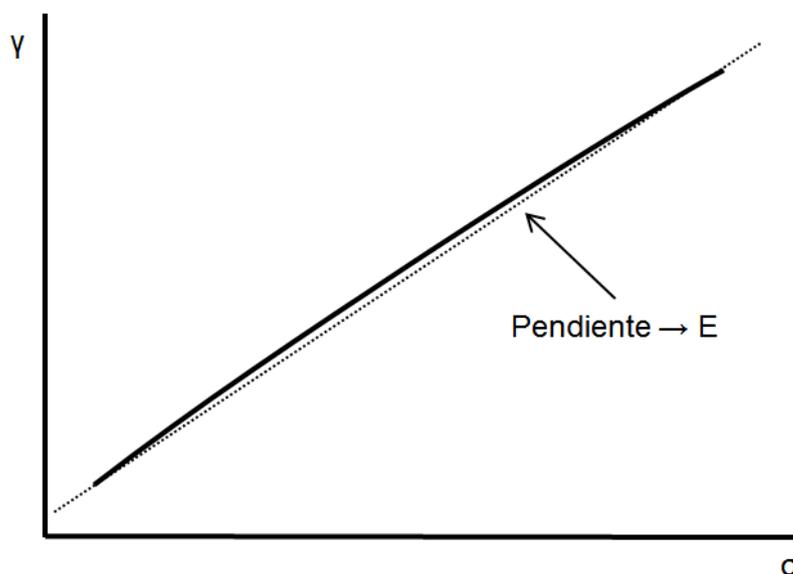


Ilustración 2-14 – Gráfico de tensión-deformación mediante *DMTA*

La Ilustración 2-14 representa el comportamiento de la muestra a un ensayo de tensión-deformación. La pendiente de la recta ajustada a los valores experimentales, nos da el valor de E .

2.3.4 Termogravimetría (TGA)

El análisis termogravimétrico permite medir la pérdida de masa que experimenta un material sometido a un programa térmico a temperatura constante o con una rampa de temperatura. Durante este calentamiento, la ruptura gradual de los enlaces del material conduce a la formación de fragmentos volátiles que abandonan la muestra. Por tanto, es posible evaluar la estabilidad térmica de los materiales en función de su pérdida de masa con la temperatura o el tiempo.

Se ha utilizado un analizador *Mettler-Toledo TGA/DSC* con un controlador de gas *GC200*.



Ilustración 2-15 – Equipo *Mettler-Toledo TGA/DSC* con detalle del interior del horno

Aplicación

El *TGA* nos ha permitido realizar un estudio de la estabilidad térmica y de la cinética de degradación térmica de las muestras curadas.

Estudio de la degradación térmica

Para cada formulación se han ensayado 4 muestras de las probetas de ensayo, de 1 a 2 mm de grosor y entre 10 y 15 mg de masa. Las muestras se han colocado en un crisol de óxido de silicio, previamente tarado en la balanza de precisión del *TGA*, y se han hecho ensayos a las velocidades de calentamiento de 2, 5, 10 y 15 $^{\circ}C/min$, desde 100 hasta 700 $^{\circ}C$.

La Ilustración 2-16 muestra la curva de pérdida de masa (1) y la curva de calor de reacción desprendido durante el proceso de degradación (2) obtenidas en el ensayo *TGA*.

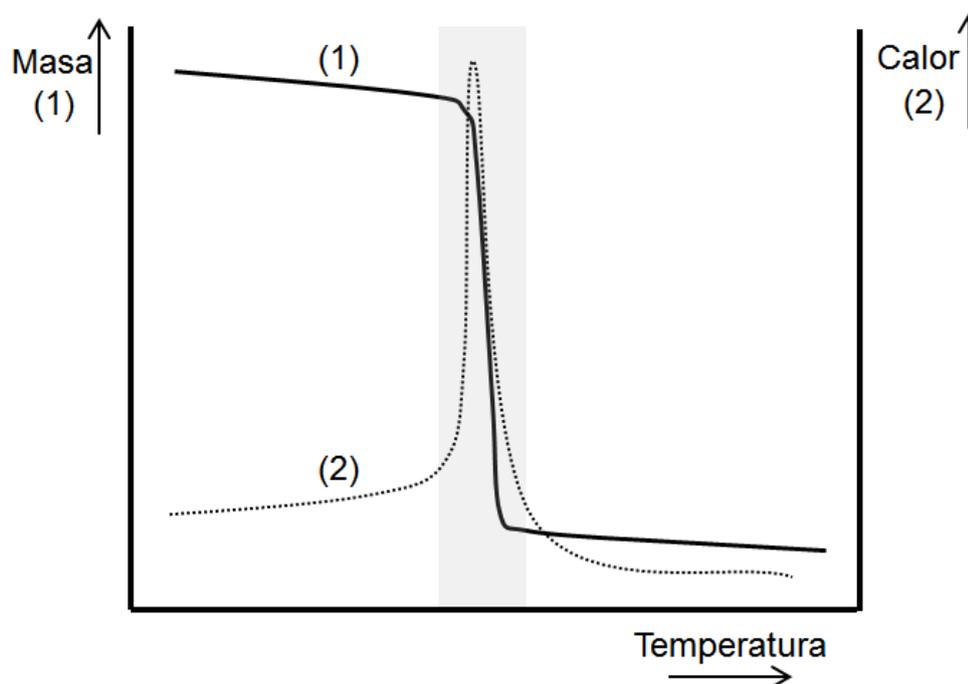


Ilustración 2-16 – Gráfico de la degradación térmica de un polímero termoestable en un ensayo *TGA*

2.3.5 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja permite la identificación y evaluación, cualitativa y en ocasiones cuantitativa, de los distintos grupos funcionales presentes en una muestra, debido a la absorción de radiación que tiene lugar en la región del espectro del infrarrojo a frecuencias características, correspondientes a los distintos modos de vibración de los enlaces.

Se ha utilizado un equipo *FTIR – BrukerVertex 70*, con un dispositivo de reflectancia total atenuada con control de temperatura (*Golden GateHeated Single ReflectionDiamond ATR, Specac-Teknokroma*). El equipo permite registrar 10 espectros por segundo a una resolución de 4 cm^{-1} con el detector *MCT* (con refrigeración de nitrógeno líquido) y 20 espectros por minuto a la misma resolución con el detector *DGTS*.



Ilustración 2-17 – FTIR – BrukerVertex 70 y dispositivo de reflectancia total atenuada.

Aplicación

El análisis mediante FTIR nos ha permitido caracterizar los sistemas estudiados (resina epoxi, anhídrido...) así como estudiar el curado isotérmico de las formulaciones a partir de la evolución de los grupos funcionales que aparecen o desaparecen durante el mismo.

Estudio cinético y caracterización de las mezclas

De acuerdo con la ley de *Lambert-Beer*, la absorbancia A de un grupo funcional es proporcional a la absorptividad ε , a la concentración C y al camino óptico l :

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad (2-3)$$

Como el camino óptico y la densidad de la muestra pueden variar durante el curado, en especial en dispositivos ATR^{41} , para cálculos cuantitativos la absorbancia de cada especie A_x , debe normalizarse respecto a la absorbancia de una especie de referencia A_0 que no reaccione durante el curado. La absorbancia normalizada quedará definida como $A'_x = A_x/A_0$. Por lo tanto, la conversión durante el proceso de curado se puede calcular a partir de la absorbancia normalizada inicial y a diferentes tiempos como:

$$x = 1 - \frac{A'_{x,t}}{A'_{x,t=0}} \quad (2-4)$$

Para la caracterización de los materiales de partida los espectros se han registrado a $40^\circ C$. Las Ilustración 2-1 e Ilustración 2-4 muestran respectivamente los espectros de *CE* y *MHHPA*. Para la monitorización del curado se pueden utilizar las bandas características de los grupos anhídrido y epoxi, ya que no existe solapamiento entre ellas. Sin embargo, la normalización de los espectros es complicada. En resinas cicloalifáticas es usual utilizar la banda del grupo éster para la normalización⁴¹. Sin embargo, el curado de formulaciones

epoxi-anhídrido conduce a la formación de grupos éster y, en el caso de utilizar esta resina epoxi cicloalifática, tal normalización no es posible.

Para el estudio de la cinética de curado de la formulación sin *HSP*, se han realizado curados isotérmicos a las temperaturas de 120, 130 y 140 °C, mientras que para las formulaciones 10%*HEMA8* y 10%*HEMA16* sólo se han realizado curados a la temperatura de 130 °C.

2.3.6 Resistencia al impacto

Se han realizado ensayos de impacto a temperatura ambiente en un péndulo *Izod 5110* según la norma ASTM D 4508-05 (2008) en muestras rectangulares (25.4 x 12.7 x 2 mm³). El péndulo tiene una energía cinética de 0.545 J. Se han hecho de 5 a 9 medidas por formulación. La resistencia al impacto *RI* puede calcularse a partir de la energía absorbida por la muestra como

$$RI = \frac{E - E_0}{S} \quad (2-5)$$

Donde *E* es la energía absorbida por la muestra, *E*₀ es la energía disipada en ausencia de muestra, por fricciones mecánicas, y *S* es la sección transversal de la muestra.

Los ensayos se han realizado en la *Universitat Rovira i Virgili*, en colaboración con el departamento de Ingeniería Mecánica.

2.3.7 Microscopía SEM

Se ha utilizado un microscopio electrónico *SEM Jeol JSM 6400* y se han realizado los ensayos en la *Universitat Rovira i Virgili* en Tarragona, en colaboración con el departamento de *Química Analítica y Orgánica*.

La microscopía electrónica es una técnica basada en la irradiación de un haz de electrones sobre la superficie de una probeta de ensayo. La superficie, a su vez, emitirá electrones secundarios. Gracias a un scanner del haz de electrones emitidos es posible observar la topografía de la superficie y obtener una imagen que podremos visualizar mediante un *display*.

El análisis *SEM* nos ha permitido obtener imágenes detalladas de la estructura interna de nuestro material curado, con el fin de analizar la posible separación de fases y la forma de la rotura tras los ensayos de impacto.

Se han realizado capturas a magnificaciones de 100x, 500x, 5000x y 20000x de dos muestras, para cada una de las formulaciones estudiadas.

2.3.8 Determinación de densidad

Se ha utilizado un picnómetro de precisión de vidrio con boca esmerilada y tubo capilar de enrase marca BlauBrand®. El picnómetro se ha calibrado con agua desionizada, de densidad conocida, a temperatura ambiente. El volumen obtenido ha sido de $10,21 \text{ cm}^3$, valor que se ha utilizado en los ensayos posteriores.

Para cada formulación, se han seccionado dos trozos de 3 mm de grosor de las probetas de ensayo, con el fin de obtener un valor medio fiable. Se han preparado dos soluciones de cloruro de potasio de densidad conocida: la primera de $1,326 \text{ g/cm}^3$, mayor que la esperada y la segunda de $1,159 \text{ g/cm}^3$ menor que la esperada. En un recipiente de volumen mayor al del picnómetro, se han mezclado ambas soluciones, para obtener una mezcla de densidad media. Se ha introducido una de las muestras a ensayar. La muestra descenderá hacia el fondo del recipiente o ascenderá hacia la superficie flotando en función de su densidad.

La metodología consiste en añadir gota a gota una u otra solución hasta encontrar el punto en que, situando la muestra en el centro de la mezcla, éste ascienda muy lentamente, y el punto en que descienda muy lentamente. Una vez determinado visualmente el punto de flotación o de hundimiento, se introduce la mezcla resultante en el picnómetro y se evalúa la densidad. De esta manera obtendremos dos densidades, una donde la muestra flota y otra donde se hunde. El valor medio de estas dos densidades se considera la densidad de la muestra.

3 Teoría

3.1 Análisis cinético

La cinética de una reacción depende de numerables variables que describen la naturaleza del sistema reactivo así como de las condiciones de operación. La temperatura, la presión y la concentración de los reactivos son los factores operacionales determinantes. La naturaleza del sistema reactivo viene determinada por las características físico-químicas de los reactivos y la interacción entre los mismos.

La representación de un modelo teórico que se ajuste a la realidad es complejo pero esencial, es una fuente de información que nos ayuda a comprender la naturaleza química de nuestro sistema. Por lo tanto, la necesidad de simplificar la realidad se hace evidente: limitar el número de variables, métodos de análisis basados en hipótesis consistentes y métodos de modelización precisos.

Desde un punto de vista fenomenológico, la cinética o velocidad de un proceso de curado dx/dt se puede expresar como el producto de una constante cinética k que depende de la temperatura, y del modelo cinético $f(x)$ que representa el mecanismo de reacción y depende única y exclusivamente del grado de conversión²⁻⁴².

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot f(x) \quad (3-1)$$

La constante k suele seguir el modelo exponencial de Arrhenius, y depende de la energía de activación aparente E_a , la temperatura T , la constante de gases R y un factor pre exponencial k_0 .

$$k = k_q = k_{q,0} \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3-2)$$

La introducción del subíndice q pretende simplificar el sistema reactivo a un proceso puramente químico, donde las reacciones suceden en serie y no existen otros fenómenos que interfieran en la cinética del curado¹⁻⁴³⁻⁴⁴⁻⁴⁵.

El modelo $f(x)$ varía según la naturaleza de nuestro sistema reactivo. Aunque a priori, es muy difícil predecir la evolución de un sistema complejo, como es el curado, gracias a los experimentos calorimétricos podemos determinar el tipo de modelo fenomenológico que mejor se ajustará a los datos experimentales.

3.1.1 Análisis isoconversional

Introducción

El análisis isoconversional parte de la expresión (3-1), donde la constante k_q y el modelo $f(x)$ son separables e independientes, en consecuencia $f(x)$ no depende del programa térmico⁴⁶. El análisis, por lo tanto, nos permite obtener un parámetro característico del sistema reactivo, la energía de activación aparente E_a , sin necesidad de conocer $f(x)$.

Para cada conversión alcanzada a diferentes temperaturas (ensayos isotérmicos) o velocidades de calentamiento (ensayos dinámicos), obtenemos un valor de energía de activación aparente que puede ser constante a lo largo de todo el proceso, si no hay cambios cinéticos significativos. Sin embargo, en procesos reactivos complejos que impliquen competencia de reacciones en paralelo y serie, la energía de activación puede variar debido a cambios en el mecanismo de curado⁴⁶⁻⁴⁷ u otros cambios físicos⁴³⁻⁴⁵⁻⁴⁸. En otras ocasiones, la coexistencia de procesos con energías de activación individuales muy diferentes entre sí puede llegar a invalidar el análisis o hacerlo dependiente de las condiciones experimentales⁴⁹. Sin embargo, el análisis isoconversional puede considerarse válido para la mayoría de procesos de curado¹⁸⁻⁴³⁻⁴⁶.

Métodos integrales

La ecuación (3-1) describe de forma diferencial la velocidad de reacción, sin embargo, podemos integrarla para obtener la siguiente expresión:

$$g(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \int_0^t k \cdot dt = \int_0^t k_{q,0} \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \cdot dt \quad (3-3)$$

Donde obtenemos la relación entre nuestro modelo cinético en su forma integral $g(x)$ y la constante k , desarrollada según el modelo de Arrhenius (ecuación (3-2)).

En curados isotérmicos, partiendo de la ecuación (3-3), integrando y aplicando logaritmos, obtenemos la siguiente expresión:

$$\ln(t_{x,i}) = \ln\left(\frac{g(x)}{k_{q,0}}\right) + \frac{E_{a,x}}{R \cdot T_{x,i}} \quad (3-4)$$

Donde los subíndices x e i indican el grado de conversión y el ensayo respectivamente.

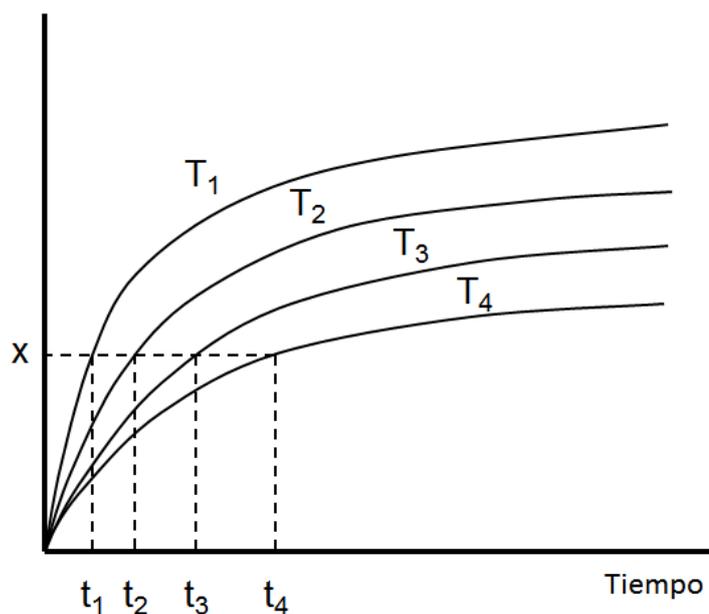


Ilustración 3-1 - Curvas conversión – tiempo para varios ensayos isotérmicos a diferentes temperaturas.

La expresión (3-4) se ajusta a una recta del tipo $y = m \cdot x + n$ siendo y el logaritmo del tiempo de reacción y x la inversa de la temperatura. En la Ilustración 3-1 observamos cómo varía la conversión según la temperatura de curado y un ejemplo de los datos utilizados para establecer la línea isoconversional. Ajustando los tiempos de reacción y temperaturas de los ensayos para las diferentes conversiones mediante la expresión (3-4), obtenemos la energía de activación a un determinado grado de conversión $E_{a,x}$.

A diferencia de los ensayos isotérmicos, los sistemas dinámicos precisan de un cambio de variable que introduzca la variación de temperatura en la ecuación de velocidad. El tiempo y la temperatura pueden relacionarse a través de la velocidad de calentamiento β , que se mantiene constante para cada ensayo dinámico, según $dt = dT/\beta$. La expresión resultante de introducir el cambio de variable en (3-3) no se puede integrar de forma directa. Existen en la literatura varias soluciones a la integral según el nivel de aproximación en su resolución. Una de las ecuaciones más conocidas, deducida utilizando la aproximación de *Coats-Redfern* para resolver la integral de temperatura, es la de *Kissinger-Akahira-Sunose*⁵⁰ (*KAS*).

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{x,i}^2}\right) = \ln\left(\frac{k_{q,0} \cdot R}{g(x) \cdot E_{a,x}}\right) - \frac{E_{a,x}}{R \cdot T_{x,i}} \quad (3-5)$$

Observamos que la ecuación es similar a la isotérmica, pero en la coordenada y aparece la velocidad de calentamiento, la esencia del método dinámico.

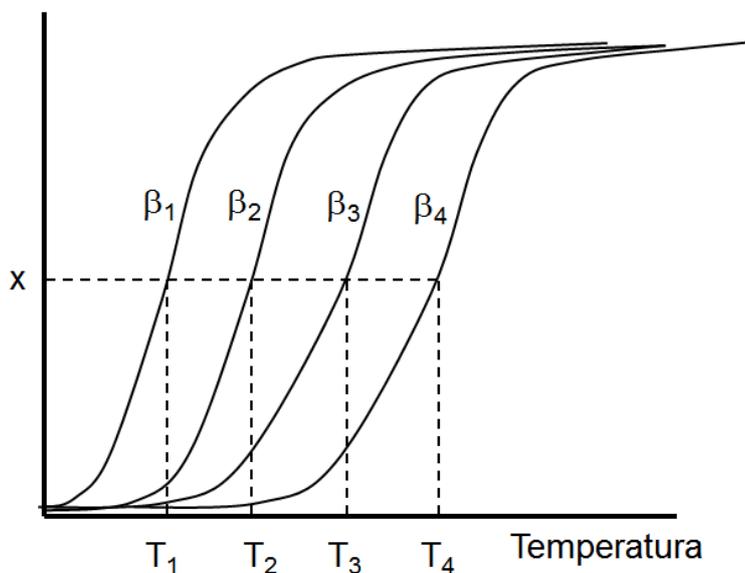


Ilustración 3-2 – Curvas conversión – temperatura para varios ensayos dinámicos a diferentes velocidades de calentamiento.

La Ilustración 3-2 representa la variación de la conversión en función de la temperatura para diferentes ensayos dinámicos y muestra un ejemplo de los datos utilizados para establecer la línea isoconversional. Ajustando los valores de temperatura y velocidad de calentamiento de cada ensayo para las diferentes conversiones mediante la expresión (3-5), obtenemos los valores de $E_{a,x}$ a lo largo del proceso de curado.

Métodos diferenciales

El método diferencial, válido tanto para curados dinámicos como isotérmicos, parte directamente de la expresión (3-1). Introduciendo el modelo de Arrhenius (3-2) obtenemos la siguiente expresión:

$$\ln \frac{dx}{dt_{x,i}} = \ln(k_{q,0} \cdot f(x)) - \frac{E_{a,x}}{R \cdot T_{x,i}} \quad (3-6)$$

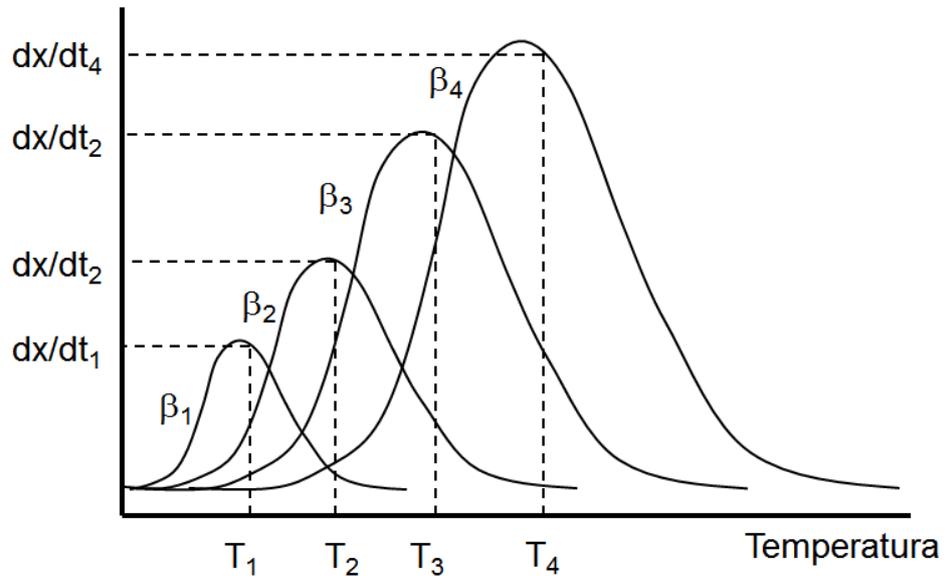


Ilustración 3-3 – Curvas velocidad de reacción – temperatura para varios ensayos dinámicos a diferentes velocidades de calentamiento.

La Ilustración 3-3 representa la variación de la velocidad de reacción con la temperatura para ensayos dinámicos. Para cada conversión la representación lineal de $\ln(dx/dt)$ frente $1/T$ según la expresión (3-6), permite determinar la $E_{a,x}$.

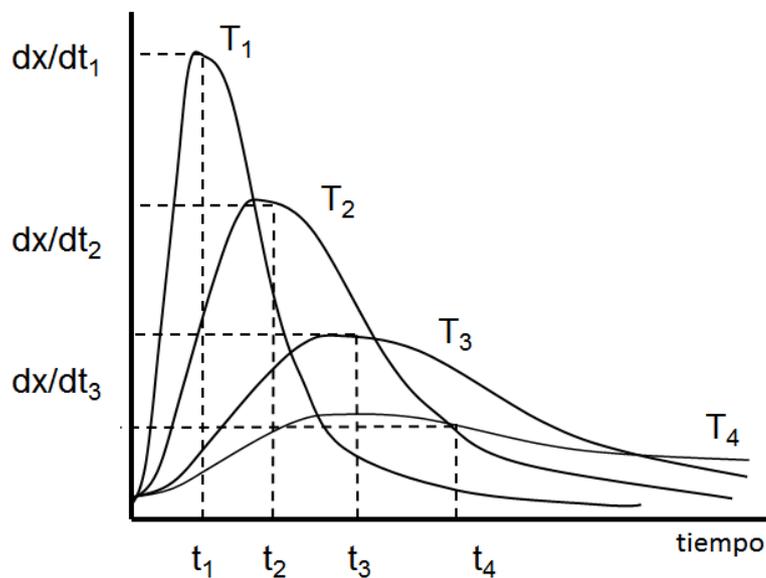


Ilustración 3-4 – Curvas de velocidad de reacción – tiempo para varios ensayos isotérmicos a diferentes temperaturas.

La Ilustración 3-4 representa la variación de la velocidad de conversión en función del tiempo para ensayos isotérmicos. Procediendo igual que en la metodología dinámica puede obtenerse la $E_{a,x}$, para cada conversión.

Los valores de $E_{a,x}$ obtenidos mediante métodos integrales y diferenciales son ligeramente diferentes. La integración de la ecuación (3-1) suaviza los datos, pudiendo no ser el método suficientemente sensible a pequeños cambios en la energía de activación. La energía de activación obtenida a partir de métodos integrales corresponde a un valor promedio desde el inicio del proceso hasta la conversión x , mientras que la obtenida por métodos diferenciales nos da un valor instantáneo en ese grado de conversión x . En general la $E_{a,x}$ diferencial se considera más precisa, pero la integral suele ser más fácil de determinar⁴³⁻⁴⁶⁻⁴⁷. En la Ilustración 3-5 se puede observar cómo en los tramos $x_1 - x_2$ y $x_3 - x_4$ el método integral pierde información frente al método diferencial.

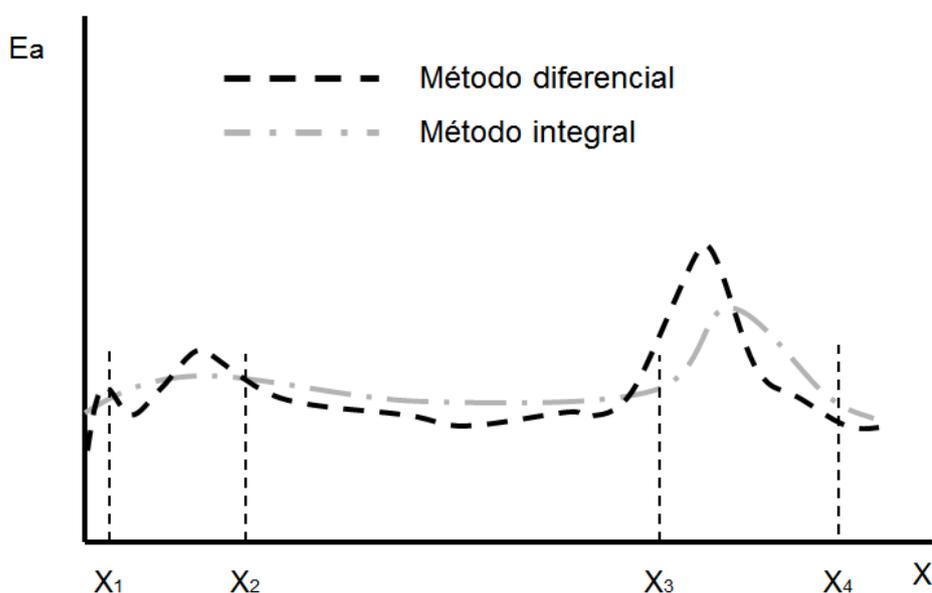


Ilustración 3-5 – Curvas energía de activación – conversión obtenidas mediante métodos integrales y diferenciales.

3.1.2 Determinación del modelo cinético

En el apartado anterior hemos visto los métodos isoconversionales que permiten obtener la $E_{a,x}$ sin necesidad de conocer el modelo cinético. En el presente capítulo explicaremos cómo obtener el modelo cinético $f(x)$.

Ajuste del modelo cinético

La energía de activación obtenida nos ayudará a determinar y ajustar nuestro modelo cinético que describe el curado dentro del rango de conversiones donde la $E_{a,x}$ es prácticamente constante.

En el caso de realizar el ajuste mediante el análisis diferencial, partiremos de la ecuación (3-6) debidamente reordenada y la energía de activación media obtenida mediante el mismo método, que sigue siendo una expresión linealizable:

$$\ln \frac{dx/dt_{x,i}}{f(x)} = \ln(k_{q,0}) - \frac{E_a}{R \cdot T_{x,i}} \quad (3-7)$$

El curado de resinas epoxi con endurecedores tipo anhídridos está aceptado que sigue los modelos llamados autocatalíticos¹⁻¹⁸⁻⁵¹⁻⁵².

$$f(x) = x^m \cdot (1 - x)^n \quad (3-8)$$

Donde los superíndices n y m son ajustables y representativos de cada sistema. El modelo $f(x)$ queda definido cuando los parámetros m y n quedan ajustados a valores que cumplan dos condiciones: una buena regresión de la recta ajustada con los datos experimentales y además, que la E_a obtenida a partir de la pendiente debe ser muy similar a la E_a media obtenida mediante el análisis isoconversional.

Para el caso de los métodos integrales dinámicos puede utilizarse la ecuación (3-5) debidamente reordenada y la E_a media obtenida mediante esta misma ecuación.

$$\ln \left(\frac{\beta_i \cdot g(x)}{T_{x,i}^2} \right) = \ln \left(\frac{k_{q,0} \cdot R}{E_a} \right) - \frac{E_a}{R \cdot T_{x,i}} \quad (3-9)$$

Donde $g(x)$ es la función integral del modelo, utilizada para el ajuste, y que puede obtenerse por integración de la forma diferencial (ecuación (3-8)).

$$g(x) = \frac{1}{n-1} \cdot \left(\frac{1-x}{x} \right)^{1-n} \rightarrow n+m=2 \text{ y } n \neq 1 \quad (3-10)$$

Para el caso del método integral isotérmico la determinación se hace de forma equivalente que en el caso dinámico, pero utilizando para el ajuste la ecuación (3-4) debidamente reordenada y la E_a media obtenida también de (3-4).

$$\ln \left(\frac{g(x)}{t_{x,i}} \right) = \ln \left(\frac{1}{k_{q,0}} \right) + \frac{E_a}{R \cdot T_{x,i}} \quad (3-11)$$

En este caso los parámetros m y n se obtienen por ajuste de los datos experimentales a la ecuación (3-11), buscando nuevamente una buena regresión y que la E_a sea similar a la obtenida isoconversionalmente.

El estudio cinético del curado se ha realizado a partir de datos experimentales diferenciales obtenidos a partir de curados en el *DSC*. En consecuencia, se ha optado por aplicar el método diferencial para el ajuste de los modelos cinéticos de curado.

Se han planteado tres posibles métodos para resolver el sistema y obtener los parámetros m y n del modelo:

- Maximizar el coeficiente de regresión lineal R^2 .
- Minimizar el error absoluto entre la E_a media y la obtenida a partir de la pendiente.
- Minimizar el error absoluto entre el valor teórico de dx/dt (con el modelo que estamos ajustando) y el experimental (con los datos del *DSC*)¹⁸⁻⁴³.

Finalmente, para el ajuste de los modelos cinéticos de curado se ha optado por el último método, expresándolo como:

$$MIN \left\| \frac{\left(\frac{dx}{dt}\right)_e - \left(\frac{dx}{dt}\right)_t}{\left(\frac{dx}{dt}\right)_e} \right\| \quad (3-12)$$

Donde $(dx/dt)_t$ representa el valor teórico de la velocidad de reacción y $(dx/dt)_e$ el valor experimental.

El valor teórico de la velocidad de reacción se obtiene mediante la combinación de las expresiones (3-1) y (3-2) y los parámetros del modelo que correspondan.

Influencia de la difusión

En procesos complejos donde E_a no es constante con x , tal y como observamos en la Ilustración 3-5 en el tramo $x_3 - x_4$, una aproximación basada en k y $f(x)$ independientes no es suficiente para modelizar el curado. Un ejemplo de ello es cuando hay diferentes reacciones en paralelo o cuando tiene lugar durante el proceso reactivo algún fenómeno físico, como por ejemplo la vitrificación, que modifica la cinética del proceso⁴³⁻⁴⁵⁻⁴⁸.

La constante k , por lo tanto, debe reflejar los efectos químicos y difusionales si queremos un modelo cinético completo. Utilizaremos el modelo de procesos en serie¹⁻⁴³, el cual supone que para que una reacción tenga lugar primero debe tener lugar la difusión de las especies, de modo que obtenemos la siguiente expresión:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_q} \quad (3-13)$$

Donde el subíndice d representa el efecto difusional y q , como vimos en apartados anteriores, representa los efectos químicos. De acuerdo con este modelo, si una constante es mucho menor respecto a la otra, k adquiere el valor de dicha constante.

En el caso del curado de materiales termoestables, uno de los fenómenos más críticos que pueden tener lugar durante el curado, en términos de cinética, es la vitrificación. Este fenómeno implica una disminución drástica de la movilidad de las especies, que pasa a ejercer un control sobre la cinética del proceso. Aunque existen diferentes estrategias, la constante difusional puede determinarse mediante una modificación de la ecuación de *Williams-Landel-Ferry*²⁻⁵³⁻⁵⁴ (*WLF*), utilizada para modelizar relajaciones estructurales de polímeros de acuerdo con el principio de superposición tiempo-temperatura, que en este caso sigue las siguientes expresiones:

$$k_d = k_{d,0} \cdot e^{-\frac{E_d}{R \cdot T}} \cdot e^{\left(\frac{C_1 - (T - T_g(x))}{C_2 + (T - T_g(x))}\right)} \quad (3-14)$$

$$k_d = k_{d,0} \cdot e^{-\frac{E_d}{R \cdot T}} \cdot e^{-\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_g(x)}\right)} \quad (3-15)$$

$$E_A = \frac{R \cdot C_1 \cdot T_g(x)^2}{C_2} \quad (3-16)$$

Donde $k_{d,0}$ es el factor pre exponencial de difusión, E_d representa la energía de activación difusional a la T_g , la $T_g(x)$ es la temperatura de transición vítrea a un grado de conversión x y los parámetros C_1 y C_2 se pueden relacionar con la fracción de volumen libre durante la transición vítrea, su coeficiente de expansión térmica¹⁻⁵⁴, y con la energía de activación de la relajación estructural, E_A . La expresión (3-14) se utiliza cuando $T_g(x) < T_c$. En el instante que $T_g(x) \geq T_c$, se aplica la expresión (3-15)⁴⁴⁻⁴⁵⁻⁵⁵⁻⁵⁶⁻⁵⁷.

Metodología de ajuste del modelo completo

El efecto difusional añade los parámetros C_1 , C_2 , E_d y $k_{d,0}$ a nuestro modelo, además de los ya mencionados para las reacciones con control químico, n , m , E_a y $k_{q,0}$.

El proceso matemático de ajuste de un modelo con 8 parámetros, puede ser laborioso y conducir a resultados matemáticamente coherentes pero físicamente imposibles, si los valores iniciales del proceso iterativo no son los adecuados.

Un método práctico para realizar el ajuste consiste en separar la zona con control químico de la zona con control difusional, quedando la ecuación (3-13) simplificada según el peso de cada constante. Una vez establecidos los rangos de conversión donde k será igual a k_q y k será igual a k_d , realizamos un ajuste para cada una de ellas y posteriormente uno global.

Empezaremos ajustando, tal como se ha explicado, la zona con control químico para obtener unos valores de n , m , E_a y $k_{q,0}$. El ajuste en la zona controlada por efectos difusionales no puede realizarse por regresión lineal sino que debe hacerse por regresión no lineal múltiple, verificando no sólo un buen ajuste sino que los parámetros obtenidos sean comparables con los tabulados en la bibliografía¹⁻⁴³⁻⁴⁵⁻⁵⁴⁻⁵⁵. Como los parámetros n y m también intervienen en el modelo difusional, utilizaremos los valores obtenidos previamente en el ajuste químico. Realizaremos el ajuste determinando los valores teóricos de la constante de velocidad utilizando la expresión resultante de combinar las ecuaciones (3-1) y (3-15). Para facilitar la convergencia del resultado, se reducirá el número de parámetros de ajuste y se fijará un valor de C_2 bibliográfico típico del sistema a estudio⁵⁴, igual a 51,6.

Finalmente, realizaremos un ajuste global, en todo el rango de conversión, introduciendo la expresión (3-13) en la expresión (3-1) y considerando como valores iniciales de los parámetros de ajuste, los obtenidos en los ajustes previos.

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_t = \left(\frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_q}\right)^{-1} \cdot f(x) \quad (3-17)$$

3.2 Curado isotérmico (FTIR)

El apartado de *Análisis cinético* 3.1 nos ha dado las herramientas necesarias para determinar modelos cinéticos mediante curados isotérmicos, sin embargo, hemos optado por realizar el estudio mediante curados dinámicos con *DSC*.

La finalidad del curado isotérmico mediante *FTIR* es corroborar la consistencia de los datos cinéticos obtenidos mediante ensayos dinámicos, para que puedan ser utilizados posteriormente en la construcción de los diagramas *TTT*. Concretamente se compararan las conversiones isotérmicas determinadas utilizando los parámetros del ajuste dinámico con las obtenidas experimentalmente mediante *FTIR*, calculadas a partir de los cambios que experimenta la absorbancia del grupo anhídrido en función del tiempo de curado. Tal y como se ha dicho antes, la normalización de los espectros no ha sido posible, debido a que la banda de éster cambia con la reacción, y por tanto se ha calculado la conversión a partir de la absorbancia de las especies sin normalizar, asumiendo el pequeño error que se comete, como:

$$x = 1 - \frac{A_{anh,t}}{A_{anh,0}} \quad (3-18)$$

Donde $A_{anh,t}$ es la absorbancia del grupo anhídrido a un tiempo t y $A_{anh,0}$ es la absorbancia del grupo anhídrido en el instante inicial. Debido al solapamiento entre los picos de anhídrido y éster¹⁸⁻³⁴ se ha realizado una deconvolución en picos gaussianos-lorentzianos utilizando el software de análisis *OPUS™*.

3.3 Temperatura de transición vítrea en función del grado de conversión.

Conocer la relación existente entre el grado de conversión y la temperatura de transición vítrea es importante para conocer cómo cambian las propiedades a medida que el curado avanza, que además facilita la construcción del diagrama *TTT*.

Esta relación puede determinarse de forma experimental y a través de ciertas aproximaciones teóricas. Está ampliamente aceptado que la dependencia de la T_g con el grado de conversión, $T_g(x)$, para un gran número de termoestables, puede ser descrita mediante la ecuación de *Di Benedetto* modificada¹⁻⁵⁸⁻⁵⁹.

$$\frac{T_g(x) - T_{g,0}}{T_{g,\infty} - T_{g,0}} = \frac{\lambda \cdot x}{1 - (1 - \lambda) \cdot x} \quad (3-19)$$

Donde λ es un parámetro ajustable relacionado con la movilidad segmental de la red entrecruzada respecto a la formulación sin curar y se expresa según la siguiente expresión:

$$\lambda = \frac{\Delta C p_{\infty}}{\Delta C p_0} \quad (3-20)$$

Donde $\Delta C p_{\infty}$ y $\Delta C p_0$, que son el incremento en capacidad calorífica durante la relajación vítrea del material completamente curado y sin curar, respectivamente, pueden determinarse mediante *DSC*, tal y como se ha explicado en el apartado *Calorimetría diferencial de barrido 2.3.1*. La utilización de las ecuaciones (3-19) y (3-20) es altamente ventajosa ya que permiten determinar la relación $T_g(x)$ con sólo dos ensayos experimentales.

3.4 Determinación del grado de entrecruzamiento.

En polímeros termoestables es posible determinar de manera aproximada el grado de entrecruzamiento utilizando la teoría de la elasticidad para elastómeros¹. De acuerdo con

esta teoría, el módulo elástico en el estado relajado a pequeñas deformaciones se puede relacionar con la concentración de cadenas elásticamente activas v_e^t o grado de entrecruzamiento, mediante la expresión:

$$E = \phi \cdot 3 \cdot R \cdot T \cdot v_e^t \quad (3-21)$$

Donde el superíndice t indica que es un valor teórico (calculado en función de los grupos reaccionados que pueden formar entrecruzamiento). E se expresa en Pa , v_e^t se expresa en mol/m^3 , R es la constante universal de gases, T es una temperatura suficientemente por encima de la T_g (habitualmente $50^\circ C$) y ϕ es un factor de corrección que refleja las posibles desviaciones respecto del modelo teórico para elastómeros.

Alternativamente, se puede expresar como:

$$E = \frac{\phi \cdot 3 \cdot R \cdot T \cdot \rho_T}{M} \quad (3-22)$$

Donde ρ_T es la densidad del material curado a la temperatura que se ha determinado el módulo elástico y M la masa molar de cadenas elásticamente activas en kg/mol .

La densidad a una temperatura cualquiera, para materiales termoestables, queda definida como²²:

$$\rho_T = \frac{1}{V_T} = \frac{\rho_0}{(1 + 3 \cdot \alpha_g \cdot (T_g - T_0) + 3 \cdot \alpha_r \cdot (T - T_g))} \quad (3-23)$$

$$V_T = V_0 \cdot (1 + 3 \cdot \alpha_g \cdot (T_g - T_0) + 3 \cdot \alpha_r \cdot (T - T_g)) \quad (3-24)$$

Donde V_T es el volumen específico a una temperatura cualquiera, V_0 el volumen específico a temperatura ambiente y ρ_0 la densidad a temperatura ambiente.

La ρ_0 puede obtenerse con el picnómetro, y los coeficientes de dilatación térmica así como la temperatura de transición vítrea mediante ensayos *TMA*, tal como se ha explicado en los apartados *Análisis termomecánico 2.3.2* y *Determinación densidad 2.3.8*.

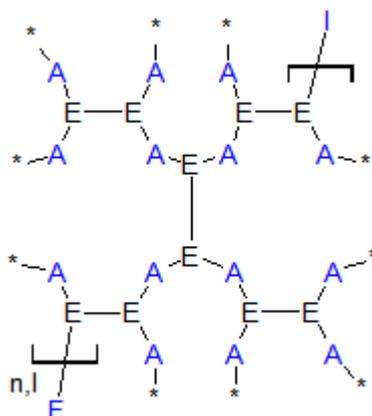
Reordenando la ecuación (3-22) y tomando ϕ de la ecuación (3-22) como la unidad, ya que estamos trabajando con valores experimentales, podemos obtener la masa molar aparente de cadenas elásticamente activas como:

$$M = \frac{3 \cdot R \cdot T \cdot \rho_T}{E} \quad (3-25)$$

El módulo de E puede determinarse de manera aproximada¹ mediante *DMTA* tal como se ha explicado en el apartado *Análisis termodinamomecánico 2.3.3*.

El parámetro ϕ adquiere un valor cercano a la unidad cuando el polímero termoestable tiene el comportamiento ideal de un elastómero. En los sistemas epoxi hay diversos factores que pueden dar lugar a valores de ϕ mayores o menores a la unidad¹⁻⁵³, tales como la presencia de entrecruzamiento físico o anclaje a partículas (aumenta ϕ) o comportamiento de red fantasma (disminuye ϕ)¹. Sin embargo, una disminución en el valor de ϕ puede reflejar también que el entrecruzamiento del material es menor al esperado, asumiendo conversión completa de grupos reactivos, debido a que tengan lugar reacciones de terminación y reiniciación que provoquen que no todos los grupos reaccionados formen entrecruzamiento²²⁻³⁵.

Es posible determinar el valor exacto de ϕ relacionando la M teórica (calculada asumiendo conversión completa de grupos reactivos). Para determinar el valor de la M teórica debemos analizar el sistema epoxi-anhídrido-iniciador.



Esquema 3-1 – Estructura final teórica de las cadenas tras finalizar el curado del sistema epoxi-anhídrido-iniciador.

El Esquema 3-1 representa de forma genérica y teórica la estructura de las cadenas poliméricas tras el curado. El subíndice n, l indica que al finalizar el curado tendremos tantas cadenas como moléculas de iniciador hayamos introducido. La letra I representa el grupo iniciador que abre el anillo epoxi, la letra F la finalización de cadena, la letra A representa los grupos anhídrido, la E los grupos epoxi y, finalmente, los asteriscos $*$ representan que la cadena puede seguir creciendo y dar lugar a más cadenas laterales.

En primer lugar debemos suponer que el número de moléculas de anhídrido introducidas en el sistema es exactamente igual al de grupos epoxi. En segundo lugar, debemos suponer que todas las moléculas de iniciador participan en iniciar una nueva cadena, tal y como se

muestra en el Esquema 3-1. Ambas condiciones definen el sistema de forma teórica sin considerar las variaciones de \emptyset .

Aunque generalmente se supone que la apertura de cada anillo epoxi de la resina conduce a la formación de un punto de entrecruzamiento, en polimerizaciones por apertura de anillo o poliadiciones, en general, existen grupos iniciales y finales que han reaccionado pero que no forman entrecruzamiento. De acuerdo con lo expuesto, el número de puntos de entrecruzamiento n_e^t se calculará por diferencia entre la cantidad de grupos epoxi n_{epoxi} y dos veces la cantidad de iniciador añadido $n_{iniciador}$, que representa los inicios y finales de cadena que no forman puntos de entrecruzamiento.

$$n_e^t = n_{epoxi} - (2 \cdot n_{iniciador}) \quad (3-26)$$

Para obtener el valor teórico de la masa molar de cadenas elásticamente activas M^t deben dividirse la masa del sistema m_{total} por el número de cadenas elásticamente activas, que se calcula como $3/2 \cdot n_e^t$. Este factor de $3/2$ se debe a que los puntos de entrecruzamiento de los sistemas estudiados son trifuncionales y que cada cadena está compartida entre dos puntos.

$$M^t = \frac{m_{total}}{\frac{3}{2} \cdot n_e^t} \quad (3-27)$$

Finalmente, se puede determinar el factor \emptyset como el cociente entre los valores teórico y experimental de la masa molar de cadenas elásticamente activas, obtenidos respectivamente con las expresiones (3-25) y (3-27).

$$\frac{M^t}{M} = \emptyset \quad (3-28)$$

3.5 Construcción diagrama TTT y aplicaciones.

El diagrama *TTT* es un gráfico representativo de los diferentes estados físicos y químicos por los que pasa el sistema reactivo durante el curado (ver Ilustración 1-3). Se ha optado por realizar en este proyecto el diagrama *TTT* completo, con las curvas de vitrificación y gelificación y las curvas del curado y la degradación térmica. Para ello se ha dividido la construcción del diagrama en tres etapas bien diferenciadas:

- Trazado de la curva de vitrificación
- Trazado de las líneas isoconversionales del curado (incluyendo la gelificación)
- Trazado de las líneas isoconversionales desde la degradación térmica

Metodología de representación

En el diagrama *TTT* se representa la temperatura en °C en el eje de abscisas, el tiempo en escala logarítmica (en segundos) en el eje de ordenadas y alguna líneas isoconversionales del curado y de la degradación térmica.

	Δt (s)	X_0	$T_g(x)$ (°C)	E_a (J)	K_q	K_d	$f(x)$	$K_{eff} \cdot f(x)$	X_i
T = 210 °C									
(G)	0,244759164	0,001	-60,37114169	149632,7685	0,070725706	4,2927E+10	0,057767524	0,00408565	0,002
	0,184130516	0,002	-60,23214196	149828,4683	0,070725706	4,2761E+10	0,076788634	0,00543093	0,003
	0,155976816	0,003	-60,09300058	150024,4956	0,070725706	4,2595E+10	0,090648926	0,00641121	0,004
	0,13870729	0,004	-59,95371735	150220,8511	0,070725706	4,2429E+10	0,101935022	0,00720943	0,005
	0,126678563	0,005	-59,81429203	150417,5355	0,070725706	4,2264E+10	0,111614234	0,007894	0,006
	0,117658159	0,006	-59,67472442	150614,5496	0,070725706	4,2099E+10	0,120171273	0,0084992	0,007
	0,110557756	0,007	-59,5350143	150811,8838	0,070725706	4,1934E+10	0,127888088	0,00904505	0,008
(F)	997	0,997	219,1092291	803456,3481	0,070725706	0,00034635	0,00059477	2,0499E-07	0,997
	998	0,998	220,2801486	805322,0179	0,070725706	0,00027335	0,000404112	1,1004E-07	0,998
	999	0,998	220,8522475	807191,1019	0,070725706	0,00021552	0,000234348	5,0353E-08	0,999
(D)	1000	0,999	221,4255301	809066,2262	0,070725706	0,00016975	9,22979E-05	1,563E-08	1

Ilustración 3-6 – Representación del proceso matemático para la obtención del tiempo de curado del sistema reactivo.

Una vez obtenidos los parámetros cinéticos del curado, a partir de datos experimentales dinámicos, según se ha explicado previamente, se han calculado los tiempos de curado a una temperatura determinada (A), en intervalos de tiempo Δt (B) mediante la ecuación (3-17). Para la obtención de los Δt se ha optado por una integración numérica de la expresión (3-17):

$$x_{i+1} = x_i + k(T, x_i) \cdot f(x_i) \cdot \Delta t \tag{3-29}$$

Para la resolución de la ecuación (3-29) se ha optado por sistematizar el proceso fijando pasos de conversión de 0,001, con lo que en realidad se determina el intervalo de tiempo para cada paso de conversión como $\Delta t = 1/k \cdot f(x) \cdot 1000$. En consecuencia, los Δt varían según la zona de curado donde nos encontramos; en las zonas de máxima velocidad de curado, Δt disminuye considerablemente; en las zonas de mínima velocidad de curado, Δt aumenta notablemente. La constante k , tal y como vimos en el apartado de *Influencia de la difusión* 3.1, determina si el sistema se rige por control químico o difusional y por lo tanto, fija la extensión del Δt necesario para conseguir un Δx de 0,001. En la Ilustración 3-6, si observamos (F), los Δt son mucho mayores que en (G), debido a que el sistema al 97% de conversión se encuentra en estado de vitrificación y, en consecuencia, la velocidad de curado disminuye drásticamente. Un intervalo tan grande puede suscitar a una pérdida de

información importante, sin embargo, siempre supone el mismo Δx de 0,001, lo suficientemente reducido como para asumir que el sistema se comporta de forma lineal en el intervalo.

Finalmente, cada punto representado en el diagrama *TTT* se establece según la temperatura fijada (coordenada *y*) y el logaritmo de la suma de todos los intervalos de tiempo hasta alcanzar la conversión deseada (coordenada *x*).

Construcción de la curva de vitrificación

La curva de vitrificación se ha trazado utilizando la relación $T_g - x$ establecida mediante las ecuaciones (3-19) y (3-20) e imponiendo que el material vitrifica cuando su temperatura de transición vítrea se hace igual a la de curado. Para cada temperatura el tiempo de vitrificación se ha determinado como se ha explicado en el apartado anterior.

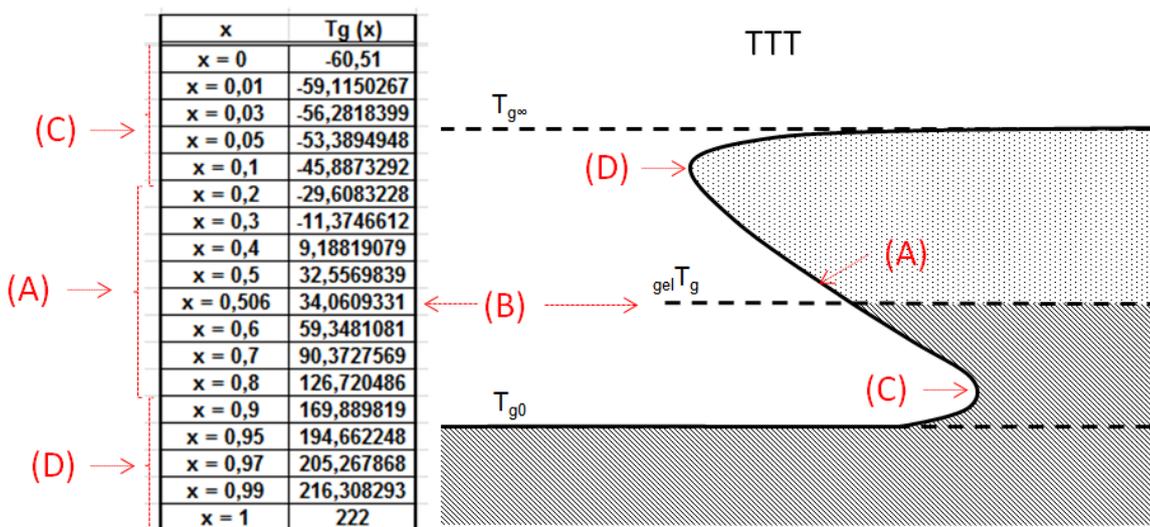


Ilustración 3-7 – Representación de la tabla de distribución de conversiones para la correcta representación de la curva de transición vítrea en el *TTT*

Tal y como observamos en la Ilustración 3-7, para conseguir graficar acuradamente la curva de vitrificación, distribuimos la conversión desde 0 hasta 1 en diversos intervalos que serán uniformes en la zona intermedia (A), incluyendo la x_{gel} (B), y, progresivamente más estrechos en las zonas inicial (C) y final (D) (cuando la T_g se acerca a la $T_{g,0}$ y a la $T_{g,\infty}$).

Construcción de las líneas isoconversionales del curado

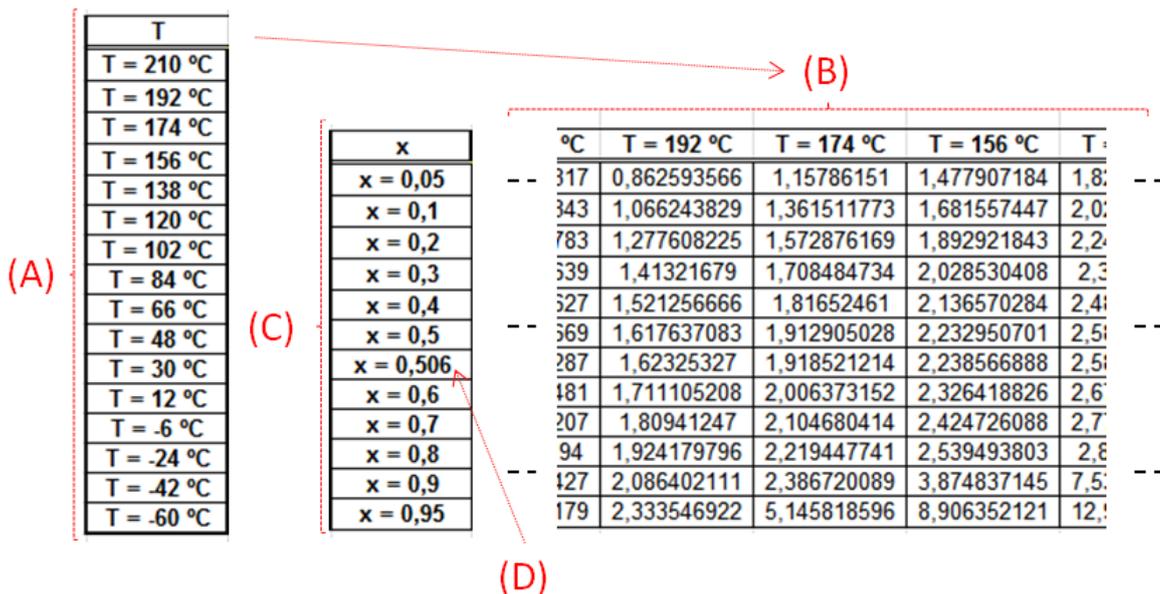


Ilustración 3-8 – Representación de la metodología aplicada para representar las líneas isoconversionales del curado.

Tal y como se ejemplifica en la Ilustración 3-8, distribuimos la temperatura desde -60°C (por debajo de la $T_{g,0}$) hasta un valor ligeramente inferior a la $T_{g,\infty}(A)$. Se ha optado por 16 intervalos uniformes en todo el rango de temperaturas para cada formulación.

Para cada temperatura (B) representamos los tiempos de curado a distintos grados de conversión (C). El punto de gel se ha determinado para cada temperatura a la x_{gel} experimental (D). Finalmente para cada conversión se han unido los tiempos de curado y temperaturas en una línea isoconversional.

Construcción de las líneas isoconversionales de la degradación térmica

Como la masa medida experimental corresponde a una señal integral, la cinética del proceso de degradación se ha establecido a partir de degradaciones dinámicas utilizando el método integral dinámico planteado en el apartado *Análisis cinético 3.1 (KAS)*. Los parámetros n , m y E_a obtenidos se han utilizado en la ecuación (3-4) para trazar las líneas isoconversionales a distintos grados de degradación en el diagrama

Se ha optado por determinar sólo los tiempos de degradación (A) para las degradaciones del 1, 5, 10 y 20 % (B), y en intervalos de 20°C desde 200 hasta 320°C (C) (Ilustración 3-9).

(B)

↓

Degrad. x = 5%	
T	log t
200	5,147295083 ← (A)
220	4,35850693
240	3,631222728
260	2,958518953
280	2,334473679
300	1,753991775
320	1,21266548

(C)

Ilustración 3-9 – Datos de la línea isoconversional del 5 % de degradación para el intervalo desde 200 a 320 °C.

Aplicación

La construcción del diagrama *TTT*, incluyendo las curvas de curado y degradación, nos permite especificar las condiciones óptimas de curado para alcanzar la conversión deseada y el tiempo necesario para hacerlo y, además, evitar que el material pueda sufrir degradación.

En referencia a la estructura interna de nuestro material, el diagrama nos permite determinar los diferentes cambios físicos que sufre el material durante un curado determinado, y en consecuencia, nos permite establecer un programa de curado acorde a las condiciones finales deseadas.

4 Resultados y discusión

4.1 Caracterización del curado

El estudio de nuestro sistema reactivo empieza con la caracterización del curado. El conocimiento de cómo evoluciona el sistema a medida que las moléculas reaccionan entre sí y las cadenas crecen creando la red tridimensional que caracteriza a los sistemas epoxi, es esencial para poder interpretar el posterior análisis estructural del material una vez curado. Por otra parte, la presencia del *HSP* representa una dilución de los grupos epoxi y anhídridos reactivos pero a la vez, debido a su alto peso molecular y su baja movilidad y su participación en el proceso reactivo puede jugar un papel importante en la cinética.

4.1.1 Descripción del curado

Se ha realizado el estudio del proceso de curado mediante *DSC* en las condiciones de ensayo especificadas en el apartado *Calorimetría diferencial de barrido 2.3.1*. La Ilustración 4-1, la Ilustración 4-2 y la Ilustración 4-3 muestran a modo de ejemplo los resultados obtenidos para la formulación *Pura*.

En los tres gráficos puede observarse el efecto de la velocidad de calentamiento β sobre el curado. Al aumentar β , para alcanzar una misma conversión se requiere más temperatura, ya que el tiempo de reacción es menor. Al ser una temperatura más alta, la velocidad de reacción y el flujo de calor liberado también lo son. En general, puede observarse también como todas las curvas tienen el mismo patrón independientemente de la velocidad de calentamiento. Esta observación confirma la hipótesis de la metodología isoconversional utilizada, de que el curado no se ve afectado por la velocidad de calentamiento.

La Ilustración 4-3 muestra las curvas $dx/dt - x$ a distintas velocidades de calentamiento. Al inicio y al final del curado las curvas $dx/dt - x$ son más complejas y no parecen estar regidas por un control exclusivamente químico. Factores como la presencia de humedad, que puede acelerar la reacción, y de agentes contaminantes, como por ejemplo compuestos ácidos con grupos donadores de protones, pueden afectar al curado en sus fases iniciales. La vitrificación a conversiones elevadas puede desacelerar drásticamente el proceso de curado ya que las cadenas crecientes pierden movilidad, permaneciendo prácticamente congeladas. Este fenómeno se pone de manifiesto con claridad, en forma de hombro al final del proceso de curado, en la Ilustración 4-1 y la Ilustración 4-3, y como una clara ralentización del proceso a altas conversiones en la Ilustración 4-2.

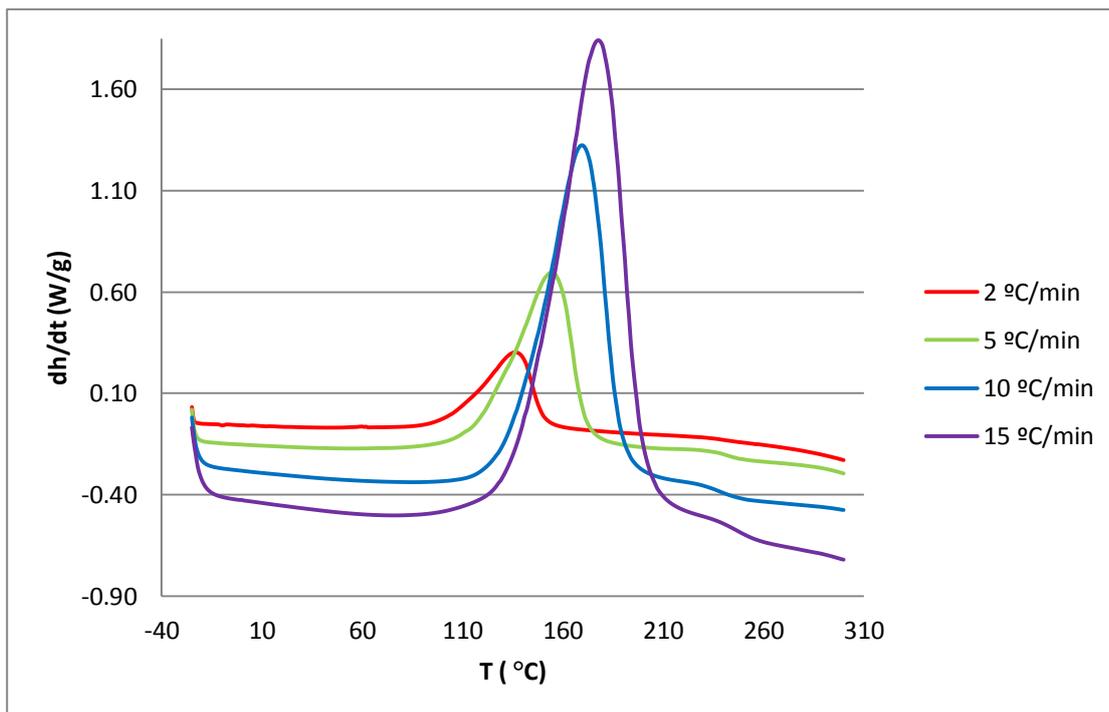


Ilustración 4-1 – Flujo de frente a la temperatura a diferentes velocidades de calentamiento β para la formulación *Pura*

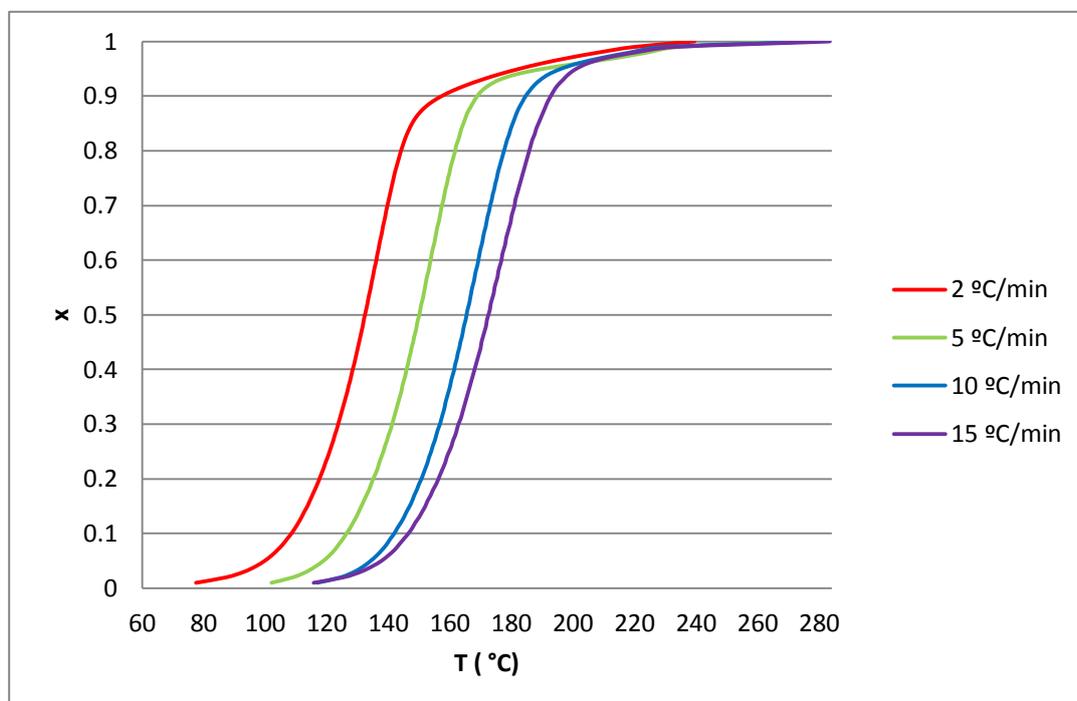


Ilustración 4-2 – Conversión frente a la temperatura a diferentes velocidades de calentamiento β para la formulación *Pura*

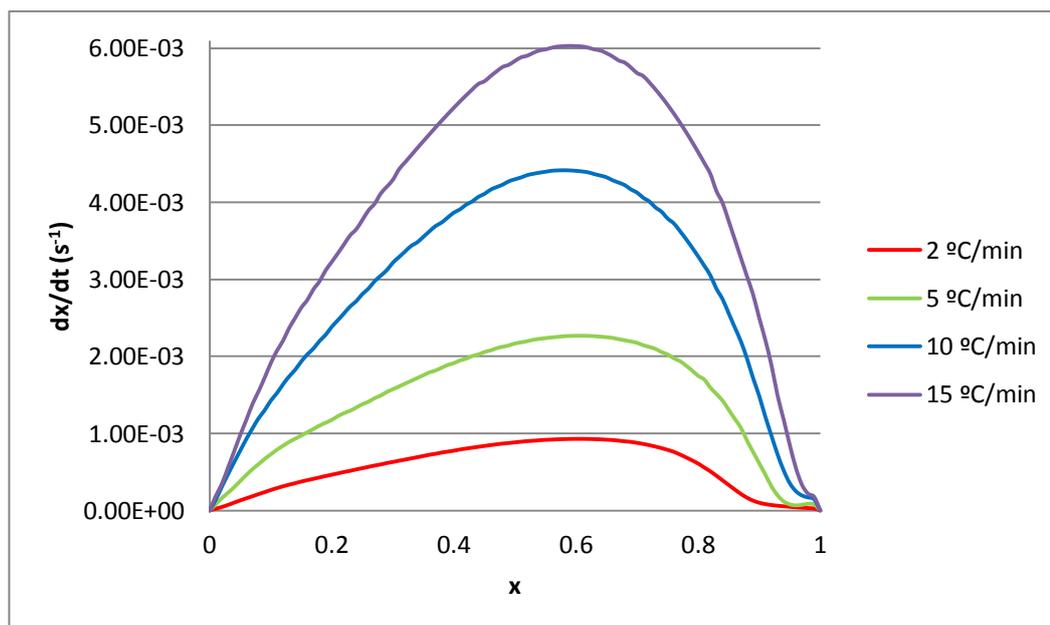


Ilustración 4-3 – Velocidad de reacción frente a la conversión a diferentes velocidades de calentamiento β para la formulación *Pura*

La Ilustración 4-4 y la Ilustración 4-5 muestran respectivamente las curvas conversión-temperatura y velocidad de reacción-conversión, para todas las formulaciones estudiadas. En la Ilustración 4-4, puede verse que las formulaciones con *HSP* empiezan a reaccionar a temperaturas bajas para después la tendencia invertirse y ser la formulación *Pura* la que reacciona a temperaturas más bajas. Posiblemente los grupos $-OH$ del *HSP* aceleran el proceso de iniciación catalizado por aminas ternarias, además de favorecer la esterificación de los anhídridos según el mecanismo no catalizado¹⁸. Cuando el curado avanza el elevado peso molecular y volumen del modificante restringe la movilidad del medio, decelerando el curado. La Ilustración 4-5 muestra claramente cómo, a partir de una cierta conversión, la formulación *Pura*, menos impedida topológicamente, reacciona a mucha mayor velocidad que las que contienen *HSP*.

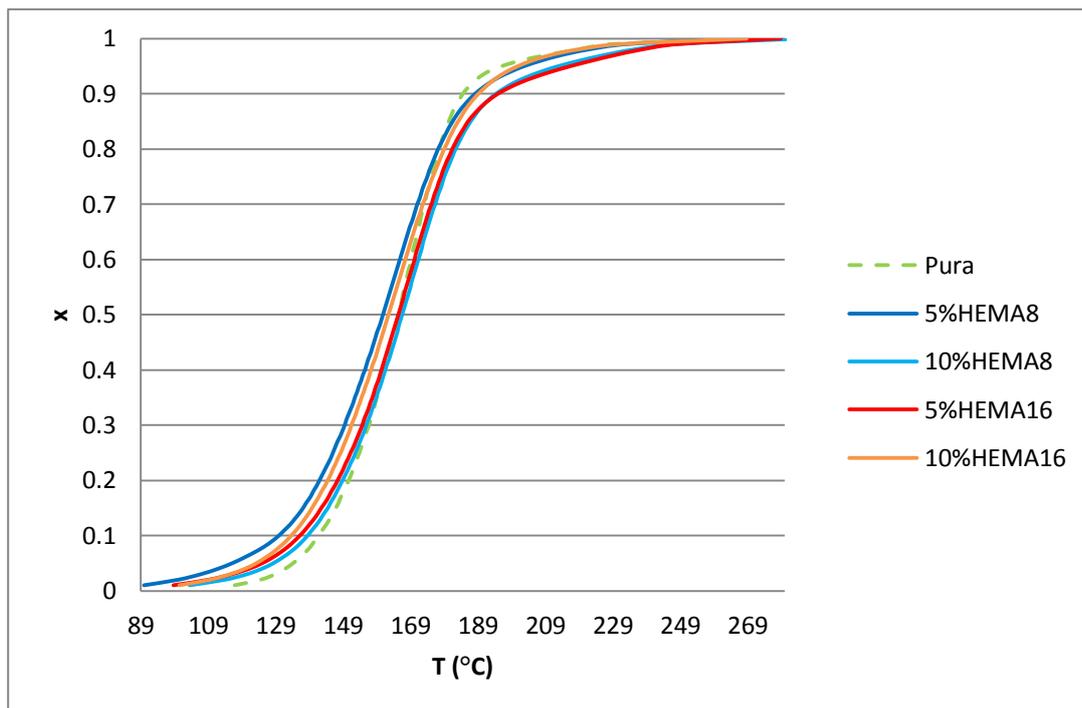


Ilustración 4-4 – Conversión frente a la temperatura a 10 °C/min de las diferentes formulaciones

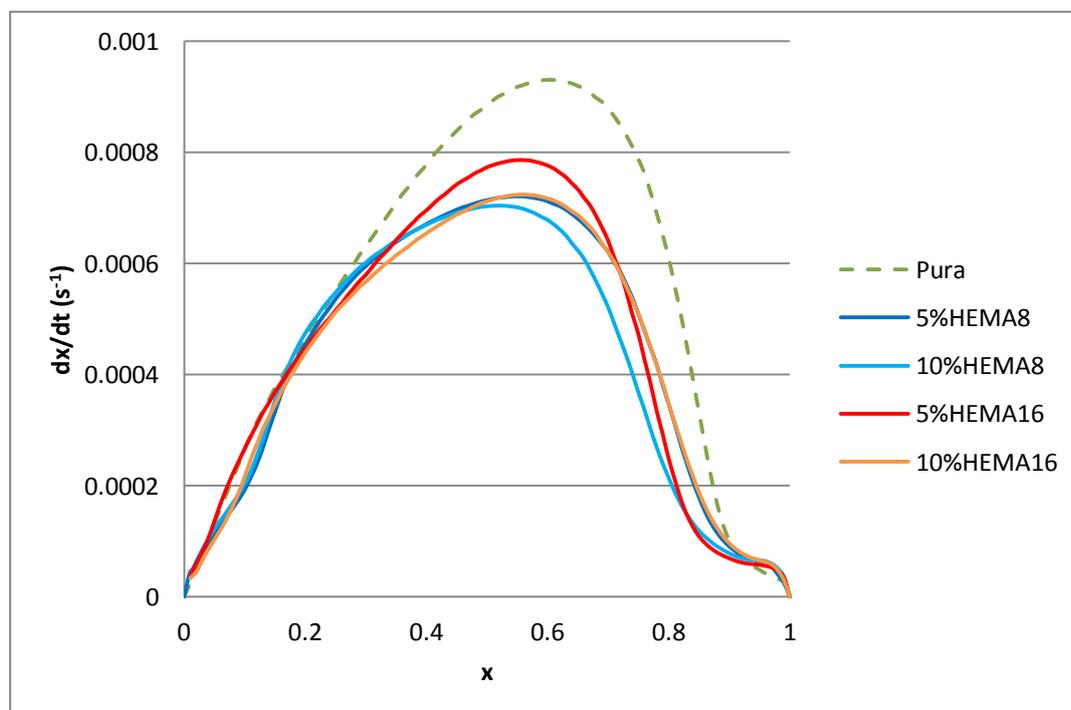


Ilustración 4-5 – Velocidad de reacción frente a la conversión a 2 °C/min de las diferentes formulaciones

Una vez analizado el comportamiento general de las formulaciones se pasa a comparar los resultados calorimétricos de todas las formulaciones, para ver el efecto que ejerce el *HSP* sobre el curado. Los calores de reacción para todas las formulaciones estudiadas se han recogido en la Tabla 4-1. Puede observarse como los calores por equivalente epoxi son similares a los reportados en la literatura para sistemas similares¹⁸⁻⁵¹, indicativo que las formulaciones reaccionan completamente. Las formulaciones con *HSP* presentan un calor ligeramente superior a la *Pura* posiblemente debido de la participación de los hidroxilos terminales del modificante en el proceso reactivo.

Tabla 4-1 - Calor de reacción del proceso de curado mediante *DSC*

Formulación	$\Delta h_{total} (J/g)$	$\Delta h_{ee} (kJ/ee)$
Pura	384,4	114,8
5%HEMA8	420,5	131,2
10%HEMA8	399,5	133,7
5%HEMA16	389,8	122,5
10%HEMA16	366,5	122,0

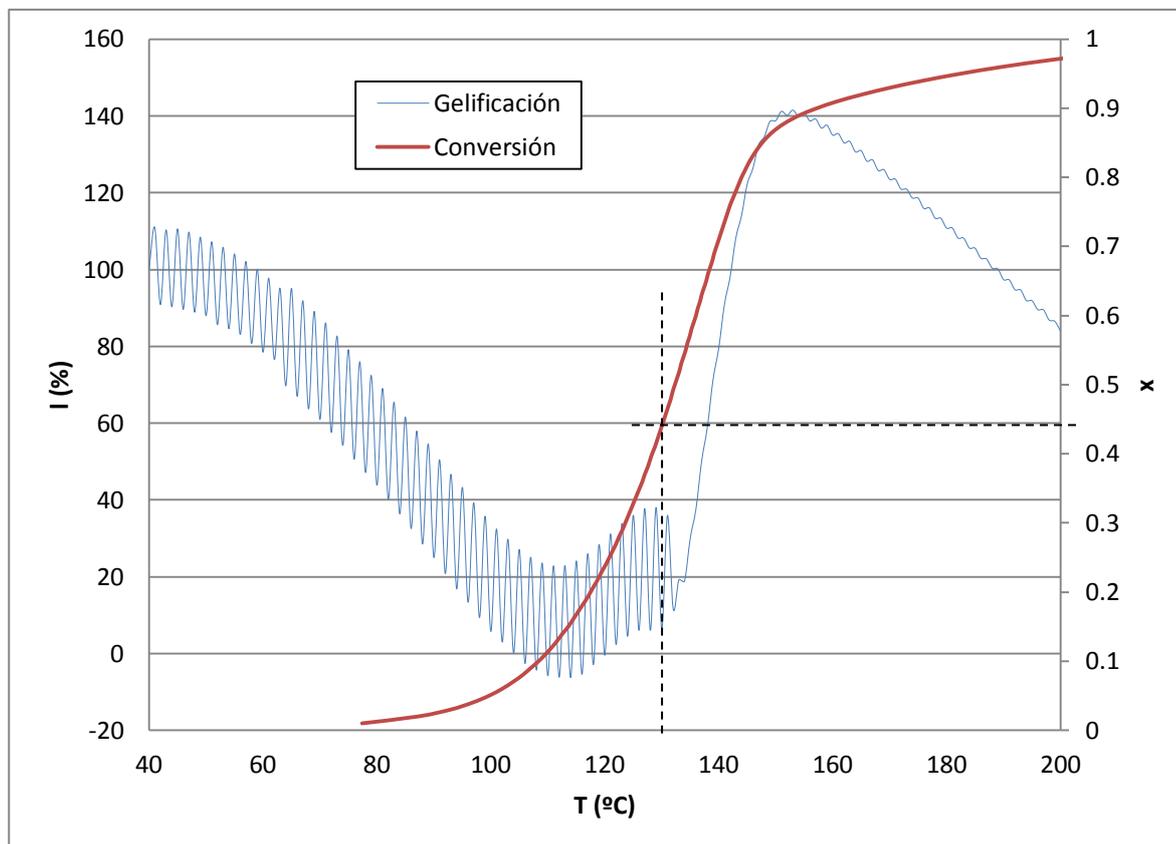
4.1.2 Gelificación

Durante el proceso de curado ocurre un fenómeno característico en formulaciones con moléculas de funcionalidad superior a dos, como son las resinas epoxi, conocido como gelificación. El punto de gel es el estado a partir del cual el sistema pasa de tener una estructura ramificada soluble a formar un retículo insoluble. Conocer el grado de conversión alcanzado al gelificar es importante, ya que a partir de este momento el material deja de ser procesable.

Se han realizado ensayos combinados de *TMA* y *DSC*, para obtener la conversión a la gelificación x_{gel} , en las condiciones de ensayo especificadas en el apartado *Análisis termomecánico* 2.3.2. La Tabla 4-2 recoge los resultados obtenidos y la Ilustración 4-6 muestra, a modo de ejemplo, el proceso y la metodología empleada para la formulación *Pura*. La x_{gel} se calcula como la conversión alcanzada en el calorímetro a la temperatura en que el material gelifica en el *TMA*.

Tabla 4-2 – Conversión a la gelificación para las diferentes formulaciones

	Pura	5%HEMA8	10%HEMA8	5%HEMA16	10%HEMA16
x_{gel}	0,45	0,48	0,41	0,30	0,28

Ilustración 4-6 – Análisis del punto de gel determinado mediante *TMA* y *DSC* de la formulación *Pura*

En la Tabla 4-2 puede observarse como en general la adición de *HSP* tiende a hacer disminuir la conversión a la gelificación. Posiblemente los grupos hidroxilo terminales de las unidades de *HEMA* participan en el proceso de curado aumentando la probabilidad de formación de un retículo entrecruzado a conversiones más bajas, debido a su alto tamaño y funcionalidad. Este efecto es más pronunciado al aumentar el contenido de *HSP* y la cantidad de unidades *HEMA* en el modificante. En consecuencia la formulación 10%*HEMA*16 es la que gelifica a conversiones más bajas. Este es el efecto esperado al incorporar compuestos multifuncionales y aumentar el grado de funcionalidad promedio de la mezcla¹.

En la Tabla 4-2 también puede observarse como todas las formulaciones, incluida la *Pura*, gelifican a una conversión mucha más alta de lo esperado para este tipo de formulaciones²³. Posiblemente las reacciones de transferencia en que participan los grupos hidroxilo o las que tienen lugar durante la regeneración del iniciador expliquen este comportamiento²¹⁻²²⁻⁶⁰.

4.1.3 Relación T_g - x

Durante el proceso de curado el sistema reactivo evoluciona desde un estado inicial monomérico hasta un estado final donde se ha formado una red tridimensional infusible e insoluble. El aumento de peso molecular y del grado de entrecruzamiento comporta también un aumento de la transición vítrea desde $T_{g,0}$ hasta $T_{g,\infty}$. La relación existente en la temperatura de transición vítrea y la conversión durante el curado $T_g - x$ es única para cada formulación y pauta de curado, y permite conocer la evolución del retículo¹⁻⁵⁸⁻⁵⁹.

A partir de las temperaturas de la transición vítrea y de los cambio de capacidad calorífica al pasar la T_g de las muestras antes y después del curado completo, puede conocerse la relación $T_g - x$ teórica, por aplicación de las ecuaciones (3-19) y (3-20). Esta relación nos permitirá posteriormente determinar la curva de vitrificación del diagrama *TTT*.

La Tabla 4-3 recoge los parámetros experimentales determinados por *DSC* necesarios para determinar la relación $T_g - x$. En la Ilustración 4-7 se ha representado la relación $T_g - x$ para las diferentes formulaciones estudiadas.

Tabla 4-3 - Parámetros característicos de la transición vítrea del sistema curado y sin curar mediante *DSC*

Formulación	$T_{g,\infty}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{g,0}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta C p_{\infty}$ ($\text{J/g} \cdot \text{K}$)	$\Delta C p_0$ ($\text{J/g} \cdot \text{K}$)	λ
Pura	226,2	-58,3	0,220	0,481	0,46
5%HEMA8	222,0	-59,7	0,225	0,458	0,50
10%HEMA8	211,8	-58,7	0,283	0,447	0,66
5%HEMA16	208,6	-58,0	0,325	0,427	0,76
10%HEMA16	199,3	-57,4	0,336	0,423	0,79

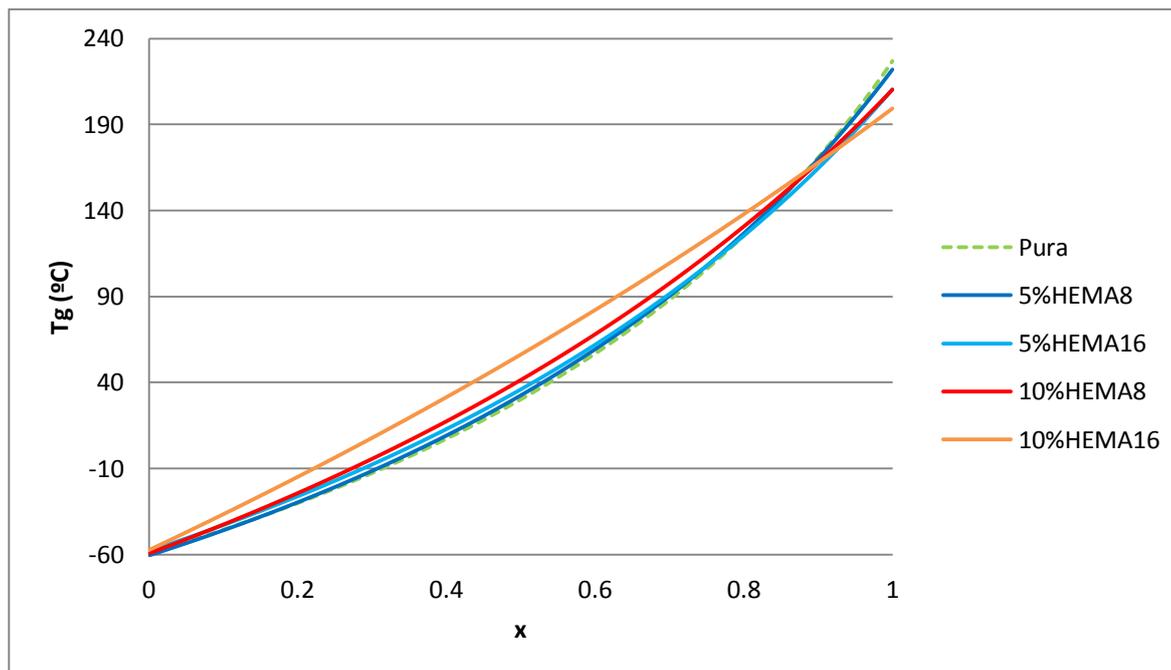


Ilustración 4-7 –Temperatura de transición vítrea frente a la conversión de las diferentes formulaciones

En la Tabla 4-3 puede observarse cómo la $T_{g,\infty}$ disminuye ligeramente al añadir *HSP* al sistema reactivo. Aunque esta disminución podría estar relacionada con el entrecruzamiento, teniendo en cuenta que parte del modificador se incorpora covalentemente a la red como una unidad multifuncional, parece más razonable relacionar el comportamiento observado con la flexibilidad introducida por las hiperestrellas. La disminución de $T_{g,\infty}$ es un poco más pronunciada cuando el *HSP* contiene más unidades *HEMA*, posiblemente debido a la mayor flexibilidad de estas unidades frente a las unidades *MMA*.¹⁵ Aunque es difícil interpretar el valor numérico del parámetro λ , las diferencias significativas en su valor al adicionar modificador, ponen de manifiesto la formación de redes distintas en función de la composición, y una influencia de la presencia de las hiperestrellas en la movilidad del sistema a lo largo del proceso de curado.

Con el fin de evaluar y estudiar la vitrificación, se ha representado la evolución de la T_c y T_g durante el curado dinámico a diferentes velocidades de calentamiento β . La evolución de la T_g se ha establecido mediante la relación $T_g - x$, utilizando los parámetros de la Tabla 4-3. En la Ilustración 4-8 se muestran los resultados obtenidos para la formulación *Pura*.

El proceso de vitrificación sucede cuando la T_g se hace igual a la T_c . Una vez la T_g es superior a la T_c el material está vitrificado y el curado transcurre con control difusional dentro del estado vítreo. En la Ilustración 4-8 puede observarse, especialmente a velocidades bajas

de calentamiento, como parte del curado, por encima del 80 % de conversión, transcurre dentro del estado vítreo.

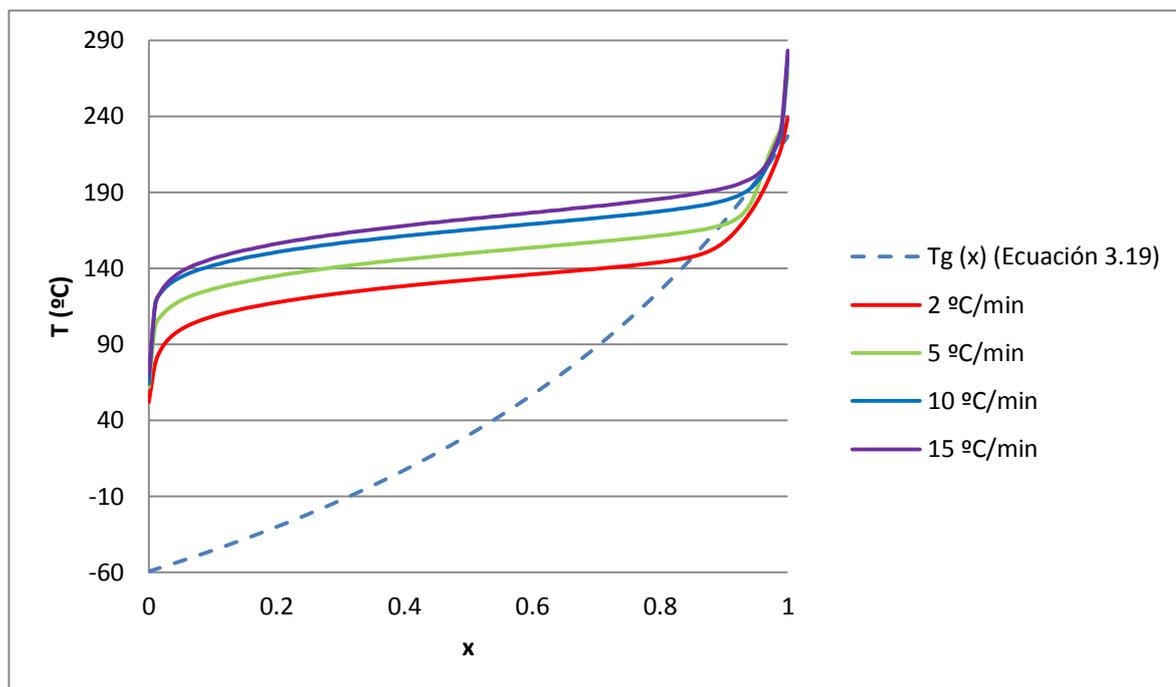


Ilustración 4-8–Temperatura de transición vítrea y de curado frente a la conversión a diferente β para la formulación *Pura*

4.1.4 Ajuste modelo cinético

La caracterización del curado se completa con la determinación de los parámetros cinéticos que permitan conocer el comportamiento del sistema reactivo en toda su extensión. Tal como se ha explicado, esta determinación se ha hecho mediante una metodología que permite establecer la cinética, tanto en la región con control químico como en la región con control difusional con el material vitrificado.

4.1.4.1 Análisis isoconversional

En primer lugar se ha realizado el análisis isoconversional diferencial (3-9), para establecer el rango de conversión donde la E_a se mantiene constante y puede considerarse que la cinética no depende del programa térmico, ni de efectos físicos como la vitrificación.

La Ilustración 4-9 muestra la evolución de la E_a en función del grado de conversión para todas las formulaciones estudiadas. Puede observarse como la E_a se mantiene prácticamente constante, desde un 10 a un 80 % de conversión para todas las formulaciones. Esta será la región donde se puede realizar el ajuste con el modelo de

control químico. El aumento brusco de E_a a partir del 80 % de conversión, debe considerarse un artificio matemático consecuencia de la vitrificación⁴³⁻⁴⁵, debido a que el fenómeno de vitrificación depende tanto de la temperatura como de la conversión, lo que viola el principio isoconversional.

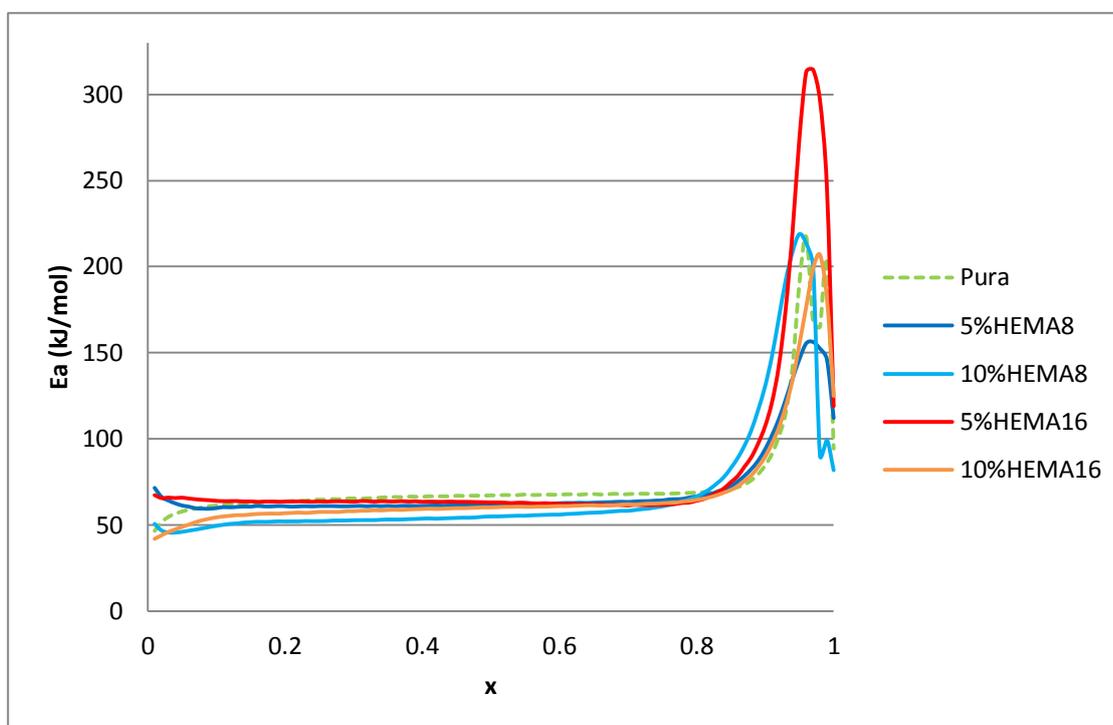


Ilustración 4-9 –Energía de activación frente a la conversión de todas las formulaciones

En la Ilustración 4-9 puede observarse también como la E_a tiende a disminuir a medida que se añade HSP. Tal como se ha explicado, los grupos $-OH$ terminales del HSP aceleran el curado de los sistemas epoxi-anhídrido, tanto si este transcurre por el mecanismo catalizado por aminas terciarias como por el mecanismo no catalizado.

4.1.4.2 Ajuste del modelo cinético químico

Una vez establecido el rango donde la conversión es constante, se determinará el modelo cinético para la región donde el curado transcurre con control químico, mediante la metodología descrita en el apartado *Determinación del modelo cinético 3.1.2*.

La Tabla 4-4 recoge los parámetros del ajuste del modelo cinético químico, indicando el intervalo de conversión aplicado. Se puede observar la similitud entre la E_a obtenida por *Model-Fitting* y la obtenida de forma isoconversional en la Ilustración 4-9 donde no es necesario hacer hipótesis sobre el modelo que rige el curado. Este hecho, junto con las buenas regresiones del ajuste refleja la consistencia del modelo cinético obtenido y valida la

bondad de la metodología utilizada. Además, en la Ilustración 4-10 se observa que aunque hay ligeras diferencias en los órdenes de reacción n y m al añadir el modificante, estas diferencias son relativamente pequeñas, pudiéndose concluir que la incorporación de los *HSP* no modifica sustancialmente el mecanismo de copolimerización alternada del sistema epoxi-anhídrido.

Tabla 4-4 – Parámetros cinéticos en la región donde el curado transcurre con control químico.

Formulación	Δx	n	m	E_a (kJ/mol)	$\ln(k_{0,q})$ (min ⁻¹)	R^2
Pura	0,10-0,80	0,91	0,32	70,0	14,6	0,998
5%HEMA8	0,15-0,70	1,20	0,30	64,3	13,1	0,999
10%HEMA8	0,20-0,60	1,17	0,41	59,9	11,8	0,994
5%HEMA16	0,15-0,70	1,01	0,27	63,7	12,6	0,992
10%HEMA16	0,20-0,60	1,12	0,29	62,7	12,6	0,999

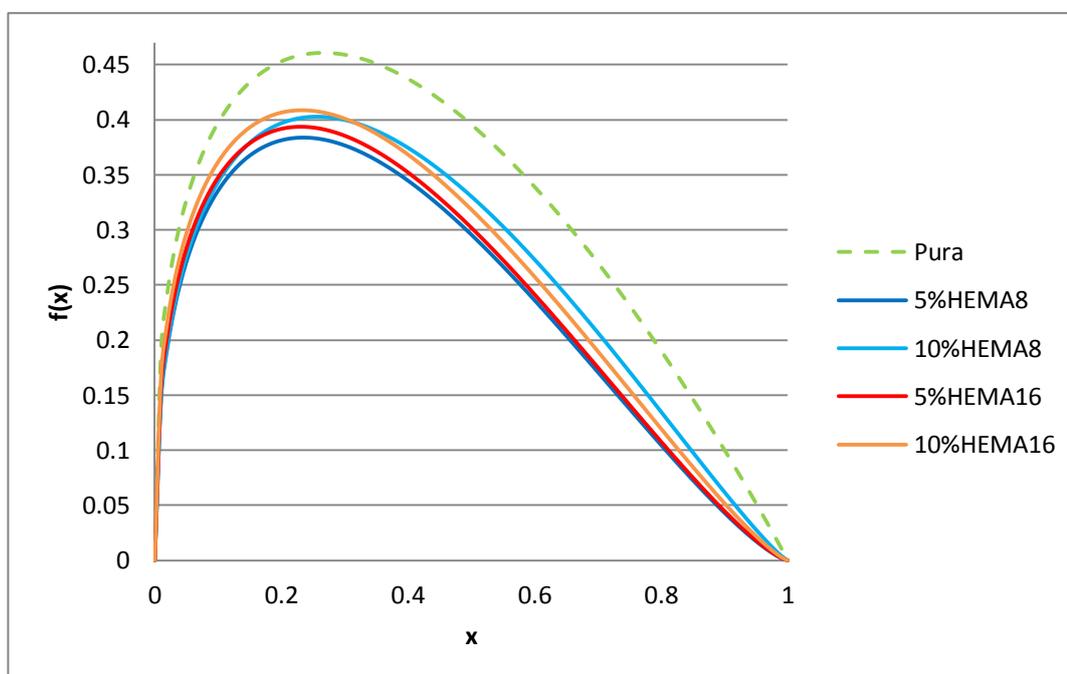


Ilustración 4-10 – Comparativa del modelo cinético frente a la conversión de todas las formulaciones

Finalmente, y para verificar el rango de validez de la modelización, se han comparado las curvas $dx/dt - x$ experimentales determinadas mediante *DSC* con las calculadas utilizando los parámetros cinéticos obtenidos y las ecuaciones (3-1), (3-2) y (3-8).

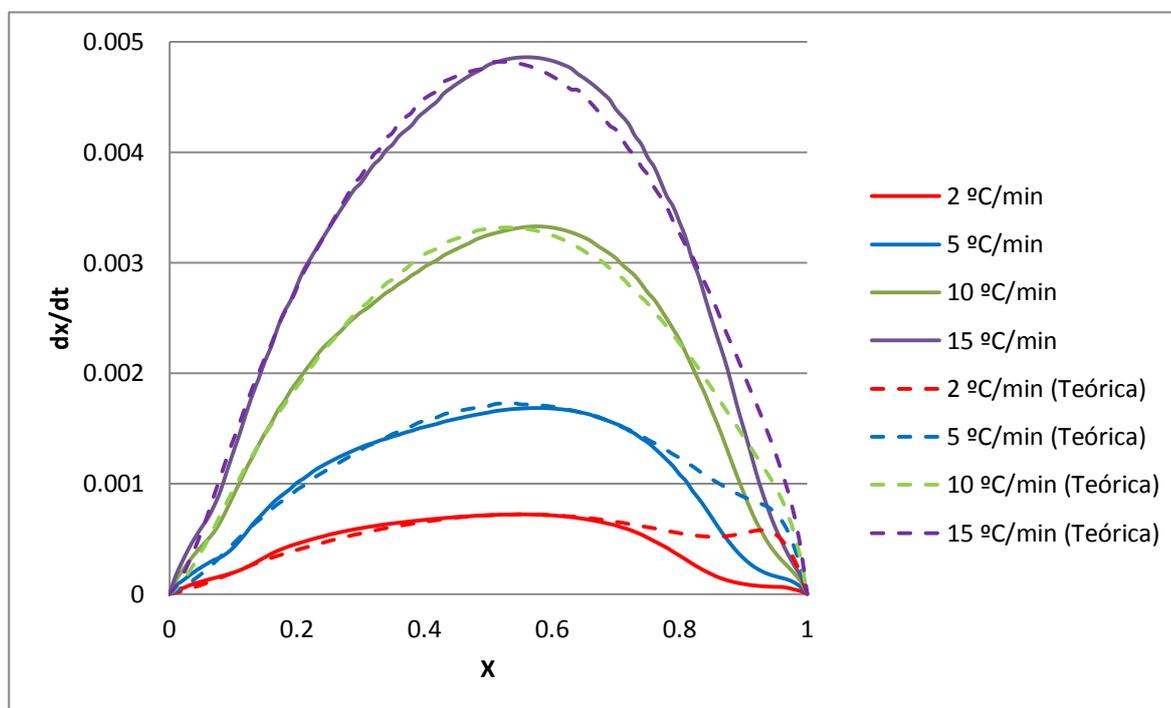


Ilustración 4-11 - Comparativa entre la velocidad de reacción frente a la conversión experimental y la obtenida mediante el modelo cinético teórico obtenido (ajuste químico) para la formulación 5%HEMA8

En la Ilustración 4-11 puede verse como el modelo ajusta razonablemente bien dentro del intervalo de conversiones donde se ha realizado el *Model-Fitting*. A medida que aumenta la conversión y nos acercamos a la vitrificación ($x > 0,7$) la modelización se desvía de los datos experimentales. En la zona inicial del curado, se observa un aumento de dx/dt que sigue un patrón diferente al de un modelo autocatalítico, y que el modelo no es capaz de representar correctamente. Este comportamiento puede ser debido a la aceleración producida, en la etapa de iniciación, por los grupos $-OH$ terminales del *HSP* y por la humedad del aire, así como a la competencia entre los mecanismos de curado, catalizado y no catalizado por aminas terciarias¹⁸⁻³³.

En la región final del curado se observa una disminución abrupta de dx/dt , más pronunciada cuanto menor es β , que el modelo interpreta de forma errónea. Esta disminución se debe fundamentalmente a los efectos de la vitrificación, que reduce la movilidad de las cadenas drásticamente, pasando la reacción de un control químico a un control por difusión. En realidad, el ajuste muestra la vitrificación como un aumento de

dx/dt , debido a que se requiere más temperatura para alcanzar una misma conversión dentro del estado vítreo. Este mismo efecto ya se visualizaba en la Ilustración 4-2 en la región de vitrificación, donde a bajas velocidades se necesitaba un aumento mucho más grande de temperatura que a altas velocidades para conseguir el mismo aumento en la conversión.

4.1.4.3 Ajuste del modelo cinético completo

Después de realizar el ajuste con el modelo cinético químico y ver que este no es suficiente para describir el curado cuando hay vitrificación, se ha pasado a realizar el estudio cinético en la región donde la reacción está controlada por difusión, siguiendo la metodología explicada en el apartado *Influencia de la difusión 3.1.2*.

La Tabla 4-5 recoge los parámetros del ajuste difusional, indicando los intervalos de conversión aplicados. Para realizar el ajuste se ha fijado el parámetro C_2 a un valor de 51,6, similar al existente en la literatura para diferentes termoestables y polímeros amorfos¹⁻⁵⁴.

Tabla 4-5 - Parámetros obtenidos en el ajuste cinético en la región donde la reacción está controlada por difusión.

Formulación	Δx	C_1	C_2	E_d (kJ/mol)	$\ln(k_{0,d})$ (min^{-1})
Pura	0,90-0,99	19,9	51,6	21,3	0,2
5%HEMA8	0,90-0,99	14,3	51,6	53,3	8,9
10%HEMA8	0,90-0,99	19,5	51,6	30,1	0,5
5%HEMA16	0,90-0,99	30,8	51,6	31,8	0,0
10%HEMA16	0,90-0,99	19,6	51,6	21,2	0,0

Vemos que algunas formulaciones encuentran el ajuste óptimo para valores de $k_{d,0}$ iguales a 1. El parámetro C_1 , en cambio, adquiere un valor razonable para los sistemas epoxi-anhídrido-amina terciaria. Podemos, entonces, validar los diferentes ajustes obtenidos.

Finalmente, y siguiendo la metodología explicada en el apartado *Model-Fitting 3.1.2*, se ha realizado el ajuste completo del modelo, tomando como valores iniciales de los parámetros cinéticos, los obtenidos previamente para el ajuste químico y difusional, recogidos en la Tabla 4-4 y la Tabla 4-5.

En la Tabla 4-6 se muestran los valores obtenidos en el ajuste del modelo cinético completo, teniendo en cuenta los efectos químicos y difusionales.

Tabla 4-6 - Parámetros obtenidos en el ajuste cinético del modelo completo

Formulación	Δx	n	m	E_a (kJ/mol)	$\ln(k_{0,q})$ (min ⁻¹)	C_1	C_2	E_d (kJ/mol)	$\ln(k_{0,d})$ (min ⁻¹)
Pura	0,10-0,99	1,07	0,44	70,5	14,9	23,2	51,6	19,9	0,2
5%HEMA8	0,10-0,99	1,34	0,41	65,2	13,6	20,4	51,6	51,7	8,8
10%HEMA8	0,10-0,99	1,15	0,37	61,3	12,2	20,0	51,6	29,4	0,6
5%HEMA16	0,10-0,99	1,33	0,40	61,4	12,3	34,2	51,6	32,1	0,0
10%HEMA16	0,10-0,99	1,30	0,41	63,5	13,0	28,2	51,6	19,4	0,0

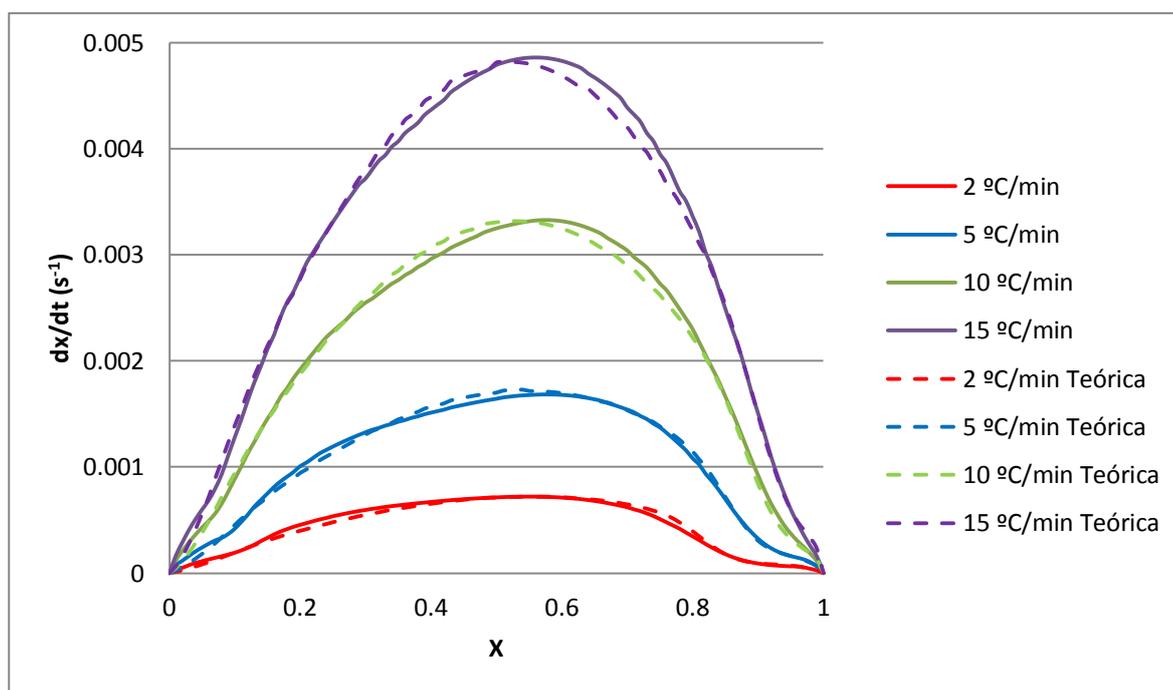


Ilustración 4-12 - Comparativa de velocidad de reacción frente a la conversión entre los valores experimentales obtenidos por DSC y los determinados mediante el modelo cinético completo para la formulación 5%HEMA8

El intervalo de conversión utilizado para realizar el ajuste abarca todo el proceso de curado, con la excepción de las conversiones inferiores al 10 %, por las razones expuestas

anteriormente. En general los parámetros cinéticos obtenidos son similares a los encontrados en la literatura, tanto los que corresponden al control químico como al difusional¹⁻⁴³⁻⁵⁵.

Utilizando los parámetros de ajuste mostrados en la Tabla 4-6, se ha representado, en la Ilustración 4-12, la velocidad de reacción frente a la conversión y se ha comparado con los valores experimentales obtenidos mediante *DSC*. Se observa como el modelo completo se ajusta correctamente en todo el intervalo de conversión. Comparativamente con la Ilustración 4-11 (modelo exclusivamente químico), se ve como el modelo que incluye los efectos difusionales, es capaz de reproducir perfectamente los efectos de la vitrificación. La bondad de los resultados obtenidos por ajuste, avalan la validez de la metodología empleada.

4.1.5 Análisis del proceso de curado mediante FTIR

El estudio del curado isotérmico mediante *FTIR* pretende complementar los estudios calorimétricos, además de validar el modelo cinético propuesto y la consistencia de los diagramas *TTT* que se construirán posteriormente en esta memoria. Varias diferencias deben destacarse entre los curados por *FTIR* y por *DSC*. Mediante *FTIR* se sigue el avance de la reacción directamente a partir de las especies que se forman o que desaparecen y no de forma indirecta mediante un calor liberado, que se asume proporcional al avance de la reacción. Además, mediante la espectroscopia infrarroja el curado se realiza de forma isotérmica, sin que pueda existir influencia de la velocidad de calentamiento sobre el mismo. Según lo expuesto, en un principio los curados isotérmicos mediante *FTIR* deberían reflejar el curado de forma más realista que no los realizados dinámicamente mediante *DSC*, pero el coste y la dificultad de realizar estos ensayos avala el interés de realizar de forma alternativa los curados en el *DSC*, siempre y cuando los resultados obtenidos sean equivalentes.

En primer lugar, se muestran a modo de ejemplo, la evolución de la absorbancia asociada a las especies químicas que aparecen y desaparecen durante el curado a 130 °C de la formulación *Pura*. Las Ilustración 4-13, la Ilustración 4-14 y la Ilustración 4-15 ponen de manifiesto la desaparición de los grupos anhídrido y epóxido y la formación de grupos éter, éster e hidroxilo.

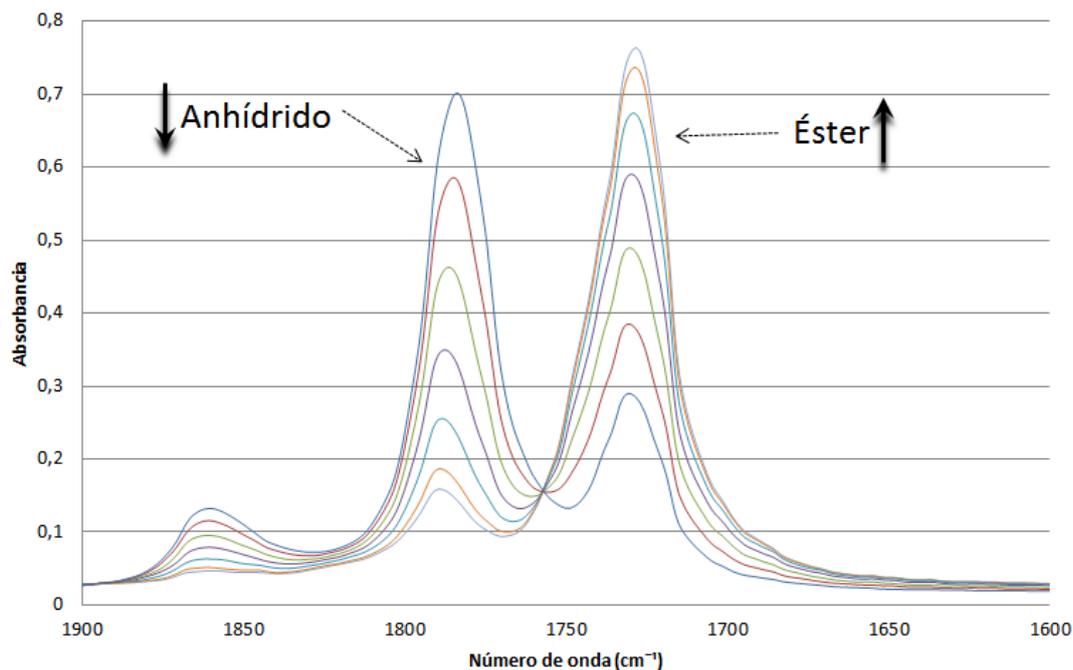


Ilustración 4-13 – Espectros *FTIR* del curado isotérmico a 130 °C de la formulación *Pura* en la región entre 1600 y 1900 cm^{-1}

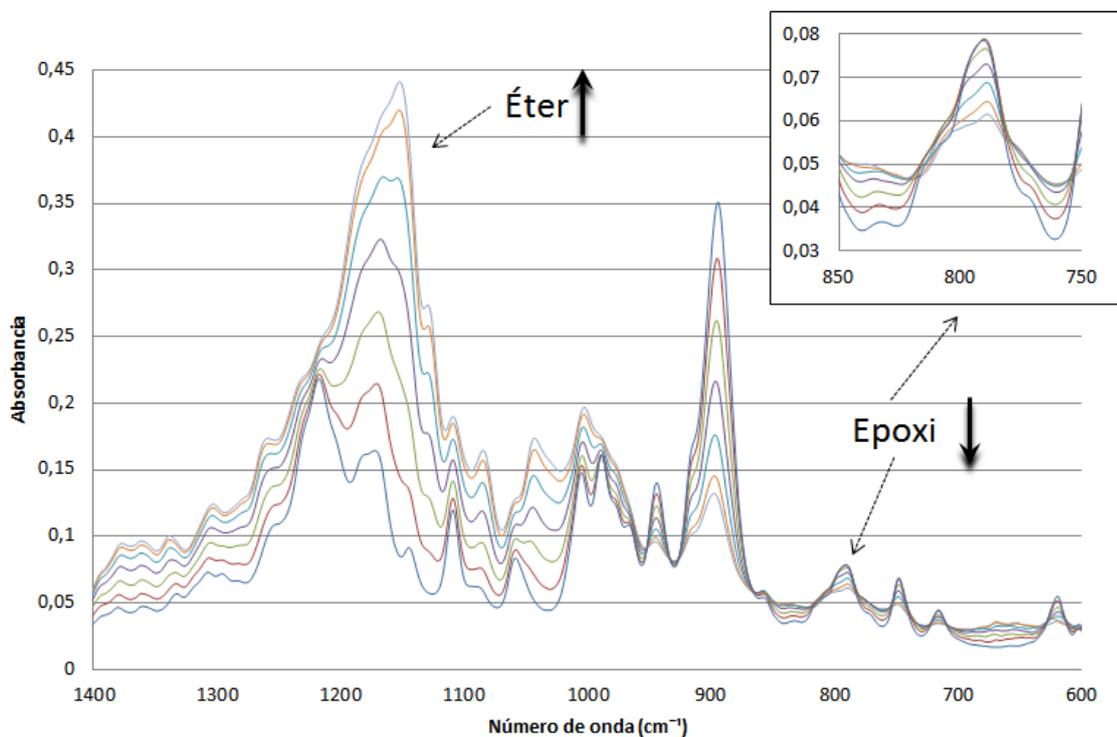


Ilustración 4-14 - Espectros *FTIR* del curado isotérmico a 130 °C de la formulación *Pura* en la región entre 600 y 1400 cm^{-1}

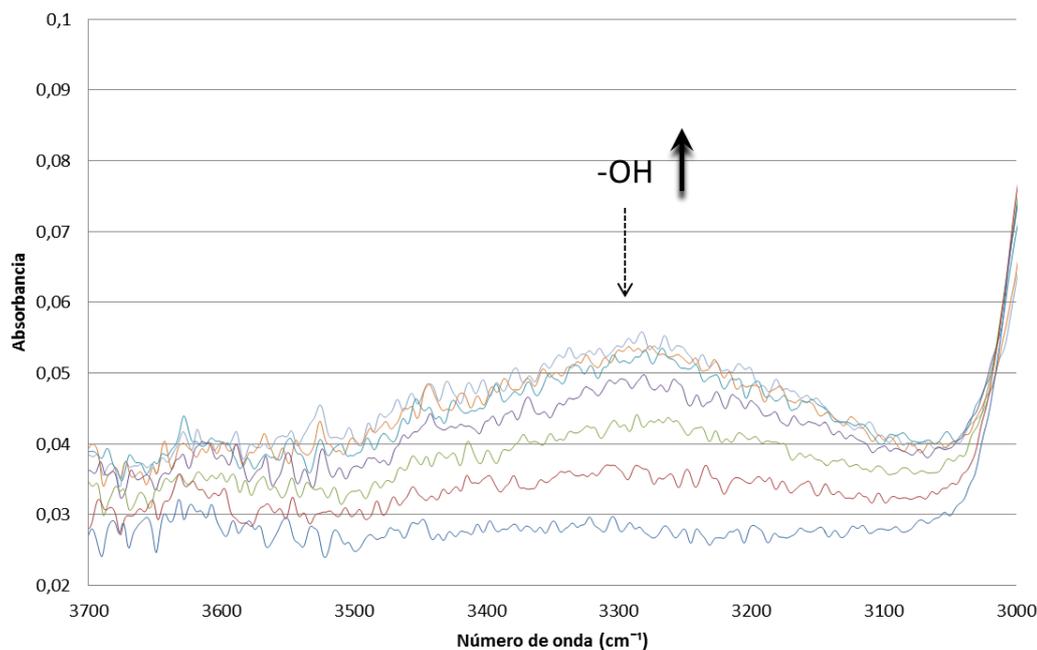


Ilustración 4-15 - Espectros *FTIR* del curado isotérmico a 130 °C de la formulación *Pura* en la región entre 3000 y 3700 cm^{-1}

La Ilustración 4-13 muestra la dependencia existente durante el curado, entre los grupos anhídrido que desaparecen ($1860-1789\text{ cm}^{-1}$) y los grupos éster que se forman (1735 cm^{-1}). Concretamente la cuantificación de la absorbancia ha permitido ver que existe una relación lineal uno a uno entre las unidades éster formadas y los grupos anhídridos desaparecidos, de acuerdo con el modelo de copolimerización alternada propuesto.

En la Ilustración 4-14, se observa la desaparición de los grupos epóxidos y la formación de unidades éter, según el mecanismo propuesto para el curado de sistemas epoxi-anhídrido (ver Esquema 1-4). Aunque, en un principio, sería posible evaluar la conversión de grupos epoxi de manera independiente, la integración de esta banda ($820-760\text{ cm}^{-1}$) no es tan clara. Teniendo en cuenta que la reacción de grupos anhídrido y epoxi es uno a uno, es preferible utilizar la banda de grupos anhídrido ($1860-1789\text{ cm}^{-1}$) para cuantificar la conversión durante el proceso de curado.

La Ilustración 4-15 revela la formación de grupos hidroxilos durante el curado. Tal como se ha explicado en el apartado *Copolimerización alternada epóxido-anhídrido 1.4*, estos grupos pueden formarse como finales de cadena, mediante un proceso de β -eliminación, en la etapa de terminación y regeneración del iniciador, tanto si esta tiene lugar con el anión carboxilato como con el anión alcóxido.

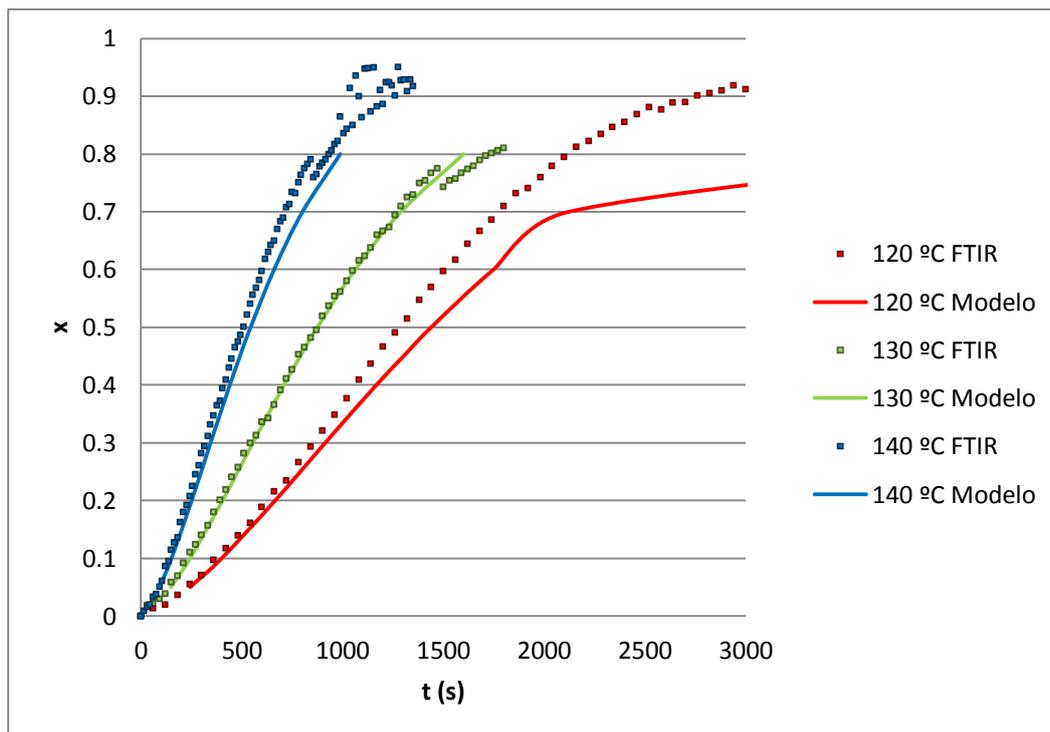


Ilustración 4-16 – Conversión frente al tiempo de curados isotérmicos a diferentes temperaturas para la formulación *Pura* (FTIR vs modelo cinético DSC)

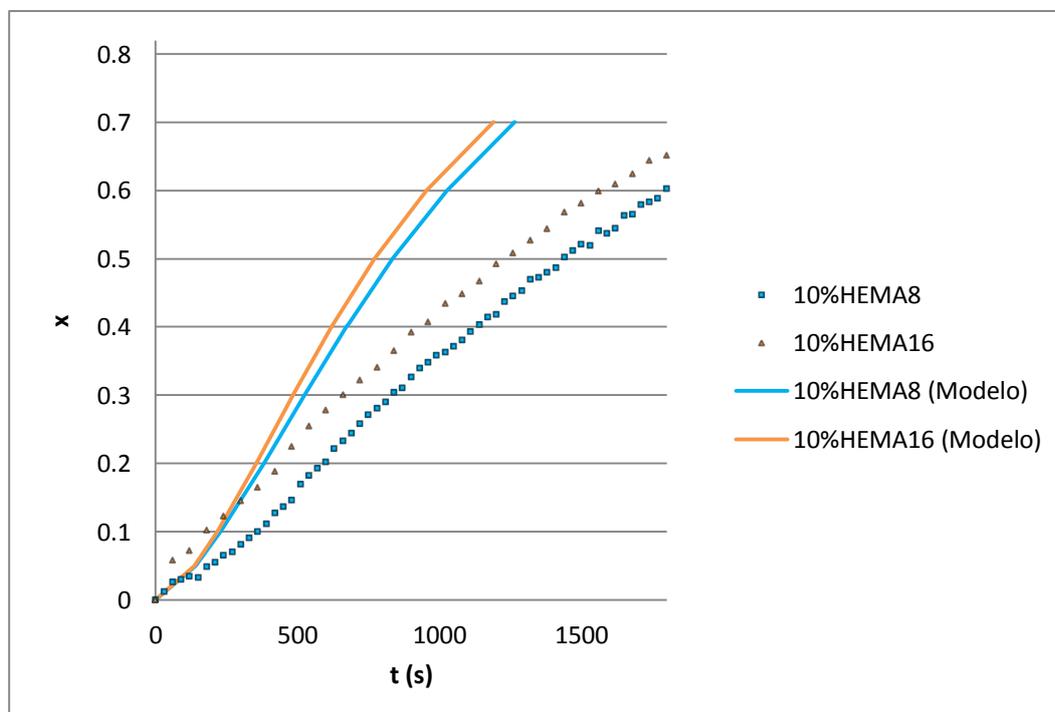


Ilustración 4-17 - Conversión vs tiempo de curados isotérmicos para formulaciones con *HSP* (FTIR vs modelo cinético DSC)

Tal y como se ha explicado anteriormente, no se han normalizado los espectros, de manera que se ha determinado la conversión en función del tiempo mediante la ecuación (3-18). Tal como se ha explicado, la validación de la metodología cinética aplicada a los curados dinámicos, se realizará comparando las conversiones isotérmicas obtenidas por *FTIR* con las determinadas a partir de los datos de ajuste del modelo cinético. La Ilustración 4-16 refleja cómo, para la formulación *Pura*, el modelo cinético se ajusta correctamente en gran parte del proceso de curado para todas las temperaturas utilizadas. Las diferencias observadas a ciertas conversiones y a la temperatura de 120 °C al aumentar la conversión, pueden atribuirse fundamentalmente a la imprecisión en la determinación de la línea base para el análisis de las curvas dinámicas de *DSC*, lo que conlleva un cierto error en la determinación de los parámetros cinéticos.

En la Ilustración 4-17 se puede observar cómo el modelo cinético difiere del curado isotérmico mediante *FTIR* cuando las formulaciones contienen *HSP*. Es posible que la dificultad de solubilizar completamente los modificantes en la formulación, debido a su elevado peso molecular, sea la responsable del comportamiento observado. Se ha visto que las formulaciones más ricas en *HSP* les cuesta disolverse, de tal manera que durante el curado isotérmico en el *FTIR* a temperaturas relativamente bajas, la formulación podría no estar completamente solubilizada, mientras que en el curado dinámico, gran parte del curado transcurre a temperaturas más altas pudiendo estar el material completamente solubilizado. Si atendemos a esta explicación los datos del modelo deben considerarse más fiables que los experimentales a temperaturas suficientemente altas, pero en cambio para obtener información cinética más fiable a temperaturas más bajas haría falta una investigación más detallada.

4.2 Propiedades termomecánicas y estructura

Tras el estudio del curado, en esta parte de la memoria se estudiarán las propiedades termomecánicas de los materiales completamente curados y se establecerá su relación estructura-propiedades.

4.2.1 Análisis termodinamomecánico (DMTA)

Los resultados de los ensayos termodinamomecánicos realizados en las condiciones de trabajo explicadas en el apartado *Análisis termodinamomecánico* 2.3.3, se muestran en la Tabla 4-7, y en la Ilustración 4-18, la Ilustración 4-19 y la Ilustración 4-20.

Tabla 4-7 - Propiedades termodinamomecánicas de las formulaciones estudiadas

Formulación	$T_{\alpha}(^{\circ}C)^a$	$T_{\beta}(^{\circ}C)^b$	$E'(T > T_{\alpha})$ (MPa)	$E'(T = 40^{\circ}C)$ (MPa)	E_{Young}^c (MPa)
Pura	254,7	-45,4	24,0	2173	2310
5%HEMA8	251,7	-36,2	19,0	2230	2443
10%HEMA8	241,6	-32,7	17,7	2395	2386
5%HEMA16	246,4	-38,5	22,2	2369	2370
10%HEMA16	231,6	-34,2	19,3	2441	2370

^a Temperatura del pico del factor de pérdidas de la relajación α .

^b Temperatura del pico del factor de pérdidas de la relajación β .

^c Módulo de Young determinado mediante tensión-deformación.

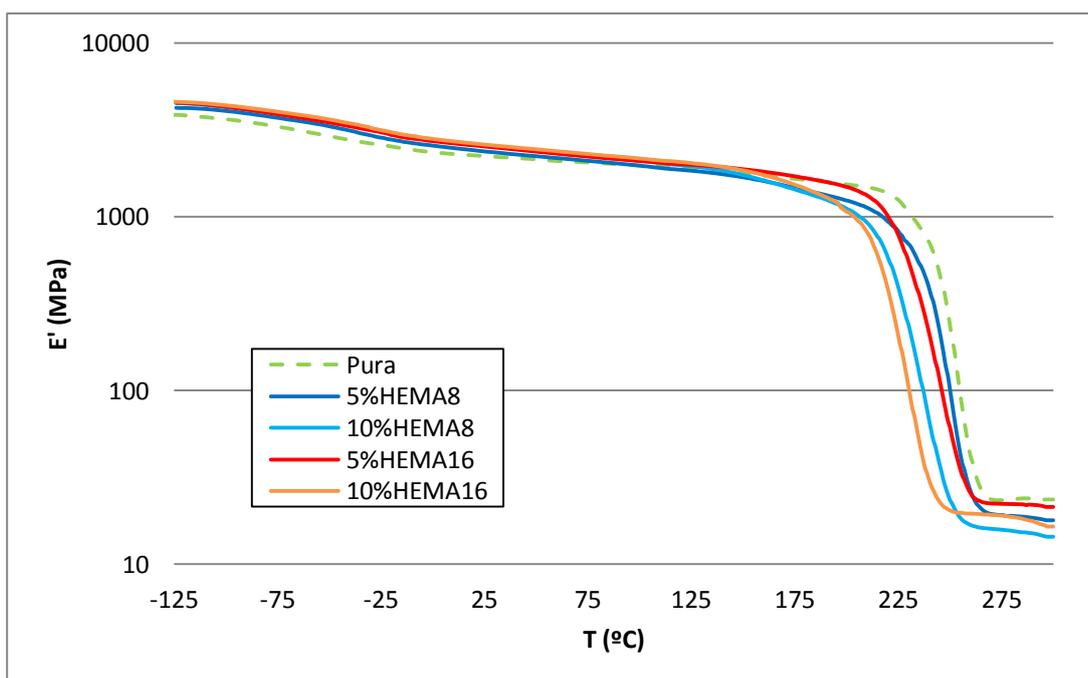


Ilustración 4-18 – Módulos de almacenamiento frente a la temperatura de todas las formulaciones estudiadas

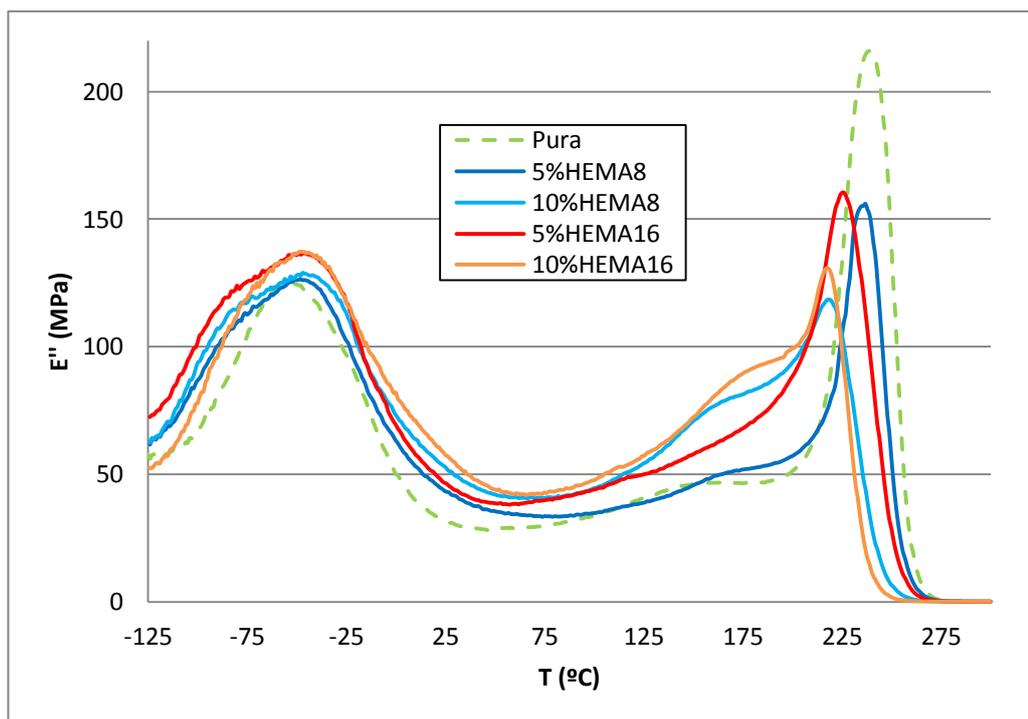


Ilustración 4-19 - Módulos de almacenamiento frente a la temperatura de todas las formulaciones estudiadas

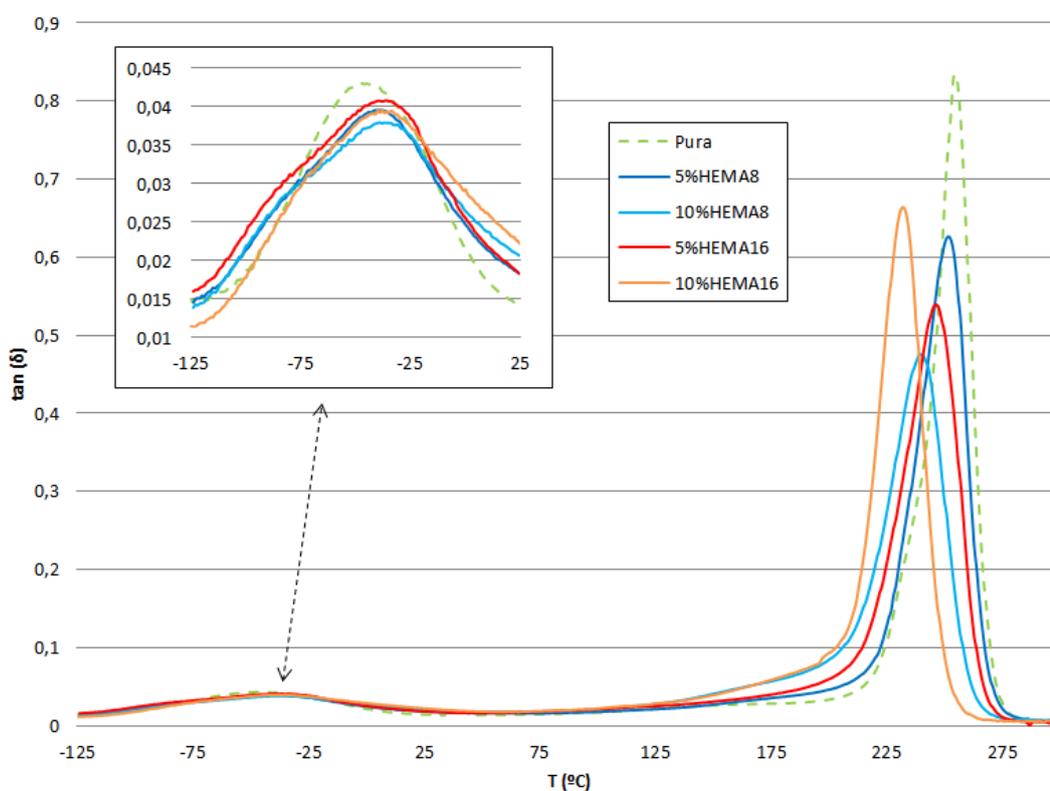


Ilustración 4-20 – $\tan \delta$ frente a la temperatura de las diferentes formulaciones

La representación del factor de pérdidas $\tan \delta$, igual que la del módulo de pérdidas, muestran las relajaciones de los materiales en forma de picos. Concretamente en la Ilustración 4-20, se observan dos picos alrededor de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, denominados en orden creciente de temperatura, relajación β y α . La relajación β , se encuentra asociada al movimiento de los anillos alifáticos de la resina epoxi. La relajación α , mucho más intensa, está asociada a los movimientos cooperativos de las cadenas poliméricas y se relaciona con la transición vítrea del material. Antes de esta transición el material está vítreo y después en estado relajado, con un módulo elástico proporcional al grado de entrecruzamiento.

En general, para todas las formulaciones estudiadas, las relajaciones β y α son relativamente similares, aunque la posición e intensidad de la relajación α , varía ligeramente de acuerdo con pequeños cambios en la densidad de entrecruzamiento y en la flexibilidad al añadir *HSP*. Es interesante señalar que en las formulaciones con *HSP* se observa otro proceso de relajación, alrededor de los $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, que aumenta de intensidad al aumentar el contenido en *HSP*. Esta nueva transición, asociada a la transición vítrea de las hiperestrellas y de la matriz epoxi en contacto, se hace mucho más evidente en las curvas del módulo de pérdidas. La aparición de esta relajación junto con que la temperatura del máximo de $\tan \delta$ al añadir *HSP* sólo disminuya ligeramente, sugiere que una parte del modificante forma un fase separada o se encuentra poco anclada a la matriz conservando su entidad y, por tanto, con una relajación propia.

Tal como se ha comentado, al analizar la relajación α se observa que el valor de $T_{g,\infty}$ disminuye ligeramente a medida que añadimos *HSP* al sistema epoxídico, y esta disminución es más pronunciada cuando se utiliza *HEMA16* como modificante. Por otro lado el módulo dentro del estado relajado $E' (T > T_{g,\infty})$, relacionado con la densidad de entrecruzamiento, es sólo un poco más bajo en las formulaciones con *HSP* que en la *Pura*, aunque disminuye al aumentar el contenido de modificante y es inferior en las formulaciones que contienen *HEMA16*. El efecto sobre la densidad de entrecruzamiento concuerda con resultados obtenidos en formulaciones epoxi-anhídrido con polímeros hiperramificados³⁵ y en otras formulaciones epoxi con hiperestrellas¹⁴. En cuanto a la relajación β , se observan pequeños cambios al añadir *HSP*, aunque estos son limitados y no siguen ninguna pauta regular. Posiblemente los modificantes voluminosos que no forman una fase separada interfieren ligeramente en los movimientos moleculares en el estado vítreo.

Por otra parte, se observa cómo el módulo elástico en el estado vítreo y el módulo de Young determinado a partir de ensayos de tensión-deformación coinciden y prácticamente no se ven afectados por la presencia de los polímeros estrella.

De acuerdo con estos resultados y los obtenidos en los ensayos de gelificación, puede racionalizarse que en general las *HSP* modifica la estructura del material pero de forma

limitada. En las primeras fases del curado los modificantes participan del proceso de entrecruzamiento, anticipando la gelificación, pero cuando el material ha gelificado, y se pierde procesabilidad, estos dejan de anclarse en la matriz, pudiendo incluso quedar parcialmente segregados en una fase separada. Aunque las propiedades termomecánicas finales del material se ven poco influenciadas por las *HSP*, las formulaciones con *HEMA16* están ligeramente más entrecruzadas y son más flexibles que las que contienen *HEMA8*, debido al menor número de grupos hidroxilo reactivos y al mayor número de grupos rígidos *MMA* que contiene el *HEMA8* respecto al *HEMA16*.

4.2.2 Análisis termomecánico

Se han realizado los diferentes ensayos en las condiciones especificadas en el apartado *Análisis termomecánico 2.3.2*, y se han recogido los datos obtenidos en la Tabla 4-8.

Tabla 4-8 - Propiedades termomecánicas obtenidas mediante ensayos *TMA*

Formulación	$T_{g,\infty}$ ($^{\circ}C$)	α_g (ppm/ $^{\circ}C$)	α_r (ppm/ $^{\circ}C$)
Pura	231,4	65,5	176,8
5%HEMA8	215,0	62,5	175,7
10%HEMA8	198,6	64,9	174,6
5%HEMA16	210,5	60,6	161,3
10%HEMA16	183,3	60,8	170,6

El valor de la $T_{g,\infty}$ tiende a disminuir ligeramente al añadir *HSP* a la formulación, tal y como se ha observado en los ensayos *DSC* y *DMTA*. Los coeficientes de dilatación apenas están influidos por el modificador de acuerdo con la poca influencia que tienen las *HSP* sobre la matriz termoestable.

Con el fin de analizar el proceso de transición vítrea del material con más detalle, en la Ilustración 4-21 se ha representado el valor de la derivada de la deformación al pasar la transición vítrea respecto la temperatura, en el ensayo *TMA*.

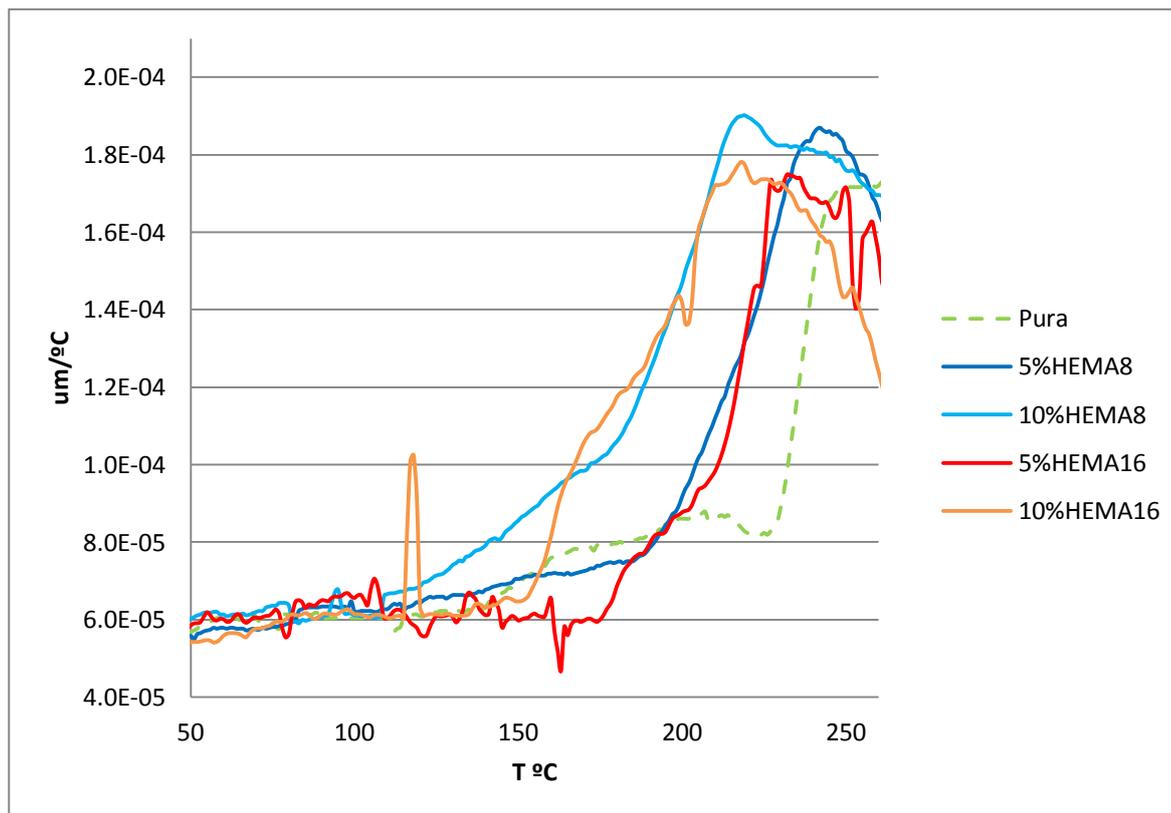


Ilustración 4-21 – Transición vítrea determinada mediante ensayos TMA

Aunque la señal es un poco irregular, sí puede observarse como la transición es un poco más amplia cuando se añade HSP, comenzando a temperaturas más bajas. Tal como se vio por DMTA la relajación de las hiperestrellas libres o anclados como grupos colgantes a la matriz, y que por tanto no participan del entrecruzamiento, serían las responsables de este comportamiento. El mayor peso molecular de HEMA8 (ver Tabla 2-1) puede influir en el hecho que la $T_{g,\infty}$ sea todavía más amplia cuando se utiliza este modificante.

4.2.3 Densidad de entrecruzamiento

En este apartado se ha analizado la densidad de entrecruzamiento, comparando la masa molar de cadenas elásticamente activas M^t teórica con la experimental M determinada a partir del módulo relajado y suponiendo que se cumple la teoría de la elasticidad lineal. La desviación entre el valor experimental y el teórico se ha expresado en función del parámetro ϕ que toma el valor de 1 cuando no existe desviación. Para la discusión de los resultados debe tenerse en cuenta que la masa molar de cadenas elásticamente activas es un parámetro inverso con la densidad de entrecruzamiento. Así, cuanto mayor es la masa molar entre puntos de entrecruzamiento, menor es la densidad de entrecruzamiento y el número de puntos de entrecruzamiento. En la Tabla 4-9 se muestran los resultados en el estudio sobre la densidad de entrecruzamiento.

Tabla 4-9 – Parámetros relacionados con la densidad de entrecruzamiento

Formulación	$\rho_{25^{\circ}\text{C}}$ (g/cm ³)	ρ_T (g/cm ³)	M (g/mol)	M^t (g/mol)	ϕ
Pura	1,178	1,102	641	204	0,32
5%HEMA8	1,182	1,110	800	214	0,27
10%HEMA8	1,184	1,103	962	226	0,24
5%HEMA16	1,183	1,113	676	214	0,32
10%HEMA16	1,187	1,106	775	226	0,29

En la Tabla 4-9, se observa que al añadir *HSP* la masa molecular entre puntos de entrecruzamiento M aumenta, o lo que es equivalente, la densidad de entrecruzamiento disminuye, tal y como se ha observado en sistemas análogos¹⁴⁻³⁵. Esta disminución puede ser responsable, en parte, de la ligera disminución en la $T_{g,\infty}$.

La Tabla 4-9 también muestra como el factor de desviación ϕ , de todas las formulaciones, incluida la *Pura*, se encuentra muy alejado del valor 1. Este resultado indica que las formulaciones epoxi-anhídrido iniciadas con *1MI* presentan menor entrecruzamiento que el esperado teóricamente por la funcionalidad de las especies reactivas. Probablemente las reacciones de transferencia que cortan el crecimiento de las cadenas sean las responsables de este comportamiento, tal y como se ha observado en otras formulaciones epoxi-anhídrido²²⁻³⁵.

4.2.4 Microscopia SEM

La morfología de los materiales estudiados se ha realizado mediante microscopia *SEM* de la superficie de fractura. En la Ilustración 4-22 se muestran a modo de ejemplo las micrografías de algunas muestras.

En las microfotografías a una magnificación de 500 se puede observar como la fractura varía fuertemente al añadir ambos modificantes. En general los materiales que contienen *HSP* presentan una fractura más plástica y la muestra *Pura* más frágil.

Con una magnificación de 2000 se observa claramente como las muestras con modificante presentan una cierta nanoestructura, con una distribución de partículas relativamente homogénea. La muestra 10%*HEMA8* presenta mayor grado de separación de fases que 10%*HEMA16*, posiblemente debido a su mayor contenido en *MMA* que lo incompatibiliza más con la matriz.

Se realizaron ensayos de impacto de las muestras estudiadas, pero algunas de ellas presentaban defectos pudiendo los resultados no ser suficientemente significativos. A pesar de ello, los resultados pre-liminares mostraron una cierta tendencia a aumentar la resistencia al impacto al aumentar el contenido de modificante. Este resultado estaría de acuerdo con que las partículas ricas en modificante absorben parte de la energía durante el ensayo aumentando la tenacidad del material.

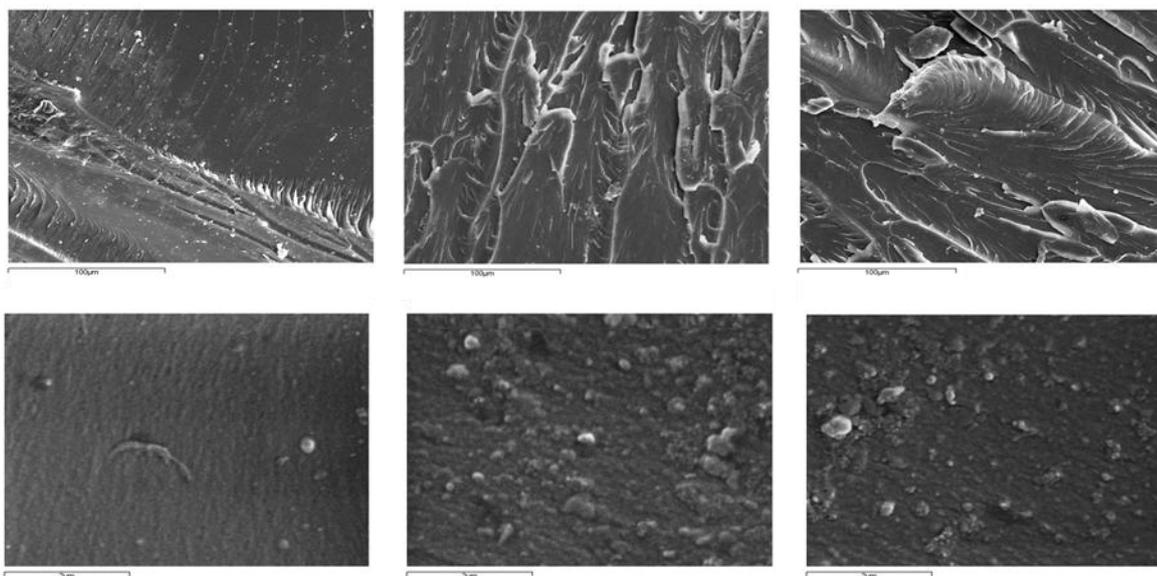


Ilustración 4-22 - Microfotografías de SEM para algunas de las formulaciones estudiadas. De izquierda a derecha *Pura*, *10%HEMA8* y *10%HEMA16*. Parte superior magnificación de 500 y parte inferior magnificación de 2000.

4.3 Estabilidad térmica (TGA)

Conocer el límite de resistencia térmica de los materiales en función de la temperatura y tiempo de uso, es importante para establecer la durabilidad de los mismos y cuáles pueden ser sus aplicaciones en función de su estabilidad térmica. En este apartado se ha estudiado la estabilidad térmica de los materiales preparados y se ha establecido la cinética de degradación, que posteriormente será utilizada en la construcción de los diagramas *TTT*.

4.3.1 Degradación térmica

Se han realizado estudios de degradación térmica a distintas velocidades de calentamiento en las condiciones especificadas en el apartado *Termogravimetría 2.3.4*, de todos los materiales preparados. Una muestra de los resultados obtenidos se recoge en la Ilustración 4-23 y la Ilustración 4-24.

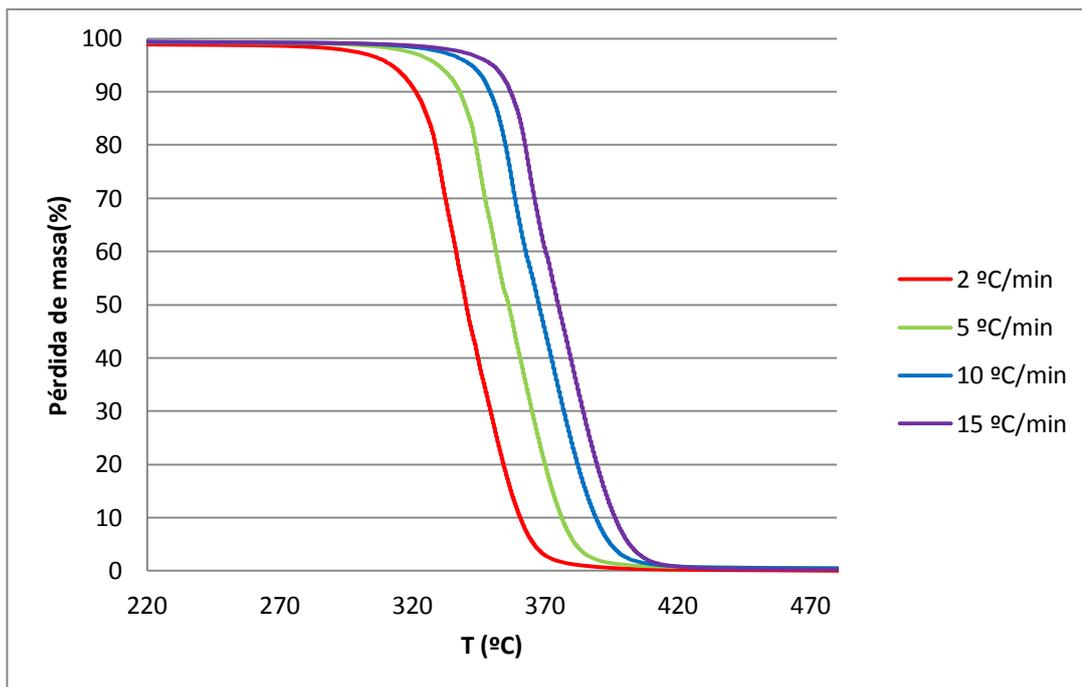


Ilustración 4-23 – Pérdida de masa frente a la temperatura de la formulación *Pura* a diferentes β

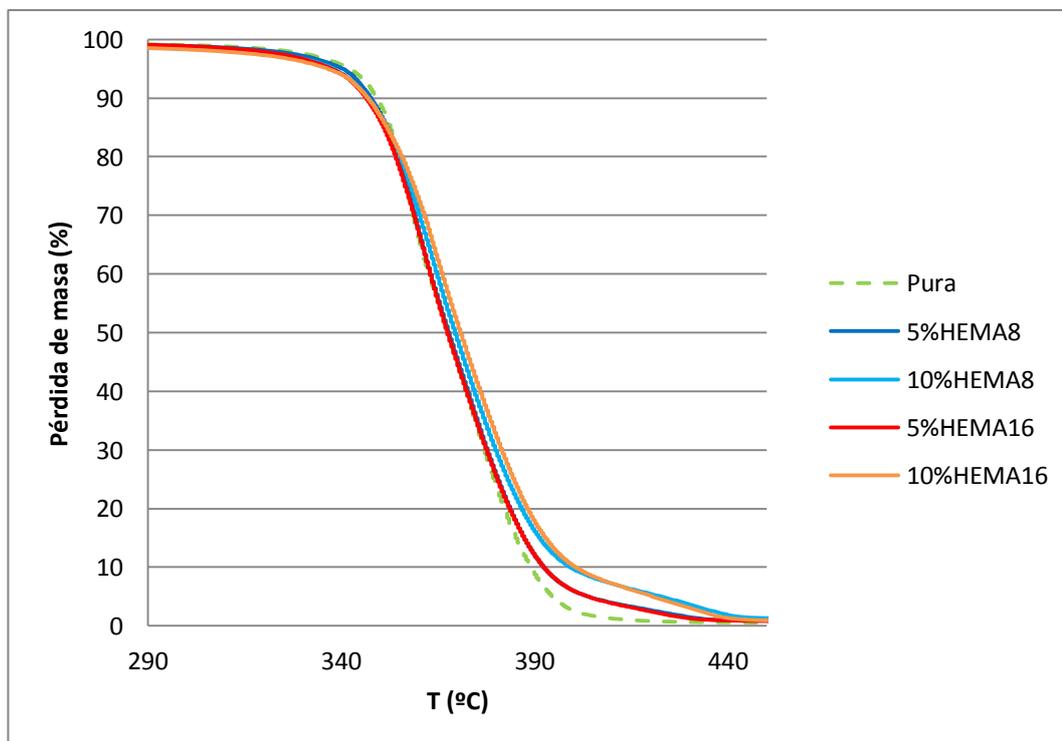


Ilustración 4-24 – Pérdida de masa frente a la temperatura a 10 °C/min de todas las formulaciones

De forma similar a lo que sucede durante el curado, la degradación tiene lugar a temperaturas más altas cuanto mayor es β , sin embargo, el perfil de la curva es el mismo independientemente de β (Ilustración 4-23). Este comportamiento nos permite analizar la cinética de degradación del mismo modo que el curado, mediante una metodología isoconversional.

En la Ilustración 4-24, puede observarse que la adición de *HSP* no afecta significativamente al inicio de la degradación, por tanto a la estabilidad térmica de los materiales, pero sí decelera el final del proceso. Este resultado contrasta con otros estudios donde la adición de polímeros hiperramificados a sistemas epoxídicos tiende a disminuir su estabilidad térmica³⁵. Posiblemente la elevada estabilidad de los propios modificantes justifiquen este comportamiento, tal y como se ha observado en otros materiales análogos⁶¹.

4.3.2 Cinética de degradación

La cinética de la degradación térmica se ha establecido mediante metodología integral y de forma similar a la metodología utilizada para el curado, tal como se ha explicado en *Análisis cinético 3.1*.

En la Tabla 4-10 se recogen los parámetros cinéticos obtenidos para todas las formulaciones estudiadas y en la Ilustración 4-25, la evolución de la energía de activación en función del grado de degradación.

Tabla 4-10 - Parámetros cinéticos de las degradaciones térmicas de todas las formulaciones estudiadas

Formulación	Δx	n	m	E_a (kJ/mol)	R^2
Pura	0,05-0,95	1,54	0,46	181,9	0,994
5%HEMA8	0,05-0,95	1,57	0,43	176,1	0,997
10%HEMA8	0,10-0,90	1,64	0,36	180,3	0,998
5%HEMA16	0,05-0,95	1,60	0,40	178,1	0,998
10%HEMA16	0,10-0,90	1,64	0,36	168,8	0,997

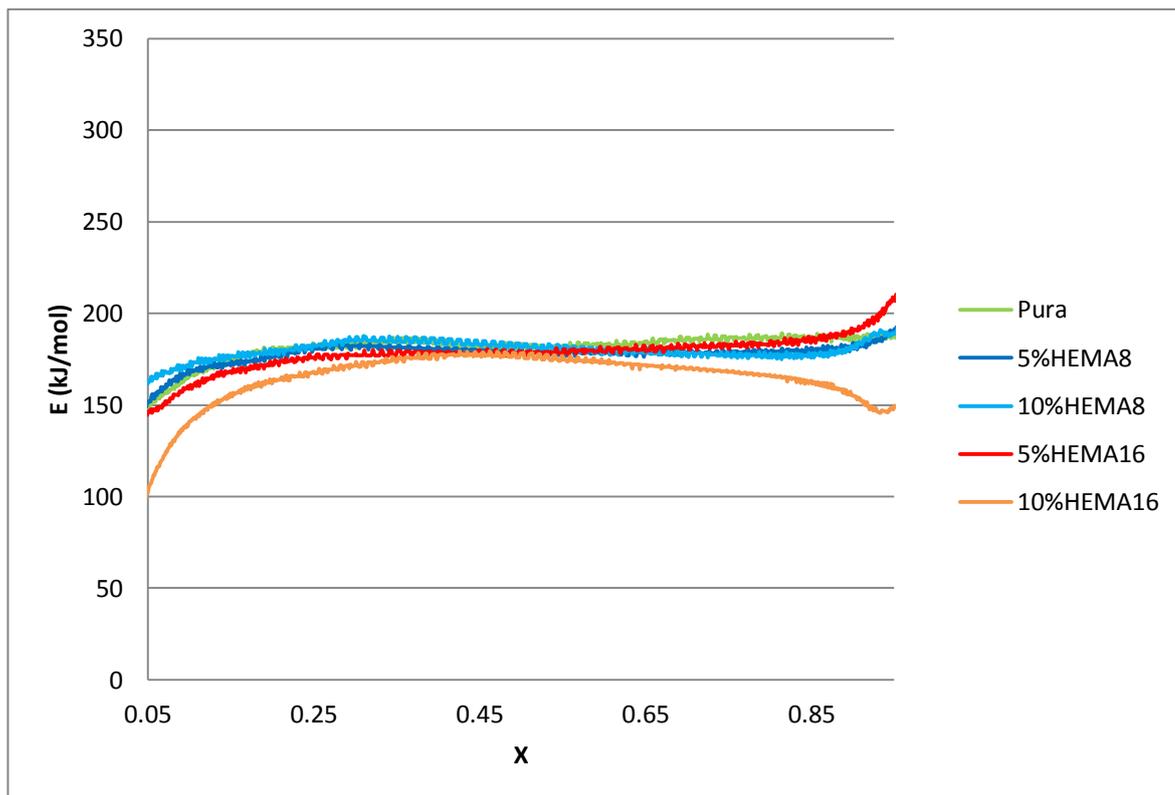


Ilustración 4-25 – Comparativa energía de activación frente a la conversión de las diferentes formulaciones.

Se puede ver que los parámetros n y m de los modelos cinéticos y las energías de activación son muy similares para todas las formulaciones. Este resultado es lógico ya que a pesar de haber algunas diferencias en la estabilidad térmica de los materiales, el tipo de reacciones de rotura de enlaces es el mismo independientemente de la composición del material. En el Ilustración 4-25 se muestra la constancia de la energía de activación dentro del rango de conversión donde se ha realizado el ajuste y cómo éstas son similares a las medias obtenidas mediante el ajuste. Estas dos consideraciones son necesarias para que la metodología cinética empleada pueda considerarse correcta.

4.4 Diagrama TTT

El estudio de los materiales culmina con la elaboración del diagrama *TTT*, que engloba tanto el curado, con los fenómenos físicos de la gelificación y la vitrificación, como la degradación térmica. Estos diagramas permiten ver la evolución del material durante el curado y en sus condiciones de uso. Siguiendo la metodología explicada en el apartado *Construcción diagrama TTT 3.5* y los datos obtenidos previamente en otros apartados de esta memoria, se han construido los diagramas *TTT*. La Ilustración 4-26 muestra a modo de ejemplo el diagrama *TTT* para la formulación 5%HEMA8.

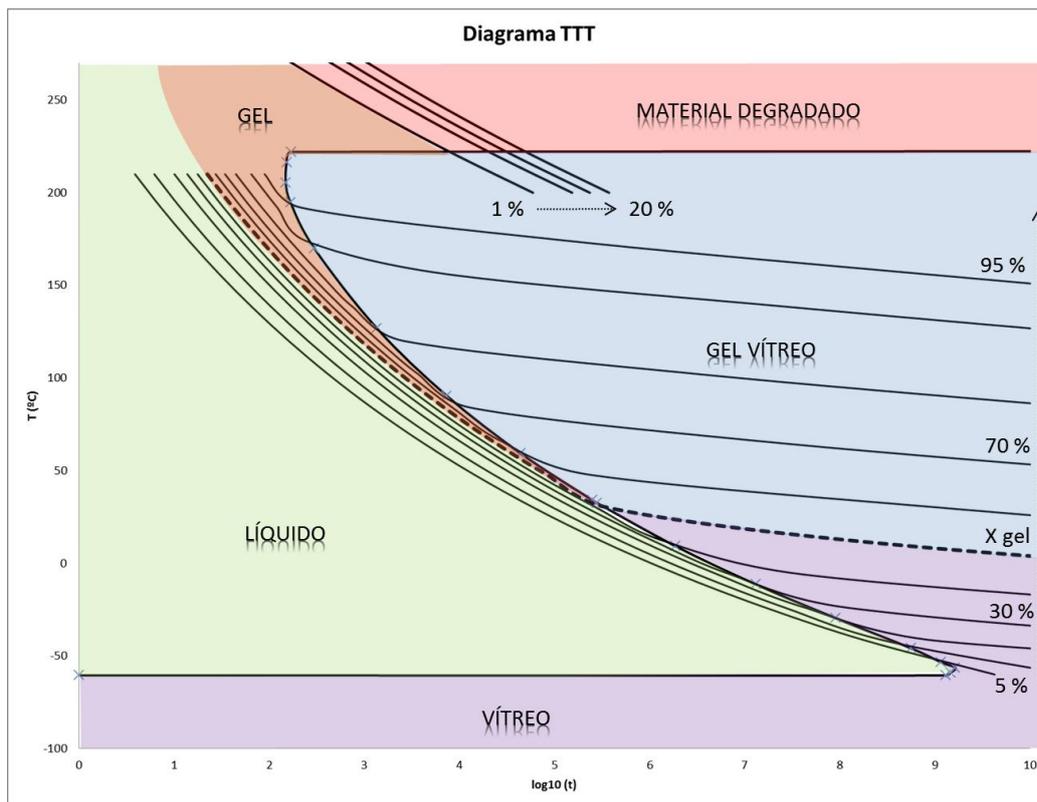


Ilustración 4-26 Diagrama TTT para la formulación 5%HEMA8

Tal y como se ha explicado, el diagrama queda dividido según el estado físico del material gracias a las curvas de vitrificación y gelificación, y a las líneas isoconversionales del curado y la degradación. En la parte superior, en color rojo, encontramos las curvas de degradación representativas del porcentaje de degradación sufrido por el material sometido a una cierta temperatura durante el tiempo indicado (de izquierda a derecha 1, 5, 10 y 20 % de degradación). En la zona indicada con color verde, se sitúan las curvas de curado isoconversionales, desde un 5 % a un 95 % de conversión, y la curva de gelificación a la x_{gel} . La línea negra continua y sinusoidal corresponde a la curva de vitrificación. Puede observarse como cuando el material vitrifica las líneas isoconversionales del curado disminuyen bruscamente de pendiente y el curado se ralentiza, requiriéndose tiempos muy largos para que la conversión aumente. Como dentro del estado vítreo es casi imposible alcanzar el curado completo, si se requiere un material completamente reticulado, este puede alcanzarse desvitrificando el material por calentamiento.

El diagrama *TTT* es una herramienta útil tanto a nivel científico como industrial. Para un aplicador de resinas este diagrama le permite conocer el tiempo necesario al que tiene que someter una pieza a una temperatura determinada para alcanzar la conversión

deseada. También le permite conocer la temperatura máxima y tiempo a la que puede someter el material antes de que sufra por degradación. Por ejemplo, un postcurado de 2 horas a 250 °C en vez de 2 horas a 200 °C podría haber provocado un inicio de degradación. Los diferentes estados por los que pasa el material durante el curado también tienen interés, especialmente el tiempo que tarda el material en gelificar y por tanto en dejar de ser procesable. Por ejemplo, de acuerdo con el diagrama, la formulación podría almacenarse en nevera a 5 °C de manera segura durante un tiempo prolongado, ya que el material vitrificaría antes de gelificar y, al calentarse de nuevo, podría ser aún procesable.

5 Aspectos medioambientales

En este proyecto se han tenido en cuenta aspectos medioambientales, tal y como marcan las directrices de la *Escuela* en la realización de proyectos final de carrera y acordes con el concepto de sostenibilidad que debe regir en cualquier proyecto.

La mejora de las propiedades de las resinas epoxi tiene su aplicación más importante en el desarrollo de pinturas en estado sólido o líquido sin emisión de volátiles. Las pinturas con disolventes no sólo tienen un impacto ambiental y en la salud, puesto que emiten a la atmósfera sustancias perjudiciales para la misma, sino que también un impacto económico. Las regulaciones medioambientales limitan la emisión de compuestos orgánicos volátiles (*VOC*), y por tanto, la reducción en su emisión implica la destrucción o recuperación de disolventes, cosa que supone un importante coste energético.

Por otro lado, los residuos generados durante la elaboración del proyecto se han depositado en contenedores específicos para su posterior gestión y tratamiento.

6 Evaluación económica

A continuación se presenta una evaluación económica estimativa del coste de realización del presente proyecto. Para ello se han tenido en cuenta los siguientes factores:

- El tiempo invertido por parte del personal correspondiente, en este caso un investigador y dos directores de proyecto.
- El consumo de materias primas necesarias para la preparación de las diferentes formulaciones: resina cicloalifática *CE*, anhídrido *MHHPA*, y el iniciador *1MI*. No se ha calculado un coste para los polímeros *HSP* ya que fueron proporcionados por un grupo colaborador. Para estimar los costes a nivel de investigación, se han utilizado los precios disponibles en la página web de *Sigma Aldrich*, aunque a nivel de producción industrial los precios resultantes pueden ser muy inferiores.
- El coste de los ensayos realizados, que incluye la amortización del instrumental, el mantenimiento del mismo, el material fungible necesario, el consumo eléctrico y de servicio de criogenia o gases inertes durante los ensayos.

Tabla 6-1 – Coste de los productos utilizados para el estudio.

Productos	Precio (€/u)	Consumo (Kg)	Coste (€)
CE	198.50 € / 250 ml	0.0330	22.50
MHHPA	93.4 € / 500 g	0.0420	7.85
1MI	31.20 € / 100 g	0.0002	0.06
Total			30.41

Tabla 6-2 – Coste de la realización de ensayos.

Ensayos	€/ ensayo	Ensayos	Coste (€)
DSC (Curado)	50	25	1250
DSC (T_g)	50	10	500
TMA (Gel)	50	5	250
TMA (T_g)	50	10	500

TGA	50	20	1000
DMTA (T_g)	100	10	1000
DMTA (Young)	50	5	250
FTIR	50	5	250
SEM	80	3	240
IMPACTO	15	5	75
Total			5315

Tabla 6-3 – Coste de personal.

Personal	€/h	Dedicación (h)	Coste (€)
Estudiante	12	400	4800
Tutor (1)	21	60	1260
Tutor (2)	21	60	1260
Total			7220

De acuerdo a lo mostrado en las tablas, se puede observar que el coste aproximado para la realización del proyecto es de 13.000 €. El coste de los reactivos utilizados para el estudio es marginal, siendo mucho más significativos los costes de personal y de utilización de equipos para la realización de los ensayos.

Conclusiones

Se han conseguido preparar con éxito nuevos termoestables basados en una resina epoxi cicloalifática curada con un anhídrido cíclico como endurecedor y modificada con polímeros estrella formados por un núcleo de poliéster aromático y alifático hiperramificado y brazos de poli(metilmetacrilato) con un porcentaje variable de unidades terminales reactivas de hidroxietilmetacrilato.

Se ha caracterizado el proceso de curado y las propiedades finales de los materiales obtenidos. La presencia de los polímeros estrella tiene un efecto complejo durante el proceso de curado. Los polímeros estrella utilizados, gracias a sus unidades reactivas de *HEMA* terminales, favorecen el entrecruzamiento del material, disminuyendo la conversión a la gelificación. Las propiedades finales de los materiales varían proporcionalmente con el contenido de modificante y con la composición del mismo. Así pues, la presencia de los *HSP* disminuye ligeramente la densidad de entrecruzamiento y la temperatura de transición vítrea de los materiales obtenidos, pero no compromete su estabilidad térmica. De acuerdo a los resultados de microscopía electrónica y análisis dinamomecánico, se han obtenido materiales con una morfología nanoestructurada, sin comprometer de manera significativa las otras propiedades térmicas y mecánicas. Estos resultados permiten pensar que los polímeros estrella pueden ser utilizados como potenciales modificantes de la tenacidad de las resinas epoxi entrecruzadas con anhídridos.

Se ha realizado también una modelización completa del curado, antes y después de la vitrificación, de la estabilidad térmica y de los fenómenos físicos, gelificación y vitrificación, que tienen lugar durante el curado, y los resultados se han presentado en forma de diagramas tiempo-temperatura-transformación.

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer el apoyo recibido por parte de ambos profesores, Xavier Fernàndez-Francos y Xavier Ramis, durante la realización del proyecto. Nunca han mostrado inconveniente en sentarse y explicarme detenidamente cada una de mis cuestiones, cada una de mis curiosidades (incluso aquellas ajenas al alcance del proyecto) y, sobretodo, valoro la paciencia de escuchar y sopesar cada una de mis observaciones e ideas en el proceso experimental, y en la discusión de los resultados.

A nivel personal, me gustaría agradecer el apoyo de mis compañeros y, por encima de todo, amigos de la universidad: David de Lamo, Carles Caballé y Cristian Olmo. No me atrevería a decir que mi estancia en el laboratorio fue una carga para mí, de hecho he disfrutado como un niño hasta el último día. Pero es cierto que no siempre se puede estar de buen humor. En esos momentos, saber que cuentas con alguien que te va a escuchar, y sobretodo, va a mostrar interés a tus divagaciones. Saber que hay alguien a quien le vas a poder explicar tus batallitas en el laboratorio, tus frustraciones y tus logros. Pero, sobre todo, saber que vas a tener a alguien con quien tomar una cerveza y pasar un buen rato tras un día entero de laboratorio, no tiene precio.

Finalmente, agradecer el apoyo mostrado por la familia, que me han animado a terminar esta etapa de mi vida.

Bibliografía

1. Pascault J-P, Sautereau H, Verdu J and Williams J.J. R. *Thermosetting Polymers*. CRC Press. 2002.
2. Turi EA. *Thermal characterization of polymeric materials*. Academic Press. San Diego, 1997.
3. Aronhime MT and Gillham JK. Time-Temperature-Transformation (TTT) cure diagram of thermosetting polymeric systems. *Advances in Polymer Science* **1986**, 78, 83-113.
4. May CA. *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*. CRC Press. Marcel Dekker: New York, 1988.
5. Voit B. New developments in hyperbranched polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, 38 (14), 2505-2525.
6. Yan D and Gao C. Hyperbranched polymers: from synthesis to applications. *Progress in Polymer Science* **2004**, 29 (3), 183-275.
7. Yates CR and Hayes W. Synthesis and applications of hyperbranched polymers. *European Polymer Journal* **2004**, 40 (7), 1257-1281.
8. Boogh L, Pettersson B and Manson J-AE. Dendritic hyperbranched polymers as tougheners for epoxy resins. *Polymer* **1999**, 40 (9), 2249-2261.
9. Flores M, Fernández-Francos X, Ferrando F, Ramis X and Serra À. Efficient impact resistance improvement of epoxy anhydride thermosets by adding hyperbranched polyester partially modified with undecenoyl chains. *Polymer* **2012**, 53, 5232-5241.
10. Ratna D, Varley R and Simon GP. Toughening of trifunctional epoxy using an epoxy-functionalized hyperbranched polymer. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 89 (9), 2339-2345.
11. Mezzenga R, Boogh L and Manson J-AE. A review of dendritic hyperbranched polymer as modifiers in epoxy composites. *Composites Science and Technology* **2001**, 61 (5), 787-795.
12. Morell M, Ramis X, Ferrando F and Serra À. Effect of polymer topology on the curing process and mechanical characteristics of epoxy thermosets modified with linear or multiarm star poly(ϵ -caprolactone). *Polymer* **2011**, 52 (21), 4694-4702.
13. Karger-Kocsis J, Frohlich J, Gryshchuk O, Kautz H, Frey H and Mülhaupt R. Synthesis of reactive hyperbranched and star-like polyethers and their use for toughening of vinyl-ester-urethane hybrid resins. *Polymer* **2004**, 45 (5), 1185-1195.
14. Acebo C, Fernandez-Francos X, Ferrando F, Serra À and Ramis X. New epoxy thermosets modified with multiarm star poly(lactide) with poly(ethyleneimine) as core of different molecular weight. *European Polymer Journal* **2013**, 49 (8), 2316-2326.

15. Däbritz F, Voit B, Naguib M and Sangermano M. Hyperstar poly(ester-methacrylate)s as additives in thermally and photocured epoxy resins. *Polymer* **2011**, *52*, 5723-5731.
16. Pingwei Liu, Eric Landry, Zhibin Ye, Helen Joly, Wen-Jun Wang and Bo-Geng Li. "Arm-first" Synthesis of core-cross-linked multiarm star polyethylenes by coupling palladium-catalyzed ethylene "Living" polymerization with atom-transfer radical polymerization. *Macromolecules* **2011**, *44* (11), 4125-4139.
17. Dag A, Durmaz H, Tunca U and Hizal G. Multiarm star block copolymers via Diels-Alder click reaction. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47* (1), 178-187.
18. Fernandez-Francos X, Rybak A, Sekula R, Ramis X and Serra À. Modification of epoxy-anhydride thermosets using a hyperbranched poly(ester-amide). I. Kinetics study. *Polymer International* **2012**, *61* (12), 1710-1725.
19. Rocks J, Rintoul L, Vohwinkel F and George G. The kinetics and mechanism of cure of an amino-glycidyl epoxy resin by a co-anhydrid as studied by FT-Raman spectroscopy. *Polymer* **2004**, *45*, 6799-6811.
20. Teil H, Page SA, Michaud V and Manson JAE. TTT-cure diagram of an anhydride-cured epoxy system including gelation, vitrification, curing kinetics model, and monitoring of the glass transition temperature. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *93* (4), 1774-1787.
21. Mauri AN, Galego N, Riccardi CC and Williams RJJ. Kinetic model for gelation in the diepoxide-cyclic anhydride copolymerization initiated by tertiary amines. *Macromolecules* **1997**, *30* (6), 1616-1620.
22. Fernández-Francos X, Ramis X. and Serra À. From curing kinetics to network structure: A novel approach to the modeling of the network buildup of epoxy-anhydride thermosets. *Journal of Polymer Science; Part A: Polymer Chemistry* **2014**, *52* (1), 61-75.
23. Dusek K, Lunak S and Matejka L. Gelation in the curing of epoxy resins with anhydrides. *Polymer Bulletin* **1982**, *7* (2-3), 145-152.
24. Matejka L, Lovy J, Pokorny S, Bouchal K and Dusek K. Curing epoxy resins with anhydrides. Model reactions and reaction mechanism. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1983**, *21* (10), 2873-2885.
25. Tadros R and Timm DC. Fourier-transform infrared analysis of a linear, anhydride-cured epoxy. *Macromolecules* **1995**, *28* (22), 7441-7446.
26. Trappe V, Burchard W and Steinmann B. Anhydride-cured epoxies via chain reaction 1. The phenyl glycidyl ether/phtalic acid anhydride system. *Macromolecules* **1991**, *24* (17), 4738-4744.
27. Nielsen JA, Chen SJ and Timm DC. Intermolecular reaction kinetics for the PGE/NMA/BDMA anhydride-cured epoxy. *Macromolecules* **1993**, *26* (6), 1369-1375.
28. Mauri AN and Riccardi CC. The effect of epoxy excess on the kinetics of an epoxy-anhydride system. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *85* (11), 2342-2349.

29. Rozenberg BA. Kinetics, thermodynamics and mechanism of reaction of epoxy oligomers with amines. *Advances in Polymer Science* **1985**, 75, 113-165.
30. Ooi SK, Cook WD, Simon GP and Such CH. DSC studies of the curing mechanisms and kinetics of DGEBA using imidazole curing agents. *Polymer* **2000**, 41 (10), 3639-3649.
31. Ricciardi F, Romanchick WA and Joullie MM. Mechanism of imidazole catalysis in the curing of epoxy resins. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition* **1983**, 21 (5), 1475-1490.
32. Dell'Erba IE and Williams RJJ. Homopolymerization of epoxy monomers initiated by 4-(dimethylamino)pyridine. *Polymer Engineering and Science* **2006**, 46 (1), 351-359.
33. Fernández-Francos X, Cook WD, Serra À, Ramis X, Liang GG and Salla JM. Crosslinking of mixtures of DGEBA with 1,6-dioxaspiro[4,4]nonan-2,7-dione initiated by tertiary amines. Part IV. Effect of hydroxyl groups on initiation and curing kinetics. *Polymer* **2010**, 51, 26-34.
34. Flores M, Fernández-Francos X, Ramis X and Serra À. Novel epoxy-anhydride thermosets modified with a hyperbranched polyester as toughness enhancer. I. Kinetics study. *Thermochimica Acta* **2012**, 544, 17-26.
35. Fernandez-Francos X, Rybak A, Sekula R, Ramis X, Ferrando F, Okrasa L and Serra À. Modified of epoxy-anhydride thermosets with a hyperbranched poly(ester amide). II. Thermal, dynamic mechanical, and dielectric properties and thermal reworkability. *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 128 (6), 4001-4013.
36. Steinmann B. Investigations on the curing of epoxy resins with hexahydrophthalic anhydride. *Journal of Applied Polymer Science* **1989**, 37 (7), 1753-1776.
37. Blank WJ, He ZA and Picci M. Catalysis of the epoxy-carboxyl reaction. *Journal of Coatings Technology* **2002**, 74 (926), 33-41.
38. Mireia M, Xavier R, Francesc F, Yingfeng Yu and Serra À. New improved thermosets obtained from DGEBA and a hyperbranched poly(ester-amide). *Polymers* **2009**, 50 (23), 5374-5383.
39. Fernandez-Francos X, Cook WD, Salla JM, Serra À and Ramis X. Crosslinking of mixtures of diglycidylether of bisphenol-A with 1,6-dioxaspiro[4.4] nonan-2,7-dione initiated by tertiary amines: III. Effect of hydroxyl groups on network formation. *Polymer International* **2009**, 58, 1401-1410.
40. Angel M, Lorente and Horta A. *Técnicas de caracterización de polímeros*. UNED. Madrid, 1991.
41. Fernandez-Francos X, Kazarian SG, Ramis X and Serra À. Simultaneous monitoring of curing shrinkage and degree of cure by ATR-FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Spectroscopy* **2013**, 67 (12), 1427-1436.
42. Salla JM, Cadenato A, Ramis X and Morancho JM. Thermoset cure kinetics by isoconversional methods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1999**, 56 (2), 771-781.

43. Santiago D, Fernández-Francos X, Ramis X, M. Salla J and Sangermano M. Comparative curing kinetics and thermal-mechanical properties of DGEBA thermosets cured with a hyperbranched poly(ethyleneimine) and an aliphatic triamine. *Thermochimica Acta* **2011**, 526, 9-21.
44. Antonucci V, Giordano M and Nicolais L. Effect of the segmental mobility restriction on the thermoset chemical kinetics. *Journal of Polymer Science; Part A: Polymer Chemistry* **2002**, 40 (21), 3757-3770.
45. Van Assche G, Swier S and Van Mele B. Modeling and experimental verification of the kinetics of reacting polymer systems. *Thermochimica Acta* **2002**, 388 (1-2), 327-341.
46. Vyazovkin S and Sbirrazzuoli N. Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, 27 (18), 1515-1532.
47. Vyazovkin S. Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy. *Journal of Computational Chemistry* **2000**, 22, 178-183.
48. Vyazovkin S and Sbirrazzuoli N. Mechanism and kinetics of epoxy-amine cure studied by differential scanning calorimetry. *Macromolecules* **1996**, 29 (6), 1867.
49. Criado J, Sánchez-Jiménez P, Pérez-Maqueda L. Critical study of the isoconversional methods of kinetic analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2008**, 92, 192-203.
50. Starink M. J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochimica Acta* **2003**, 404 (1-2), 163-176.
51. Montserrat S, Andreu G, Cortes P, Calventus Y, Colomer P and Hutchinson JM. Addition of a reactive diluent to a catalyzed epoxy-anhydride system. I. Influence on the cure kinetics. *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, 61 (10), 1663-1674.
52. Xu J, Holst M, Wenzel M and Alig I. Calorimetric studies on an anhydride-cured epoxy resin from diglycidyl ether of bisphenol-A and diglycidyl ether of poly(propylene glycol). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2008**, 46, 2155 - 2165.
53. Fernandez-Francos X, Santiago D, Ferrando F, Ramis X, Salla JM and Serra À. Network structure and thermomechanical properties of hybrid DGEBA networks cured with 1-methylimidazole and hyperbranched poly(ethyleneimine)s. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2012**, 50 (21), 1489-1503.
54. Ferry JD. *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley and sons. New York, 1980; Vol. 3rd.
55. Flammersheim H-J and Opfermann JR. Investigation of epoxide curing reactions by differential scanning calorimetry – formal kinetic evaluation. *Macromolecular Materials and Engineering* **2001**, 286 (3), 143-150.
56. Cole KC, Hechler JJ and Noel D. New approach to modeling the cure kinetics of epoxy amine thermosetting resins. 2. Application to a typical system based on bis[4-

(diglycidylamino)phenyl]methane and bis(4-aminophenyl) sulfone. *Macromolecules* **1991**, *24* (11), 3098-3110.

57. Corezzi S, Fioretto D, Santucci G and Kenny JM. Modeling diffusion-control in the cure kinetics of epoxy-amine thermoset resins: An approach based on configurational entropy. *Polymer* **2010**, *51* (24), 5833-5845.

58. Pascault JP, Williams RJJ. Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **1990**, *28* (1), 85-95.

59. Venditti RA and Gillham JK. Relationship between the glass transition temperature (T_g) and fractional conversion for thermosetting systems. *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, *64* (1), 3-14.

60. Mauri AN, Gelgo N, Riccardi CC and Williams RJJ. Kinetic model for gelation in the diepoxide-cyclic anhydride copolymerization initiated by tertiary amines. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1616-1620.

61. Tomuta A. M, Fernandez-Francos X, Ferrando F, Ramis X and Serra À. Enhanced chemical reworkability of DGEBA thermosets cured with rare earth triflates using aromatic hyperbranched polyesters (HBP) and multiarm star HBP-b-poly(ϵ -caprolactone) as modifiers. *Polymers for Advanced Technologies* **2013**, *24*, 962-970.

Índice de tablas

Tabla 2-1 – Características de las <i>HSP</i> utilizadas en el estudio. _____	20
Tabla 2-2 – Composición en peso y relación de equivalentes de las diferentes formulaciones preparadas. _____	22
Tabla 4-1 - Calor de reacción del proceso de curado mediante <i>DSC</i> _____	59
Tabla 4-2 – Conversión a la gelificación para las diferentes formulaciones _____	60
Tabla 4-3 - Parámetros característicos de la transición vítrea del sistema curado y sin curar mediante <i>DSC</i> _____	61
Tabla 4-4 – Parámetros cinéticos en la región donde el curado transcurre con control químico. _____	65
Tabla 4-5 - Parámetros obtenidos en el ajuste cinético en la región donde la reacción está controlada por difusión. _____	67
Tabla 4-6 - Parámetros obtenidos en el ajuste cinético del modelo completo _____	68
Tabla 4-7 - Propiedades termodinamomecánicas de las formulaciones estudiadas ____	74
Tabla 4-8 - Propiedades termomecánicas obtenidas mediante ensayos <i>TMA</i> _____	77
Tabla 4-9 – Parámetros relacionados con la densidad de entrecruzamiento _____	79
Tabla 4-10 - Parámetros cinéticos de las degradaciones térmicas de todas las formulaciones estudiadas _____	82
Tabla 6-1 – Coste de los productos utilizados para el estudio. _____	87
Tabla 6-2 – Coste de la realización de ensayos. _____	87
Tabla 6-3 – Coste de personal. _____	88

Índice de ilustraciones

Ilustración 1-1 – Evolución de la estructura interna en el proceso de curado de materiales termoestables: (a) monómeros de partida, (b) cadenas ramificadas, (c) gelificación y (d) red completamente entrecruzada.	8
Ilustración 1-2 – Curvas temperatura de curado y de transición vítrea frente a conversión.	9
Ilustración 1-3 – Diagrama Tiempo-Temperatura-Transformación de sistemas termoestables.	10
Ilustración 1-4 - Compuesto oxiránico (grupo epoxi)	11
Ilustración 1-5 – Estructura de la 3,4-epoxiciclohexancarboxilato de 3',4'-epoxiciclohexilmetil (CE)	12
Ilustración 1-6 – Representación de la estructura de un HBP	13
Ilustración 1-7 – Representación de la estructura de un HSP	14
Ilustración 2-1 – Espectro FTIR de la resina epoxi CE a 40 °C	17
Ilustración 2-2 – Fórmula estructural del MHHPA	18
Ilustración 2-3 – Espectro FTIR del anhídrido MHHPA a 40 °C.	18
Ilustración 2-4 – Fórmula estructural del 1MI	18
Ilustración 2-5 – Representación espacial de una molécula del HSP utilizado en el estudio.	20
Ilustración 2-6 – Mettler Toledo – DSC822 y brazo robótico TSO801RO	23
Ilustración 2-7 - Representación del proceso de curado mediante DSC.	24
Ilustración 2-8 – Representación de la transición vítrea mediante DSC	25
Ilustración 2-9 – Equipo TMA/SDTA840 con detalle del interior del horno	26
Ilustración 2-10 - Representación del proceso de gelificación mediante TMA	27
Ilustración 2-11 - Representación de la determinación de la temperatura de transición vítrea mediante TMA	28
Ilustración 2-12 – Equipo DMA Q800 y detalle del soporte 3 point bending	29
Ilustración 2-13 – Gráficos E', E'' y tan δ frente a temperatura mediante DMTA	30
Ilustración 2-14 – Gráfico de tensión-deformación mediante DMTA	31
Ilustración 2-15 – Equipo Mettler-Toledo TGA/DSC con detalle del interior del horno	32

Ilustración 2-16 – Gráfico de la degradación térmica de un polímero termoestable en un ensayo <i>TGA</i>	33
Ilustración 2-17 – <i>FTIR</i> – <i>BrukerVertex 70</i> y dispositivo de reflectancia total atenuada.	34
Ilustración 3-1 - Curvas conversión – tiempo para varios ensayos isotérmicos a diferentes temperaturas.	39
Ilustración 3-2 – Curvas conversión – temperatura para varios ensayos dinámicos a diferentes velocidades de calentamiento.	40
Ilustración 3-3 – Curvas velocidad de reacción – temperatura para varios ensayos dinámicos a diferentes velocidades de calentamiento.	41
Ilustración 3-4 – Curvas de velocidad de reacción – tiempo para varios ensayos isotérmicos a diferentes temperaturas.	41
Ilustración 3-5 – Curvas energía de activación – conversión obtenidas mediante métodos integrales y diferenciales.	42
Ilustración 3-6 – Representación del proceso matemático para la obtención del tiempo de curado del sistema reactivo.	51
Ilustración 3-7 – Representación de la tabla de distribución de conversiones para la correcta representación de la curva de transición vítrea en el <i>TTT</i>	52
Ilustración 3-8 – Representación de la metodología aplicada para representar las líneas isoconvensionales del curado.	53
Ilustración 3-9 – Datos de la línea isoconvensional del 5 % de degradación para el intervalo desde 200 a 320 °C.	54
Ilustración 4-1 – Flujo de frente a la temperatura a diferentes velocidades de calentamiento β para la formulación <i>Pura</i>	56
Ilustración 4-2 – Conversión frente a la temperatura a diferentes velocidades de calentamiento β para la formulación <i>Pura</i>	56
Ilustración 4-3 – Velocidad de reacción frente a la conversión a diferentes velocidades de calentamiento β para la formulación <i>Pura</i>	57
Ilustración 4-4 – Conversión frente a la temperatura a 10 °C/min de las diferentes formulaciones	58
Ilustración 4-5 – Velocidad de reacción frente a la conversión a 2 °C/min de las diferentes formulaciones	58
Ilustración 4-6 – Análisis del punto de gel determinado mediante <i>TMA</i> y <i>DSC</i> de la formulación <i>Pura</i>	60

Ilustración 4-7 –Temperatura de transición vítrea frente a la conversión de las diferentes formulaciones _____	62
Ilustración 4-8–Temperatura de transición vítrea y de curado frente a la conversión a diferente β para la formulación <i>Pura</i> _____	63
Ilustración 4-9 –Energía de activación frente a la conversión de todas las formulaciones	64
Ilustración 4-10 – Comparativa del modelo cinético frente a la conversión de todas las formulaciones _____	65
Ilustración 4-11 - Comparativa entre la velocidad de reacción frente a la conversión experimental y la obtenida mediante el modelo cinético teórico obtenido (ajuste químico) para la formulación <i>5%HEMA8</i> _____	66
Ilustración 4-12 - Comparativa de velocidad de reacción frente a la conversión entre los valores experimentales obtenidos por <i>DSC</i> y los determinados mediante el modelo cinético completo para la formulación <i>5%HEMA8</i> _____	68
Ilustración 4-13 – Espectros <i>FTIR</i> del curado isotérmico a 130 °C de la formulación <i>Pura</i> en la región entre 1600 y 1900 cm^{-1} _____	70
Ilustración 4-14 - Espectros <i>FTIR</i> del curado isotérmico a 130 °C de la formulación <i>Pura</i> en la región entre 600 y 1400 cm^{-1} _____	70
Ilustración 4-15 - Espectros <i>FTIR</i> del curado isotérmico a 130 °C de la formulación <i>Pura</i> en la región entre 3000 y 3700 cm^{-1} _____	71
Ilustración 4-16 – Conversión frente al tiempo de curados isotérmicos a diferentes temperaturas para la formulación <i>Pura</i> (<i>FTIR</i> vs modelo cinético <i>DSC</i>) _____	72
Ilustración 4-17 - Conversión vs tiempo de curados isotérmicos para formulaciones con <i>HSP</i> (<i>FTIR</i> vs modelo cinético <i>DSC</i>) _____	72
Ilustración 4-18 – Módulos de almacenamiento frente a la temperatura de todas las formulaciones estudiadas _____	74
Ilustración 4-19 - Módulos de almacenamiento frente a la temperatura de todas las formulaciones estudiadas _____	75
Ilustración 4-20 – $\tan \delta$ frente a la temperatura de las diferentes formulaciones _____	75
Ilustración 4-21 – Transición vítrea determinada mediante ensayos <i>TMA</i> _____	78
Ilustración 4-22 - Microfotografías de <i>SEM</i> para algunas de las formulaciones estudiadas. De izquierda a derecha <i>Pura</i> , <i>10%HEMA8</i> y <i>10%HEMA16</i> . Parte superior magnificación de 500 y parte inferior magnificación de 2000. _____	80
Ilustración 4-23 – Pérdida de masa frente a la temperatura de la formulación <i>Pura</i> a diferentes β _____	81

Ilustración 4-24 – Pérdida de masa frente a la temperatura a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de todas las formulaciones _____ 81

Ilustración 4-25 – Comparativa energía de activación frente a la conversión de las diferentes formulaciones. _____ 83

Ilustración 4-26 Diagrama TTT para la formulación 5%*HEMA8* _____ 84

Índice de esquemas

Esquema 1-1 – Proceso de formación de la <i>DGEBA</i> _____	12
Esquema 1-2 – Proceso de formación de la <i>TGMDA</i> _____	12
Esquema 1-3 – Polimerización epoxi-anhídrido; proceso de iniciación _____	15
Esquema 1-4 – Polimerización epoxi-anhídrido; proceso de propagación _____	15
Esquema 1-5 – Polimerización epoxi-anhídrido; proceso de terminación _____	16
Esquema 2-1 – Proceso reactivo de síntesis de las <i>HSP</i> _____	19
Esquema 3-1 – Estructura final teórica de las cadenas tras finalizar el curado del sistema epoxi-anhídrido-iniciador. _____	49