

UNIVERSIDAD DE A CORUÑA
GRUPO DE POLÍMEROS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE UN
MODIFICADOR TERMOPLÁSTICO POLIDISPERSO
SOBRE UNA MATRIZ EPOXI-AMINA.
MORFOLOGÍA, CURADO Y SEPARACIÓN DE FASES**

Memoria presentada por
MAITE RICO VARELA
para optar al grado de
DOCTORA POR LA UNIVERSIDAD DE A CORUÑA

Ferrol 2009



UNIVERSIDAD DE A CORUÑA

D. Joaquín López Lago, Catedrático de Escuela Universitaria en el área de Física Aplicada,

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

D. Francisco Javier Díez Redondo, Catedrático de Escuela Universitaria en el área de Física Aplicada,

pertenecientes al Departamento de Física de la Universidad de A Coruña,

AUTORIZAN:

A D^a Maite Rico Varela a presentar la memoria titulada: **“ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE UN MODIFICADOR TERMOPLÁSTICO POLIDISPERSO SOBRE UNA MATRIZ EPOXI-AMINA. MORFOLOGÍA, CURADO Y SEPARACIÓN DE FASES”**, que ha realizado bajo nuestra dirección para optar al grado de Doctora por la Universidad de A Coruña.

A Coruña, Octubre 2009

Dra. M^a Carmen Ramírez Gómez

Dr. Francisco Javier Díez Redondo

Dr. Joaquín López Lago

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que de una manera u otra me han ayudado y han hecho posible este trabajo:

En primer lugar a mis directores de tesis, Joaquín López, M^a Carmen Ramírez y Francisco Javier Díez, por concederme la oportunidad de realizar este trabajo bajo su dirección, por su inestimable ayuda, apoyo y colaboración.

A mis compañeros y amigos del grupo de polímeros, Luís, Jesús, Javier, Quini, Maca, M^a José, Ángeles, Sandra, Ana, Rebeca, Belén, Natalia, Santiago, Rosa, Laura, Xoan, Aurora, Victoria, Vila, Araceli y Marcelino, por vuestra ayuda, palabras de ánimo y acogida durante estos años. Muchas gracias a todos.

A Julio Borrajo del Instituto Tecnológico de Materiales (INTEMA) de la Universidad de Mar del Plata (Argentina), por su inestimable ayuda en el campo de la termodinámica de separación de fases cuyos trabajos han sido una referencia constante a lo largo de estos años.

A Luís F. Barral, director del Grupo de Polímeros, por confiar en mí y darme la oportunidad de formar parte de este grupo de investigación.

A M^a Carmen Ramírez, directora del Departamento de Física de la Universidad de A Coruña, y a Eulogio Jiménez, anterior director del Departamento de Física, por vuestra dedicación y trabajo al departamento.

Al director de la Escuela Universitaria Politécnica de Ferrol, D. Manuel Graña, por las facilidades y el apoyo prestado al laboratorio de Polímeros.

A mis padres, a mi hermana Natalia y a Alberto, por vuestra paciencia, ánimo y cariño constante. Sin vuestra generosidad esta tesis no hubiera sido posible. A vosotros va dedicada.

Quisiera finalizar esta dedicatoria reiterando mi más sincero agradecimiento a Joaquín López, que confió en mí para realizar este proyecto. Sus palabras de ánimo y su apoyo constante han sido fundamentales.

A TODOS, MUCHAS GRACIAS

PRÓLOGO

Las resinas epoxi constituyen uno de los principales tipos de polímeros termoestables en cuanto a aplicaciones estructurales y de altas prestaciones, siendo muy empleadas como matrices de materiales compuestos avanzados. Las razones de su éxito se deben a su excelente estabilidad térmica y dimensional, buena adhesión, alto módulo y buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, al igual que ocurre con la mayoría de polímeros termoestables, estas resinas son relativamente frágiles, por lo que para algunas aplicaciones suele ser necesario aumentar su tenacidad.

La tenacidad de las resinas termoestables se puede mejorar con la incorporación de componentes elastoméricos o termoplásticos, que inicialmente se encuentran disueltos en la mezcla de los precursores reactivos del termoestable pero que se segregan en el curso de la polimerización formando una fase separada de partículas dispersas. Este mecanismo es conocido como Separación de Fases Inducida por la Polimerización (PIPS). Actualmente se prefiere la modificación con termoplásticos, ya que evita el deterioro de las propiedades térmicas y mecánicas que produce la modificación con elastómeros.

Diferentes tipos de morfologías se pueden generar por el proceso de PIPS. La morfología desarrollada durante la separación de fases determinará las propiedades y aplicaciones finales de estos materiales modificados. Estas morfologías dependen de la interrelación entre la termodinámica (diagramas de fases), la competencia entre la cinética de separación de fases y la cinética de polimerización, y las transformaciones del polímero en el curso de la reacción; los cuales vendrán determinados principalmente por la cantidad y tipo de modificador, por las condiciones de curado y por el tipo y cantidad de agente de curado empleado, entre otros factores.

Para explicar (o predecir) las morfologías desarrolladas es fundamental conocer el proceso de separación de fases. Para ello, un primer paso es realizar un análisis termodinámico razonable de la separación de fases y obtener los diagramas de fases de las mezclas antes y durante la polimerización del termoestable. Los diagramas de fases de las mezclas poliméricas, debido a su polidispersidad inherente, son cualitativamente diferentes a los de las mezclas monodispersas; y por tanto, para tener una comprensión satisfactoria del comportamiento de fases de mezclas poliméricas será necesario considerar en el análisis la polidispersidad de los componentes.

En este ámbito se mueve el presente trabajo, cuyo objetivo principal es estudiar termodinámicamente la separación de fases en diferentes sistemas epoxi-amina modificados con un termoplástico (poliestireno, PS), y caracterizar los materiales finales desde el punto de vista de la morfología, la estabilidad térmica y las transiciones vítreas, así como la caracterización de la reacción epoxi-amina; correlacionando los resultados termodinámicos, con las morfologías y con otras propiedades mostradas por los materiales.

Además, en este trabajo se pretende estudiar la evolución del comportamiento de estos materiales cuando la estructura molecular del sistema epoxi-amina se modifica continuamente desde la correspondiente a un polímero lineal hasta la del polímero altamente entrecruzado, utilizando para ello la formulación, con concentraciones preestablecidas de la monoamina α -aminodifenilmetano (ADM) y la diamina 4,4'-metilenebis(2,6-dietilanilina) (MDEA). El precursor epoxi utilizado fue el diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA).

De esta forma, se analizará el efecto de las variables: concentración de modificador, temperatura de polimerización y estructura del sistema epoxi-amina (dada por la proporción de monoamina-diamina en el sistema), sobre la separación de fases, las morfologías y las demás propiedades analizadas en los materiales de estudio.

Aunque la separación de fases inducida por la polimerización ha sido estudiada en numerosas ocasiones en la literatura, existen pocos trabajos en los que se haya realizado un análisis termodinámico minucioso de la separación de fases. Además, no se han encontrado en la bibliografía estudios experimentales sobre resinas termoestables modificadas con polímeros en los que la estructura molecular de la resina se modifica continuamente y de forma controlada con la formulación, como es nuestro propósito. Por tanto, este estudio permitirá ampliar el conocimiento de las diferentes variables que influyen en la separación de fases y en el comportamiento de las resinas epoxi modificadas.

Este trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio de Polímeros de la Escuela Universitaria Politécnica de Ferrol, y se engloba dentro de un amplio estudio sobre resinas epoxi que viene realizando el Grupo de Polímeros desde hace años.

La presente memoria está organizada en siete capítulos. Cada capítulo se ha enumerado de forma independiente junto con las figuras, tablas, ecuaciones y referencias; mostrándose al final de cada capítulo un listado de las referencias bibliográficas citadas en el mismo.

A continuación se presenta un resumen de los contenidos de cada capítulo:

Capítulo 1: Introducción

En el primer capítulo se hace una amplia introducción teórica, empezando por una descripción genérica y continuando por una descripción cada vez más específica del tema objeto de estudio de esta tesis. Así, se empieza describiendo los materiales poliméricos, luego se continúa con una descripción de los polímeros termoestables y más concretamente de las resinas epoxi. La introducción continúa con una descripción de la modificación de polímeros termoestables con el fin de mejorar su baja tenacidad, y finalmente se describe el mecanismo de separación de fases inducida por la polimerización, por el cual se preparan la mayoría de estas mezclas poliméricas.

Capítulo 2: Experimental

En el segundo capítulo se presentan los materiales que se han utilizado en esta tesis (el precursor epoxi DGEBA, la monoamina ADM, la diamina MDEA y el modificador PS), describiendo las características más relevantes y discutiendo el motivo de elección de estos materiales como sistemas de estudio.

Además, en este capítulo se describen las técnicas experimentales que se han empleado (aparato de medición de luz transmitida acoplado a un láser de helio-neon, calorímetro diferencial de barrido (DSC), balanza termogravimétrica (TGA) y microscopio electrónico de barrido (SEM)), haciendo hincapié en las características generales de cada técnica, en las especificaciones de los instrumentos utilizados y en las aplicaciones concretas para este trabajo.

Capítulo 3: Caracterización de la reacción epoxi-amina

En el tercer capítulo se estudia la reacción de polimerización de los diferentes sistemas epoxi-amina de estudio, determinando el calor total de reacción de cada mezcla por calorimetría diferencial de barrido y estimando teóricamente la conversión de gelificación para los diferentes sistemas epoxi-amina (DGEBA/ADM-MDEA).

Capítulo 4: Teoría de la termodinámica de separación de fases

En el cuarto capítulo se desarrollan teóricamente algunos conceptos de la termodinámica de separación de fases que son de interés en el presente trabajo. Así, se comienza con una breve descripción de los diagramas de fases. Seguidamente, se explican los modelos termodinámicos de separación de fases que se han empleado en este trabajo, que son la teoría de los parámetros de solubilidad y la teoría de red de

Flory-Huggins, así como sus modificaciones, que permiten ampliar y mejorar la aplicabilidad de la teoría. Finalmente, se explican las estrategias generales seguidas en la aplicación del modelo a las mezclas de estudio, proporcionando y deduciendo las distribuciones de especies teóricas que se han utilizado para describir las polidispersidades de los componentes.

Capítulo 5: *Resultados termodinámicos de la separación de fases*

En el quinto capítulo se estudia termodinámicamente la separación de fases de tres tipos de mezclas de estudio: (1) precursor epoxi y poliestireno (DGEBA+PS), (2) sistemas epoxi-amina y poliestireno sin polimerización (DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS) y (3) sistemas epoxi-amina y poliestireno durante la polimerización (DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS), utilizando un modelo basado en la teoría de Flory-Huggins.

En este estudio se obtendrán los diagramas de fases de las diferentes mezclas y se analizará el efecto de la polidispersidad de los componentes en la separación de fases; además, se estudiarán las distribuciones de especies en las fases separadas y se analizarán los factores que afectan a la miscibilidad de las mezclas.

Capítulo 6: *Caracterización de los materiales polimerizados*

En el sexto capítulo se caracterizan los materiales de estudio una vez que han polimerizado. La caracterización de los materiales se lleva a cabo mediante el estudio de su estabilidad térmica y termooxidativa, la determinación de las transiciones vítreas y la observación de las morfologías desarrolladas por los materiales; analizando el efecto del grado de entrecruzamiento del sistema epoxi, la proporción de modificador y la temperatura de polimerización.

Capítulo 7: *Conclusiones*

En el último capítulo se relacionan los resultados obtenidos en el estudio termodinámico de separación de fases con las morfologías y con algunas propiedades mostradas por los materiales. Además, se presentan una serie de conclusiones que se extraen del presente trabajo y se añaden sugerencias para futuras investigaciones.

Por último, al final de la memoria se incorpora un **Anexo** en el que se muestra una lista de las abreviaturas y símbolos que se han utilizado en esta memoria.

INDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

- 1.1 MATERIALES POLIMÉRICOS
- 1.2 TERMOESTABLES. RESINAS EPOXI
- 1.3 MODIFICACIÓN DE TERMOESTABLES. MEJORA DE LA TENACIDAD
- 1.4 SEPARACIÓN DE FASES INDUCIDA POR LA POLIMERIZACIÓN (PIPS)
- 1.5 OBJETIVO
- 1.6 REFERENCIAS

CAPÍTULO 2: EXPERIMENTAL

- 2.1 MATERIALES
 - 2.1.1 *Caracterización del precursor epoxi*
 - 2.1.2 *Caracterización de los agentes polimerizantes*
 - 2.1.3 *Caracterización del modificador*
- 2.2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES
 - 2.2.1 *Detección del punto de nube*
 - 2.2.2 *Análisis térmico*
 - 2.2.3 *Análisis morfológico*
- 2.3 REFERENCIAS

CAPÍTULO 3: CARACTERIZACIÓN DE LA REACCIÓN EPOXI-AMINA

- 3.1 INTRODUCCIÓN
- 3.2 DESARROLLO TEÓRICO
- 3.3 DETERMINACIÓN DEL CALOR TOTAL DE REACCIÓN
- 3.4 DETERMINACIÓN TEÓRICA DEL PUNTO DE GEL
- 3.5 REFERENCIAS

CAPÍTULO 4: TEORÍA DE LA TERMODINÁMICA DE SEPARACIÓN DE FASES

- 4.1 INTRODUCCIÓN. DIAGRAMAS DE FASES
- 4.2 MODELOS TERMODINÁMICOS
 - 4.2.1 *Teoría de los parámetros de solubilidad*
 - 4.2.2 *Teoría de Flory-Huggins*
 - 4.2.3 *Modificaciones de la Teoría de Flory-Huggins*
- 4.3 ESTRATEGIAS PARA LA APLICACIÓN DEL MODELO A LOS SISTEMAS
 - 4.3.1 *Niveles de aproximación*
 - 4.3.2 *Distribuciones teóricas de pesos moleculares*
- 4.4 PROCEDIMIENTO EN EL ANÁLISIS TERMODINÁMICO
- 4.5 REFERENCIAS

CAPÍTULO 5: RESULTADOS TERMODINÁMICOS DE LA SEPARACIÓN DE FASES

- 5.1 INTRODUCCIÓN
- 5.2 MEZCLA PRECURSOR EPOXI Y POLIESTIRENO (DGEBA+PS)
 - 5.2.1 *Experimental*
 - 5.2.2 *Aplicación del modelo termodinámico*
 - 5.2.3 *Resultados*
- 5.3 MEZCLAS SISTEMAS EPOXI-AMINA Y POLIESTIRENO ANTES DE LA POLIMERIZACIÓN (DGEBA/%ADM-%MDEA(0)+PS)
 - 5.3.1 *Experimental*
 - 5.3.2 *Aplicación del modelo termodinámico*
 - 5.3.3 *Resultados*
- 5.4 MEZCLAS SISTEMAS EPOXI-AMINA Y POLIESTIRENO DURANTE LA POLIMERIZACIÓN (DGEBA/%ADM-%MDEA(*p*)+PS)
 - 5.4.1 *Experimental*
 - 5.4.2 *Aplicación del modelo termodinámico*
 - 5.4.3 *Resultados*
- 5.5 REFERENCIAS

CAPÍTULO 6: CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES POLIMERIZADOS

- 6.1 INTRODUCCIÓN
- 6.2 ESTABILIDAD TÉRMICA Y TERMOOXIDATIVA
 - 6.2.1 *Desarrollo teórico*
 - 6.2.2 *Experimental*
 - 6.2.3 *Resultados*
- 6.3 TEMPERATURAS DE TRANSICIÓN VÍTREA
 - 6.3.1 *Desarrollo teórico*
 - 6.3.2 *Experimental*
 - 6.3.3 *Resultados*
- 6.4 MORFOLOGIAS
 - 6.4.1 *Desarrollo teórico*
 - 6.4.2 *Experimental*
 - 6.4.3 *Resultados*
- 6.5 REFERENCIAS

CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES

- 7.1 RELACIÓN ENTRE RESULTADOS TERMODINÁMICOS Y EXPERIMENTALES
- 7.2 CONCLUSIONES

ANEXOS:

ANEXO I: ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

1.1	MATERIALES POLIMÉRICOS	1
1.1.1	DESARROLLO HISTÓRICO Y SOCIOECONÓMICO DE LOS PLÁSTICOS	1
1.1.2	GENERALIDADES DE LOS POLÍMEROS	3
1.1.3	CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS	4
1.2	TERMOESTABLES. RESINAS EPOXI	7
1.2.1	GENERALIDADES DE LOS POLÍMEROS TERMOESTABLES	7
1.2.2	GENERALIDADES DE LAS RESINAS EPOXI	9
1.3	MODIFICACIÓN DE TERMOESTABLES. MEJORA DE LA TENACIDAD ..	17
1.3.1	MODIFICACIÓN DE POLÍMEROS. MEZCLAS POLIMÉRICAS	17
1.3.2	MODIFICACIÓN POLIMÉRICA DE UN TERMOESTABLE	18
1.3.3	AUMENTO DE TENACIDAD EN TERMOESTABLES	19
1.4	SEPARACIÓN DE FASES INDUCIDA POR LA POLIMERIZACIÓN (PIPS)	26
1.4.1	GENERALIDADES DE PIPS	26
1.4.2	RELACIÓN ENTRE PROPIEDADES FINALES Y MORFOLOGÍA. FACTORES QUE AFECTAN A LA MORFOLOGÍA	29
1.4.3	TERMODINÁMICA DE SEPARACIÓN DE FASES	31
1.5	OBJETIVO	34
1.6	REFERENCIAS	35

INTRODUCCIÓN

En este capítulo hago una amplia introducción, empezando por una descripción genérica y continuando por una descripción cada vez más específica del tema objeto de estudio en esta tesis.

Así, en primer lugar describo a los materiales poliméricos, prestando especial atención a su importancia, características y clasificación. Luego, me centro en una de las clases de polímeros, los polímeros termoestables y más concretamente en las resinas epoxi. Centrándome más en el tema de la tesis, expongo la posibilidad de modificar los materiales termoestables con polímeros a fin de mejorar su pobre tenacidad inherente. Una de las formas de conseguir estas mezclas, termoestable-modificador polimérico, es con el proceso de Separación de Fases Inducida por la Polimerización (PIPS). Se describen las características más importantes de esta técnica, así como la importancia de realizar estudios termodinámicos del proceso de PIPS para determinar las condiciones en las cuales se generarían morfologías que mejoran las propiedades finales de los materiales.

1.1 MATERIALES POLIMÉRICOS

1.1.1 DESARROLLO HISTÓRICO Y SOCIOECONÓMICO DE LOS PLÁSTICOS

Los plásticos están presentes en todos los ámbitos de la sociedad. El desarrollo tecnológico conseguido en los últimos años no habría sido posible sin estos materiales, que son fundamentales tanto en sectores de la alta tecnología como en la vida cotidiana.

El uso de los polímeros data de miles de años de antigüedad, pero siempre obtenidos a partir de productos naturales: algodón, lana, seda, madera, goma y cuero.

Sin embargo, hubo que esperar hasta mitad del siglo XIX para que empezara la modificación de los polímeros naturales, y a comienzos del siglo XX para hacer el primer polímero enteramente sintético. La historia de la ciencia de los polímeros empieza en 1917 con la introducción de Staudinger del concepto “macromolecular”.

En consecuencia, el desarrollo de la ciencia y la tecnología polimérica ha ocurrido principalmente en los últimos 60-70 años. La introducción comercial de los nuevos polímeros ha tenido lugar a través de tres periodos de tiempo, llegando a alcanzar tres generaciones de polímeros [1]:

- La primera generación fue introducida antes de 1950 e incluye al poliestireno, cloruro de polivinilo, polietileno de baja densidad, polimetacrilatos, poliésteres reforzados con fibra de vidrio, poliamidas alifáticas, elastómeros de estireno butadieno y las primeras pinturas sintéticas.
- La segunda generación de polímeros fue introducida durante 1950-1965 e incluye a un cierto número de plásticos de ingeniería, tales como polietileno de alta densidad, resinas epoxi, polisulfonas y poliésteres aromáticos, también usados para filmes y fibras. Se introdujeron, además, muchos materiales elastoméricos, fibras acrílicas hechas de poliacrilonitrilo y pinturas de latex.
- La tercera generación, introducida a partir de 1965, consiste principalmente en polímeros especiales con una compleja estructura química. Estos polímeros se caracterizan, en general, por tener una estabilidad química y térmica muy alta y por una alta relación resistencia/rigidez. Un ejemplo es el teflón.

En la Tabla 1.1 se refleja el espectacular crecimiento que ha tenido la industria del plástico en los últimos años; datos obtenidos de [2].

Tabla 1.1: Producción de materiales plásticos en el mundo y en USA (Los datos están en toneladas)

Año	Mundo	USA
1939	300 000	90 000
1951	2 000 000	810 000
1957	4 600 000	1 920 000
1960	6 200 000	2 480 000
1963	8 500 000	3 730 000
1967	18 000 000	5 567 000
1973		13 182 000
1980	50 000 000	16 117 000
1986		22 522 000*
1992	91 237 000	29 890 000*
1998	135 000 000	33 500 000

*Estos valores están basados en valores de ventas no de producción

Por tratarse de materiales versátiles, duraderos y con una buena relación coste-eficacia, los plásticos se han convertido en la opción elegida por muchos fabricantes de diferentes áreas. En la Figura 1.1 quedan reflejados los principales mercados de la industria del plástico en la actualidad [3].

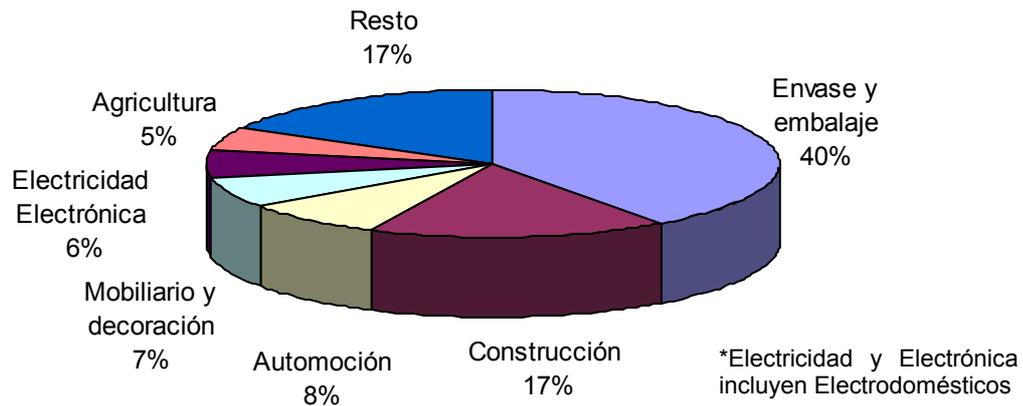


Figura 1.1: Consumo estimado de plásticos por mercados en España (datos del Centro Español de Plásticos, CEP, 2008 [3])

Como se observa en el gráfico anterior, hoy en día los materiales poliméricos se utilizan en todas las áreas de la vida. Su producción y fabricación constituyen algunas de las más importantes industrias de todo el mundo [4].

1.1.2 GENERALIDADES DE LOS POLÍMEROS

Un polímero está formado por grandes moléculas, es decir, por macromoléculas [5]. Se puede definir al polímero como una sustancia de alto peso molecular constituido por unidades iguales de uno o más compuestos sencillos, a los que llamamos monómeros, que se repiten a lo largo de la cadena. El número de monómeros que tenga la cadena polimérica determina el llamado grado de polimerización, y debe ser lo suficientemente alto para proporcionar al material un conjunto de propiedades que no varíen notablemente con la adición de uno o varios monómeros.

El peso molecular de un polímero puede variar desde 10.000 o 20.000 (en los considerados de bajo peso molecular), hasta los altos polímeros, en los que el peso molecular puede alcanzar varios millones [6].

A las moléculas constituidas por debajo de estos pesos moleculares, formados con pocos monómeros, se conocen como oligómeros.

El proceso por el cual los monómeros se unen para dar lugar al polímero se conoce como reacción de polimerización.

El enorme tamaño de las moléculas poliméricas confiere a estos materiales unas propiedades únicas; y por tanto, el peso molecular será la variable fundamental que controle sus características y propiedades.

Por otra parte, el proceso de síntesis de los polímeros es un proceso aleatorio, provocando que el polímero resultante esté formado por cadenas macromoleculares de distintas longitudes. Es característico de todos los polímeros sintéticos el no tener un único peso molecular, sino una distribución de pesos moleculares que será más o menos estrecha dependiendo del método de síntesis [7]. Los polímeros son, por tanto, compuestos polidispersos.

Los plásticos se obtienen principalmente a partir de recursos naturales como petróleo, gas natural o carbón. Los átomos constituyentes de estos materiales son esencialmente los básicos de la materia orgánica (C,H,O,N). Estos átomos son ligeros, lo que hace que estos materiales presenten densidades menores a la de otros materiales como los metales o las cerámicas [6].

El enlace entre los átomos es predominantemente covalente, haciendo que estos materiales sean generalmente pobres conductores del calor y de la electricidad. En consecuencia, los polímeros tienen grandes aplicaciones como aislantes térmicos y eléctricos.

El elevado peso molecular de los polímeros proporciona a los productos finales buenas propiedades mecánicas pero, por el contrario, dificulta su procesado.

Un inconveniente de los polímeros es que son bastante sensibles a las condiciones ambientales: presentan bajos límites de temperaturas de uso y la prolongada exposición a la luz ultravioleta y a algunos solventes puede causar la degradación de sus propiedades mecánicas [8].

A pesar de estas limitaciones aparentes, los plásticos tienen importantes beneficios como son: bajo coste, bajo peso específico, baja rigidez y buena relación peso/fuerza [9].

Existen diferentes clases de polímeros y se pueden diseñar polímeros de muy diferentes grados de polimerización. Esto hace que, además de estas propiedades generales, estos materiales abarquen una amplia gama de propiedades, que van desde la forma blanda a la dura y de la frágil a la tenaz; haciendo que estos materiales sean útiles en una gran variedad de aplicaciones.

1.1.3 CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS

La variedad de polímeros es muy grande y es posible hacer diferentes clasificaciones según se tome, para ello, un criterio u otro [10]. Una manera habitual de clasificar los materiales poliméricos es agruparlos atendiendo a sus propiedades físicas, las cuales están relacionadas con la estructura molecular, ya que el tipo de enlace intermolecular va a caracterizar muchas de las propiedades del polímero.

Desde este punto de vista, se pueden clasificar los polímeros en tres grandes grupos: termoplásticos, termoestables y elastómeros; cuyas estructuras moleculares se muestran en la Figura 1.2.

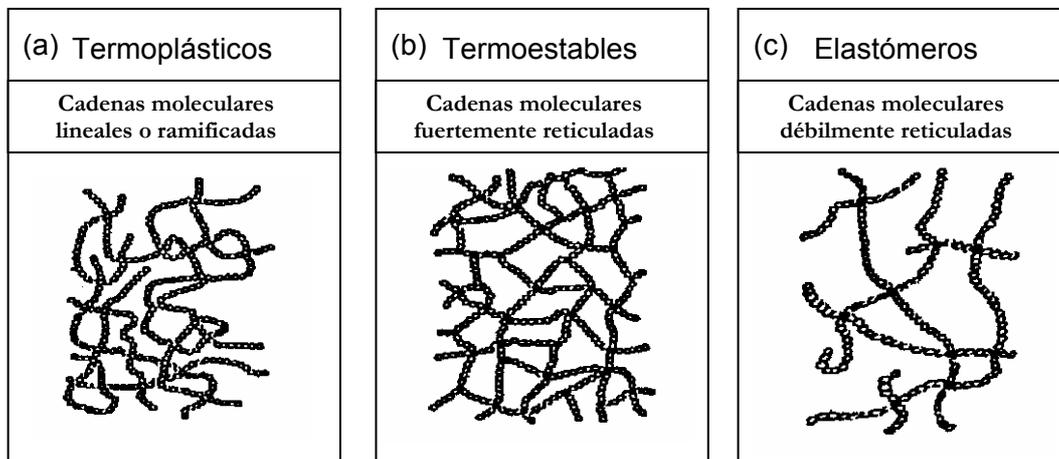


Figura 1.2: Estructura de las diferentes clases de polímeros: (a) termoplásticos, (b) termoestables y (c) elastómeros

TERMOPLÁSTICOS

Los polímeros termoplásticos están constituidos por macromoléculas que forman cadenas lineales o ramificadas entre las cuales sólo hay fuerzas de unión física (Figura 1.2(a))

Estas fuerzas intermoleculares son débiles y se reducen por efecto de la temperatura haciendo que los polímeros termoplásticos se ablanden al calentarlos y se endurezcan al enfriarlos. Estos tratamientos son reversibles, de manera que el material se puede moldear cuantas veces se quiera; factor que resulta fundamental para el reciclado.

Los polímeros termoplásticos reblandecen y son solubles en determinados disolventes.

Estos polímeros, a su vez, admiten una subclasificación: en amorfos, en los cuales las cadenas moleculares carecen de orden estructural; y, en parcialmente cristalinos, en los cuales resulta factible un cierto ordenamiento de las cadenas.

Los polímeros termoplásticos son los plásticos de mayor consumo, entre los cuales tenemos al polietileno, polipropileno, policloruro de vinilo, poliestireno, polietilentereftalato, etc. Sus aplicaciones son muy diversas; multitud de piezas y fibras estas conformadas con estos materiales [11].

TERMOESTABLES

La estructura molecular de los polímeros termoestables consiste en cadenas que están unidas entre sí mediante un gran número de enlaces químicos permanentes (enlaces covalentes). El elevado grado de reticulación hace que este tipo de polímeros presente una estructura reticular muy rígida (Figura 1.2(b)).

Esta estructura tridimensional estable y rígida hace que esta clase de polímeros presenten un comportamiento característico: los termoestables después de procesados, en su estado final, no se pueden fundir ni disolver y mantienen su estructura y dureza ante cambios de temperatura. En consecuencia, estos materiales no se pueden volver a moldear, no son reutilizables.

Los polímeros termoestables son más duros, más resistentes térmica y químicamente y poseen mayor estabilidad dimensional que los polímeros termoplásticos.

Sin embargo, estos materiales tienen en su contra, poca resistencia al impacto y rápida propagación de las grietas.

Ejemplos de materiales termoestables son: las resinas fenólicas, resinas epoxi, poliuretano, etc. Los termoestables son empleados en la fabricación de barnices, pinturas, adhesivos y como matrices en materiales compuestos.

ELASTÓMEROS

La estructura molecular de los polímeros elastómeros es similar a la de los polímeros termoestables, en los cuales las cadenas están unidas entre sí por enlaces covalentes; pero, en este caso, el grado de reticulación o de unión entre cadenas es muy bajo (Figura 1.2(c)).

Esta estructura hace que estos materiales, a temperatura ambiente, sean flexibles y elásticos y se comporten como gomas o cauchos. La característica fundamental de los elastómeros es que se deforman rápidamente si se les aplica una fuerza y se recuperan de forma casi instantánea cuando cesa.

La presencia de enlaces covalentes entre las cadenas hace que estos compuestos tampoco se fundan y, ante solventes, sólo experimenten hinchamiento sin llegar a disolverse.

Algunos ejemplos de elastómeros son el caucho natural, caucho de estireno-butadieno, caucho poliuretánico y caucho de siliconas.

1.2 TERMOESTABLES. RESINAS EPOXI

Puesto que el trabajo de esta tesis está enfocado en el estudio de materiales termoestables, más concretamente de resinas epoxi, voy a profundizar un poco más en las propiedades, formación y aplicaciones más relevantes de esta clase de polímeros.

1.2.1 GENERALIDADES DE LOS POLÍMEROS TERMOESTABLES

Características de los Termoestables

Los materiales termoestables sólo representan una pequeña fracción de los materiales poliméricos que se producen sintéticamente [12].

La estructura molecular de los materiales termoestables, como decíamos anteriormente, se caracteriza por ser una estructura reticular, donde las cadenas están fuertemente unidas por enlaces covalentes. La estructura así formada hace que el polímero sea, en principio, una única molécula entrecruzada cuya forma se fija permanentemente. Debido a la elevada densidad de puntos de entrecruzamiento, la movilidad de las cadenas y la rotación en los enlaces están prácticamente descartadas.

Esta estructura, genérica en los materiales termoestables, les confiere unas determinadas propiedades ventajosas, entre las que destacamos [13]:

- Son materiales insolubles, no se pueden disolver en ningún tipo de disolvente
- No funden; como su nombre indica son estables a la temperatura, no pueden ser deformados con la temperatura, a menos que se alcancen temperaturas a las cuales el polímero empiece a descomponerse
- Tienen en general buena resistencia mecánica, térmica y química
- Poseen buena estabilidad dimensional

Pero, en contra, estos materiales presentan algunas desventajas:

- Son frágiles, tienen poca resistencia al impacto produciéndose una rápida iniciación y propagación de las grietas
- Suelen presentar un acabado superficial malo

Los materiales termoestables difieren de los termoplásticos, además de en su estructura molecular y en sus propiedades, en su tecnología de procesado [12]. Así, el procesado de un material termoplástico es esencialmente un proceso físico basado en

la fusión y enfriamiento del polímero. Sin embargo, el procesado de un material termoestable requiere que la reacción de polimerización o de formación del termoestable tenga lugar durante el mismo, pues el producto final de la polimerización no puede ser deformado.

Entre los principales termoestables destacamos: las resinas de poliéster, las resinas epoxi, las resinas fenólicas, resinas de melamina, resinas de urea, resinas de acrilato y resinas de silicona.

Las principales aplicaciones son: en matrices de plásticos reforzados con fibra; en la fabricación de equipos industriales y deportivos; en la manufactura de aviones y de vehículos espaciales; como resinas de fundición y materiales aislantes; en aparatos eléctricos y electrónicos; y, como revestimiento y adhesivos en la industria de la construcción.

Formación del Termoestable

La formación o polimerización del termoestable se conoce como reacción de curado o entrecruzamiento. Consiste en la transformación de un líquido de bajo peso molecular, al que llamamos prepolímero, en un sólido amorfo de alto peso molecular, mediante reacciones químicas que conducen a la reticulación y la formación de la red tridimensional de cadenas poliméricas entrecruzadas [14].

La reticulación del prepolímero puede hacerse con ayuda de un catalizador o iniciador, el cual inicia la reacción, o con un agente entrecruzante, el cual se une al prepolímero incorporándose en la red termoestable.

Un requerimiento para que se pueda formar la red entrecruzada tridimensional es que alguno de los monómeros tenga más de dos grupos funcionales reactivos; de otra manera solamente resultan cadenas lineales no entrecruzadas.

La formación de la red tridimensional suele producirse de la siguiente manera: los grupos funcionales empiezan a reaccionar produciendo el crecimiento del polímero, primero de forma lineal, formando cadenas lineales, y luego estas cadenas empiezan a ramificarse y a unirse entre sí apareciendo los primeros entrecruzamientos. A medida que la reacción avanza, el peso molecular crece rápidamente y las estructuras son cada vez más entrecruzadas y reticuladas, hasta que se forma la red infinita.

Durante la reacción de curado, tienen lugar dos fenómenos de gran importancia, tanto en sus aspectos más teóricos, como en los relativos al procesado y uso de los materiales, que son: la gelificación y la vitrificación [15].

GELIFICACIÓN

La gelificación es la característica más significativa de los materiales termoestables. Se produce cuando aparece por primera vez la red tridimensional infinita extendiéndose a toda la muestra. En ese momento, se produce la transformación repentina e irreversible de un líquido viscoso y soluble a un gel elástico insoluble de viscosidad infinita.

Antes de alcanzar el punto de gel, el material es soluble en los disolventes adecuados pero después de gelificar coexisten en el material una fracción soluble (*sol*) y una fracción insoluble (*gel*). A medida que la reacción avanza, la fracción *gel* crece a expensas de la fracción *sol*.

VITRIFICACIÓN

La vitrificación es la transformación de un líquido viscoso o un gel elástico a un sólido vítreo. La vitrificación viene determinada por la temperatura de transición vítrea (T_g) del material, que es la temperatura a la cual se produce la transición del estado líquido o elástico, al estado vítreo. La T_g es una característica propia de los materiales amorfos y varía de unos materiales a otros.

A medida que la reacción de curado avanza, no solo crece el peso molecular del material sino que aumenta también la temperatura de transición vítrea.

Cuando la temperatura de la transición vítrea se aproxima a la temperatura de curado comienza a producirse la vitrificación del termoestable. Normalmente la vitrificación es posterior a la gelificación, pero si la temperatura de curado es muy baja, el material vitrifica antes de gelificar.

La estructura, y por tanto, las propiedades y aplicaciones de los materiales finales vienen determinadas por las unidades moleculares que componen la red y por la longitud y densidad de entrecruzamientos. Estas características dependen de los componentes químicos iniciales y del control de los procesos de entrecruzamiento involucrados en el curado y postcurado del material [16] (tiempos y temperaturas).

1.2.2 GENERALIDADES DE LAS RESINAS EPOXI

Las resinas epoxi son una de las clases más importantes de materiales termoestables. Desde su introducción, hace más de 50 años, se han llegado a establecer como probablemente el más versátil grupo de materiales de alto rendimiento desarrollado nunca. Sus aplicaciones van desde aparatos domésticos a proyectos de construcción

a gran escala, desde la industria textil a satélites, y desde la protección interna de alimentos y latas de bebidas a la protección exterior de estructuras marinas.

El término resina epoxi se aplica tanto al prepolímero como al polímero resultante del entrecruzamiento, formando ya el material termoestable.

A continuación haré una descripción de las características estructurales y los tipos más importantes de prepolímeros epoxi, luego comentaré las características de la reacción de curado en las resinas epoxi, y finalmente describiré las propiedades y aplicaciones más relevantes de las resinas epoxi entrecruzadas.

Prepolímeros Epoxi

Las resinas epoxi se caracterizan por presentar en la estructura del prepolímero dos o más grupos epoxi [17]. Estos grupos pueden estar en el cuerpo de la molécula pero normalmente son terminales. La estructura química de los grupos epoxi se muestra en la Figura 1.3.

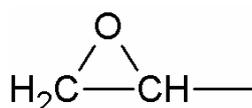


Figura 1.3: Estructura del grupo epoxi

Muchos de los prepolímeros epoxi poseen además grupos hidroxilos.

Los prepolímeros epoxi son oligómeros formados por moléculas con cierta dispersión de tamaños y caracterizados por el número promedio de unidades repetitivas monoméricas, que se denota por \bar{n} .

Las resinas típicas se comercializan con un \bar{n} en el rango de 0.1 a 10. Normalmente son líquidos hasta $\bar{n} = 0.5$ y vítreos para valores mayores de \bar{n} ; en consecuencia, su estado físico puede ser cualquiera desde un líquido de baja viscosidad a un sólido con elevado punto de fusión.

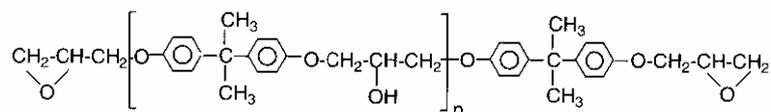
Hay una gran cantidad de compuestos englobados en la denominación de resinas o precursores epoxi. En general, estos compuestos pueden agruparse en dos grupos principales [18]:

- A) Resinas basadas en glicidil éter
- B) Resinas no basadas en glicidil éter

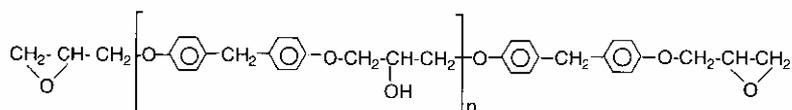
En la siguiente tabla (Tabla 1.2), se indican los principales precursores epoxi con sus respectivas estructuras:

Tabla 1.2: Principales precursores epoxi comerciales

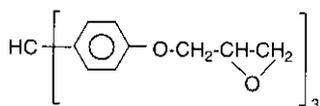
(a) Diglicidil éter de bisfenol A, DGEBA



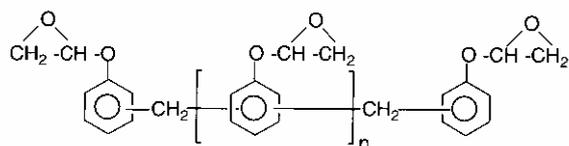
(b) Diglicidil éter de bisfenol F, DGEBF



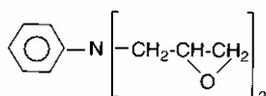
(c) Triglicidil éter de tris(hidroxifenil)metano



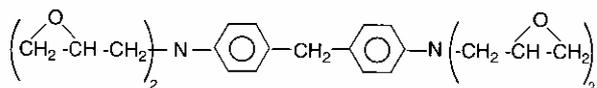
(d) Epoxi novolaca, EN



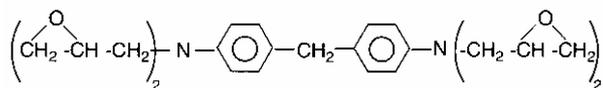
(e) N,N - diglicidilaniлина, DGA



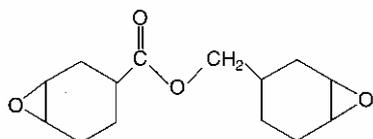
(f) Triglicidilparaaminofenol, TGpAP



(g) N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-metilen dianilina, TGMDA



(h) 3,4-epoxiciclohexil metil 3',4'-epoxi ciclohexano carboxilato



A) RESINAS BASADAS EN GLICIDIL ÉTER

En este grupo se encuentran los precursores epoxi más importantes. Pertenecen a este grupo, aquellos precursores que se forman por reacción de la epiclorhidrina (1-cloropropano-2-óxido) con un compuesto polifuncional de hidrógenos activos, normalmente con un compuesto polihidroxilo de naturaleza fenólica o con aminas aromáticas.

Estas resinas deben tener dos o más grupos glicidilos. Entre las resinas derivadas de la reacción con compuestos polihidroxilos fenólicos destacan: como resinas bifuncionales, el diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) con un uso dominante, y el diglicidil éter de bisfenol F (DGEBF), que presenta viscosidades menores a las resinas de DGEBA y cuyo uso ha ido en aumento (Tabla 1.2, Figuras a y b). Como resinas trifuncionales, el triglicidil éter de tris(hidroxifenil)metano (Figura c). Destacan además en este grupo, las resinas novolacas (Figura d), de las cuales existen en el mercado una gran variedad con funcionalidades que van desde 2.5 a 6. Estas resinas mejoran la resistencia térmica y química de las resinas basadas en DGEBA, pero tienen una limitación importante que es la alta viscosidad.

Entre los monómeros epoxi obtenidos por la reacción de epiclorhidrina con aminas aromáticas, destacan N,N-diglicidilaniolina (DGA), triglicidilparaaminofenol (TGpAP) y N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-metilendianilina (TGMDA) (Figuras e, f, g).

B) RESINAS NO BASADAS EN GLICIDIL ÉTER

Este tipo de resinas epoxi son menos importantes que las anteriores. Se han empezado a comercializar en los últimos años, a partir de los años 60. Estos precursores epoxídicos se preparan normalmente por epoxidación de compuestos insaturados usando peróxido de hidrógeno o ácido peracético. Varios tipos de oligómeros caen en esta categoría: aceites epoxidados, elastómeros epoxidados y óxidos cicloalifáticos (Figura h).

A pesar de la gran variedad de precursores epoxi disponibles en el mercado, el comercio de resinas epoxi está dominado por los precursores derivados de la epiclorhidrina y el bisfenol A, los cuales constituyen el 80-90% de las cuotas del mercado [19], siendo el principal producto el diglicidil éter de bisfenol A, DGEBA (Tabla 1.2, Figura a).

Reacción de Curado en Resinas Epoxi

Para formar el compuesto termoestable propiamente dicho, las resinas o prepolímeros epoxi deben sufrir la llamada reacción de curado o entrecruzamiento, por la cual los monómeros se unen y se entrecruzan dando lugar a la estructura reticular rígida de propiedades deseadas. Este proceso se consigue mediante la presencia de sustancias químicas denominadas de forma genérica agentes de curado.

La reacción de curado de las resinas epoxi se lleva a cabo a través de los grupos epoxi presentes en el prepolímero, pero puede producirse también a través de grupos hidroxilos que hubiera en el prepolímero.

Las resinas epoxi tienen una importante ventaja respecto a otros termoestables, y es que la reacción de curado se produce sin la eliminación de pequeñas moléculas como agua, lo que produce una menor contracción volumétrica en el curado del termoestable [17,19].

En la reacción con el grupo epoxi, el anillo epoxi es abierto. Los grupos epoxi son muy reactivos hacia especies tanto nucleófilas como electrófilas, de forma que es receptivo a una amplia gama de agentes de curado. Los agentes de curado pueden ser, en general, de dos tipos [19]:

- catalizadores
- agentes entrecruzantes reactivos

La elección de uno u otro tipo de agente va a depender del tipo de reacción de curado que queramos.

CATALIZADORES

Son aquellos compuestos que producen la reticulación de la resina epoxi mediante la acción de catalizar la unión entre los precursores epoxi, llevando a la homopolimerización de la resina epoxi por formación de enlaces poliéteres [20].

Se usan en bajas concentraciones, del orden del 1% en peso de la resina o inferior. Son fundamentalmente aminas ternarias, o ácidos de Lewis como el trifloruro de boro.

Para que un prepolímero epoxi de lugar a una resina termoestable por homopolimerización, se requiere que la funcionalidad del prepolímero sea igual o mayor a tres.

AGENTES ENTRECruzANTES REACTIVOS

Son aquellos compuestos que producen la reticulación de la resina mediante su unión o reacción con las moléculas de epoxi, incluyéndose en la estructura final del

termoestable como puente entre las moléculas epoxi. Este tipo de agentes de curado reacciona directamente con los grupos epoxi o con los grupos hidroxilos de la resina epoxi a través de reacciones de condensación.

Como estos agentes se integran en la molécula, deben respetarse rigurosamente las relaciones ponderadas para la resina epoxi y el endurecedor.

El agente de curado debe tener una funcionalidad adecuada para producir con el prepolímero una molécula tridimensional. Por ejemplo, si el prepolímero epoxi tiene una funcionalidad de dos, se requiere que la funcionalidad del agente sea mayor que dos.

Los agentes de curado reactivos más utilizados son las aminas y los anhídridos de ácido carboxílico, aunque también pueden reaccionar con poliamidas u otros polímeros que contengan grupos hidroxilos o mercaptanos [14,19].

En general, las aminas curan más rápidamente, a menor temperatura y proporcionan una mejor resistencia química que los anhídridos, pero son más tóxicas.

El número de agentes de curado disponibles comercialmente es muy amplio y la elección final dependerá de la importancia relativa entre la economía, la facilidad de manipulación, el tiempo de vida, las condiciones de curado, la toxicidad y las propiedades mecánicas, químicas, térmicas y eléctricas de los productos finales.

Propiedades y Aplicaciones de las Resinas Epoxi

Las propiedades finales de una resina epoxi curada van a depender principalmente de su composición química, su grado de curado y los detalles de su estructura de red. Debido a la gran variedad y posibilidad de precursores epoxi y de agentes de curado, las resinas epoxi forman un tipo de materiales con una amplia combinación de propiedades que las hacen útiles para muchas de las aplicaciones de las principales industrias.

Aparte de esta diversidad en las propiedades, hay una serie de propiedades generales, características de las resinas epoxi, que las hacen especialmente ventajosas sobre otros materiales termoestables [20,21], como son:

1. *Ausencia de volátiles y bajo contracción volumétrica en la reacción de curado*
Durante la reacción de curado no se producen subproductos, no hay eliminación de pequeñas moléculas de compuestos volátiles, como agua, que si es habitual en otras resinas. Esto produce una menor contracción volumétrica durante el curado, con la consecuente mejora en el procesado y acabado de los materiales.

2. *Gran estabilidad química*

Las resinas epoxi tienen gran cantidad de enlaces C-C y C-O-C (éter), que son reconocidos como los más estables dentro de la química orgánica. Ello confiere a estas resinas una gran resistencia a la mayoría de los agentes químicos.

3. *Excelentes propiedades de adhesión*

La presencia de numerosos grupos polares en las cadenas moleculares favorece la adhesión de la resina (la resina moja bien los materiales de contacto), lo que hace que sean útiles como adhesivos, y proporcionen adhesión en sistemas modificados con rellenos y fibras. Pero tiene un inconveniente inherente en el procesado, y es que las piezas desmoldan con gran dificultad.

4. *Gran versatilidad en la formulación*

Como se ha mencionado anteriormente, se pueden obtener epoxis con una amplia gama de propiedades, haciéndoles útiles en aplicaciones muy variadas. Esto se debe a la gran versatilidad en la formulación que tienen las resinas epoxi; se puede actuar sobre la naturaleza del prepolímero epoxi y sobre la del agente de curado.

5. *Buenas propiedades mecánicas*

Debido al alto contenido de grupos rígidos y a la alta densidad de entrecruzamientos, las resinas epoxi ofrecen una gran resistencia a la tracción con módulos muy elevados, del orden de 10^5 MPa.

6. *Buen comportamiento como aislante eléctrico*

Poseen alta resistividad, buena resistencia eléctrica y, bajo condiciones de alta humedad, ofrecen mejores condiciones aislantes y de estabilidad dimensional que los poliésteres.

En general, las resinas epoxi mejoran la dureza, la adhesión, la resistencia térmica y la resistencia química de otras resinas termoestables.

Entre las desventajas de las resinas epoxi, podemos destacar el elevado coste si lo comparamos con el de otras resinas como las fenólicas o los poliésteres [22]. Además, las resinas epoxi, como materiales termoestables que son, presentan los inconvenientes propios de estos materiales: tienen elevada fragilidad, presentando poca resistencia al impacto y a la iniciación y propagación de fisuras.

La comercialización de los resinas epoxi empezó en 1950. En las primeras etapas de desarrollo, las resinas epoxi se utilizaron, casi enteramente, para revestimiento de superficies.

A principios de los años 1980, con un consumo mundial de plásticos termoestables entorno a 10 millones de toneladas por año, las resinas epoxi poseían una cuota del 3%. Esta situación no ha cambiado mucho desde entonces, pero el mercado de las resinas epoxi tiene un gran valor económico, mayor que el de otras resinas.

En cuanto a las aplicaciones, las resinas epoxi se utilizan en un gran número de campos: como recubrimiento de superficies, por su buena adhesión y gran resistencia química y mecánica; en la industria electrónica y eléctrica como aislantes de alto voltaje, enchufes y encapsulamiento de transistores; para laminados y matrices reforzadas por fibra, debido a su baja contracción en el curado.

En cuanto al consumo por sectores de las resinas epoxi, podemos decir que sobre el 50% de la producción se utiliza para aplicaciones de recubrimiento de superficies, el resto se divide aproximadamente igual entre aplicaciones electrónicas, el sector de la construcción y usos diversos.

Los laminados de resinas epoxi son mucho menos importantes en términos de toneladas que los de poliéster (una décima parte); sin embargo, en términos de valor económico son mucho mayores.

1.3 MODIFICACIÓN DE TERMOESTABLES. MEJORA DE LA TENACIDAD

1.3.1 MODIFICACIÓN DE POLÍMEROS. MEZCLAS POLIMÉRICAS

Los polímeros a menudo se mezclan con otros componentes o aditivos que reciben el nombre de modificadores. La modificación de polímeros es uno de los métodos más rápidos, económicos y eficaces para obtener materiales con propiedades o características mejoradas a partir de los polímeros convencionales [23].

Las razones por las cuales se modifican los polímeros pueden ser variadas: reducción de costes [24], mejora de propiedades específicas, facilitar el procesado, obtención de estructuras determinadas, etc.

Los modificadores usados más frecuentemente se pueden englobar en las siguientes categorías, según la función del modificador en el polímero: antioxidantes, colorantes, estabilizantes térmicos, modificadores del impacto, plastificantes, etc.

El término modificador puede incluir una amplia gama de sustancias químicas: silicatos, fibras de vidrio, de carbono, madera, ceniza, etc. Especial importancia tiene cuando el modificador es otro compuesto polimérico; en este caso, el compuesto resultante recibe el nombre de mezcla polimérica.

Por mezcla polimérica se conoce a la combinación física de dos o más polímeros sin que exista reacción química entre ellos. De esta forma, se genera un nuevo material con propiedades distintas a la de los polímeros puros.

Las mezclas poliméricas tuvieron un importante crecimiento durante los años 1980. Hoy en día, constituyen más del 30% del consumo de polímeros y poseen una velocidad de crecimiento anual del 9%. Los beneficios de mezclar polímeros pueden discutirse desde el punto de vista de las propiedades del material y desde el punto de vista de la economía que puede aportar al fabricante [23,25].

Entre las razones para mezclar polímeros destacan: modificación de una resina determinada para un tipo de comportamiento específico, en la mayoría de los casos, mejorar la resistencia al impacto; ganancia económica, mediante la dilución de polímeros de ingeniería caros con productos básicos; mejora en el procesado de los polímeros especiales de alta temperatura; garantizar un conjunto de propiedades específicas para una determinada aplicación; etc.

La perspectiva de futuro para las mezclas poliméricas, es que continuarán desempeñando un papel importante en el desarrollo comercial y en las aplicaciones de los materiales plásticos, debido a su buen balance coste/rendimiento y a su capacidad para cubrir prestaciones que materiales poliméricos sin modificar no son capaces.

1.3.2 MODIFICACIÓN POLIMÉRICA DE UN TERMOESTABLE

Los sistemas termoestables son, por definición, redes poliméricas formadas durante la reacción de curado. Puesto que una resina termoestable no puede ser reprocesada, la modificación de un polímero termoestable requiere que el aditivo modificador sea añadido durante el estado inicial de prepolímero, antes de ser fabricado en su forma final tridimensional [23].

En el caso de polímeros termoestables, a menudo son modificados con otros polímeros, como elastómeros de alto o bajo peso molecular, polímeros termoplásticos, aceites, etc. Dependiendo de las propiedades y aplicaciones deseadas en el producto final, la cantidad del modificador puede variar en un amplio rango de composiciones que van del 2 al 50% en masa con respecto al termoestable.

Entre los motivos de la modificación de termoestables con materiales poliméricos destacamos [26,27]:

a) *Mejora de la tenacidad del material termoestable*

Es el principal motivo de modificación de materiales termoestables. Los materiales termoestables presentan baja tenacidad a la fractura debido a su estructura reticular altamente entrecruzada. La tenacidad se puede aumentar mediante la incorporación de una segunda fase termoplástica o elastomérica dispersa en la matriz termoestable

b) *Mejora de la estabilidad dimensional y calidad de las superficies de moldeo*

Este problema es típico de resinas de poliéster insaturadas, que debido a la contracción durante el curado, presentan una gran rugosidad superficial. Esta rugosidad se puede disminuir fuertemente mediante el empleo de un aditivo de "low-profile" como por ejemplo el polivinilacetato [28,29].

c) *Producir estructuras microporosas interconectadas en un recubrimiento basado en un polímero termoestable*

Un ejemplo típico son los recubrimientos epoxi-fenólicos para discos magnéticos: se desea introducir macro o microporosidad en el recubrimiento para mejorar la retención de un lubricante usado para aumentar la duración de la interfase cabeza-disco [30]. Esta morfología se consigue al mezclar los precursores del termoestable con una determinada cantidad de polivinilmetileter (PVME) que genere una estructura bicontinua; calentando en aire se produce la degradación oxidativa de PVME con la emisión de productos volátiles y la generación de la estructura macro o microporosa deseada.

d) *Aumento del módulo elástico durante el curado de composites preimpregnados o pre-preg*

Se modifica el prepeg con un termoplástico. Este termoplástico, aparte de su uso convencional de aumentar la tenacidad del material final, sirve para mantener el módulo elástico del composite alto mientras el termoestable cura a temperaturas menores que la temperatura de transición vítrea del modificador termoplástico.

El objetivo de generar mezclas termoestable-polímero puede enfocarse desde el punto de vista de la modificación del otro polímero; de esta forma, el termoestable actúa como aditivo modificador.

En este caso, la modificación de un polímero termoplástico con un termoestable se realiza fundamentalmente para *facilitar el procesado del termoplástico*: el procesado de polímeros termoplásticos resistentes a altas temperaturas a menudo es limitado por la necesidad de utilizar temperaturas mayores a su temperatura de transición vítrea, llevando a la degradación del mismo. La alta temperatura de procesado puede evitarse disolviendo en el termoplástico los precursores de un sistema termoestable que actúen como solventes reactivos.

Aunque se pueden citar otros ejemplos de la utilización de polímeros termoestables modificados; los citados anteriormente dan idea de la gran importancia práctica que tiene la modificación polimérica de termoestables.

1.3.3 AUMENTO DE TENACIDAD EN TERMOESTABLES

Puesto que el trabajo de esta tesis se enfoca en la modificación de polímeros termoestables con otro polímero a fin de aumentar su tenacidad, voy a profundizar un poco en las formas de mejorar la tenacidad en materiales termoestables.

Como se ha mencionado anteriormente, la estructura molecular de los polímeros termoestables consistente en redes poliméricas altamente entrecruzadas confiere a estos materiales el inconveniente de poseer muy pobre resistencia al impacto y a la iniciación y propagación de fisuras, lo que limita su utilización en muchas aplicaciones estructurales [31].

Por este motivo, en los últimos años se han realizado numerosas investigaciones con objeto de mejorar la tenacidad a la fractura de las resinas termoestables sin que se deterioren sus propiedades deseables [32-37].

Como las resinas epoxi son la clase de polímeros termoestables más utilizada en aplicaciones estructurales, debido a su gran versatilidad, la mayoría de estas

investigaciones se han enfocado en resinas epoxi [36-41]. Se ha alcanzado una gran comprensión en esta área y se han propuesto varios mecanismos de mejora de tenacidad en resinas epoxi.

Una alternativa exitosa para endurecer termoestables consiste en la incorporación de una fase de partículas poliméricas de origen termoplástico o elastomérico, que se encuentren dispersas en la fase continua de termoestable. De esta forma se han logrado importantes éxitos durante las últimas décadas, llegando a convertirse en una de las principales razones para la formación de mezclas poliméricas.

A continuación, se describen los procedimientos para generar esta morfología deseada, consistente en partículas poliméricas dispersas en una matriz termoestable:

Procedimientos para Generar una Dispersión de Partículas en un Termoestable. Ventajas e Inconvenientes

Hay dos procedimientos generales para obtener una dispersión de partículas poliméricas en una matriz termoestable:

- 1- *Mecanismo de Separación de Fases Inducida por la Polimerización (PIPS)*
- 2- *Adición de partículas poliméricas previamente preformadas*

En el primer caso, la fase dispersa del modificador es separada en el curso de la polimerización, y en el segundo caso, la fase dispersa es incorporada ya como partículas dispersas en los precursores iniciales.

A continuación, describiré brevemente ambos procedimientos [26,27,42]:

1. MECANISMO DE SEPARACIÓN DE FASES INDUCIDA POR LA POLIMERIZACIÓN (PIPS)

El modificador polimérico es inicialmente miscible en la mezcla de monómeros o precursores del termoestable; pero es separado durante la reacción de curado, debido principalmente al aumento del tamaño del oligómero termoestable. Por tanto, la fase dispersa se genera in situ durante el proceso de curado y fabricación del termoestable.

2. ADICIÓN DE PARTICULAS POLIMÉRICAS PREVIAMENTE PREFORMADAS.

El modificador polimérico se introduce ya separado, como una dispersión de partículas, en los monómeros o precursores del termoestable, y permanece heterogéneo durante el curado.

Las partículas poliméricas son preformadas en una etapa anterior, con el tamaño y distribución de partículas deseado. Las partículas preformadas más accesibles son los polvos de termoplástico y los polímeros core-shell que consisten en partículas cuyo corazón es elastomérico rodeado de una envoltura termoplástica.

Cada uno de estos procedimientos tiene ventajas e inconvenientes. Así:

1. *Procedimiento: Separación de Fases Inducida por la Polimerización (PIPS)*

Ventajas: las ventajas son la estabilidad y la baja viscosidad de la solución inicial de precursores, comparadas con las del otro procedimiento. No obstante, la principal ventaja es la posibilidad de generar una gran variedad de morfologías en el material final, hecho que no puede ser producido por el uso de partículas preformadas.

Desventajas: como desventajas tenemos la necesidad de establecer relaciones entre los ciclos de curado, las morfologías generadas y las propiedades resultantes para obtener las morfologías deseadas. Otra desventaja es que usualmente parte del modificador permanece disuelto en la matriz termoestable, incluso a conversión total de la reacción; si el modificador tiene baja temperatura de transición vítrea, produce una disminución de la temperatura de transición vítrea del material totalmente curado y una pérdida en las propiedades térmicas y mecánicas del material.

2. *Procedimiento: Adición de partículas poliméricas previamente preformadas*

Ventajas: la principal ventaja de este procedimiento es el control inicial que se tiene de la fracción del volumen disperso, de la distribución de tamaños de partículas y de la composición de la fase dispersa. Otra ventaja es la posibilidad de realizar estudios precisos relativos a la influencia de la adherencia interfacial [43] o de la distribución de tamaños de partículas [44] sobre las propiedades finales obtenidas.

Desventajas: la relativa alta viscosidad de la dispersión inicial y la posibilidad de que se formen aglomerados de partículas o incluso segregaciones macroscópicas durante el almacenamiento o curado.

Comparación del uso de Termoplásticos o Elastómeros para aumentar la Tenacidad de Resinas Epoxi

Decíamos que la tenacidad de los materiales termoestables se puede mejorar mediante la incorporación de una dispersión de partículas poliméricas en la matriz termoestable que pueden ser de naturaleza elastomérica o termoplástica.

Existen diferencias si la modificación es realizada con un termoplástico o si es realizada con un elastómero.

Seguidamente, se comentarán las principales características y problemas de la modificación con cada uno de ellos.

En ambos casos, vamos a suponer que la dispersión de partículas se produce durante el curado de las resinas (mecanismo PIPS).

MODIFICACIÓN CON ELÁSTOMEROS

La modificación de materiales termoestables con elastómeros fue utilizada con anterioridad a la modificación con termoplásticos, siendo la ruta más utilizada para aumentar la resistencia a la fractura de las resinas epoxi.

El aumento de la tenacidad de resinas epoxi con elastómeros se inició a finales de los años 1960 y principios de 1970 por investigadores de la B.F. Goodrich Company.

Los elastómeros que se utilizan para este propósito son normalmente elastómeros de bajo peso molecular, lo que ayuda a su disolución y dispersión en la resina termoestable.

Se ha obtenido que la fase elastomérica es capaz de aumentar, en gran medida, la tenacidad a la fractura de las resinas epoxi. Resulta que la tenacidad del material aumenta con la concentración de elastómero hasta un porcentaje entorno al 10-15% en peso del elastómero, y que depende fuertemente del tamaño de las partículas elastoméricas; así, generalmente las partículas pequeñas con un tamaño del orden de unidades de micrómetro son más efectivas para el endurecimiento que partículas grandes del tamaño de décimas de micrómetro.

Aunque los polímeros elastoméricos pueden aumentar sustancialmente la tenacidad de las resinas epoxi, tienen importantes limitaciones:

La mayor limitación resulta del hecho que el aumento de tenacidad puede ser alcanzado solamente a expensas de prestaciones de altas temperaturas y de propiedades mecánicas, como es la disminución de la temperatura de transición vítrea (T_g), del módulo elástico (E) y de la tensión de fluencia; como consecuencia de que parte del elastómero, el cual tiene baja T_g , permanece disuelto en la matriz termoestable.

Una segunda limitación es que el endurecimiento con elastómeros resulta ser ineficiente para resinas altamente entrecruzadas, debido a la limitada habilidad de estos epoxis de sufrir deformación de cizalla.

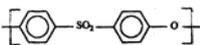
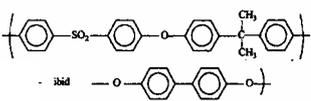
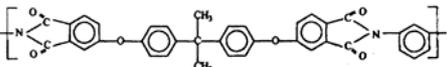
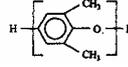
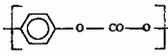
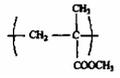
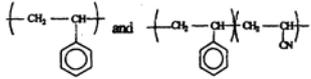
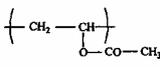
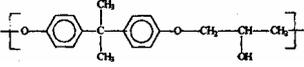
MODIFICACIÓN CON TERMOPLÁSTICOS

Como consecuencia de las limitaciones de la modificación con elastómeros y siguiendo las peticiones para diferentes aplicaciones de aumentar la tenacidad de los termoestables pero conservando una elevada T_g , la industria aeroespacial desarrolló recientemente (años 80) un nuevo enfoque para endurecer epoxis, que consistió en sustituir la modificación con elastómeros por la modificación con termoplásticos de ingeniería. Desde entonces, el aumento de tenacidad en resinas epoxi pasa por la modificación con polímeros termoplásticos.

Los requisitos que deben de cumplir los materiales termoplásticos para este fin, es que combinen buenas propiedades mecánicas (alto módulo, alta tenacidad) con una alta temperatura de transición vítrea, además de ser suficientemente solubles en el prepolímero a modificar; de esta forma se consigue aumentar la tenacidad de resinas altamente entrecruzadas sin sacrificar las propiedades térmicas y mecánicas del termoestable.

En la Tabla 1.3 se muestran algunas familias de termoplásticos usados para los propósitos de aumentar la tenacidad de resinas [27]. La mayoría de estos termoplásticos son polímeros amorfos de alta T_g y destacan: polisulfonas, poliéter sulfonas y poliéter imidas.

Tabla 1.3: Ejemplos de termoplásticos amorfos

Acrónimo	Nombre	Fórmula	T_g (°C)
PES	Poliéter sulfona		220
PSu or PSF	Polisulfona		
PEI	Poliéter imida		210
PPE	Poli(2,6 dimetil-1,4 fenilen éter)		210
PC	Policarbonato		140
PMMA	Polimetilmetacrilato		110
PS y SAN	Poliestireno y Poly(estireno-co-acrilonitrilo)		100
PVAc	Polivinilacetato		40
PKHH	Poli(hidroxil éter de bisfenol A)		90

El endurecimiento con termoplásticos resultó ser eficiente para epoxis con relativa alta densidad de entrecruzamientos. La condición necesaria es que se obtenga una interfase partícula-matriz sólida, ya sea a través de la unión química o a través de la unión física de la mezcla.

La tenacidad a la fractura de epoxis modificados con termoplásticos resultó aumentar continuamente con la concentración de termoplástico, a pesar de que la morfología de la mezcla cambia pasando de una dispersión de partículas, a estructura co-continúa y después a fase inversa. Sin embargo, con estas últimas morfologías se pueden producir importantes pérdidas en algunas de las propiedades deseadas del termoestable, tales como el módulo y la resistencia a disolventes, a pesar de que la tenacidad experimenta dramáticas mejoras.

En la Figura 1.4 se muestra, a modo de ejemplo, la variación de la tenacidad con la concentración de modificador termoplástico para dos sistemas particulares.

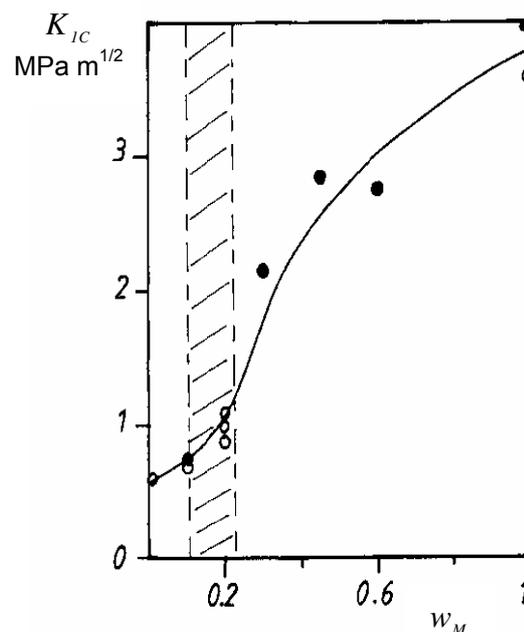


Figura 1.4: Factor de intensidad de tensiones crítico, K_{IC} , frente a la fracción en masa de termoplástico, w_M , para mezclas de un sistema epoxi (DGEBA-MCDEA) con dos termoplásticos (PPE(●) y PEI (○)), preparados por PIPS. El área rayada representa la región de morfologías co-continuas. (Figura de Pascault y Williams [29])

En cuanto a los mecanismos que producen el aumento de tenacidad en resinas epoxi modificadas con termoplásticos, parece que el mecanismo de “crack-bridging” participando de la deformación plástica de la fase dispersa es el principal mecanismo

del endurecimiento; aunque la eficacia óptima en el aumento de tenacidad se obtiene normalmente cuando varios mecanismos cooperan a la vez [31,45]. En la Figura 1.5 se ilustra en qué consiste este mecanismo de “crack-bridging”.

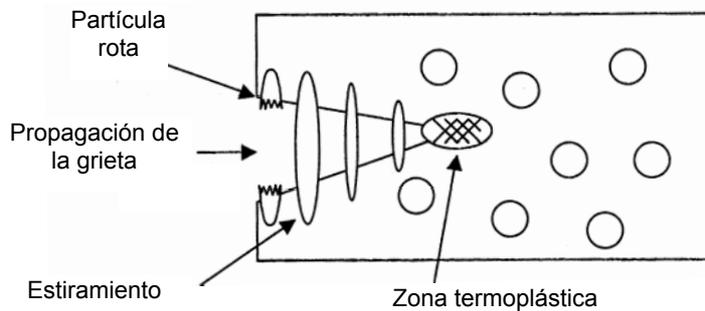


Figura 1.5: Esquema del mecanismo de crack-bridging

Otros factores, tales como las propiedades mecánicas del modificador y de la matriz, la morfología de los epoxis modificados, y la distribución y tamaño de las partículas dispersas, tienen un importante efecto en el grado de endurecimiento deseado. Sin embargo, todavía no se ha establecido inequívocamente una explicación detallada y cuantitativa de los efectos de estos parámetros sobre los mecanismos y la eficacia en la mejora de la tenacidad.

Entre las limitaciones de utilizar los termoplásticos como modificadores, nos encontramos con que el peso molecular promedio de los termoplásticos es mucho mayor que el de los líquidos elastoméricos. Esto conlleva una gran dificultad en el procesado por la alta viscosidad de la solución inicial. Además, el alto peso molecular influye en la localización de la composición crítica, la cual se desplaza a composiciones de modificador más bajas que con la utilización de elastómeros; disminuyendo así el intervalo de composiciones para el cual obtendremos la morfología deseada. Sin embargo, el alto peso molecular produce una mayor disipación de energía en el mecanismo de crack-bridging, favoreciendo el aumento de tenacidad.

Desde el punto de vista mecánico, se requiere un buen nivel de adhesión entre las partículas termoplásticas y la fase termoestable para asegurar la transferencia de deformación y para favorecer los estiramientos dúctiles de las partículas termoplásticas durante el mecanismo de crack-bridging.

1.4 SEPARACIÓN DE FASES INDUCIDA POR LA POLIMERIZACIÓN (PIPS)

El trabajo de esta tesis versa sobre la modificación de resinas con un modificador termoplástico, utilizando para ello el mecanismo de separación de fases inducida por la polimerización, PIPS.

Por este motivo, voy a profundizar en esta técnica de PIPS y en los factores que van a influir en el tipo y en las características de la morfología generada en las mezclas, la cual es determinante de las propiedades finales desarrolladas por estos materiales.

1.4.1 GENERALIDADES DE PIPS

Como decíamos anteriormente, la técnica de PIPS consiste en partir de una mezcla inicialmente homogénea del aditivo modificador en la mezcla de monómeros reactivos; se produce entonces la reacción de polimerización del termoestable, lo que induce que a una determinada conversión de la reacción se produzca una separación de fases, dando lugar a una mezcla inmiscible termoestable-modificador.

La causa principal de la disminución de solubilidad del modificador en la mezcla reactiva termoestable y la consecuente separación de fases, es el aumento del tamaño promedio del oligómero termoestable en formación, produciendo una disminución de la entropía del sistema con el consiguiente aumento de la energía libre de mezcla.

A continuación, se explicará el proceso de PIPS con ayuda de un diagrama de transformación temperatura frente composición, $T - \phi$ (Figura 1.6) [26, 27].

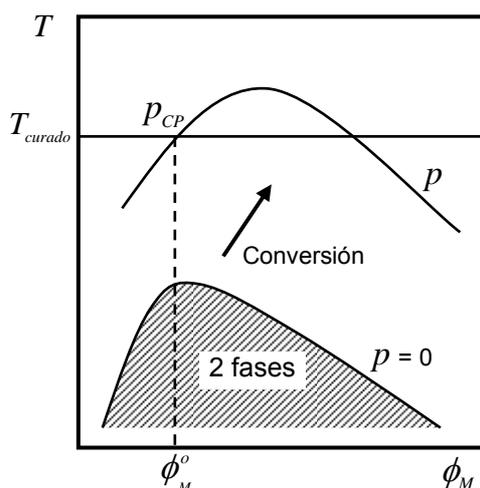


Figura 1.6: Evolución con la conversión del diagrama temperatura-composición para una mezcla termoestable-modificador con un comportamiento de temperatura crítica superior de disolución (ϕ_M^o = fracción en volumen inicial del modificador, p_{CP} = conversión de punto de nube)

La Figura 1.6 muestra un esquema del proceso de PIPS para una mezcla termoestable-modificador con un comportamiento de temperatura crítica superior de disolución (la miscibilidad de la mezcla aumenta con la temperatura).

Las curvas representan a la curva de puntos de nube que es el límite de la separación de fases. Esta curva se desplaza a mayores temperaturas al aumentar la conversión.

Supongamos una formulación inicial con una composición de modificador ϕ_M^o que se mantiene a una temperatura de curado, T_{curado} ; entonces, la solubilidad con el modificador disminuye, debido principalmente al aumento del tamaño del termoestable en formación que disminuye la entropía de mezcla [26]. Otro factor que puede afectar al límite de solubilidad, es un posible cambio del parámetro de interacción (χ) entre el modificador y las especies del termoestable [46] durante la reacción; que puede favorecer la mezcla o la demezcla en función de si χ disminuye o aumenta.

La separación de fases empieza cuando la curva de puntos de nube alcanza el punto p_{CP} (para ϕ_M^o, T_{curado}). A esta conversión se conoce como conversión de punto de nube.

La situación correspondiente a un comportamiento LCST (temperatura crítica inferior de disolución) consiste en mover la curva de puntos de nube a menores temperaturas cuando la conversión aumenta.

El proceso de PIPS puede describirse también usando diagramas de transformación conversión-composición a temperatura constante (Figura 1.7)

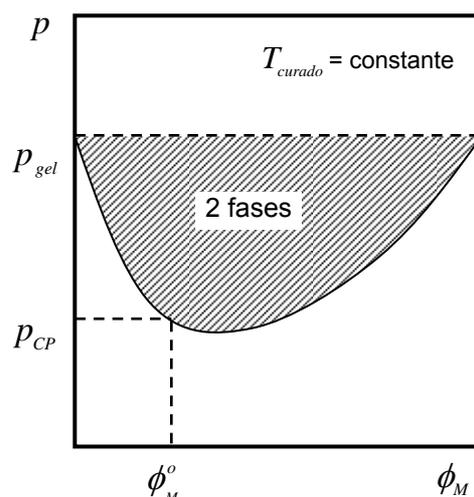


Figura 1.7: Diagrama conversión-composición para una mezcla termoestable-modificador con un comportamiento de temperatura crítica superior de disolución (ϕ_M^o =fracción en volumen inicial del modificador, p_{CP} =conversión de punto de nube)

La utilización de la técnica de PIPS para la preparación de epoxis modificados con elastómeros fue reportado por McGarry et al. a finales de los años 1960 y a principios de los años 1970 [47,48]. La sustitución de elastómeros por termoplásticos no tuvo lugar hasta los años 1980 [49], siendo pioneros en este campo Bucknall y Partridge [50].

La separación de fases inducida por la polimerización se utiliza para sintetizar una gran variedad de materiales poliméricos de interés tecnológicos [26,27]. Con esta técnica se producen adhesivos de alta tenacidad (adhesivos epoxi modificados con elastómeros) [51,52], mezclas de plásticos termorrígidos con polímeros termoplásticos de uso en materiales compuestos [53], dispersiones de cristales líquidos en materiales poliméricos [54,55] de uso en pantallas de televisión, ventanas transparentes/opacas (estado modificable con un pequeño potencial eléctrico) [56-58], resinas poliéster insaturado de baja contracción [59] etc. También se puede emplear para producir partículas termoplásticas con morfologías core-shell de distinta composición, empleando una doble separación de fases inducida por la polimerización [60].

Esta técnica de PIPS puede dar lugar a diferentes tipos de morfologías. En todos los casos, la morfología final quedará congelada por efecto de la gelificación y/o vitrificación que tiene lugar durante la formación de la red polimérica. Por consiguiente, durante el curado isoterma de una mezcla inicialmente homogénea formada por un polímero modificador y los precursores de un termoestable, se espera que ocurran tres transformaciones fundamentales:

- *Separación de fases* - transformación de un sistema homogéneo en un sistema heterogéneo
- *Gelificación* - formación irreversible de un gel elástico insoluble
- *Vitrificación* - formación de un sólido vítreo

En la mayoría de los sistemas la separación de fases tiene lugar bien antes de la gelificación, pero podría producirse después.

En el desarrollo de polímeros termoestables modificados a través del proceso de PIPS, la miscibilidad del modificador juega un papel muy importante. Por un lado, el modificador debe ser miscible en el sistema reactivo, y por el otro, ha de separarse en fases durante el curado y a poder ser antes de la gelificación del termoestable.

Una vez seleccionado el modificador a utilizar, hay que tener en cuenta otros factores del modificador, como son: la composición, el peso molecular, la distribución de pesos moleculares y la naturaleza de grupos finales, ya que van a tener un fuerte efecto en la

localización del límite de miscibilidad [26]. En general, un aumento en la polaridad del modificador (por ejemplo incorporando copolímeros polares en las cadenas) aumentará la miscibilidad del sistema; mientras que un aumento de la masa molecular la disminuirá, haciendo que la separación de fases empiece a una conversión menor. Por tanto, una vez que el tipo de modificador es seleccionado, su miscibilidad con los precursores del termoestable se puede variar significativamente, modificando la naturaleza de los grupos finales o la distribución de pesos moleculares.

Los modificadores pueden presentar dos tipos de comportamientos [24]:

- *Comportamiento de temperatura crítica superior de disolución (UCST)*, sucede si la miscibilidad del sistema aumenta con la temperatura.
- *Comportamiento de temperatura crítica inferior de disolución (LCST)*, si por el contrario, la miscibilidad disminuye con el aumento de temperatura.

Hay algunos casos en los que la mezcla con el modificador puede presentar ambos comportamientos.

1.4.2 RELACIÓN ENTRE PROPIEDADES FINALES Y MORFOLOGÍA. FACTORES QUE AFECTAN A LA MORFOLOGÍA

El comportamiento mecánico y de fractura de los polímeros termoestables modificados va a venir determinado por una serie de características de la fase continua y por otras de la fase dispersa. Así:

- *De la fase continua o matriz* - las características que influyen son:
 - densidad de reticulación (densidad de puntos de entrecruzamiento)
 - temperatura de transición vítrea
- *De la fase dispersa* - influyen las siguientes características:
 - fracción volumétrica
 - tamaño promedio de partícula
 - distribución de tamaños de partículas
 - adhesión de la interfase partícula-matriz
 - morfología de la fase dispersa
 - temperatura de transición vítrea de la fase dispersa

Vemos pues, que las propiedades finales y consecuentemente las aplicaciones de estos materiales modificados, van a estar estrechamente relacionadas con las morfologías generadas en el proceso de separación de fases.

Durante el proceso de PIPS se pueden generar diferentes tipos de morfologías. El tipo de morfología generada va a depender fundamentalmente de la localización de la composición de la mezcla inicial, ϕ_M^o , con respecto a la composición crítica, $\phi_{M\text{ crítica}}$ [27,42]. La $\phi_{M\text{ crítica}}$ es la composición a la cual se produce una inversión en las fases separadas y se puede calcular teóricamente utilizando el modelo termodinámico de Flory-Huggins. Así:

- Para composiciones iniciales del modificador menores a la composición crítica, $\phi_M^o < \phi_{M\text{ crítica}}$, se obtiene una morfología consistente en partículas ricas en modificador dispersas en una matriz rica en termoestable.
- Para composiciones iniciales del modificador mayores a la composición crítica, $\phi_M^o > \phi_{M\text{ crítica}}$, se obtiene la morfología inversa, es decir, partículas ricas en epoxi dispersas en una matriz rica en modificador.
- Para composiciones iniciales del modificador próximas a la composición crítica, $\phi_M^o \approx \phi_{M\text{ crítica}}$, se pueden obtener distintos tipos de morfologías: estructuras co-continuas, morfología de fase dual conteniendo ambas estructuras anteriores, estructura ribbonlike, etc.

Las morfologías se caracterizan además de por el tipo de estructura formada, por otros parámetros morfológicos, como son: el tamaño, la concentración y la fracción de volumen de partículas de fase dispersa; que van a determinar, en gran medida, las propiedades finales y la aplicaciones de estos materiales.

Estas características morfológicas van a venir determinadas por factores termodinámicos (evolución del diagrama de fases con la conversión) y por factores cinéticos (competencia entre la cinética de separación de fases y la cinética de polimerización); además, estarán influenciadas por las transformaciones que sufre el polímero durante la reacción (gelificación y vitrificación).

Un análisis termodinámico de la separación de fases nos permite determinar las regiones donde la mezcla permanece estable (la separación de fases no se produce), metaestable (la separación de fases puede ocurrir) e inestable (la separación de fases tiene lugar). Cuando la mezcla evoluciona por la región metaestable, la posibilidad de empezar la separación de fases vendrá determinada por la relación entre la velocidad intrínseca del proceso de separación de fases y la velocidad de reacción: Si la relación es lo suficientemente alta, se formará una nueva fase con una composición que puede ser predicha por el análisis termodinámico. Si por el contrario la relación es lo suficientemente baja, no se observará la separación de fases hasta que se alcance la

región inestable; y en ese punto la separación de fases ocurrirá por descomposición espinodal [26].

Para sistemas que polimerizan en etapas, tipo epoxi-amina, se han desarrollado modelos termodinámicos y cinéticos del proceso de separación de fases. Estos modelos permiten dar una interpretación semicuantitativa de las morfologías generadas durante la reacción de polimerización y evaluar la influencia de las variables que determinan el proceso de separación de fases.

Una vez que la influencia de las diferentes variables es racionalizada, las morfologías obtenidas pueden ser modificadas ajustando las formulaciones (naturaleza y concentración de modificador) o el ciclo de curado (temperatura y tiempo).

El uso eficiente del proceso de separación de fases en polímeros termoestables modificados, requiere un conocimiento profundo de los factores que controlan las morfologías generadas y de las relaciones entre morfologías y propiedades finales.

Varios grupos de investigadores se han dedicado a esta área durante la última década [61-63]. Algunos problemas se han solucionado, pero todavía quedan cuestiones sin resolver.

1.4.3 TERMODINÁMICA DE SEPARACIÓN DE FASES

Como acabamos de mencionar, la termodinámica de separación de fases desempeña un papel fundamental en la morfología desarrollada por las mezclas poliméricas, determinando las propiedades y aplicaciones finales de estos materiales [64].

Para predecir (o explicar) la variedad de morfologías generadas en materiales termoestables modificados por este mecanismo de PIPS, es necesario empezar con una descripción termodinámica razonable del proceso de separación de fases.

El análisis termodinámico nos indicará estados de equilibrio que pueden ser logrados para cualquier conjunto dado de condiciones cuando dos polímeros se mezclan [65].

De esta forma, nos permitirá obtener el diagrama de fases a conversión cero y la evolución del mismo con la conversión.

- *El diagrama de fases a conversión cero:* corresponde al diagrama de fases de la mezcla inicial del modificador en los precursores del termoestable. Su determinación permite conocer las condiciones para las cuales la mezcla inicial es miscible.
- *La evolución del diagrama de fases con la conversión,* nos va a permitir conocer para una determinada temperatura de curado, la conversión a la cual se produce la separación de fases.

En general, los diagramas de fases de mezclas poliméricas van a estar severamente afectados por las propiedades moleculares de los componentes que forman la mezcla, tales como el peso molecular, la polidispersidad, la composición química, etc. [66,67].

Además, la termodinámica nos va a permitir determinar un parámetro muy importante que es la composición crítica de la mezcla. Este parámetro indica, para una determinada temperatura o conversión, la composición de la mezcla para la cual ambas fases separadas tienen la misma composición y volumen; caracterizándose además porque marca una inversión en la naturaleza de las fases separadas. Por consiguiente, el punto crítico va a ser determinante en la continuidad y el tipo de morfología, en la composición de las fases separadas, y en los mecanismos de separación de fases.

Las características del diagrama de fases para una determinada temperatura de curado y la diferencia de la composición inicial con respecto a la composición crítica, determinan, en gran medida, el comienzo de la separación de fases por el mecanismo de PIPS y las morfologías generadas durante la polimerización. De aquí se deduce la gran importancia que tiene realizar un análisis termodinámico completo del proceso de separación de fases.

El análisis termodinámico requiere el cálculo de la energía libre de Gibbs de la mezcla homogénea (ΔG^m), para lo cual se dispone de varios modelos [68].

El procedimiento que se debe seguir para realizar un análisis termodinámico de la separación de fases implica los siguientes pasos:

- 1- Seleccionar el modelo termodinámico más apropiado para calcular la energía libre de mezcla (ΔG^m)
- 2- Determinar los valores de los parámetros característicos de las mezclas que son requeridos por la teoría. Por ejemplo: tamaño, polidispersidad, densidad, determinación experimental de la curva de puntos de nube, etc
- 3- Resolver el sistema de ecuaciones para la teoría seleccionada
- 4- Reajustar los parámetros de ajuste de la teoría a fin de optimizar el ajuste
- 5- Hacer predicciones del comportamiento termodinámico y verificarlas experimentalmente

El paso más importante es la selección del modelo teórico. Debe buscarse un equilibrio entre la complejidad del modelo y que éste sea adecuado para describir el comportamiento experimental.

MODELOS

Existen diferentes modelos para describir la termodinámica de separación de fases [65]. Los métodos de estadística mecánica que utilizan un modelo semicristalino de elementos regularmente colocados sobre una “red” se conocen como teorías de red. Los modelos de teorías de red son los más usados para interpretar y predecir el equilibrio de fases en sistemas multicomponentes conteniendo polímeros. De todos los modelos de red, el más conocido es el modelo de Flory-Huggins, que fue desarrollado en 1941, y que se ha convertido a lo largo de más de 50 años en la piedra angular de la termodinámica de las mezclas poliméricas.

Entretanto se han hecho muchos avances; entre ellos destaca el desarrollo de los modelos de ecuaciones de estado. A pesar de estos avances y de que la teoría de Flory-Huggins tiene fallos importantes, esta teoría sigue manteniendo el lugar predominante en la termodinámica de mezclas poliméricas.

PROBLEMAS

La termodinámica es la llave para comprender el comportamiento de las mezclas poliméricas, pero tiene varias limitaciones importantes [69]:

- En primer lugar, el alto tamaño de las moléculas poliméricas hace que los sistemas tengan altas viscosidades y bajos coeficientes de difusión, lo que conlleva que las condiciones termodinámicas de equilibrio sean difíciles de alcanzar.
- Otra dificultad es la falta de teorías capaces de predecir detalles del equilibrio de fases en sistemas comerciales complejos.
- El análisis termodinámico de la separación de fases inducida por la polimerización se complica en gran medida cuando tiene lugar a conversiones mayores a la gelificación. Después de la gelificación, es necesario tener en cuenta la distribución de especies finitas presentes en el *sol* e incluir la contribución elástica a la energía libre [15,16], haciendo que el desarrollo matemático se vuelve muy complejo.

Para evitar los problemas introducidos por la gelificación, podemos testar la validez del modelo a utilizar para el análisis de PIPS en un sistema en el cual la gelificación quede excluida, por la selección de un monómero y un comonómero que vayan por polimerización lineal, por ejemplo un epoxi bifuncional y una monoamina.

Existen varios artículos en los que se ha analizado termodinámicamente el proceso de PIPS en sistemas que van por polimerización lineal [70] y [71].

1.5 OBJETIVO

El objetivo principal de este trabajo es analizar mediante sistemas experimentales simplificados la separación de fases en diversos sistemas epoxi-amina modificados con un polímero termoplástico, y correlacionar los resultados termodinámicos con las morfologías desarrolladas por los materiales y con algunas de sus propiedades.

Los sistemas a estudiar permitirán seguir la evolución del comportamiento de materiales en los que la estructura química del sistema epoxi se modifica continuamente desde la correspondiente a un polímero lineal hasta la del polímero altamente entrecruzado. Ello permitirá ampliar el conocimiento de las diferentes variables que influyen sobre el comportamiento de materiales basados en polímeros entrecruzados de interés industrial.

Antecedentes generales de este trabajo se encuentran en la bibliografía citada en los apartados anteriores. Sin embargo, no se han reportado en la bibliografía estudios experimentales sobre sistemas modelo modificados con polímeros termoplásticos, en los que la estructura del sistema epoxi haya sido modificada de forma continua y controlada mediante la formulación, con concentraciones preestablecidas de una mono y una diamina seleccionadas. Esto permitirá establecer correlaciones y aplicar modelos teóricos para vincular la estructura molecular del sistema epoxi con las propiedades termodinámicas, los diagramas de fases, las morfologías desarrolladas y las propiedades finales obtenidas por los materiales.

1.6 REFERENCIAS

1. Gedde, U. W. en *Polymer Physics*; Chapman & Hall: London 1995; p. 15.
2. Brydson, J. A. en *Plastics Materials*, 7ª edición; Butterworth-Heinemann: Oxford 1999; p.11.
3. Centro Español de Plásticos (CEP) en *El sector de los Plásticos 2008*, Barcelona.
4. Fried, J. R. en *Polymer Science and Technology*; Prentice Hall, PTR, Englewood Cliffs: New Jersey 1995; capítulo 1, p.1.
5. Gedde, U. W. en *Polymer Physics*; Chapman & Hall: London 1995; p. 1.
6. Saja, J. A. en *Introducción a la Física de los Materiales*; Secretariado de Publicaciones e Intercambio Editorial de la Universidad de Valladolid: Valladolid 2000; p. 167.
7. LLorente, M. A.; Horta, A. en *Técnicas de Caracterización de Polímeros*; UNED: Madrid 1991; p. 33.
8. Chawla, K. K. en *Composite Materials, Science and Engineering*; Springer: New York 1987; capítulo 3, p. 58.
9. Osswald, T. A.; Menges, G. en *Materials Science of Polymers for Engineers*; Hanser Publishers: Munich 1996; p. 9.
10. LLorente, M. A.; Horza, A. en *Técnicas de Caracterización de Polímeros*; UNED: Madrid 1991; p. 15.
11. Saja, J. A. en *Introducción a la Física de los Materiales*; Secretariado de Publicaciones e Intercambio Editorial de la Universidad de Valladolid: Valladolid 2000; p. 175.
12. Ehrenstein, G. W. en *Polymeric Materials. Structure – Properties – Applications*; Hanser: Munich 2001; capítulo 4, p. 92.
13. Hellerich, W.; Harsch, G.; Haenle, S. en *Guía de Materiales Plásticos. Propiedades, Ensayos, Parámetros*; Hanser Editorial: Barcelona 1989.
14. Munk, P. en *Introduction to Macromolecular Science*; John Wiley & Sons: New York 1989; p. 124.
15. Pascault, J. P.; Sautereau, H.; Verdu, J.; Williams, R. J. J. en *Thermosetting Polymers*; Marcel Dekker, Inc: New York 2002; capítulo 2, p. 6.
16. Oyanguren, P. A.; Galante, M. J.; Andromaque, K.; Frontini, P. M.; Williams, R. J. J.; *Polymer* 1999, 40, 5249-5255.
17. Smith, W. F. en *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*, 2ª edición; McGraw-Hill: Madrid 1993; p. 407.
18. Pascault, J. P.; Sautereau, H.; Verdu, J.; Williams, R. J. J. en *Thermosetting Polymers*; Marcel Dekker, Inc: New York 2002; capítulo 2, p. 24.
19. Brydson, J. A. en *Plastics Materials*, 7ª edición; Butterworth-Heinemann: Oxford 1999; capítulo 26, p. 744.
20. Lin S. C.; Pearce, E. M. en *High – Performance Thermosets: Chemistry, Properties, Applications*; Hanser Publishers: Munich 1994; capítulo 8, p. 247.

21. Fried, J. R. en *Polymer Science and Technology*; Prentice Hall, PTR, Englewood Cliffs: New Jersey 1995; p. 328.
22. Billmeyer, F. W. en *Textbook of Polymer Science*, 3ª edición; John Wiley & Sons: New York 1984; p. 445.
23. Utracki, L. A. en *Polymer Blends Handbook, Volume 2*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht 2002.
24. Utracki, L. A. en *Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology*; Hanser Publishers: Munich 1989; capítulo 1, p. 13.
25. Utracki, L. A. en *Commercial Polymer Blends*; Chapman & Hall: London 1998; capítulo 6, p. 85.
26. Williams, R. J. J.; Rozenberg, B. A.; Pascault, J. P. en *Advances in Polymer Science Vol. 128: Polymer Analysis, Polymer Physics*; Springer: Berlin 1997; p. 95-156.
27. Pascault, J. P.; Williams, R. J. J. en *Polymer Blends Vol. 1: Formulation*; Eds.: Paul, D. R., Bucknall, C. B.; John Wiley & Sons, Inc: New York 2000; capítulo 13, p. 379-415.
28. Suspene, L.; Yang, Y. S.; Pascault, J. P. en *Toughened Plastic I: Science and Engineering, Advances in Chemistry Series 233*; Eds.: Riew, C. K.; Kinloch; American Chemical Society: Washington DC. 1993; capítulo 7, p. 163-188.
29. Dong, J. P.; Huang, J. G.; Lee, F. H.; Roan, J. W.; Huang, Y. J.; *Journal of Applied Polymer Science* 2004, 91, 3369-3387.
30. Prime B. en *Thermal Characterization of Polymeric Materials, Volumen 2*, 2ª edición; Ed.: Turi, E. A.; Academic Press: San Diego 1997; capítulo 6, p. 1380.
31. Yee, A. F.; Du, J.; Thouless, M. D. en *Polymer Blends Vol. 2: Performance*; Eds.: Paul, D. R., Bucknall, C. B.; John Wiley & Sons, Inc: New York 2000; capítulo 26, p. 225.
32. Auad, M. L.; Frontini, P. M.; Borrajo, J.; Aranguren, M. I.; *Polymer* 2001, 42, 3723-3730.
33. Soulé, E. R.; Jaffrennou, B.; Méchin, F.; Pascault, J. P.; Borrajo, J.; Williams, R. J. J.; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 2006, 44, 2821-2827.
34. Barral, L.; Cano, J.; Díez, F. J.; López, J.; Ramírez, C.; Abad, M. J.; Ares, A.; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 2002, 40, 284-289.
35. Schroeder, W. F.; Yáñez, M. J.; Aranguren, M. I.; Borrajo, J.; *Journal of Applied Polymer Science* 2006, 100, 4539-4549.
36. Ritzenthaler, S.; Girard-Reydet, E.; Pascault, J. P.; *Polymer* 2000, 41, 6375-6386.
37. Verchere, D.; Pascault, J. P.; Sautereau, H.; Moschiar, S. M.; Riccardi, C. C.; Williams, R. J. J.; *Journal of Applied Polymer Science* 1991, 42, 701-716.
38. Ruseckaite, R. A.; Williams, R. J. J.; *Polymer International* 1993, 30, 11-16.
39. Girard-Reydet, E.; Vicard, V.; Pascault, J. P.; Sautereau, H.; *Journal of Applied Polymer Science* 1997, 65, 2433-2445.
40. Torres, A.; Lopez de Ullibarri, I.; Abad, M. J.; Barral, L.; Cano, J.; García Garabal, S.; Díez, F. J.; López, J.; Ramírez, C.; *Journal of Applied Polymer Science* 2004, 92, 461-467.
41. Zucchi, I. A.; Galance, M. J.; Williams, R. J. J.; *Polymer* 2005, 46, 2603-2609.

42. Pascault, J. P.; Sautereau, H.; Verdu, J.; Williams, R. J. J. en *Thermosetting Polymers*; Marcel Dekker, Inc: New York 2002; capítulo 8, p. 226.
43. Sue, H. J.; García-Meitin, E. I.; Pickelman, D. M.; Yang, P. C. en *Toughened Plastics I: Science and Engineering, Advances in Chemistry Series 233*; Eds.: Riew, C. K.; Kinloch, A. J.; American Chemical Society: Washington DC. 1993; capítulo 10, p. 259.
44. Levita, G.; Marchetti, A.; Lazzeri, A.; *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia* 1991, 41, 179-194.
45. Pascault, J. P.; Sautereau, H.; Verdu, J.; Williams, R. J. J. en *Thermosetting Polymers*; Marcel Dekker, Inc: New York 2002; capítulo 13, p. 389.
46. Riccardi, C. C.; Borrajo J.; Williams, R. J. J.; Girard-Reydet, E.; Sautereau, H.; Pascault, J. P.; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 1996, 34, 349-356.
47. Sultan, J. N.; Laible, R. C.; McGarry, F. J.; *Applied Polymer Symposia* 1971, 16, 127-136.
48. Sultan, J. N.; McGarry, F. J.; *Polymer Engineering and Science* 1973, 13, 1, 29-34.
49. Pearson, R. A. en *Toughened Plastics I: Science and Engineering, Advances in Chemistry Series 233*; Eds.: Riew, C. K.; Kinloch, A. J.; American Chemical Society: Washington DC. 1993; capítulo 17, p. 405.
50. Gomez, C. M.; Bucknall, C. B.; *Polymer* 1993, 34, 10, 2111-2117.
51. Riew, C. K.; Gillham, J. K. en *Rubber-Modified Thermoset Resins, Advances in Chemistry Series 208*, American Chemical Society: Washington DC. 1984.
52. Riew, C. K.; Kinloch, A. J. en *Toughened Plastics I: Science and Engineering, Advances in Chemistry Series 233*; American Chemical Society: Washington DC. 1993.
53. Varley, R. J.; Hodgkin, J. H.; *Polymer* 1997, 38, 5, 1005-1009.
54. Hoppe, C. E.; Galante, M. J; Oyanguren, P. A.; Williams, R. J. J.; *Macromolecules* 2002, 35, 6324-6331.
55. Hoppe, C. E.; Galante, M. J; Oyanguren, P. A.; Williams, R. J. J.; *Macromolecular Chemistry and Physics* 2003, 204, 928-935.
56. Bharghava, R.; Wang, S. Q.; Koenig, J. L.; *Macromolecules* 1999, 32, 8982-8989.
57. Nwabunma, D.; Chiu, H. W.; Kyu, T.; *Macromolecules* 2000, 33, 4, 1416-1424.
58. Lucchetti, L.; Simoni, F.; *Journal of Applied Physics* 2000, 88, 7, 3934-3940.
59. Li, W.; Lee, L. J.; *Polymer* 2000, 41, 685-697.
60. Galante, M. J.; Borrajo, J.; Williams, R. J. J.; Girard-Reydet, E.; Pascault, J. P.; *Macromolecules* 2001, 34, 2686-2694.
61. Moschiar, S. M.; Riccardi, C. C.; Williams, R. J. J.; Verchere, D.; Sautereau, H.; Pascault, J. P.; *Journal of Applied Polymer Science* 1991, 42, 717-735.
62. Riccardi, C. C.; Borrajo J.; *Polymer International* 1993, 32, 241-246.
63. Riccardi, C. C.; Borrajo J.; Williams, R. J. J.; *Polymer* 1994, 25, 5541-5550.
64. Paul, D. R. en *Polymer Blends, volumen 1*; Eds.: Paul, D. R.; Newman, S.; Academic Press, Inc: San Diego 1978; capítulo 1, p. 1.
65. Paul, D. R.; Bucknall, C. B. en *Polymer Blends Vol. 1: Formulation*; Eds.: Paul, D. R., Bucknall, C. B.; John Wiley & Sons, Inc: New York 2000; capítulo 1, p. 1.

66. Soulé, E. R.; Fine, T.; Borrajo, J.; Williams, R. J. J.; Pascault, J. P.; *Journal of Applied Polymer Science* 2006, 100, 1742-1747.
67. Choi, J. J.; Bae, Y. C.; *European Polymer Journal* 1999, 35, 1703-1711.
68. Utracki, L. A. en *Polymer Blends Handbook, Volume 1*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht 2002; capítulo 2, p. 168.
69. Utracki, L. A. en *Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology*; Hanser Publishers: Munich 1989; capítulo 2, p. 29.
70. Zucchi, I. A.; Galante, M. J.; Borrajo, J.; Williams, R. J. J.; *Macromolecular Symposium* 2003, 198, 295-307.
71. Zucchi, I. A.; Galante, M. J.; Borrajo, J.; Williams, R. J. J.; *Macromolecular Chemistry and Physics* 2004, 205, 676-683.

CAPÍTULO 2

EXPERIMENTAL

EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES	1
2.1.1 CARACTERIZACIÓN DEL PRECURSOR EPOXI	2
2.1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS AGENTES POLIMERIZANTES	5
2.1.2.1 <i>Caracterización de la diamina</i>	5
2.1.2.2 <i>Caracterización de la monoamina</i>	8
2.1.3 CARACTERIZACIÓN DEL MODIFICADOR	9
2.2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES	13
2.2.1 DETECCIÓN DEL PUNTO DE NUBE	14
2.2.1.1 <i>Aparato de medición de luz transmitida acoplado a un láser He-Ne</i>	15
2.2.2 ANÁLISIS TÉRMICO	20
2.2.2.1 <i>Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)</i>	22
2.2.2.2 <i>Análisis Termogravimétrico (TGA)</i>	30
2.2.3 ANÁLISIS MORFOLÓGICO	36
2.2.3.1 <i>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</i>	39
2.3 REFERENCIAS	46

EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan los materiales y las técnicas experimentales que se han utilizado en este trabajo.

2.1 MATERIALES

Los materiales objeto de estudio consisten en diferentes sistemas epoxi-amina modificados con un polímero termoplástico.

Los sistemas epoxi-amina estudiados están compuestos por cantidades estequiométricas de grupos epoxi e hidrógenos de grupos amino; y se diferencian solamente en la naturaleza de los grupos amino, los cuales fueron proporcionados por una monoamina (MA) y una diamina (DA) en diferentes proporciones.

Se estudiaron un total de cinco sistemas epoxi-amina diferentes, donde los grupos amino fueron: 100%MA, 75%MA-25%DA, 50%MA-50%DA, 25%MA-75%DA y 100%DA, expresados como porcentaje de equivalentes amino. De esta forma, se varió la estructura del polímero epoxi resultante mediante la formulación, desde el polímero lineal al polímero altamente entrecruzado.

- El precursor epoxi fue un diglicidil éter de bisfenol A, DGEBA
- La monoamina (MA) fue la α -aminodifenilmetano, ADM
- La diamina (DA) fue la 4,4'-metilenbis(2,6-dietilanilina), MDEA
- El modificador termoplástico fue un poliestireno (PS), que se mezcló con los diferentes sistemas epoxi en proporciones desde 0 al 25% en masa de PS.

Todos los componentes se han utilizado como se han recibido, sin purificación alguna.

En cuanto a estudios que existen de estos materiales, se han encontrado en la bibliografía ciertos trabajos sobre alguno de los sistemas de estudio de esta tesis. Así, en [1,2] se estudia termodinámicamente el proceso de PIPS para un poliestireno modificado con el termoestable DGEBA/MDEA. En estos casos, la modificación está orientada en mejorar la procesabilidad del PS y no en aumentar la tenacidad del termoestable, como es nuestro caso. Otros estudios se enfocan en la morfología y en las propiedades desarrolladas por estos materiales [3,4].

Se han encontrado también trabajos sobre la caracterización del sistema termoestable DGEBA/MDEA sin modificar, desde el punto de vista cinético [5,6] y desde el punto de vista de propiedades dieléctricas [6].

A continuación describiremos cada uno de estos compuestos seleccionados, relatando las características más relevantes de cada uno de ellos. La información se obtuvo a partir del fabricante y a partir de ensayos realizados en nuestro laboratorio mediante técnicas de caracterización convencionales. Además, se discutirá el motivo de la elección de estos materiales como sistemas de estudio.

2.1.1 CARACTERIZACIÓN DEL PRECURSOR EPOXI

El precursor epoxi fue un diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA). La estructura molecular del DGEBA se presenta en la Figura 2.1.

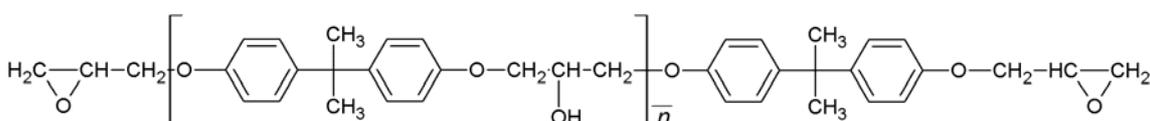


Figura 2.1: Estructura molecular del diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)

donde \bar{n} representa el número promedio de unidades estructurales.

El producto comercial utilizado fue Araldite GY-260 suministrado por Ciba-Geiby.

En primer lugar se determinó el peso equivalente de este epoxi. Esta medida da la masa de precursor por equivalente epoxi y es necesario conocerla para calcular la cantidad de amina requerida para formar la mezcla estequiométrica. Además, este dato nos permitirá estimar el valor promedio de \bar{n} .

La determinación del peso equivalente del epoxi se realizó en nuestro laboratorio mediante una técnica convencional de análisis químico [7], obteniéndose un valor de 188g/eq epoxi. De aquí resultó un \bar{n} de 0,13, indicando que nuestro precursor epoxi está formado mayormente por moléculas sin polimerizar (con $\bar{n} = 0$) [8].

El DGEBA se caracterizó en nuestro laboratorio utilizando dos técnicas de análisis térmico: calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA), mediante ensayos dinámicos de temperatura. (La descripción de estas técnicas se encuentra en el apartado de Técnicas Experimentales, Sección 2.2.2)

➤ *El ensayo dinámico de DSC* permitió conocer la temperatura de transición vítrea (T_g) del DGEBA y su cambio en el calor específico (ΔC_p). Para evitar o minimizar los picos debido a la relajación estructural propia de los polímeros amorfos, se midió la T_g en el segundo ensayo dinámico. Los resultados se muestran en la Figura 2.2

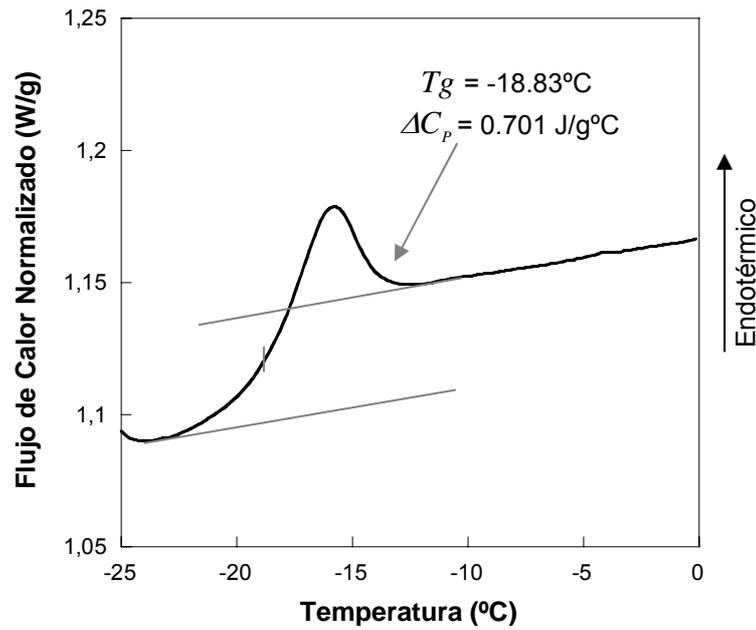


Figura 2.2: Ensayo dinámico de DSC para el DGEBA realizado a $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Se muestra la transición vítrea del DGEBA

➤ El ensayo dinámico de TGA, se realizó en atmósfera de argón y en atmósfera de oxígeno; determinando la temperatura de degradación del DGEBA en ambas atmósferas (Figura 2.3).

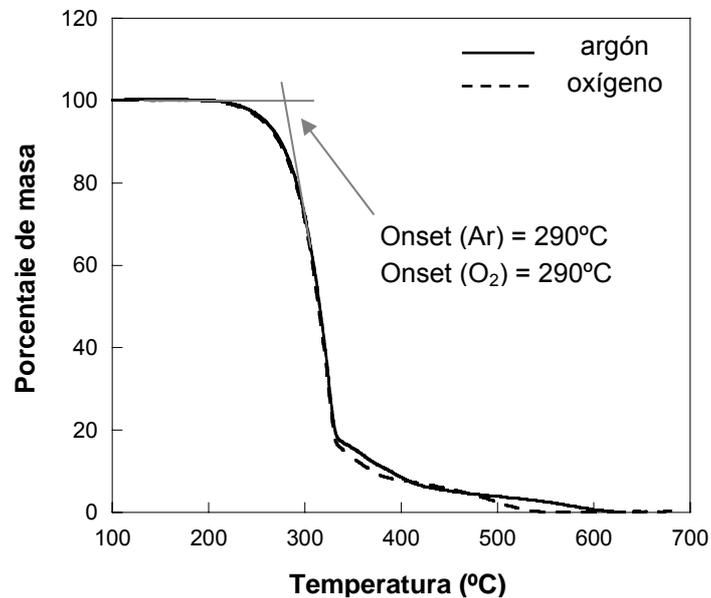


Figura 2.3: Ensayos dinámicos de TGA para el DGEBA a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en dos atmósferas: inerte y oxidante. Se muestra la degradación térmica y termooxidativa del DGEBA

Se observa una coincidencia en el onset de las dos curvas; por consiguiente, el DGEBA empieza a degradarse a la misma temperatura en ambas atmósferas.

En la Tabla 2.1 se recogen las principales características de nuestro DGEBA, obtenidas a partir de información suministrada por el fabricante y a partir de resultados obtenidos en nuestro laboratorio, en cuyo caso el dato se señala con un asterisco (*)

Tabla 2.1: Características del DGEBA

Peso molecular (g)	376
Equivalente epoxi (g/eq epoxi)	188*
Número promedio de unidades monomérica, \bar{n}	0.13*
Funcionalidad	2
Viscosidad a 25°C (mPa)	10 000
Temperatura de transición vítrea, T_g , (°C)	-18.83*
Cambio en el calor específico, ΔC_p (J/g°C)	0.701*
Temperatura de degradación en argón (°C)	290*
Temperatura de degradación en oxígeno (°C)	290*
Densidad (g/cm ³)	1.20
Aspecto visual al ambiente	Semisólido
Color	Transparente-blanquecino

CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL DGEBA

El diglicidil éter de bisfenol A ha sido el precursor de resinas epoxi más importante en la industria debido a su bajo coste y a su buena relación fluidez-resistencia después del curado [9]. Como se ha mencionado anteriormente, el DGEBA es el principal producto que se deriva de la reacción de bisfenol A y de la epiclorhidrina. En la Figura 2.4 aparece esquematizada esta reacción [8,10].

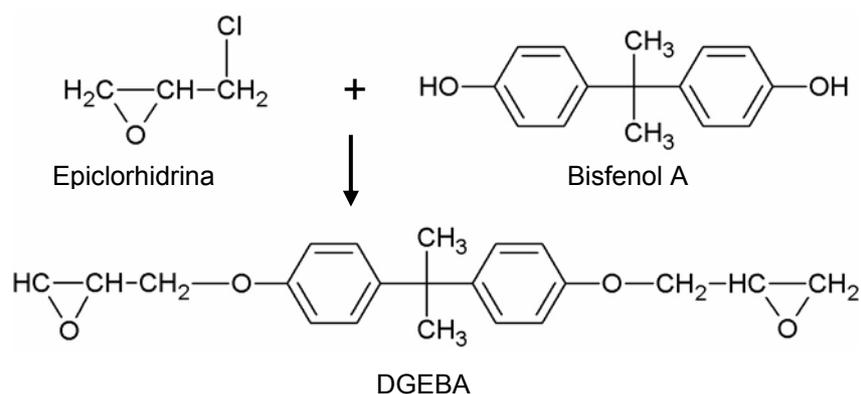


Figura 2.4: Formación del DGEBA

Esta síntesis debe realizarse en medio alcalino, a temperatura moderadamente elevada y con un exceso de epiclorhidrina, para formar el prepolímero de bajo peso molecular [11]. Los precursores epoxi se comercializan con un \bar{n} en el rango de 0.1 a 10. Son líquidos hasta $\bar{n} = 0.5$ y sólidos para valores mayores de \bar{n} [12].

En este trabajo se ha elegido como sistema termoestable de estudio a una resina epoxi. Los motivos de esta elección son las ventajas que presentan estas resinas frente a otros termoestables, entre las que destacamos: elevada versatilidad, ausencia de volátiles durante el curado, gran estabilidad química, buena adhesión, etc. Estas ventajas convierten a las resinas epoxi en una de las clases más importantes de termoestables sobre todo en valor económico [8,13].

Como precursor epoxídico, se ha elegido un DGEBA debido a su gran importancia industrial dentro de las resinas epoxi, llegando a constituir entorno al 90% de la cuota del mercado de las resinas epoxi [14].

2.1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS AGENTES POLIMERIZANTES

En esta sección distinguiremos entre el agente entrecruzante (diamina) y el agente polimerizante (monoamina) que reaccionarán con el DGEBA para formar los diferentes sistemas epoxi-amina.

2.1.2.1 Caracterización de la diamina

Como agente entrecruzante, para formar el material termoestable, se ha utilizado una diamina, la 4,4'-metilenebis(2,6-dietilanilina), nombrada comúnmente como MDEA. Su estructura molecular se presenta en la Figura 2.5.

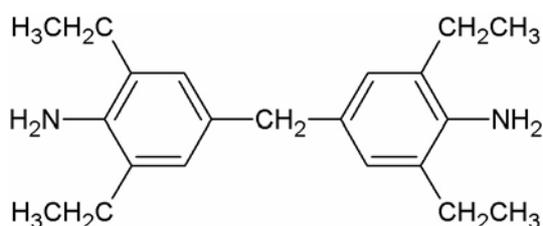


Figura 2.5: Estructura molecular de la 4,4'-metilenebis(2,6-dietilanilina) (MDEA)

Se trata de una diamina aromática. La MDEA utilizada es de la casa Sigma Aldrich.

La MDEA se caracterizó en nuestro laboratorio utilizando la calorimetría diferencial de barrido, DSC, y el análisis termogravimétrico, TGA (ver Sección 2.2.2 de Técnicas).

➤ *El ensayo dinámico de DSC* permitió conocer la temperatura de fusión y de cristalización del MDEA y las entalpías correspondientes a ambos procesos (Figura 2.6)

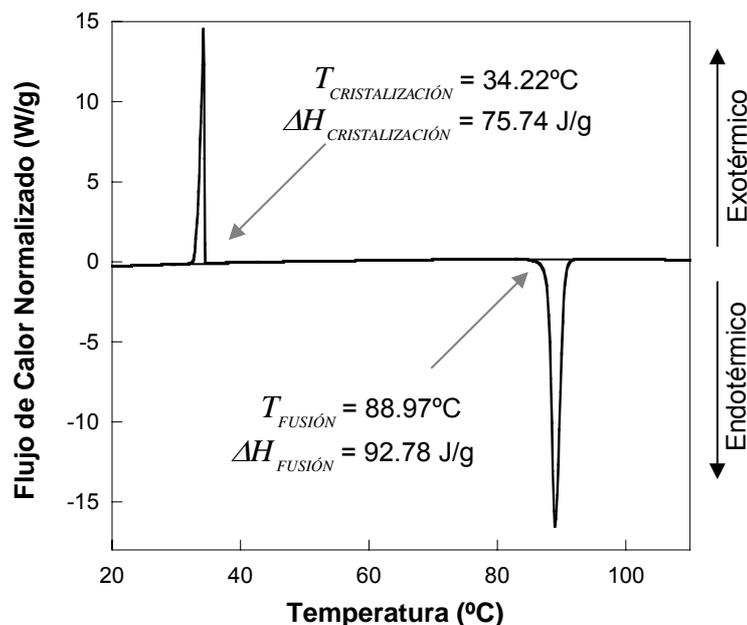


Figura 2.6: Ensayo dinámico en DSC de calentamiento y enfriamiento para el MDEA a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El calentamiento muestra la fusión y el enfriamiento la cristalización

➤ Los ensayos dinámicos de TGA, permitieron determinar la temperatura a la que empieza a degradarse el MDEA en atmósfera inerte y atmósfera oxidante (Figura 2.7).

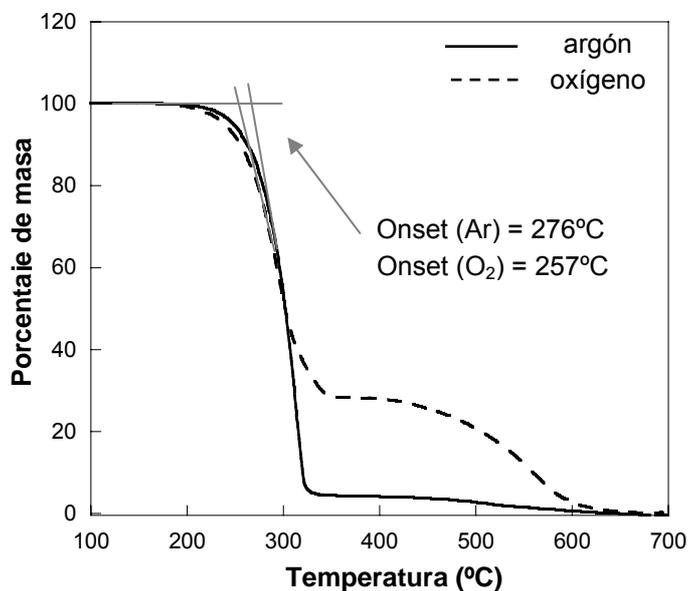


Figura 2.7: Ensayos dinámicos de TGA para el MDEA a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en dos atmósferas: inerte y oxidante. Se muestra la degradación térmica y termooxidativa del MDEA

Se observa que la MDEA empieza a degradarse a temperaturas ligeramente menores en atmósfera oxidante que en atmósfera inerte; pero como estas temperaturas están

muy próximas, puede considerarse que la MDEA degrada prácticamente a las mismas temperaturas en ambas atmósferas.

En la Tabla 2.2 se muestran las principales características de la MDEA, obtenidas a partir de la información del fabricante, de la bibliografía y a partir de ensayos realizados en nuestro laboratorio (en este caso serán señaladas con un asterisco*)

Tabla 2.2: Características del MDEA

Fórmula	$C_{21}H_{30}N_2$
Peso molecular (g)	310.49
Funcionalidad	4
Peso equivalente (g)	77.6
Densidad (g/cm^3)	1.35 ^a
Temperatura de fusión (°C)	88-90; 88.97*
Temperatura de degradación en argón (°C)	276*
Temperatura de degradación en oxígeno (°C)	257*
Pureza	≥ 99.0%
Aspecto visual al ambiente	Polvo
Color	Blanco-amarillo

^a) valor obtenido de referencia [1]

CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LA MDEA

La MDEA en combinación con precursores epoxi forma materiales termoestables con excelente estabilidad química frente a reactivos ácidos y básicos; y en prepeg tienen un tiempo de vida largo. En comparación con otras diaminas, la MDEA tiene menor toxicidad que otras diaminas típicas como son la DDS y la MDA [15].

La elección de la MDEA como agente entrecruzante radicó en su naturaleza aromática. Se prefirió una diamina aromática a una alifática porque los materiales epoxídicos resultantes presentan mayor resistencia térmica y química que los obtenidos con aminas alifáticas. Además, la reactividad de los grupos amino con los epoxis es menor en aminas aromáticas que en aminas alifáticas.

De entre otras diaminas aromáticas se eligió el MDEA porque presenta baja reactividad con el epoxi. De esta forma, es posible obtener y estudiar mezclas homogéneas del modificador en los precursores a conversión cero y, así medir la curva de puntos de nube de la mezcla sin reacción necesaria para realizar el análisis termodinámico de la separación de fases.

Se requiere además que los precursores del termoestable sean buenos solventes del modificador [16]. Puesto que nuestro sistema es poco reactivo, se puede subir la temperatura, favoreciendo la solubilidad de la mezcla, sin que tenga lugar la reacción.

2.1.2.2 Caracterización de la monoamina

Como agente polimerizante, que formará con el precursor epoxi un polímero lineal (termoplástico), se ha utilizado la monoamina α -aminodifenilmetano, que se nombra comúnmente como ADM y cuya estructura molecular se representa en la Figura 2.8.

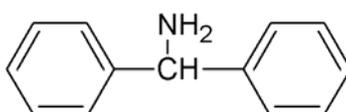


Figura 2.8: Estructura molecular de la α -aminodifenilmetano (ADM)

Se trata de una monoamina que presenta dos anillos aromáticos al igual que la MDEA, pero en este caso, su grupo amino no está directamente unido al anillo aromático.

El ADM se caracterizó en nuestro laboratorio, al igual que los otros compuestos, utilizando las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). (Ver Sección 2.2.2 de Técnicas Experimentales)

➤ Los ensayos dinámicos de TGA determinaron las temperaturas de degradación del ADM en atmósfera inerte y en atmósfera oxidante (Figura 2.9)

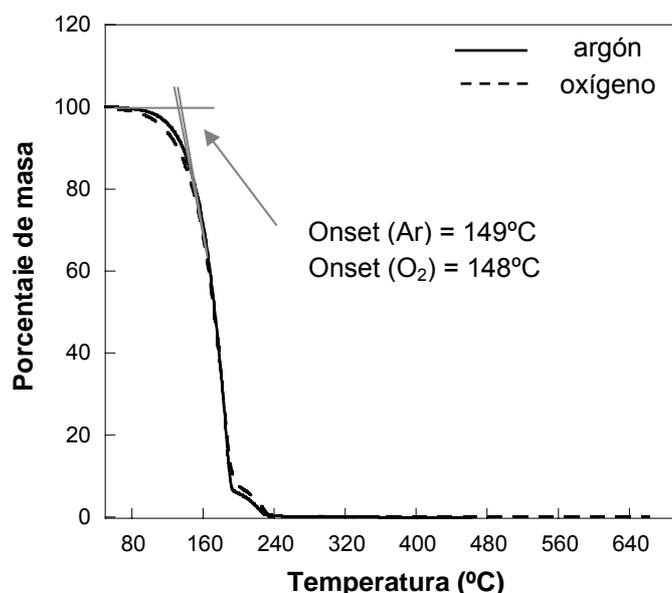


Figura 2.9: Ensayos dinámicos de TGA para el ADM a 10°C/min en dos atmósferas: inerte y oxidante. Se muestra la degradación térmica y termooxidativa del ADM

El ADM empieza a degradarse prácticamente a la misma temperatura en atmósfera inerte y en atmósfera oxidante.

➤ *El ensayo dinámico de DSC del ADM fue plano en el intervalo de temperaturas medido (-20 a 350°C). Por tanto, no se registra en el DSC ningún evento térmico del ADM en este intervalo de temperaturas.*

En la Tabla 2.3 se muestran las principales propiedades del ADM, obtenidas a partir del fabricante y a partir de ensayos realizados en nuestro laboratorio, en cuyo caso serán señaladas con un asterisco (*)

Tabla 2.3: Características del ADM

Fórmula	C ₁₃ H ₁₃ N
Peso molecular (g)	183.25
Funcionalidad	2
Peso equivalente (g)	91.63
Densidad (g/cm ³)	1.064
Temperatura de fusión (°C)	12
Temperatura de destello (°C)	113
Temperatura de ebullición (°C)	160-164
Temperatura de degradación en argón (°C)	149*
Temperatura de degradación en oxígeno (°C)	148*
Pureza	> 95%
Aspecto visual al ambiente	Líquido
Color	Incoloro

La elección del ADM como agente polimerizante lineal se debe a que se buscaba una monoamina que presentara una estructura molecular similar a la de la diamina seleccionada, para que los efectos de la diferencia en la estructura fueran mínimos. Como la ADM presenta una estructura parecida a la MDEA con dos grupos bencénicos, la ADM fue seleccionada.

2.1.3 CARACTERIZACIÓN DEL MODIFICADOR

El modificador termoplástico utilizado fue un poliestireno (PS). La estructura molecular del PS se representa en la Figura 2.10.

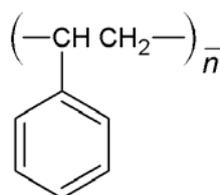


Figura 2.10: Estructura molecular del poliestireno (PS)

Se ha empleado un PS de la casa Sigma Aldrich. Se trata de un PS amorfo con un peso molecular promedio en número de 140000 y en peso de 230000; por consiguiente, presenta un índice de polidispersidad de 1.64. Este índice de polidispersidad es relativamente bajo si los comparamos con otros PS del mercado.

El PS se sometió, como el resto de componentes del sistema, a análisis dinámicos de calorimetría diferencial de barrido, DSC, y termogravimetría, TGA, con objeto de caracterizarlo (Ver Sección 2.2.2 de Técnicas Experimentales).

➤ *El ensayo dinámico de DSC* determinó la temperatura de transición vítrea del PS (T_g) y su cambio en la calor específico (ΔC_p). Para evitar o minimizar los picos debidos a la relajación estructural propia de los polímeros amorfos, se midió la T_g en el segundo ensayo dinámico. El resultado se muestra en la Figura 2.11

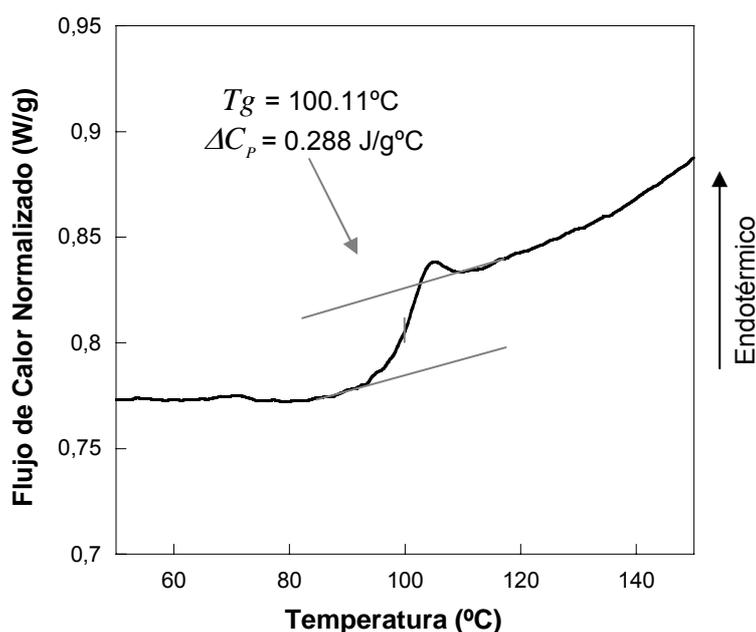


Figura 2.11: Ensayo dinámico de DSC para el PS realizado a $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Se muestra la transición vítrea del PS

➤ *El ensayo dinámico de TGA* se realizó nuevamente en atmósfera inerte y en atmósfera oxidante, permitiendo determinar la temperatura de degradación del PS en ambas atmósferas (Figura 2.12)

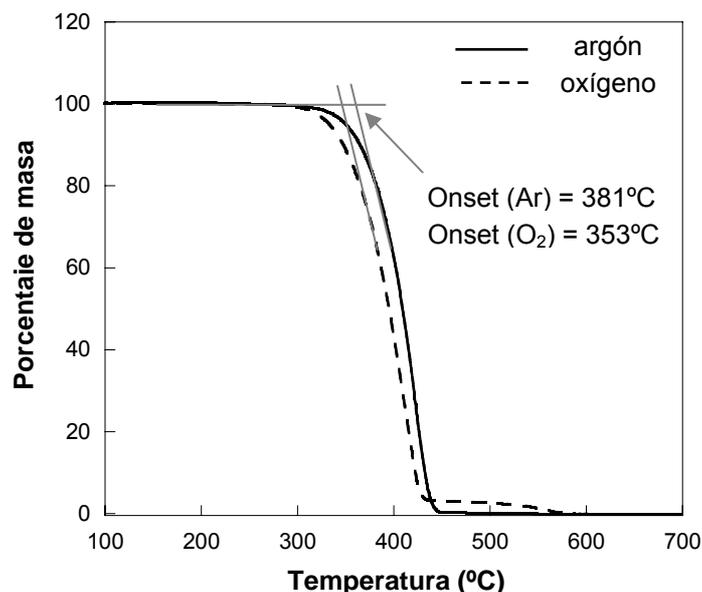


Figura 2.12: Ensayos dinámicos de TGA para el PS a 10°C/min en dos atmósferas: inerte y oxidante. Se muestra la degradación térmica y termooxidativa del PS

Se observa que el PS empieza a degradarse a temperaturas ligeramente inferiores en atmósfera de oxígeno que en atmósfera de argón.

En la Tabla 2.4 se muestran las principales características de nuestro PS, obtenidas a partir del fabricante y en nuestro laboratorio (en cuyo caso los datos se señalan con un asterisco (*))

Tabla 2.4: Características del PS

Fórmula	-(C ₈ H ₈)-
Peso molecular promedio en número, Mn (g)	140 000
Peso molecular promedio en peso, Mw (g)	230 000
Índice de polidispersidad	1.64
Densidad (g/cm ³)	1.04
Temperatura de reemplandamiento (°C)	107
Temperatura de transición vítrea, T _g (°C)	94-100;100.11*
Variación en el calor específico, ΔC _p (J/g°C)	0.288*
Temperatura de degradación en argón (°C)	381*
Temperatura de degradación en oxígeno (°C)	353*
Aspecto visual	Granza translúcida
Color	Incoloro a blanco

CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL PS

Como cabría esperar de su estructura, se trata de un termoplástico sustancialmente lineal. La presencia del anillo fenilénico en los átomos de carbono de la cadena principal produce un alto impedimento estérico, que determina la alta inflexibilidad del material a temperatura ambiente [17]. El PS se caracteriza además de por su rigidez, por una claridad destellante y por una fácil procesabilidad.

Posee un parámetro de solubilidad de $18,6 \text{ MPa}^{1/2}$ y se disuelve en un gran número de hidrocarburos con similares parámetros de solubilidad, como benceno y tolueno [18].

El PS es un termoplástico ampliamente usado (el cuarto más vendido) debido a sus numerosas ventajas [18], entre las que destacamos: bajo coste, buena moldeabilidad, baja absorción a la humedad, buena estabilidad dimensional, buenas propiedades de aislante eléctrico, es coloreable, etc. Adicionalmente, la baja conductividad térmica del PS ha hecho que se utilicen espumas de PS como aislantes térmicos.

El principal campo de aplicación del PS es el embalaje, contando con 1/3 del mercado. Sus excelentes propiedades ópticas de color, claridad y similares, y su alto índice de refracción (1,60), lo hacen especialmente útil para componentes ópticos plásticos [19]. Las principales limitaciones del PS son su fragilidad, la susceptibilidad a la degradación exterior y al ataque químico de disolventes orgánicos, y la inhabilidad para aguantar la temperatura de ebullición del agua.

Como modificador del sistema epoxi-amina se ha elegido un polímero termoplástico en vez de un polímero elastomérico. El motivo de esta elección, como ya se ha explicado en la introducción, es que la presencia de un elastómero disminuye algunas de las propiedades deseables del termoestable, como es su T_g y su módulo elástico.

La elección del PS como modificador termoplástico, que a priori parece no ser el más adecuado debido a su baja ductilidad, se debe a las siguientes razones:

- Existe gran disponibilidad en el mercado de poliestirenos con un elevado número de pesos moleculares e índices de polidispersidad diferentes.
- Existen pocos estudios en los que el PS actúe como modificador de un sistema termoestable [20-22], a pesar de ser uno de los termoplásticos más utilizados.
- El PS resultó ser buen solvente en los precursores del termoestable, requisito fundamental para formar la dispersión de partículas por el mecanismo de PIPS. El PS se disolvió en los precursores a temperaturas no muy elevadas. Las temperaturas de disolución altas deben ser descartadas para evitar la rápida reacción epoxi-amina.

2.2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En esta sección presento las diferentes técnicas experimentales que se han utilizado en la realización del presente trabajo. Se han empleado los siguientes aparatos:

1. *Aparato de medición de luz transmitida acoplado a un láser de Helio-Neón*

El láser de He-Ne utilizado fue el modelo 1135 de la casa JDS- Uniphase. Este aparato se utilizó para la detección del punto de nube, determinándose la temperatura o el tiempo, en función de si trabaja en modo dinámico o en modo isoterma, del inicio de la separación de fases.

2. *Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)*

El calorímetro empleado fue el modelo DSC-7 de Perkin Elmer. Esta técnica se utilizó para caracterizar los componentes del sistema; y, para conocer los calores de reacción totales y residuales después de la separación de fases determinando así las conversiones de punto de nube de los diferentes sistemas de estudio. Además, el DSC se empleó para estudiar las transiciones vítreas de las mezclas.

3. *Balanza Termogravimétrica (TGA)*

La balanza empleada fue el modelo TGA-7 de Perkin Elmer. Este instrumento permitió conocer la degradación térmica y termooxidativa de los diferentes componentes y sistemas de estudio.

4. *Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)*

Se utilizó un SEM modelo JEOL JSM-6400. El SEM permitió la caracterización morfológica de los distintos sistemas polimerizados. Las micrografías obtenidas por SEM se analizaron con ayuda de un programa informático (Image Tool de UTHSCSA versión 3.00) determinándose varios parámetros morfológicos.

El microscopio electrónico de barrido tiene acoplado un *Analizador de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)*, modelo Oxford Inca Energy 200, que se utilizó para determinar semicuantitativamente la composición química de las diferentes fases observadas en las micrografías de SEM

A continuación, paso a describir de forma más detallada cada una de las técnicas empleadas, haciendo especial hincapié en las características generales de cada técnica, en las especificaciones de los instrumentos utilizados y en las aplicaciones concretas para este trabajo.

2.2.1 DETECCIÓN DEL PUNTO DE NUBE

Una de las características de la separación de fases en mezclas poliméricas es la aparición de una turbidez en las muestras [23]. Las mezclas poliméricas cuando se separan en fases, sufren un cambio en su aspecto: pasan de ser transparentes a turbias. El punto en el cual se produce este tránsito se conoce como punto de nube. La unión de los puntos de nube para diferentes composiciones de la mezcla, define la curva de puntos de nube (CPC).

Esta turbidez es consecuencia de la dispersión de la luz producida por la estructura heterogénea de las mezclas separadas en fases. Así, se puede explicar de la siguiente manera [24]: una mezcla homogénea, ya sea una solución o una mezcla polimérica, es transparente. La mezcla homogénea implica que los polímeros y/o disolvente estén mezclados a escala molecular; de manera que, el índice de refracción para la luz visible a nivel microscópico es homogéneo. Si la mezcla homogénea entra en una región metaestable y empieza a separarse en fases por el mecanismo de nucleación y crecimiento, se formarán partículas “droplets” que crecerán en una matriz continua. Una vez que esos “droplets” han crecido del orden de magnitud de la longitud de onda de la luz visible (400-800nm), la diferencia entre el índice de refracción de las dos fases llega a ser distinguible, y la mezcla se vuelve turbia o menos transparente. En el caso de que la separación de fases se produzca por un mecanismo de descomposición espinodal, dando lugar a una estructura bicontinua, se produce de manera similar una turbidez en la mezcla.

Los puntos de nube se suelen determinar utilizando medidas de turbidez. Estas medidas pueden realizarse de distintas maneras [25,26]:

1. *Visualmente*

En este caso es el ojo humano el detector del inicio de la turbidez. Es el método más sencillo pero también el más impreciso y subjetivo.

2. *Medida de luz transmitida (LT)*

En este método la muestra es iluminada con una luz que puede ser luz blanca o rayo láser. La aparición de la turbidez en la muestra debe producir una disminución en la intensidad de luz transmitida por la misma, que es medida y detectada en una célula fotoeléctrica o en un espectrofotómetro UV-visible. Diversos investigadores han utilizado también técnicas termoópticas [27,28], donde un microscopio de transmisión óptica se utiliza para la detección.

3. *Medidas de dispersión de luz “Light Scattering”(LS)*

Esta técnica consiste en la medición de la evolución con el tiempo de la intensidad de luz dispersiva, $I(q,t)$ [29]. Esta técnica permite realizar estudios más rigurosos del proceso de separación de fases. El punto de nube se produce cuando la intensidad de luz dispersiva cambia bruscamente.

En los métodos anteriormente descritos, se utiliza como fuente de radiación una radiación de la zona visible del espectro; con ello se determinan puntos de nube, que se producen cuando los tamaños de partículas están en el rango de la longitud de onda de la luz visible, entorno a $0.1\mu\text{m}$.

Sin embargo, es importante tener en cuenta que la separación de fases puede comenzar antes de que las partículas alcancen el tamaño de la longitud de onda de la luz visible; y por tanto, antes de que se produzca el punto de nube [30].

En este trabajo todos los puntos de nube se determinaron mediante la técnica de medición de luz transmitida acoplada a un láser de helio-neón. En el siguiente apartado describo más detalladamente esta técnica.

2.2.1.1 Aparato de medición de luz transmitida acoplado a un láser de He-Ne

La utilización de la técnica de luz transmitida (LS) para la detección de los puntos de nube se basa en la disminución que sufre la intensidad de la luz transmitida por la muestra que se produce cuando ésta se vuelve turbia. Por tanto, la determinación del inicio de la disminución de luz transmitida nos dará directamente el punto de nube.

La técnica de medida [31] consiste en hacer incidir sobre la muestra un rayo de luz procedente de una fuente, que en este caso es un láser de He-Ne. El láser de He-Ne proporciona una radiación de la región visible del espectro (longitud de onda de 632.8nm). La muestra debe estar contenida en un recipiente transparente para que la luz del láser pueda incidir sobre ella y atravesarla; y en el interior de un horno o de un baño termostático para poder someterla al programa de temperaturas deseado: calentamiento, enfriamiento o mantener a una temperatura constante. La intensidad de luz transmitida por la muestra es entonces detectada, amplificada y registrada en un ordenador.

Si la separación de fases es producida por un cambio en la temperatura, el punto de nube se caracteriza por la temperatura de punto de nube (T_{CP}). Si la separación de fases es inducida por una reacción química como es la polimerización (PIPS), el punto de nube se caracteriza por el tiempo o la conversión de punto de nube (t_{CP} o p_{CP}).

Para detectar los puntos de nube producidos por la separación de fases debida a cambios en la temperatura, la muestra se calienta a una temperatura mayor a su punto de nube (para mezclas con comportamiento UCST); de forma que, la mezcla será miscible y transparente. A continuación, la mezcla se enfría lentamente hasta que se observa una fuerte opacidad en la muestra. Durante este proceso, la intensidad de luz transmitida por la muestra es registrada y sufre una disminución a partir del punto de nube. Se toma como T_{CP} , la temperatura del onset de la caída de luz transmitida (Figura 2.13)

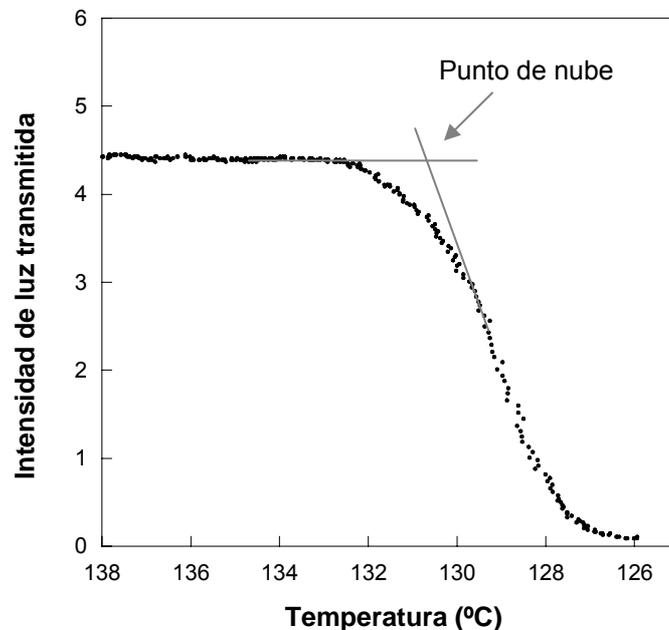


Figura 2.13: Curva de la intensidad de luz transmitida por una muestra (3%PS + DGEBA) frente a la disminución de temperatura

Para detectar los puntos de nube debidos a la separación de fases producida por una reacción (PIPS), la muestra se mantiene a la temperatura a la cual se va a producir la reacción; la mezcla debe ser inicialmente miscible y transparente; pero, a medida que la reacción tiene lugar, llega un momento en que se separa en fases y se vuelve turbia. Del mismo modo que en el caso anterior, la intensidad de luz transmitida por la mezcla es registrada y sufre una caída debida a la separación de fases. Se toma como punto de nube el tiempo del onset de la caída de luz transmitida.

Para que la medida del punto de nube obtenida sea representativa existe un requerimiento importante en la técnica, que es que la velocidad de enfriamiento de la muestra a través del punto de nube debe ser muy lenta, en el caso de cambios de temperatura; o, en el caso de una PIPS, que la velocidad de reacción no sea muy alta. En caso contrario, una velocidad de enfriamiento o de reacción alta puede dar lugar a una supersaturación y persistir la estructura de una fase en la región donde supuestamente deben existir dos, dando un punto de nube no representativo del proceso de separación de fases [23].

Características del aparato de medición de luz transmitida utilizado

En la Figura 2.14 se muestra una fotografía del aparato de medición de luz transmitida utilizado para la detección y medición del punto de nube; y en la Figura 2.15, se muestra un esquema simplificado del mismo con los componentes que lo forman.



Figura 2.14: Aparato de medición de luz transmitida acoplado a un láser de He-Ne

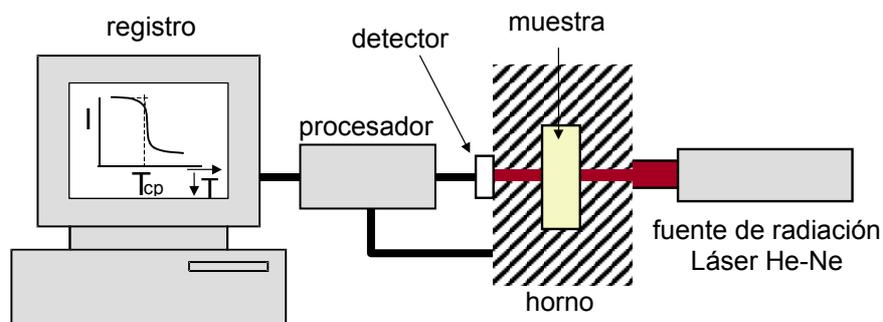


Figura 2.15: Esquema de los componentes del aparato de medición de luz transmitida

Este aparato fue implementado por el profesor Joaquín Navasquillo del Departamento de Física Aplicada y Electromagnetismo de la Universidad de Valencia.

Está formado por los siguientes componentes principales:

1. *Fuente de Luz*: como fuente de luz se ha utilizado un láser de He-Ne (modelo 1135 de la marca JDS uniphase [32]) con una potencia de salida de 20mW y un diámetro de rayo de 0.68mm. Esta fuente es la que habitualmente aparece referenciada en artículos y libros para la medida de puntos de nube [24,33]. El láser de He-Ne proporciona una radiación monocromática de color rojo con una longitud de onda de 633nm. Se trata pues, de una radiación de la zona visible del espectro.
2. *Horno*: se necesita un horno para poder calentar, enfriar o mantener a una determinada temperatura la muestra. El horno debe tener un orificio por el que entra la luz procedente de la fuente y debe tener el portamuestras adecuadamente colocado para que el haz atraviese la muestra. El horno utilizado fue un horno digital de la casa Trade Raypa.
3. *Detector*: la luz transmitida por la muestra debe llegar a un detector. El detector utilizado es un fotodetector y proporciona una señal eléctrica como respuesta a la radiación óptica que incide sobre su superficie sensora. Esta señal eléctrica transmite informaciones al procesador de señal.
4. *Procesador de señal*: este dispositivo es el encargado de procesar y manipular la señal eléctrica que le llega del detector, para mejorar sus características.
5. *Registro de salida*: utilizamos un ordenador, que va a convertir la señal eléctrica en información útil. El ordenador nos da información de intensidad de luz transmitida por la muestra en función de la temperatura o en función del tiempo, dependiendo de si trabaja en modo dinámico o en modo isoterma.

Aplicaciones de la medición de luz transmitida en este trabajo

En este trabajo, el aparato de medida de luz transmitida se utilizó para determinar los puntos de nube de los diferentes sistemas de estudio modificados con PS.

En unos casos la separación de fases fue producida por una variación de temperatura (sin reacción química); y en otros casos, por la reacción de polimerización (a temperatura constante).

- *Separación de fases producida por un cambio de temperatura*- Se midió la temperatura de puntos de nube (T_{CP}) de las siguientes mezclas, con diferentes cantidades de modificador (PS).
- PS + DGEBA
 - PS + DGEBA/100%MDEA
 - PS + DGEBA/75%MDEA-25%ADM
 - PS + DGEBA/50%MDEA-50%ADM
 - PS + DGEBA/25%MDEA-75%ADM
 - PS + DGEBA/100%ADM

Exceptuando la mezcla PS+DGEBA, todas las demás mezclas son potencialmente reactivas. Las T_{CP} se determinaron para las mezclas anteriores sin reacción química (a conversión cero).

La unión de las T_{CP} obtenidas a diferentes composiciones de PS determina la curva de puntos de nube (CPC) de la mezcla en cuestión. De esta manera, se determinaron las CPC experimentales para estas seis mezclas sin reacción.

- *Separación de fases producida por la reacción (PIPS)*- En este caso se midió el tiempo de punto de nube (t_{CP}) correspondiente a las siguientes mezclas polimerizando a una temperatura de reacción fijada:
- PS + DGEBA/100%MDEA a 3 temperaturas : 100°C, 120°C y 140°C
 - PS + DGEBA/75%MDEA-25%ADM a la temperatura de 100°C
 - PS + DGEBA/50%MDEA-50%ADM a la temperatura de 100°C
 - PS + DGEBA/25%MDEA-75%ADM a la temperatura de 100°C
 - PS + DGEBA/100%ADM a la temperatura de 100°C

Con los valores de t_{CP} a diferentes composiciones de PS, se construyeron las correspondientes curvas de puntos de nube expresadas en término de tiempo.

Para aplicar el modelo termodinámico a las curvas de puntos de nube durante la polimerización, se requiere que las curvas estén expresados como conversión de punto de nube, p_{CP} . Los p_{CP} correspondientes a los t_{CP} obtenidos, se determinaron con un calorímetro diferencial de barrido a partir de la medida de los calores de reacción totales y residuales después de la separación de fases, tal y como se describe en el Capítulo 5 (Sección 5.4.1).

2.2.2 ANÁLISIS TÉRMICO

El término análisis térmico abarca, en principio, a cualquier técnica experimental que estudie la variación de alguna propiedad del material en función de la temperatura o del tiempo mientras se somete a la muestra a un programa controlado de temperaturas [34].

Esta definición es muy amplia; en consecuencia, el número de técnicas incluidas en el análisis térmico es muy extenso, diferenciándose unas de otras principalmente en la propiedad medida.

Entre las técnicas de análisis térmico más importantes y más utilizadas para la caracterización de polímeros, destacamos las siguientes [35]:

- *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*- La propiedad medida es el flujo de calor hacia o desde la muestra.
- *Análisis Térmico Diferencial (DTA)*- La propiedad que se mide es la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia.
- *Análisis Termogravimétrico (TGA)*- La propiedad medida es el cambio de peso que experimenta la muestra.
- *Análisis Dinamomecánico (DMA)*- La propiedad medida es el módulo, se mide la respuesta mecánica del material cuando es sometido a una carga periódica de tensión o de deformación.

Además de estas técnicas, existen otras aplicaciones orientadas a ensayos específicos como son el índice de fluidez y la temperatura de deflexión por calor [34].

En las técnicas de análisis térmico se puede trabajar, en general, de dos modos diferentes: en modo dinámico, que consiste en medir la propiedad en función de la temperatura; o en modo isoterma, donde la propiedad es medida en función del tiempo a una temperatura constante.

La configuración general de un aparato de análisis térmico consiste en un sensor que mide una propiedad física determinada; un horno de atmósfera controlada; un programador de temperatura y un sistema de adquisición de datos. Los modernos aparatos de análisis térmico están generalmente conectados a un ordenador que controla los diferentes parámetros: velocidad de calentamiento y enfriamiento; tiempos de retardo, flujo de gases, y adquisición, almacenamiento y tratamiento de datos.

APLICACIONES

Las técnicas termoanalíticas están siendo en la actualidad ampliamente utilizadas para la caracterización de materiales poliméricos. Las razones de este espectacular uso son fundamentalmente dos [36]: por un lado, las condiciones de fabricación de un producto polimérico son decisivas en las propiedades finales del material, por lo que las técnicas termoanalíticas son imprescindibles en cualquier proceso de control sobre la fabricación de un material polimérico. Por otro lado, el uso de microprocesadores y la sofisticación de los aparatos actuales permiten la utilización de los mismos de forma cuantitativa.

La influencia decisiva de la temperatura y el tiempo en el comportamiento de los materiales poliméricos, mucho mayor que en otro tipo de materiales, es debido a su naturaleza viscoelástica. Esta dualidad en la naturaleza de los polímeros les confiere un comportamiento muy complejo y al mismo tiempo muy interesante.

Aún así, los resultados obtenidos deben de ser analizados muy cuidadosamente, debido, por un lado, a la complejidad de los materiales que se estudian (polidispersidad, materiales viscosos, etc), y por otro lado, a que estas técnicas no se pueden considerar de equilibrio termodinámico, al tener lugar la variación de la temperatura a una cierta velocidad.

Son muchas las propiedades de un material polimérico que se pueden estudiar por estas técnicas:

- Transiciones físicas: temperatura de transición vítrea (T_g), temperaturas de fusión, transiciones entre fases cristalinas, etc.
- Cinéticas y calores de reacción de polimerización o curado
- Estabilidad térmica de un material
- Compatibilidad de copolímeros o miscibilidad de mezclas poliméricas, etc.

A continuación se presentan las técnicas de análisis térmico que se han utilizado en este trabajo:

- *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*
- *Análisis Termogravimétrico (TGA)*

Estrictamente, la técnica de medición de luz transmitida (LT) también sería una técnica de análisis térmico; pero debido a su singularidad, esta técnica se ha descrito independientemente en un apartado anterior.

En los siguientes apartados, describiré las características de estas dos técnicas del análisis térmico y las aplicaciones de las mismas en el presente trabajo.

2.2.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El objetivo de la calorimetría es la medida del calor. Hay una gran cantidad de procesos en los materiales que van acompañados de cambios energéticos: consumen o liberan calor. Éstos incluyen tanto a procesos físicos (fusión, cristalización, vaporización) como procesos químicos (polimerización, descomposición). Por tanto, es obvio que la medida de la cantidad de calor puesto en juego en estos procesos nos dará información muy valiosa sobre los mismos [37]. Actualmente, la calorimetría diferencial de barrido (DSC) es la técnica más utilizada para este fin.

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica de análisis térmico en la cual la velocidad de flujo de calor de la muestra es monitorizada frente a la temperatura o al tiempo, según un programa de temperaturas al que se somete la misma, en una atmósfera específica y controlada.

En la calorimetría diferencial de barrido, al igual que con otras técnicas de análisis térmico, se pueden realizar dos tipos de ensayos:

- Ensayos dinámicos: Se mide el calor en función de la temperatura, a una determinada velocidad de calentamiento
- Ensayos isoterms: Se mide la evolución del calor con el tiempo a una temperatura constante.

Los modernos calorímetros diferenciales de barrido están diseñados para medir el flujo de calor necesario para mantener una muestra del material y una referencia inerte a la misma temperatura, mediante la potencia diferencial suministrada a través de los calentadores localizados bajo los dos portamuestras.

El principio básico subyacente a esta técnica es que cuando la muestra experimenta una transformación física, tal como una transición de fase, se necesita que fluya más o menos calor (dependiendo de si el proceso es endotérmico o exotérmico) a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura [35]. La corriente necesaria para mantener la temperatura constante entre la muestra y la referencia, será registrada.

De esta forma, el ajuste continuo y automático de la potencia del calentador necesaria para mantener la temperatura del portamuestras que contiene la muestra idéntica a la de referencia, proporciona una señal eléctrica variable que equivale al comportamiento térmico variable de la muestra.

Para conseguir este propósito, el instrumento consta de dos bucles de control: uno para el control de la temperatura media y otro para el control de la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia. La alta ganancia del bucle de control de la diferencia de temperatura, unida a la pequeña masa de los portamuestras y a la pequeña resistencia térmica entre éstos y las cápsulas, son las características que aseguran que la respuesta del calorímetro sea rápida.

Los termogramas de calorimetría diferencial de barrido son gráficos de flujo de calor frente a temperatura o tiempo. En la Figura 2.16 se muestra un termograma correspondiente a un proceso de fusión

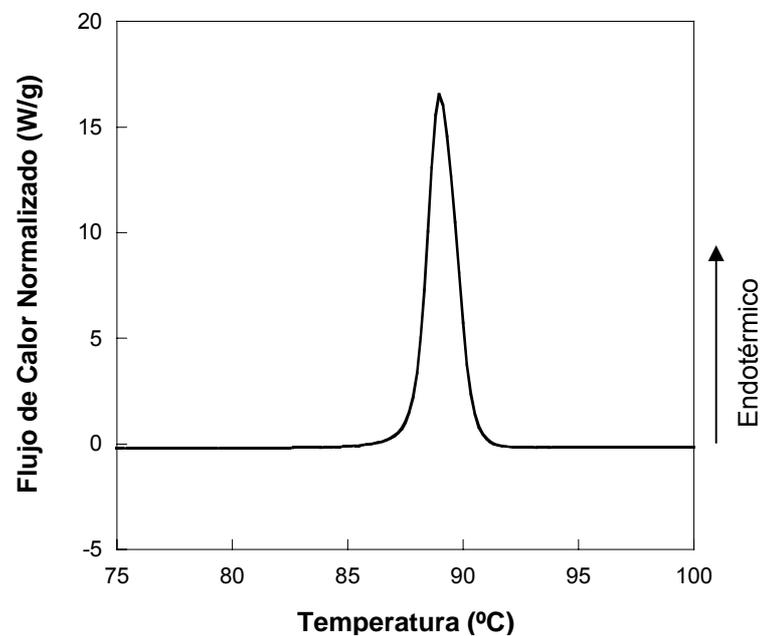


Figura 2.16: Ensayo dinámico de DSC donde se observa el pico correspondiente a la fusión de la MDEA

El área bajo un pico obtenido en DSC es una medida directa del calor de la transición que produce dicho pico, y se calcula integrando el pico en cuestión [38].

Existen dos convenciones diferentes para presentar los efectos térmicos en el termograma de un DSC: así, los procesos exotérmicos que exhibe la muestra pueden ser mostradas como picos positivos o como picos negativos dependiendo del tipo de tecnología o de la instrumentación utilizada en su determinación.

APLICACIONES

El DSC es una técnica ampliamente utilizada en ámbitos muy diversos; así, por ejemplo, en la industria es muy empleada como instrumento de control de calidad debido a su gran capacidad para valorar la pureza de las muestras.

En cuanto a las aplicaciones en polímeros, el DSC es una fuente importante de información de las propiedades térmicas de estos materiales. Entre las posibles determinaciones que se realizan en el DSC, destacan las siguientes:

- *Medida de la temperatura:* temperatura de fusión, cristalización, transición vítrea
- *Medida de la entalpía*
- *Cinética de reacción*
- *Medida de la capacidad calorífica*
- *Determinación de la pureza*
- *Determinación de la cristalinidad*
- *Limite del contenido en agua*
- *Diagrama de fases.*
- *Otras aplicaciones:* Reordenación molecular durante el barrido, polimorfismo, retemplado (“annealing”)

En resumen, el DSC demuestra ser muy útil para la caracterización de un polímero en muchos aspectos y no sólo para la medida de sus temperaturas características (transición vítrea y fusión).

La técnica de DSC es especialmente válida para el estudio de la miscibilidad de mezclas poliméricas en función del número de T_g que presentan; es más, a partir de las medidas de T_g y ΔC_p en la transición vítrea, se pueden hacer determinaciones cuantitativas de la composición en múltiples fases separadas o en mezclas compatibles.

El DSC también es muy útil para seguir el proceso de curado de materiales termoestables. Las propiedades finales de un material termoestable requieren un importante control del proceso de curado; y para ello, la calorimetría diferencial de barrido supone un buen elemento de control y seguimiento.

Además de la rapidez de cálculo, las principales ventajas del DSC [39] en el estudio de los polímeros son que solamente se requieren pequeñas cantidades de muestra (típicamente 5-30mg) y que la rápida velocidad de barrido permite el estudio de polímeros sensibles al calor sin la adición de estabilizantes. Además, se puede

mantener un control exacto de la historia térmica de los polímeros mediante ciclos programados de calentamiento y enfriamiento.

Pero en contra tenemos que, en el caso de materiales poliméricos, existen numerosos factores que alteran las formas de las diferentes transiciones en los termogramas. Una característica general de las mismas es que no ocurre a una temperatura fija, sino que cubren un amplio intervalo de temperaturas. Esto es debido a la naturaleza irregular de los sistemas poliméricos: polidispersidad, diferente tamaño de cristales, etc.

PARÁMETROS OPERACIONALES

Existe un conjunto de variables operacionales que pueden alterar los resultados de las medidas obtenidas por DSC en gran medida; pero lo que interesa es tener una reproducibilidad de los mismos.

Entre estos parámetros destacan como más importantes a tener en cuenta: velocidad de barrido; tamaño y forma de la muestra; y atmósfera del horno (tipo y caudal) [36].

a) *Velocidad de barrido*

La localización de la línea base varía con la velocidad de calentamiento/enfriamiento debido al gradiente de temperatura en la muestra. Lo mismo ocurre con el área del pico que aumenta con la velocidad de calentamiento, y con la posición del pico que se desplaza a mayores temperaturas.

b) *Muestra*

El tamaño de muestra influye: si la masa es grande, aumenta la sensibilidad de las medidas pero las curvas se ensanchan produciendo una menor resolución y menor exactitud en las medidas. Si por el contrario la masa es pequeña, se obtiene una buena resolución pero poca sensibilidad.

Además del tamaño de muestra influye su disposición en el cristal, su granularidad, el disolvente, etc. La muestra debe tener un buen contacto térmico con la cápsula para optimizar el flujo del calor entre la fuente de calor y la muestra, reduciendo lagunas térmicas.

c) *Atmósfera del horno*

Es de gran importancia, sobre todo si en el proceso se liberan o se absorben gases. La naturaleza del gas de purga tiene una importante influencia en la forma del pico.

Características del DSC utilizado: DSC-7 Perkin Elmer

El calorímetro diferencial de barrido utilizado en este trabajo fue un DSC de la serie 7 de Perkin Elmer. El equipo de medida está formado por los siguientes elementos, mostrados en la Figura 2.17.



Figura 2.17: Calorímetro Diferencial de Barrido DSC7 de Perkin Elmer

- *Analizador DSC:* DSC 7 de Perkin Elmer
- *Ordenador:* encargado de almacenar los datos procedentes del ensayo y calcular y representar gráficamente en pantalla los resultados en tiempo real, mediante un programa informático (Pyris Software)
- *Controlador TAC 7/DX:* une el ordenador y el analizador
- *Sistema de enfriamiento INTRACooler y accesorio subambiente:* para poder trabajar por debajo de la temperatura ambiente

Además de estos elementos, el DSC está provisto de un circuito de gas de purga que puede ser nitrógeno (N_2) u oxígeno (O_2), y de un circuito de gas de secado (N_2)

La principal característica de este aparato es que se trata de un calorímetro de compensación de potencia basado en el principio nulo de temperatura. Esta potencia se puede registrar como función del tiempo o como función de la temperatura.

En la Tabla 2.5 se recogen las principales especificaciones técnicas dadas por el fabricante [40]:

Tabla 2.5: Especificaciones del DSC 7 de Perkin Elmer

Máxima sensibilidad	8 $\mu\text{W}/\text{cm}$
Rango dinámico	8 $\mu\text{W}/\text{cm}$ a 28 mW/cm
Ruido (R.M.S)	2 μW
Exactitud calorimétrica	mejor que el $\pm 1\%$
Precisión calorimétrica	mejor que el $\pm 1\%$
Presentación de la temperatura	pasos de 0.1°C
Velocidad de calentamiento	0.1 a 500°C/min en saltos de 0.1°C
Volumen disponible para la muestra	75mm ³

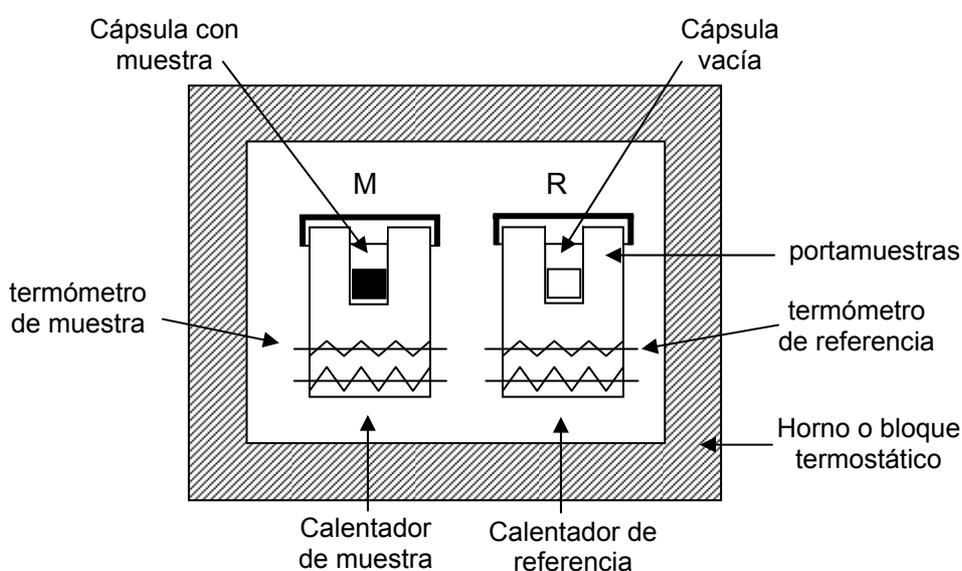
El rango de temperatura disponible depende, la mínima, del dispositivo refrigerador. En nuestro caso, utilizando un Intracooler modelo I, se puede bajar con fiabilidad hasta la temperatura de -30°C. La temperatura máxima es 700°C, pero utilizando cápsulas de aluminio (como es nuestro caso) solamente se pueden alcanzar unos 600°C.

Para conseguir precisiones en la temperatura del orden de 0.1°C han de corregirse los valores experimentales teniendo en cuenta la resistencia térmica entre el crisol y los portamuestras; y la velocidad de calentamiento, no habiendo sido necesarios en el presente trabajo.

El ruido presente en la señal de la potencia es del orden de 2 μW , por término medio, sin embargo se llegaron a apreciar señales hasta de 4 μW en tiempos cortos y hasta 20 μW en tiempos largos.

FUNCIONAMIENTO

La Figura 2.18 muestra un diagrama esquemático del calorímetro:

**Figura 2.18:** Esquema de los componentes del DSC-7 de Perkin Elmer

El DSC consta de dos portamuestras, en uno de los cuales se coloca la muestra objeto de estudio, mientras que el otro actúa de referencia. Los dos portamuestras están fabricados de una aleación de platino-iridio. Cada uno de ellos es un calorímetro individual y ambos tienen su propio sensor de temperatura (termómetro de resistencia de platino) y su suministrador de calor (una resistencia también de tubos de platino). Los dos calorímetros tienen menos de un centímetro de diámetro y están montados sobre un bloque que actúa como termostato.

La cápsula, el termómetro y el calentador se encuentran separados por finas capas de aislante eléctrico, de forma que el material que se encuentra entre la muestra y el termómetro ofrezca poca resistencia al flujo de calor, siendo la masa total del portamuestras lo más pequeña posible.

La diferencia de potencias requeridas para mantener la condición isoterma en la muestra y en la referencia, es la que se registra como función de la temperatura o del tiempo.

CALIBRACIÓN

El instrumento fue calibrado siguiendo las normas del fabricante. Se calibró en temperatura y en área (energía); y se optimizó además la línea base.

- *Optimización de la línea base*

Antes de realizar las calibraciones propiamente dichas, debe de optimizarse la línea base. La línea base de un termograma puede presentar dos desajustes característicos: uno es la inclinación respecto a la horizontal y otro es la curvatura. El DSC 7 de Perkin Elmer permite la corrección de estos dos desajustes mediante dos controles: pendiente "slope" y curvatura "balance"

- *Calibración en temperatura y en área (energía)*

Para calibrar el DSC se necesita un patrón que suele ser un metal de alta pureza cuya temperatura y entalpía de fusión son conocidas. En nuestro caso, se ha empleado el indio que presenta una temperatura y una entalpía de fusión de 156.4°C y 28.47 J/g respectivamente.

Para la calibración de la temperatura se tomó el onset del pico de fusión; y para la calibración de la energía se calculó del área del pico de fusión.

Aplicaciones del DSC en este trabajo

La técnica de DSC es especialmente útil para llevar a cabo algunos de los objetivos del presente trabajo. La calorimetría diferencial de barrido se utilizó en esta tesis básicamente para tres propósitos, además de para caracterizar los compuestos:

➤ *Estudio de la reacción de polimerización en los diferentes sistemas de estudio*

Se determinó el calor total de la reacción epoxi-amina para los cinco sistemas reactivos de estudio:

- DGEBA/100%MDEA
- DGEBA/75%MDEA-25%ADM
- DGEBA/50%MDEA-50%ADM
- DGEBA/25%MDEA-75%ADM
- DGEBA/100%ADM

Además, se estudió y analizó el efecto de la proporción de monoamina-diamina en el sistema y el efecto del modificador PS sobre la reacción de polimerización.

➤ *Determinación de las conversiones de punto de nube (p_{CP})*

Estas conversiones definen las curvas de puntos de nube de los sistemas durante la polimerización (PIPS).

Conocidos los tiempos de punto de nube, se determinaron las correspondientes conversiones (p_{CP}) a partir de las medidas realizadas en DSC de los calores de reacción totales y residuales después de la separación de fases.

Estos cálculos se hicieron para los cinco sistemas de estudio DGEBA/ADM-MDEA modificados con diferentes proporciones de PS.

➤ *Estudio de las transiciones vítreas de los materiales*

Se determinaron las T_g de los diferentes sistemas puros y modificados con diferentes cantidades de PS una vez polimerizados, analizando el efecto que tienen el grado de entrecruzamiento, dado por la proporción de monoamina-diamina, y la proporción de PS en la mezcla.

Conocidas las T_g de las mezclas poliméricas, se calcularon teóricamente las respectivas composiciones de las fases separadas.

Además, se determinaron las transiciones vítreas de los sistemas epoxi sin polimerización (T_{g_0}), que junto con la T_g del PS, permitieron calcular las curvas de vitrificación de las respectivas mezclas sin reacción.

2.2.2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría (TG) es una técnica de análisis térmico donde se evalúa los cambios de masa de una muestra en función de la temperatura o en función del tiempo.

En el análisis termogravimétrico, a igual que en otras técnicas del análisis térmico, pueden realizarse dos tipos de ensayos:

- Dinámicos: la muestra es sometida a un programa de temperaturas y se mide la pérdida de masa en función de la temperatura
- Isotermos: la muestra se mantiene isotérmicamente a una temperatura prefijada, y se mide la pérdida de masa con el tiempo

Las gráficas de los datos de análisis termogravimétrico se llaman termogramas y dan el cambio de masa, expresado en porcentaje de masa, en el eje de ordenadas y la temperatura o el tiempo en el eje de las abscisas.

También es posible medir la variación de la pérdida de masa con respecto a la temperatura o al tiempo (según se trate de un ensayo dinámico o isotermo). Esta gráfica se denota por DTG y corresponde a la derivada de la curva original de cambio de masa; da pues, la velocidad de pérdida de masa [41].

En la Figura 2.19 se muestra un termograma típico que incluye tanto a la curva de pérdida de peso (TG) como a su derivada (DTG). La curva de la derivada fue obtenida por diferenciación electrónica de la señal de TG.

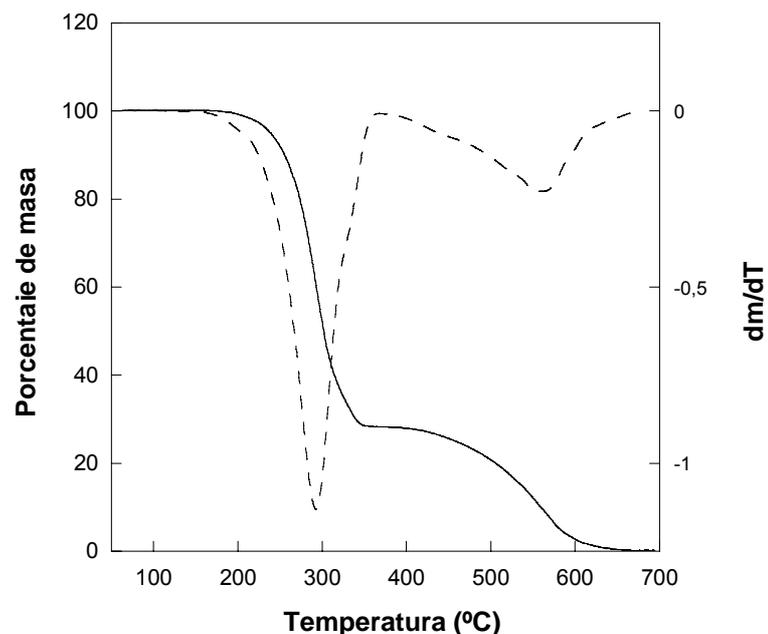


Figura 2.19: Curva integral TG (—) y derivada DTG (- -) de la pérdida de masa frente a la temperatura para una muestra de MDEA en atmósfera de oxígeno

La curva DTG presenta picos en las zonas de pérdida de masa. La información obtenida de la curva DTG se resume en cuatro puntos [42]:

- 1- La curva DTG presenta la información en una forma visualmente más accesible; sin embargo, no contiene información adicional.
- 2- La curva DTG permite la rápida determinación de la temperatura en la cual el cambio de masa es máximo.
- 3- El área bajo la curva DTG es directamente proporcional a la pérdida de masa
- 4- La altura del pico DTG, a una temperatura dada, nos define la pérdida de masa a dicha temperatura. Estos valores pueden ser usados para obtener información cinética.

En los aparatos de análisis termogravimétrico, el componente fundamental es el sistema de medida del peso de la muestra, es decir, la termobalanza [41]. Los principales elementos de la termobalanza son: una microbalanza, un horno y un programador de temperaturas. La muestra se coloca en un horno controlado por un termopar y se monitoriza. La balanza permite la determinación continua de la masa de la muestra.

APLICACIONES

La aplicación de la termogravimetría a un problema particular es posible cuando se produce un cambio de masa al someterlo a un proceso de calentamiento. Aunque no todos los acontecimientos térmicos llevan consigo un cambio en la masa de la muestra (cristalización, fusión y transición vítrea), hay una parte importante de procesos en los que la pérdida de masa es patente. En la Figura 2.20 se muestran, de forma esquemática, los cambios de masa que se pueden detectar en las técnicas termogravimétricas.

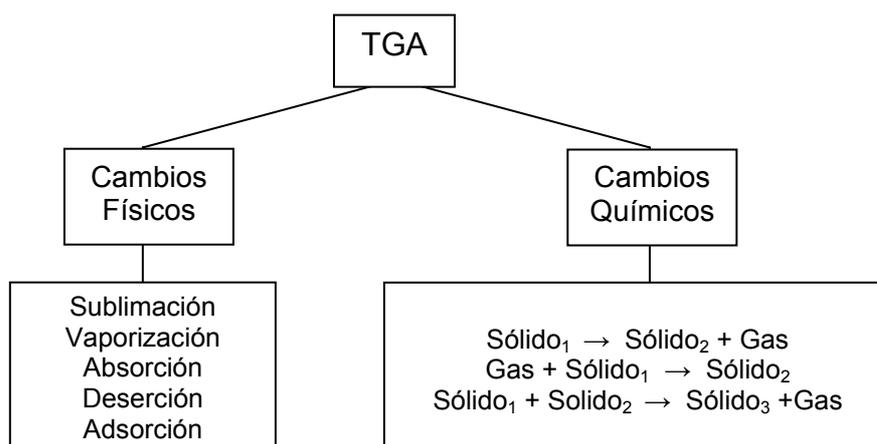


Figura 2.20: Cambios de masa detectables en la TGA

Vemos pues, que los cambios de peso (generalmente pérdida de peso) que se producen en la muestra pueden ser debidos a varias causas. En el caso de polímeros, la degradación térmica supone la producción de sustancias volátiles que se van eliminando mediante gas.

La termogravimetría es una técnica analítica de amplia diversificación, y en el campo de los materiales poliméricos tiene gran importancia. Así, aplicaciones típicas del análisis termogravimétrico a polímeros son, entre otras: evaluación de la estabilidad térmica y determinación de la temperatura de descomposición, conversión de curado en polímeros termoestables, composición y alguna información sobre la secuencia de la distribución en copolímeros, composición de polímeros rellenos, pureza de los polímeros y degradación termooxidativa en polímeros.

La aplicación de la termogravimetría al campo de polímeros tuvo su desarrollo más significativo en la década de los años 60, llegando a imponerse como la técnica más apropiada para la determinación de la estabilidad térmica de formulaciones poliméricas, tanto naturales como sintéticas, con un importante valor técnico [43].

PARÁMETROS OPERACIONALES

Como en cualquier técnica instrumental, en la termogravimetría existe un gran número de factores que afectan a la naturaleza, precisión y exactitud de los resultados obtenidos. Factores tales como: la masa, el volumen y el estado físico de la muestra; la forma y naturaleza del horno; el tipo y presión de la atmósfera; y, la velocidad de calentamiento, tienen una influencia importante en las características de la curva termogravimétrica.

A continuación, se reseñan los principales parámetros que pueden afectar más a los termogramas de los sistemas estudiados en el presente trabajo:

a) *Tamaño y forma de la muestra*

La masa y la forma de la muestra pueden afectar a la curva TG de tres modos:

- 1- En el alcance de las reacciones endotérmicas o exotérmicas de la muestra, que hará que la temperatura deje de tener un comportamiento lineal. Esta desviación aumenta con la masa de la muestra
- 2- En el grado de difusión del gas producido a través de los huecos de las partículas sólidas
- 3- En la existencia de grandes gradientes térmicos por todas las partes de la muestra

Los tamaños usuales de muestra para los instrumentos comerciales están en el rango de 0.1mg a 10mg.

b) *Velocidad de calentamiento*

La velocidad de calentamiento tiene una gran influencia en la forma del termograma. Las curvas a distintas velocidades no son superponibles y se observa que el onset del inicio de degradación se desplaza a mayores temperaturas cuanto mayor es la velocidad de calentamiento. Las velocidades de calentamiento más empleadas son 10, 15, 20, 25 y 30°C/min.

c) *Atmósfera del horno*

El efecto de la atmósfera del horno en la curva TG de la muestra es probablemente la variable más ampliamente estudiada. Las condiciones del horno varían con la presión y con el tipo de gas utilizado; según el proceso se realice en atmósfera inerte o no. Si se emplea un gas inerte, su función será eliminar los productos de descomposición gaseosa de la degradación; si el gas es reactivo, por ejemplo oxígeno, reaccionará con la muestra dando otro tipo de reacciones.

El efecto de la atmósfera sobre la curva de cambio de masa dependerá del tipo de reacción, de la naturaleza de los productos descompuestos y del tipo de atmósfera empleada.

El establecimiento de unas condiciones óptimas para el análisis termogravimétrico requiere frecuentemente de varios ensayos preliminares. Para los trabajos termogravimétricos es esencial que las condiciones sean prefijadas y mantenidas a lo largo de todo el trabajo de investigación; solamente entonces, las curvas TG de diferentes ensayos podrán ser comparadas con fiabilidad.

Características de la TGA utilizada: TGA-7 de Perkin Elmer

El equipo de análisis termogravimétrico utilizado en este trabajo está compuesto por los siguientes elementos mostrados en la Figura 2.21.



Figura 2.21: Equipo de análisis termogravimétrico TGA 7 de Perkin-Elmer

- *Analizador termogravimétrico:* TGA de la serie 7 de Perkin-Elmer
- *Un ordenador:* PC serie 1022 provisto del software correspondiente
- *Una impresora:* Okidata 320

Además de estos elementos, la TGA 7 dispone de dos circuitos de gases: un circuito de gas de purga (argón u oxígeno) y un circuito de gas neumático (nitrógeno) para poder desplazar el horno.

El componente más importante es el analizador termogravimétrico. Sus características principales, según se recogen en el manual correspondiente al equipo [44], son las siguientes:

Tabla 2.6: Especificaciones de la TGA 7 de Perkin Elmer

Sensibilidad	$1 \cdot 10^{-3}$ mg
Precisión	mayor que 0.1%
Precisión en peso	hasta 10 ppm
Capacidad de la muestra	hasta 50 ml
Rango de temperatura	desde el ambiente hasta 1000°C
Velocidad de enfriamiento/calentamiento	de 0.1 a 200°C/min en incrementos de 0.1°C
Tiempo de enfriamiento	de 1000°C a 40°C en menos de 15 minutos
Tipo de muestra	sólidos, líquidos, polvos, filmes o fibras
Atmósfera	estática o dinámica

El analizador consta básicamente de dos elementos: una microbalanza y un horno

1. *Microbalanza*

La microbalanza es extremadamente sensible, es capaz de detectar cambios de masa tan pequeños como 0.1 μg . Tiene una capacidad máxima de 130mg. El diseño de balance nulo de la microbalanza consta de un motor de torsión servo controlado, para compensar los cambios de masa de la muestra. La potencia eléctrica necesaria para mantener el sistema en el estado nulo es directamente proporcional al cambio de masa de la muestra.

2. *Horno*

El horno de la TGA permite trabajar desde la temperatura ambiente hasta 900°C y con velocidades de calentamiento que van desde 0.1°C/min hasta 200°C/min con incrementos de 0.1°C/min.

En la Figura 2.22 se muestra un esquema del horno. Se trata de un horno de pequeño tamaño que lleva un recubrimiento de platino que permite que los calentamientos y los enfriamientos sean rápidos. Un termopar de cromo-alumel entra en la base del horno y se localiza cerca del material, proporcionando las temperaturas durante un ensayo.

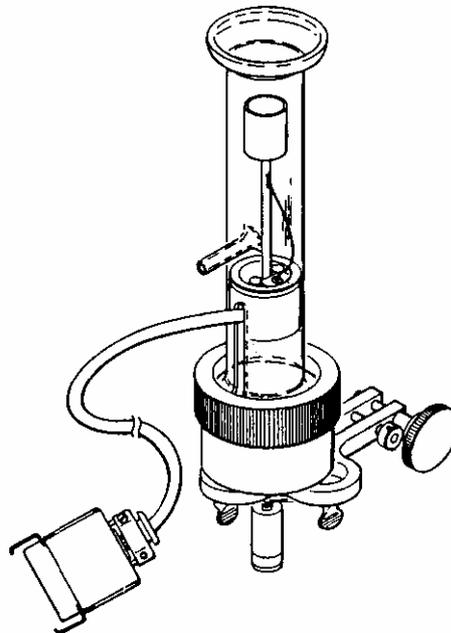


Figura 2.22: Horno de la TGA 7 de Perkin Elmer

El software para la TGA-7 incluye un programa multirampa para determinar y analizar múltiples escalones, con posibles segmentos de calentamiento, enfriamiento y manteniendo a una temperatura dada.

CALIBRACIÓN

La TGA-7 fue calibrada según las normas del fabricante, utilizando tres rutinas:

1- *Calibración del horno*

Se realiza un calibrado entre dos temperaturas límite previamente seleccionadas.

2- *Calibrado de la temperatura*

Se hace con dos patrones que sean ferromagnéticos y que presenten la temperatura de Curie próxima al rango de medida de interés. En este caso, se han utilizado el níquel ($T_{CURIE} = 354^{\circ}\text{C}$) y perkalloy ($T_{CURIE} = 586^{\circ}\text{C}$).

3- *Calibrado en peso*

Se calibra el eje de ordenadas de la TGA usando un estándar de calibración de 100mg.

Aplicaciones de la TGA en este trabajo

En este trabajo se ha utilizado la balanza termogravimétrica para estudiar la estabilidad térmica de los diferentes materiales de estudio, una vez polimerizados y curados, en dos atmósferas distintas: una inerte y otra oxidante.

- *En atmósfera inerte (argón):* se observó la degradación térmica de los materiales
- *En atmósfera oxidante (oxígeno):* se observó la degradación termooxidativa, donde el oxígeno reacciona con los componentes de la muestra.

Además, se utilizó la termogravimetría para analizar el efecto de la proporción de monoamina-diamina, que define el grado de entrecruzamiento del sistema epoxi, y el efecto del modificador PS sobre la estabilidad térmica y termooxidativa de los sistemas epoxi.

2.2.3 ANÁLISIS MORFOLÓGICO

El estudio de la morfología de los materiales tiene gran importancia, ya que en general, las propiedades macroscópicas de los materiales dependen fuertemente de las microscópicas (tamaño y morfología del grano, inclusiones, porosidad, etc...). Pequeños cambios en el tamaño y en la disposición de las fases, pueden producir grandes variaciones en las prestaciones físicas y en las cualidades estéticas de la mezcla.

Como ya se ha mencionado en la introducción, en el caso de materiales termoestables modificados mediante PIPS, las propiedades finales van a estar fuertemente afectadas por la morfología desarrollada durante la separación de fases [45,46].

Es importante ser capaz de entender la microestructura generada en estos materiales, y correlacionar la composición inicial y la síntesis de estos materiales con las propiedades y morfologías finales desarrolladas por los mismos. En este sentido, las técnicas microscópicas son especialmente interesantes.

Con el término microscopía nos referimos al conjunto de métodos experimentales que permiten la ampliación de estructuras morfológicas para hacer los detalles visibles [47]. La principal atracción de estos métodos de visualización directa puede resumirse con la frase “ver es creer” [48].

Las aplicaciones de las técnicas microscópicas son infinitas y en prácticamente todos los campos de la ciencia. Del mismo modo, en el área de los materiales poliméricos, la lista de aplicaciones de la microscopía es casi ilimitada: determinación de la morfología de mezclas poliméricas, copolímeros de bloque o polímeros semicristalinos; observación de las superficies de fractura para el estudio de los mecanismos de fractura; etc... La morfología de mezclas poliméricas es un área de gran importancia científica y tecnológica.

Generalmente, la microscopía se ha dividido en dos grupos principales:

- Microscopía óptica
- Microscopía electrónica

Estos dos grupos deberán considerarse como familias, englobando, cada una de ellas, a varias técnicas individuales.

Aparte de estas dos grandes familias, en los últimos años se han desarrollado nuevas técnicas microscópicas, como son la microscopía infrarroja, microscopía ultravioleta, microscopía de fuerza atómica o microscopía acústica, que poseen un rango de aplicación cada vez mayor dentro de los materiales poliméricos.

Los fundamentos teóricos y prácticos de estos dos tipos de microscopías, óptica y electrónica, son muy similares, porque ambos utilizan radiación electromagnética. La principal diferencia entre ellas es que la microscopía óptica utiliza como fuente de radiación para iluminar la muestra un haz de luz visible, mientras que la microscopía electrónica utiliza un haz de electrones.

Un microscopio es un instrumento capaz de aumentar la imagen en una proporción que viene determinada por la naturaleza ondulatoria de la radiación incidente; de forma que, su poder de resolución será del orden de magnitud de la longitud de onda de la radiación utilizada. Como la longitud de onda de la luz visible está comprendida aproximadamente entre 400 y 700 nm, mientras que la de los electrones se encuentra entre 0.001 y 0.01 nm, el poder de resolución de la microscopía electrónica es mucho mayor que el de los microscopios ópticos [49].

Dentro de la microscopía electrónica se distinguen dos tipos principales:

- *Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)*:
Se examinan los electrones que atraviesan la muestra, por lo que se requiere que la muestra del material sea muy fina.
- *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)*:
Los electrones escanean la superficie de la muestra.

En la Tabla 2.7 se comparan las características más relevantes de las tres técnicas principales de microscopía [47]: microscopía óptica (OM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Tabla 2.7: Comparación entre microscopía óptica (OM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM)

	OM	SEM	TEM
Tamaño del objeto	0.2-200 μm	0.004-4000 μm	0.0002-20 μm
Profundidad de campo	Pequeño	Grande	Grande
Objetos	Superficie o volumen	Superficie	Superficie o volumen
Condiciones	Ambientales	Alto vacío	Alto vacío
Daño por radiación	Ninguno	Alguno	Severo
Preparación de muestras	Sencilla	Sencilla	Difícil
Análisis químico	No	Sí	Sí
Detección de orientación de cadenas	Sí	No	Sí

En este trabajo se ha seleccionado la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) para realizar el estudio de las morfologías, debido a las ventajas que presenta frente a las otras técnicas. Así, frente a la microscopía óptica, el SEM aventaja en dos aspectos [50], consigue mayores aumentos y resulta mucho más adecuada para la observación de superficies rugosas; y frente al TEM, el SEM no requiere la preparación tan complicada que si requieren las microscopías de transmisión.

En el siguiente apartado se hace una breve referencia a los fundamentos de la técnica de SEM y se describe al equipo utilizado, el cual tiene acoplado un sistema de análisis de rayos X dispersados, que permite la realización de microanálisis químico.

2.2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido, también conocido como SEM, surge antes de la segunda guerra mundial (1930) en Alemania. Se trata de un tipo de microscopio que utiliza electrones para formar la imagen y que se caracteriza por presentar las siguientes ventajas:

- Tener una gran profundidad de campo
- Producir imágenes de alta resolución
- La preparación de la muestra es relativamente sencilla

Estas características permiten obtener imágenes nítidas de muestras con gran variación topográfica, haciendo al SEM especialmente adecuado para la observación de superficies rugosas. Además, el SEM consigue aumentos en un amplio rango (10x-100000x) hasta llegar a alcanzar una resolución de 4nm; lo que permite observar zonas muy pequeñas a progresivos aumentos. Las características principales de esta técnica se han reflejado en una tabla anterior (Tabla 2.7).

La imagen que suministra el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones acelerados que barre un área determinada de la superficie de la muestra [51]. Esta interacción suele dar lugar, fundamentalmente, a tres tipos de señales que son descritas y esquematizadas a continuación:

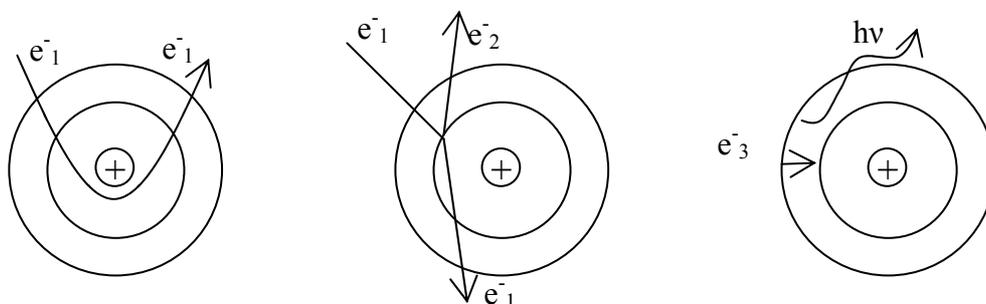


Figura 2.23: Interacción de un electrón (e^-) con un átomo: a) Retrodispersión de e^- ; b) Liberación de un electrón secundario (e^-); c) Producción de un fotón de rayos X ($h\nu$)

1. *Retrodispersión de electrones*: Algunos electrones incidentes (primarios) son retrodispersados, como consecuencia de la atracción electrostática con los núcleos de carga positiva (dispersión de Rutherford).
2. *Liberación de electrones secundarios*: Algunos electrones incidentes (primarios) interactúan directamente con electrones de la muestra que son expulsados de sus orbitales, saliendo del material como electrones secundarios de poca energía (0-200 eV).
3. *Liberación de fotones de rayos X*: El hueco que deja vacante el electrón secundario al abandonar un orbital interior, puede ser ocupado por otro electrón que cae desde una capa exterior con la liberación del correspondiente fotón de energía, que a menudo está en el rango de los rayos X. Cada fotón liberado tiene la energía característica de la transición y es específica de cada elemento, por lo que sirve para identificar a ese elemento.

Estas señales generadas cuando el haz de electrones golpea la muestra se utilizan para el estudio de diversas características de la muestra: topografía superficial mediante análisis de los electrones secundarios, estructura tridimensional, y composición química por medio del análisis de los rayos X emitidos.

El microscopio electrónico de barrido consta de un cañón electrónico que produce los electrones que son acelerados por la aplicación de un voltaje, típicamente entre 5 y 30 keV. Estos electrones son focalizados hacia la muestra mediante un sistema de lentes electromagnéticas dentro de una columna (columna electrónica). Todo ello debe estar en alto vacío para evitar la dispersión de los electrones que tendría lugar si el haz atravesara un medio gaseoso. El haz de electrones focalizado sobre la muestra barre cierta área de la superficie de la muestra, la cual debe estar convenientemente preparada para que sea conductora. El golpeo del haz en la muestra produce diferentes señales: electrones retrodispersados, electrones secundarios y fotones de rayos X, que son recogidos para proporcionar una señal eléctrica utilizada para modular la intensidad del haz de electrones en un tubo en sincronismo con el haz del microscopio [38]. Alternativamente, la señal amplificada se utiliza para crear la imagen mostrada en el tubo de rayos catódicos, normalmente mediante la señal procedente de los electrones secundarios.

La preparación de las muestras para SEM es relativamente fácil, pues la mayoría de los SEMs solo requieren que la superficie de la muestra sea conductora. Como las muestras poliméricas no lo son, previa a su examinación por SEM, tienen que ser cubiertas con una delgada capa de un material conductor, que suele ser oro o algún otro buen conductor o aleación. La capa conductora depositada sobre la superficie ha de ser uniforme y de unos pocos nanómetros de espesor (15-20 nm), para no allanar la superficie a observar. El recubrimiento con una capa conductora es necesario para prevenir la acumulación de cargas sobre la superficie no conductora del polímero, lo que distorsionaría la imagen obtenida. Además, al recubrir con oro se logra una mejor emisión de los electrones secundarios.

APLICACIONES

El microscopio electrónico de barrido posibilita la observación y la caracterización superficial, a muy pequeña escala, de cualquier tipo de material orgánico o inorgánico. La aplicación de la microscopía electrónica de barrido al estudio de la morfología de polímeros comenzó en los años 50 y se ha utilizado para distintos fines, entre ellos:

- Morfología de mezclas poliméricas
- Detección de superestructuras en los polímeros semicristalinos
- Morfología de composites de matriz polimérica reforzada con fibra
- Superficies de fractura
- Efectos que producen sobre la superficie de los polímeros, la degradación debida a la intemperie (“weathering”) o al desgaste por fricción (“wear”), etc.

Algunos SEM están equipados con un sistema microanalizador de energía dispersiva de rayos X (EDS). Estos sistemas analizan los rayos X que son dispersados por la muestra cuando interacciona sobre ella un haz de electrones. Como los rayos X emitidos por un elemento son característicos de ese elemento, estos equipos revelan la composición química elemental de la superficie del material.

La habilidad del SEM por integrar técnicas cuantitativas a las observaciones hechas en el microscopio, hace que el SEM se eleve desde un simple método de caracterización a una poderosa herramienta para resolver problemas.

Características del SEM utilizado: JEOL JSM-6400

El equipo utilizado en este trabajo fue un JEOL JSM-6400, que se encuentra en los Servicios Generales de Apoyo a la Investigación de la Universidad de A Coruña.

En la Figura 2.24 se muestra una fotografía del SEM utilizado.



Figura 2.24: Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6400

Este equipo consta, en esencia, de tres partes principales:

- *La consola principal:* donde se introduce la muestra; lleva montada la columna electrónica, el espectrómetro de rayos X y el sistema de vacío.
- *Un sistema de control y presentación de imágenes:* contiene un sistema fotográfico instantáneo.
- *Un sistema controlador de rayos X.*

Se trata de un microscopio de altas prestaciones que puede generar imágenes de electrones secundarios, de fotones de rayos X y de electrones retrodispersados acelerados, con voltajes de aceleración que van desde 0.2 a 30 kV. Permite observaciones hasta 3.5 nm de resolución.

Lleva acoplado un sistema computerizado de análisis de rayos X dispersados (Oxford Inca Energy 200), que permite el microanálisis semicuantitativo de la muestra.

Las principales especificaciones de este equipo se enumeran a continuación:

Tabla 2.8: Especificaciones del SEM JEOL JSM-6400

Resolución (imagen de electrones secundarios a 35 kV)	3.5 nm a 8mm y 10nm a 39mm
Voltaje de aceleración	de 0.2 a 30kV
Ampliación	20x a 300 000x
Modos de proyección de la imagen	Electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X
Sistema de lente	Electromagnético
Funciones automáticas	Auto foco (AFD), contraste y control de brillo automático (ACB)
Inclinación	De -5 a 90 grados
Rotación	360 grados

La observación morfológica de nuestros materiales epoxídicos se realizó con el modo de imagen denominado imagen de electrones secundarios, que permitió la observación de la morfología y el relieve de las superficies sin necesidad de pulir la muestra.

La preparación de la muestra para su examinación por SEM, se realizó en un equipo de PULVERIZACIÓN CATÓDICA, modelo BAL-TEC SCD 004, que se muestra en la Figura 2.25.



Figura 2.25: Equipo de preparación de muestras para el SEM: sistema de pulverización catódica BAL-TEC SCD 004

Este equipo recubre la superficie de las muestras con una fina capa de metal, en este caso oro, mediante el procedimiento de electrodeposición.

Este procedimiento se realiza en una cámara de vacío, en la que iones de argón acelerados chocan contra un blanco de oro colocado en el cátodo desprendiendo partículas de oro que caen sobre la superficie de la muestra que se ha colocado en el ánodo. El grosor de la capa se controla fijando la corriente y el tiempo.

Microanálisis elemental con EDS acoplado al SEM

El análisis de energía dispersiva de rayos X (EDS o EDX) es una técnica analítica utilizada para obtener información acerca de la composición de la superficie de la muestra, a partir del análisis de los rayos X emitidos por la muestra.

Para estimular la emisión de rayos X característicos de la muestra, se focaliza un haz de alta energía de partículas cargadas, tales como electrones, sobre la muestra a caracterizar. Como se ha mencionado anteriormente, la interacción de los electrones con la muestra produce, entre otros tipos de señales, rayos X que van a ser analizados con esta técnica. Los rayos X liberados son entonces detectados y analizados en un espectrómetro de energía dispersiva. Estos rayos X son de la estructura atómica del elemento del cual fueron emitidos, lo que lo distinguen inequívocamente de los demás elementos.

Aunque existen sistemas EDS con autonomía propia, los sistemas de EDS se encuentran comúnmente acoplados a microscopios electrónicos de barrido. Hay cuatro componentes principales en un sistema EDS: la fuente de luz, el detector de rayos X, el procesador de pulso y el analizador.

Desde la década de 1960, los microscopios electrónicos están equipados con sistemas EDS, es decir, con capacidad para el análisis elemental. Un detector convierte la energía de rayos X en señales eléctricas que son enviadas a un procesador de pulso, que mide las señales y las pasa a un analizador para la visualización y el análisis de datos.

La técnica de EDS acoplada al SEM permite conocer la composición química de la superficie de las muestras que se están observando, para elementos a partir del boro.

Existe una limitación importante en la utilización del EDS para el análisis de polímeros, que consiste en que los polímeros están formados por elementos ligeros de la tabla periódica (C,H,O,N); estos elementos (más ligeros) emiten unos rayos X que no pueden ser medidos con suficiente exactitud en el EDS. En consecuencia, el análisis cuantitativo de la composición elemental es inexacto para materiales poliméricos.

El sistema de energía dispersiva de rayos X utilizado ha sido un OXFORD INCA ENERGY 200 acoplado al microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6400.

Con este sistema se puede realizar mapeado de rayos X, análisis en línea y análisis semicuantitativo del área observada.

Aplicaciones del SEM en este trabajo

La microscopía electrónica de barrido se utilizó, en este trabajo, para estudiar las morfologías desarrolladas por los diferentes sistemas epoxi de estudio modificados con PS y sintetizados mediante el mecanismo de PIPS.

Cinco sistemas diferentes se observaron por SEM:

- PS + DGEBA/100%MDEA polimerizado a: 100°C, 120°C y 140°C
- PS + DGEBA/75%MDEA-25%ADM polimerizado a 100°C
- PS + DGEBA/50%MDEA-50%ADM polimerizado a 100°C
- PS + DGEBA/25%MDEA-75%ADM polimerizado a 100°C
- PS + DGEBA/100%ADM polimerizado a 100°C

En todos estos sistemas, la proporción de PS se varió desde 0 al 25% en peso.

Las micrografías de SEM obtenidas se analizaron con ayuda de un programa informático analizador de imágenes (Image Tools 3.00 de UTHSCSA). Para la morfología desarrollada por cada mezcla, se calcularon varios parámetros morfológicos: tamaño medio y distribución de tamaños de las partículas dispersas, concentración de partículas dispersas, fracción de volumen disperso, etc. Estos parámetros morfológicos se evaluaron en función del porcentaje de modificador (PS), de la temperatura de curado y de la proporción de monoamina-diamina en el sistema epoxi (grado de entrecruzamiento).

Además, se realizó microanálisis elemental en las distintas zonas de la muestra (fase continua y fase dispersa) para uno de los sistemas (DGEBA/100%MDEA) modificado con diferentes proporciones de PS

2.3 REFERENCIAS

1. Riccardi, C. C.; Borrajo, J.; Meynie, L.; Fenouillot, F.; Pascault, J. P.; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 2004, 42, 1351-1360.
2. Riccardi, C. C.; Borrajo, J.; Meynie, L.; Fenouillot, F.; Pascault, J. P.; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 2004, 42, 1361-1368.
3. Meynie, L.; Fenouillot, F.; Pascault, J. P.; *Polymer* 2004, 45, 1867-1877.
4. Meynie, L.; Habrard, A.; Fenouillot, F.; Pascault, J. P.; *Macromolecular Materials and Engineering* 2005, 290, 906-911.
5. Girard-Reydet, E.; Riccardi, C. C.; Sautereau, H.; Pascault, J. P.; *Macromolecules* 1995, 28, 7599-7607.
6. Eloundou, J. P.; Ayina, O.; Ntede Nga, H.; Gerard, J. F.; Pascault, J. P.; Boiteux, G.; Seytre, G.; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 1998, 36, 2911-2921.
7. Jahn, H.; Goetzky, P. en *Epoxy Resins. Chemistry and Tecnology*, 2ª edición; Ed.: May, C.A.; Marcel Dekker, Inc: New York 1988; capítulo 13.
8. Brydson, J. A. en *Plastics Materials*, 7ª edición; Butterworth Heinemann: Oxford 1999; capítulo 26, p. 745-777.
9. Lin, S. C.; Pearce, E. M. en *High - Performance Thermosets: Chemistry, Properties, Applications*; Hanser Publishers: Munich 1994; capítulo 8, p. 247-265.
10. Munk, P. en *Introduction to Macromolecular Science*; John Wiley & Sons: New York 1989; p. 124.
11. Billmeyer, F. W. en *Textbook of Polymer Science*, 3ª edición; John Wiley & Sons: New York 1984; p. 445.
12. Pascault, J. P.; Sautereau, H.; Verdu, J.; Williams, R. J. J. en *Thermosetting Polymers*; Marcel Dekker, Inc: New York 2002; p. 24.
13. Fried, J. R. en *Polymer Science and Technology*; Prentice Hall, PTR, Englewood Cliffs: New Jersey 1995; p. 328.
14. Elias, H. G. en *An Introduction to Polymer Science*; VCH: Weinheim 1997; p. 137.
15. Web de Lonzacure, High-Performance-Polymers: www.lonza.com/highperf.
16. Pascault, J. P.; Williams R. J. J. en *Polymer Blends Vol. 1: Formulation*; Eds.: Paul, D. R., Bucknall, C. B.; John Wiley & Sons: New York 2000; capítulo 13, p. 379-415.
17. Smith, W. F. en *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*, 2ª edición; Mc Graw-Hill: Madrid 1993; p 383.
18. Brydson, J. A. en *Plastics Materials*, 7ª edición; Ed.: Butterworth Heinemann: Oxford 1999; capítulo 16, p. 433.
19. Billmeyer, F. W. en *Textbook of Polymer Science*, 3ª edición; John Wiley & Sons: New York 1984; capítulo 14, p. 383.
20. Bonnet, A.; Pascault, J. P.; Sautereau, H.; Taha, M.; *Macromolecules* 1999, 32, 8517-8523.

21. Galante, M. J.; Borrajo, J.; Williams, R. J. J.; Girard-Reydet, E.; Pascault, J. P.; *Macromolecules* 2001, 34, 2686-2694.
22. Hope, C. E.; Galante, M. J.; Oyanguren, P. A.; Williams, R. J. J.; Girard-Reydet, E.; Pascault, J. P.; *Polymer Engineering and Science* 2002, 42, 12, 2361-2368.
23. Inoue, T.; Kyu, I. en *Polymer Blends Vol. 1: Formulation*; Eds.: Paul, D. R., Bucknall, C. B.; John Wiley & Sons, Inc: New York 2000; capítulo 11, p. 319.
24. Van Dijk, M. A.; Wakker, A. en *Polymer Thermodynamics Library, Vol 2: Concepts of Polymer Thermodynamics*; Technomic Publishing Company, Inc: Lancaster 1997; p. 148.
25. Utracki, L. A. en *Polymer Blends Handbook, Volume 1*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht 2002; capítulo 2, p. 183.
26. Bonnet, A.; Camberlin, Y.; Pascault, J. P.; Sautereau, H.; *Macromolecular Symposium* 2000, 149, 145-150.
27. Zucchi, I. A.; Galante, M. J.; Borrajo, J.; Williams, R. J. J.; *Macromolecular Chemistry and Physics* 2004, 205, 676-683.
28. Bae, Y. C.; Lambert, S. M.; Soane, D. S.; Prausnitz, J. M.; *Macromolecules* 1991, 24, 4403-4407.
29. Eliçabe, G. E.; Larrondo, H. A.; Williams, R. J. J.; *Macromolecules* 1998, 31, 8173-8182.
30. Utracki, L. A. en *Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology*; Hanser Publishers: Munich 1989; capítulo 2, p. 64.
31. Verchère, D.; Sautereau, H.; Pascault, J. P.; Moschiar, S. M.; Riccardi, C. C.; Williams, R. J. J.; *Polymer* 1989, 30, 107-115.
32. JDS Uniphase, Manual de los modelos de láser de helio-neon series 1100, 1500 y 1600 de JDS Uniphase, California 2000.
33. Kim, D. S.; Kim, S. C.; *Polymer Engineering and Science* 1994, 34, 21, 1598-1604.
34. Walton, D; Lorimer, P. en *Polymers*; Oxford University Press: Oxford 2000; p. 50.
35. Seymour, R. B.; Carraher, C. E. en *Polymer Chemistry: An introduction, 2ª edición*; Marcel Dekker, Inc: New York 1988; capítulo 5, p. 156.
36. LLorente, M. A.; Horta, A. en *Técnicas de Caracterización de Polímeros*; UNED: Madrid 1991; capítulo 13, p. 261.
37. Munk, P. en *Introduction to Macromolecular Science*; John Wiley & Sons: New York 1989; capítulo 4, p. 472.
38. Billmeyer, F. W. en *Textbook of Polymer Science, 3ª edición*; John Wiley & Sons: New York 1984; p. 241.
39. MacKnight, W. J.; Karasz, F. E.; Fried, J. R. en *Polymer Blends, volumen 1*; Eds.: Paul, D. R., Newman, S.; Academic Press, Inc: San Diego 1978; capítulo 5, p. 193.
40. Perkin Elmer, Manual del DSC (Differential Scanning Calorimeter, Series 7, Thermal Analysis System), 1990.
41. LLorente, M. A.; Horta, A. en *Técnicas de Caracterización de Polímeros*; UNED: Madrid 1991; capítulo 15, p. 297.
42. Dunn, J. G.; *Application Note 250*. Stanton Redcrtf Ltd.: London.

43. Chiu, J. en *Applied Polymer Analysis and Characterization, volumen I*; Ed.: Mitchell, J.; Hanser Publishers: Munich 1987.
44. Perkin Elmer, Manual de la TGA (Series 7, Thermal Analysis System), 1993.
45. Sanchez, I. C.; *Polymer Engineering and Science* 1984, 24, 8, 598-600.
46. Fayt, R.; Jerome, R.; Teyssie, P.; *Makromolekulare Chemie* 1986, 187, 4, 837-852.
47. Gedde, U. W. en *Polymer Physics*; Chapman and Hall: Londres 1995; capítulo 11, p. 239.
48. Munk, P. en *Introduction to Macromolecular Science*; John Wiley & Sons: New York 1989; capítulo 4, p. 485.
49. LLorente, M. A.; Horta, A. en *Técnicas de Caracterización de Polímeros*; UNED: Madrid 1991; capítulo 11, p. 226.
50. Hemsley, D. en *Developments in Polymer Characterization*; Ed.: Dawkins, J. V.; Applied Science Publishers: London 1978; capítulo 8, p. 245.
51. Campbell, D.; White, J. R. en *Polymer Characterization, Physical Techniques*, Chapman & Hall, 1989.

CAPÍTULO 3

**CARACTERIZACIÓN
DE LA REACCIÓN
EPOXI-AMINA**

CARACTERIZACIÓN DE LA REACCIÓN EPOXI-AMINA

3.1 INTRODUCCIÓN	2
3.2 DESARROLLO TEÓRICO	3
3.2.1 CARACTERÍSTICAS DE LA REACCIÓN EPOXI-AMINA	3
3.2.2 TRANSICIONES DURANTE LA REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN ..	7
3.2.3 TÉCNICA DEL DSC PARA EL ESTUDIO DE LA POLIMERIZACIÓN ..	10
3.3 DETERMINACIÓN DEL CALOR TOTAL DE REACCIÓN	13
3.3.1 EXPERIMENTAL	13
3.3.2 RESULTADOS	17
3.3.2.1 <i>Efecto de la proporción monoamina-diamina en la reacción</i>	18
3.3.2.2 <i>Efecto del modificador poliestireno en la reacción</i>	20
3.4 DETERMINACIÓN TEÓRICA DEL PUNTO DE GEL	25
3.4.1 MODELO DE FLORY STOCKMAYER	26
3.4.2 APLICACIÓN DEL MODELO A LOS SISTEMAS DE ESTUDIO	27
3.5 REFERENCIAS	32

CARACTERIZACIÓN DE LA REACCIÓN EPOXI-AMINA

El objetivo de este capítulo es caracterizar la reacción de polimerización de los diferentes sistemas epoxi-amina de estudio.

Este capítulo se divide en varias secciones:

- *INTRODUCCIÓN*: se comenta la importancia de estudiar y conocer el proceso de polimerización de un sistema termoestable; y se evalúa el efecto que puede tener sobre el mismo, el grado de reticulación y la presencia de un modificador.
- *DESARROLLO TEÓRICO*: se hace un desarrollo teórico de las características generales de la reacción de polimerización entre grupos epoxi y grupos amino; haciendo hincapié en las posibles transformaciones que ocurren durante la polimerización. Además, se presenta la técnica de DSC como una herramienta para el estudio de la reacción de polimerización.
- *DETERMINACIÓN DEL CALOR TOTAL DE REACCIÓN*: en este apartado se evalúa el calor total y la posición y forma de la exoterma de reacción en los diferentes sistemas de estudio mediante la técnica de DSC, analizando el efecto que tiene la proporción de monoamina-diamina y la presencia del modificador poliestireno sobre la reacción.
- *DETERMINACIÓN TEÓRICA DEL PUNTO DE GEL*: en esta sección se utiliza la ecuación de Flory-Stockmayer para determinar teóricamente la conversión a la cual gelifican (p_{gel}) cada uno de nuestros sistemas epoxi/monoamina-diamina, analizando el efecto que tiene la proporción de monoamina-diamina sobre la gelificación.

3.1 INTRODUCCIÓN

Para que las propiedades obtenidas en los materiales termoestables sean las deseadas, es necesario y fundamental conocer y controlar el proceso de polimerización, tanto a nivel de las reacciones que pueden tener lugar, como de las transformaciones que ocurren durante el proceso [1]. Este conocimiento permitirá seleccionar unas condiciones de curado que sean adecuadas para obtener el material con las propiedades finales deseadas.

La mayor influencia en las propiedades finales de los polímeros termoestables es el grado de reticulación o entrecruzamiento [2]. El grado de reticulación de un material polimérico va a venir determinado principalmente, por la funcionalidad de los monómeros reactivos y por la estequiometría de la reacción.

En este trabajo se polimeriza el DGEBA con cantidades estequiométricas de grupos amino procedentes de una monoamina (ADM) y una diamina (MDEA) en diferentes proporciones. Puesto que la monoamina con una funcionalidad de dos da lugar a polímeros lineales, y la diamina con funcionalidad de cuatro a polímeros reticulados; al variar la proporción de ADM y MDEA, estamos variando el grado de reticulación del sistema final, que aumentará con la proporción de diamina en el sistema.

La proporción de monoamina-diamina afectará en gran medida a la polimerización del sistema, actuando principalmente sobre las transformaciones que ocurren en el curado: gelificación y vitrificación, ya que éstas dependen directamente del grado de entrecruzamiento. La relación monoamina-diamina puede afectar también a la reactividad y al calor total de la reacción.

Por otro lado, los sistemas de estudio se modificaron con poliestireno: La presencia de un modificador inerte, como es nuestro caso, afecta a la polimerización principalmente porque puede dar lugar a otra transformación durante la reacción que es una separación de fases inducida por la polimerización (PIPS) [3,4]. El modificador inerte puede afectar al calor total y a la velocidad de reacción. En cuanto a las demás transformaciones, un modificador inerte no parece que tenga grandes efectos en la gelificación, pero puede afectar a la vitrificación del sistema en función de su solubilidad en el sistema de reacción.

En este capítulo se pretende caracterizar la polimerización de los diferentes sistemas epoxi-amina de estudio, analizando el efecto de la relación de monoamina-diamina y de la proporción de poliestireno en el medio de reacción.

3.2 DESARROLLO TEÓRICO

3.2.1 CARACTERÍSTICAS DE LA REACCIÓN EPOXI-AMINA

Como se ha mencionado en el primer capítulo de esta tesis, el grupo epoxi, presente en los prepolímeros epoxi como el DGEBA, presenta una elevada reactividad hacia una gran variedad de agentes, tanto nucleófilos como electrófilos [5]. Entre los agentes reactivos de mayor importancia tecnológica, destacan los basados en componentes con hidrógenos activos, como: poliácidos, polimercaptanos, polifenoles y especialmente las poliaminas.

Las aminas son los agentes de curado más ampliamente utilizados para las resinas epoxi. El sistema epoxi-amina es la clase más común de termoestable y la reacción de termoestable más estudiada [6-11].

Los endurecedores amina entrecruzan a las resinas epoxi, bien por mecanismos catalíticos, en el caso de aminas terciarias; o bien, actuando como agentes reactivos formando puente entre las moléculas de epoxi, para el caso de aminas primarias y aminas secundarias. Como las aminas empleadas en este trabajo son aminas primarias, me centraré únicamente en la reacción del epoxi con este tipo de aminas, que ocurre vía reacción de poliadición dando lugar a la incorporación del agente amino en la estructura final del compuesto [12].

Las reacciones de poliadición por polimerización por crecimiento en etapas: la molécula polimérica se construye paso a paso desde los monómeros u oligómeros, a través de reacciones entre los grupos funcionales finales, donde cada final de la cadena reactiva tiene la misma probabilidad de reaccionar. La característica principal de la poliadición, a diferencia de la policondensación, es que se produce sin la eliminación de pequeñas moléculas, como por ejemplo agua. Además, las reacciones de poliadición son exotérmicas; y es típico de ellas que átomos individuales, usualmente átomos de hidrógeno, vaguen de un monómero a otro mientras los dos monómeros se combinan a través de enlaces covalentes [2].

La polimerización de un sistema epoxi-amina es un proceso complejo que no se limita a una única reacción química, sino que se trata de un conjunto de varios procesos donde distintas reacciones pueden ocurrir simultáneamente [13]. En la Figura 3.1 se muestran, de forma esquemática, las posibles reacciones que pueden tener lugar entre una amina y un grupo epoxi:

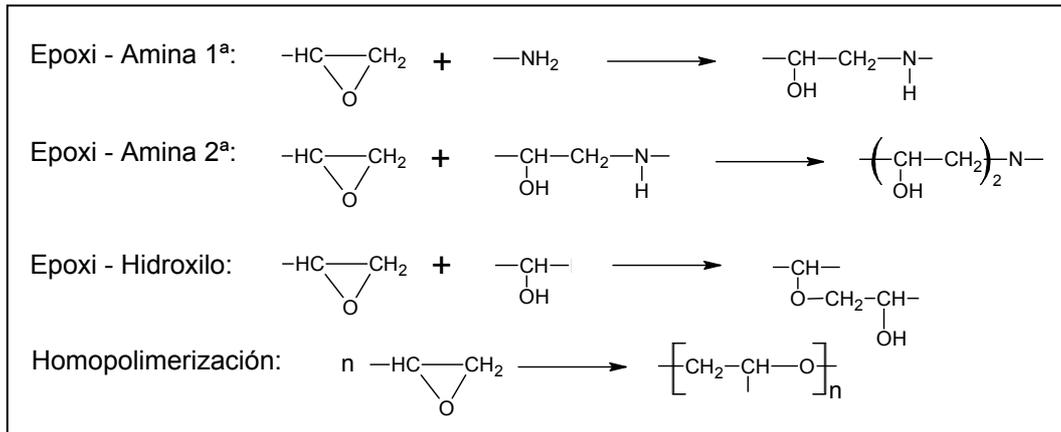


Figura 3.1: Posibles reacciones en un sistema epoxi-diamina

Se indican cuatro reacciones:

- La primera corresponde a la reacción entre una amina primaria y un grupo epoxi, para producir una amina secundaria y un grupo hidroxilo.
- La segunda corresponde a la reacción entre una amina secundaria formada y un grupo epoxi, para dar lugar a una amina terciaria y un nuevo grupo hidroxilo.
- La tercera reacción es una reacción de eterificación entre un grupo epoxi y un grupo hidroxilo generado en las reacciones entre el epoxi y la amina.
- La cuarta posibilidad es la homopolimerización de grupos epoxi.

La reacción de homopolimerización del epoxi normalmente se considera insignificante en ausencia de catalizadores específicos, tales como ácidos o bases de Lewis.

La reacción de eterificación entre los grupos epoxi y los grupos hidroxilo, normalmente es mucho más lenta que las reacciones entre epoxis y aminas (tanto primarias como secundaria); haciendo que, en la mayoría de los casos, esta reacción sea despreciable. Solamente en sistemas con exceso de epoxi o a altas temperaturas cuando la amina primaria esta suficientemente agotada, esta reacción llega a ser significativa [14], en cuyo caso suelen observarse dos exotermas de reacción.

Podemos concluir pues, que para la mayoría de los sistemas epoxi-amina, solamente la reacción del grupo epoxi con la amina primaria y la amina secundaria son relevantes.

Estas dos reacciones (epoxi - amina 1^a y epoxi - amina 2^a) consisten en el ataque nucleófilo del par de electrones del grupo amino al carbono final del anillo epoxi, produciendo la apertura del anillo y el desplazamiento de un hidrógeno desde el grupo amino al oxígeno del epoxi; formándose un grupo amino con una funcionalidad menos

y un grupo hidroxilo unidos mediante un enlace β -hidroxiamina. Este proceso se esquematiza en la Figura 3.2

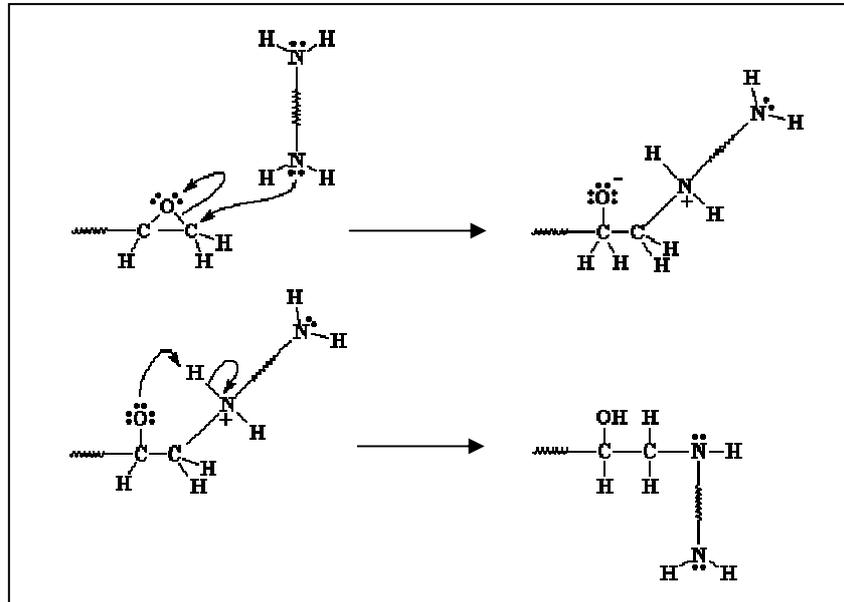


Figura 3.2: Esquema del mecanismo de reacción entre un grupo epoxi y un grupo amino

Schechter y otros [15] encontraron que las reacciones entre los grupos epoxi y los grupos amino eran catalizadas por los grupos hidroxilos presentes en el medio de reacción; bien sean añadidos externamente, o bien los generados durante la polimerización. Como los hidroxilos son continuamente generados durante la polimerización del epoxi, las reacciones epoxi-amina resultan ser reacciones autocatalíticas.

Otro aspecto importante en la polimerización epoxi-amina, es la relación entre las reactividades de la amina primaria y la amina secundaria con el grupo epoxi; ya que esta relación puede afectar en gran medida al proceso de curado. Los dos hidrógenos de la amina primaria tienen inicialmente la misma reactividad; pero una vez que la amina primaria ha reaccionado, la amina secundaria formada puede ser menos reactiva, debido principalmente a factores estéricos.

En la mayoría de los sistemas, las reacciones del grupo epoxi con la amina primaria y con la amina secundaria ocurren simultáneamente; llevando a una única reacción global, la cual se manifiesta por un único pico en la exoterma observada por DSC. Sin embargo, se han detectado notables excepciones [16,17].

En este estudio se utilizan dos aminas para polimerizar con el precursor epoxi, la MDEA y la ADM. Estas aminas presentan dos diferencias fundamentales:

- 1- *La ADM es una monoamina mientras que la MDEA es una diamina*
Por tanto, la reacción del epoxi con la MDEA dará lugar a un termoestable, mientras que la reacción con la ADM formará un termoplástico lineal.
- 2- *La ADM es una amina alifática mientras que la MDEA es una amina aromática*
Aunque la estequiometría, los mecanismos, la química y las variables que afectan al curado son en general similares para la reacción con poliaminas alifáticas y con poliaminas aromáticas, existen algunas diferencias importantes [18]:
 - La reactividad de la amina aumenta con su carácter nucleófilo; por tanto, las aminas alifáticas serán más reactivas que las aminas aromáticas. Como consecuencia, las aminas alifáticas suelen utilizarse en sistemas que curan a temperatura ambiente como adhesivos, recubrimientos, etc; mientras que las aminas aromáticas requieren de una elevada temperatura para su curado y suelen utilizarse en materiales composites.
 - Las aminas aromáticas incorporan anillos bencénicos rígidos a la red entrecruzada, llevando a materiales con temperaturas de distorsión al calor significativamente mayores que los obtenidos con aminas alifáticas.
 - Las reactividades de la amina primaria y secundaria son aproximadamente iguales para las aminas alifáticas; mientras que para las aminas aromáticas, las aminas secundarias son normalmente del orden de la mitad a un tercio de la reactividad de las aminas primarias.

En general, el curado de resinas epoxi-amina muestra cinéticas de reacción complejas, ya que además de presentar una autocatálisis en las primeras etapas de curado, suelen caracterizarse por mostrar un retardo pronunciado en las últimas etapas de la reacción. Este retardo suele asociarse a impedimentos de difusión cuando la viscosidad del sistema es muy elevada [19].

En la Figura 3.3 se muestra la estructura de red esquematizada para un sistema diepoxi-diamina estequiométrico.

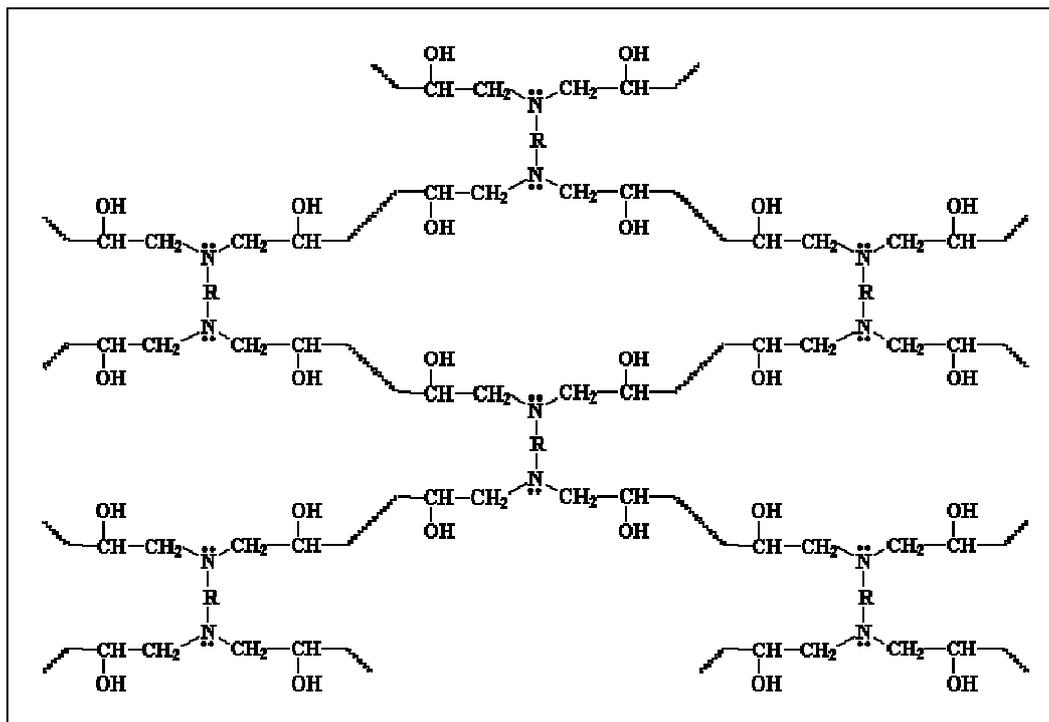


Figura 3.3: Esquema de la estructura reticular de un diepoxi curado con una diamina

3.2.2 TRANSICIONES DURANTE LA REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN

La polimerización de sistemas epoxi-amina es un proceso en el cual líquidos reactivos iniciales se transforman en sólidos amorfos, por medio de las reacciones químicas que hemos descrito en el apartado anterior (Figura 3.1). Durante este proceso pueden tener lugar varias transformaciones que aumentan la complejidad del proceso [20].

De forma genérica, podemos describir el proceso de curado de sistemas epoxi-amina, de la siguiente manera:

El curado se inicia con la formación y el crecimiento lineal de las cadenas poliméricas, que rápidamente comienzan a ramificarse. A medida que la reacción avanza, el peso molecular crece rápidamente y con el tiempo, varias cadenas llegan a conectarse entre sí formando un reticulado de peso molecular infinito. Esta formación de una red tridimensional que se extiende a través de toda la muestra, marca la transformación de un líquido viscoso a un gel elástico y se conoce como *gelificación*, siendo característica de materiales termoestables. Una vez sobrepasado el punto de gel, la reacción continúa con el incremento sustancial de la densidad de entrecruzamientos de la red tridimensional.

A medida que la reacción de curado avanza, no solo aumenta el peso molecular del material, sino también su temperatura de transición vítrea, T_g . Cuando la temperatura

de transición vítrea se aproxima a la temperatura de curado comienza a producirse la *vitrificación* de la resina. Este fenómeno puede ocurrir en cualquier etapa del curado y supone la transformación de un líquido viscoso o un gel elástico en un sólido vítreo amorfo. El inicio de la vitrificación se manifiesta por un decaimiento gradual de la velocidad de reacción.

Existen, por tanto, dos transformaciones fundamentales en el curado de sistemas epoxi-amina, que son la gelificación y la vitrificación:

GELIFICACIÓN: Es la transformación repentina e irreversible de un líquido viscoso en un gel elástico. Antes de alcanzar el punto de gel, el material es soluble en disolventes adecuados, pero después de gelificar coexisten en el material una fracción soluble (*sol*) y una fracción insoluble (*gel*) que crecerá a expensas del *sol*. La gelificación se produce en una etapa de la reacción química bien definida que depende de la funcionalidad, la reactividad y la estequiometría de los reactivos. La gelificación no inhibe el proceso de curado; y por tanto, en este punto la velocidad de reacción no se ve alterada.

En el punto de gel, el peso molecular promedio en peso y la viscosidad del sistema llegan a ser infinitos, haciendo que el material sea incapaz de fluir, y en consecuencia, im procesable. El comienzo de la gelificación es esencial para conocer el tiempo máximo de procesado. Por esta razón, es muy importante conocer la conversión a la cual se produce la gelificación del sistema, p_{gel} [13].

Existen métodos experimentales y modelos teóricos que permiten determinar o predecir la gelificación de un sistema:

Experimentalmente: la conversión de gel no se puede medir directamente por calorimetría; se requieren de otras técnicas complementarias que determinen el tiempo al que se produce la gelificación, por ejemplo la reometría y el método de la primera fracción insoluble en tetrahidrofurano. Una vez conocido el tiempo de gel podemos determinar la conversión de gel por calorimetría, mediante la construcción de las curvas conversión-tiempo.

Teóricamente: la conversión de gel se puede predecir utilizando la teoría de Flory-Stockmayer, basada en considerar que la gelificación se produce cuando el peso molecular promedio en peso es infinito. Otro modelo es la ecuación de Carothers. Estos modelos implican una serie de aproximaciones, que llevan a desviaciones entre los valores calculados y los medidos experimentalmente [21].

VITRIFICACIÓN: es la transformación de un líquido o gel elástico en un sólido vítreo, quedando impedidos los movimientos en los segmentos de las cadenas poliméricas. Esta transformación se presenta únicamente en materiales amorfos y en regiones amorfas de materiales parcialmente cristalinos. La vitrificación viene determinada por la temperatura de transición vítrea (T_g) del material, que es la temperatura por debajo de la cual el material exhibe propiedades típicamente vítreas. La T_g de un material va a depender principalmente, de la flexibilidad de la cadena, del volumen libre asociado con la estructura química y de la densidad de entrecruzamientos. Para la química de polímeros, el conocimiento de la temperatura de transición vítrea es de vital importancia.

Durante la polimerización de un material, su temperatura de transición vítrea aumenta con la conversión, desde un valor inicial (T_{g_0}) correspondiente a la mezcla de los prepolímeros sin reaccionar, hasta un valor máximo (T_{g_∞}) para la mezcla totalmente reaccionada. Este aumento se debe a que el incremento de tamaño y de entrecruzamientos de la red dificultan la movilidad de las cadenas poliméricas, requiriendo de una mayor temperatura para que empiecen a moverse. Cuando la T_g del sistema en reacción alcanza la temperatura de polimerización, se produce la vitrificación del sistema, haciendo que la reacción se vuelva extremadamente lenta; y a efectos prácticos, se puede considerar que la reacción se detiene. Si los polímeros en formación exhiben un máximo de T_g (T_{g_∞}) menor que la temperatura de curado, no se producirá su vitrificación durante la polimerización.

Esta relación $T_g - p$ ha sido muy estudiada en la literatura científica. Se ha observado que para un gran número de sistemas termoestables, la relación entre la temperatura de transición vítrea y la conversión química es única e independiente de las condiciones de curado. Esta relación única para $T_g - p$ se ha encontrado en sistemas epoxi-amina cuya estructura cambia con la temperatura de curado [22,23].

Estas dos transformaciones van a depender en gran medida del grado o densidad de entrecruzamientos del material final; el cual va a venir determinado principalmente, por la funcionalidad de los monómeros y por la estequiometría de la reacción.

En este trabajo, la reacción se mantiene siempre estequiométrica, pero la funcionalidad de los monómeros la variamos progresivamente utilizando mezclas de

monoamina-diamina en diferentes proporciones. De esta manera, estamos modificando de forma continua el grado de entrecruzamiento del producto final, lo que afecta directamente a la gelificación y vitrificación del sistema epoxi.

En el caso de que un modificador se encuentre presente e inicialmente miscible en la mezcla de monómeros reactivos, como es nuestro caso con el poliestireno, hay que mencionar que otra transformación puede ocurrir durante la polimerización; se trata de una *separación de fases inducida por la polimerización*, para dar lugar a dos fases: una rica en el sistema epoxi y otra rica en el modificador.

3.2.3 TÉCNICA DEL DSC PARA EL ESTUDIO DE LA POLIMERIZACIÓN

La calorimetría diferencial de barrido, DSC, está diseñada para medir la cantidad de energía absorbida (endotérmico) o cedida (exotérmica) por un material, en función de la temperatura. Se mide el flujo de calor necesario para que una muestra y una referencia inerte se encuentren a la misma temperatura.

Las principales ventajas de la técnica de DSC son:

- Solamente se requieren de pequeñas cantidades de muestra, del orden de unos pocos miligramos (2-10 mg); de esta forma, la historia térmica de la muestra puede ser controlada con gran precisión.
- Facilidad y rapidez de medida.

La calorimetría diferencial de barrido es probablemente la técnica más ampliamente utilizada para caracterizar materiales termoestables. Aplicaciones típicas del DSC para termoestables incluyen medidas de procesos tanto termodinámicos como cinéticos; entre los que destacan la transición vítrea, el curado y el envejecimiento físico [13]. De entre todas, quizá la principal aplicación sea el estudio del proceso de curado. Es característico del curado de termoestables que se produzca la liberación de calor; esto hace que la calorimetría diferencial de barrido, debido a su gran sensibilidad a cambios de calor, haya sido ampliamente utilizada para el estudio de calores y cinéticas de polimerización [24-26]. Una combinación de experimentos dinámicos e isoterms puede proporcionar información de velocidades de reacción, calores específicos y grado de curado.

Las hipótesis de partida para la aplicación del DSC al estudio de los procesos de polimerización son [19]:

- 1- El flujo de calor que registra el DSC es proporcional a la velocidad de reacción; o por integración, el calor total detectado durante la medida en el DSC es idéntico al calor involucrado en la reacción de curado. Esta suposición es válida para materiales con una única reacción de polimerización y ningún otro evento térmico, como puede ser la evaporación de solventes o componentes volátiles, la entalpía de relajación o cambios significativos en la capacidad calorífica durante la polimerización. En la práctica se ha probado que ésta es una buena hipótesis.
- 2- Los gradientes de temperatura a través de la muestra, y entre la muestra y la referencia, son muy pequeños. Para ello, hay que controlar cuidadosamente el tamaño y la forma de las muestras, prefiriéndose muestras pequeñas y planas.

En este capítulo, el calorímetro diferencial de barrido se utilizó para investigar y determinar los calores totales de polimerización

Determinación del calor total de reacción por DSC

El calor o entalpía de reacción (ΔH_{TOTAL}) de un sistema polimérico es el calor total liberado cuando el material sin polimerizar se somete a la polimerización completa; siendo este valor constante para cada sistema en cuestión.

El calor total de reacción puede obtenerse por DSC calculando el área comprendida entre la señal de salida del DSC, correspondiente a todo el proceso de reacción, y su línea de base, obtenida en ausencia de reacción.

Es importante conocer el valor exacto del calor de reacción, entre otras cosas para calcular conversiones. La determinación cuantitativa de la ΔH_{TOTAL} por DSC requiere una medida precisa del área del pico correspondiente a la reacción.

La determinación del calor total de reacción por DSC puede realizarse en modo isoterma o en modo dinámico. Ambos modos tienen particulares ventajas e inconvenientes [27]:

MODO ISOTERMO

Consiste en hacer experimentos isotermos a una temperatura por encima de la transición vítrea del material totalmente polimerizado (Tg_{∞}). El calor total podría medirse directamente a partir de la curva isoterma, por integración de la señal del calorímetro desde que se inicia hasta que finaliza la reacción. Este método tiene importantes inconvenientes: aparte de que puede ser un experimento largo en el tiempo, se pueden cometer errores en la asignación del principio y, sobre todo, el

final de la reacción. En una reacción isoterma el calor se puede liberar lentamente, requiriendo de largo tiempo para que finalice la reacción. Este calor final no es despreciable y a veces no se detecta significativamente en el DSC, haciendo difícil asegurar que la reacción se ha completado. Estos inconvenientes hacen que este método no sea recomendable.

MODO DINÁMICO

Consiste en someter a la muestra a un barrido dinámico de temperaturas, a una o varias velocidades de calentamiento diferentes. Para una buena medida de ΔH_{TOTAL} se recomienda que la velocidad de calentamiento esté comprendida en el rango de 2 a 20°C/min. El calor total de reacción se calcularía por integración del pico de la exoterma. Con este método dinámico se obtiene fácilmente información de todo el rango de polimerización; pero, puede presentar dos inconvenientes importantes:

1- *Construcción de una línea de base adecuada*

Para el cálculo cuantitativo de la ΔH_{TOTAL} de reacción, se requiere la construcción de la línea de base exacta bajo el termograma del DSC. Sin embargo, es complicado obtener la verdadera línea de base para un ensayo dinámico; ya que la señal del calorímetro, una vez finalizada la reacción, no recupera el valor que presentaba inicialmente antes de que tuviera lugar, debido a que se produce un aumento en la capacidad calorífica de los productos de reacción respecto a los reactivos.

Hay diversos procesos para trazar la línea de base. El proceso habitual consiste en dibujar una línea recta entre el onset y el endset de la exoterma, de tal manera que la línea de base sea tangente a la curva de DSC en esos dos puntos. La validez de esta aproximación se puede decidir comparando la línea de base así obtenida con el segundo barrido del material [28]. El problema se complica si la línea de base es curvada [19].

2- *Posibilidad de degradación térmica a altas temperaturas*

Otro problema que puede presentar el método dinámico, es que cuando la temperatura final del proceso es muy alta puede tener lugar la degradación del material. Bajo esas circunstancias, la temperatura máxima debe ser limitada, completándose la reacción isotérmicamente a esa temperatura.

A pesar de los inconvenientes que presenta el método dinámico, habitualmente se prefiere y se recomienda este método para el cálculo de los calores de reacción.

3.3 DETERMINACIÓN DEL CALOR TOTAL DE REACCIÓN

A continuación se utilizará la técnica de DSC para caracterizar la reacción de polimerización de los diferentes sistemas epoxi-amina de estudio. Cada reacción se caracterizará por la medida del calor total de reacción (ΔH_{TOTAL}) y por la temperatura del máximo del pico de la exoterma (T_p). Además, se investigará el efecto de la presencia del modificador inerte (PS) y el efecto del agente amino polimerizante (proporción de monoamina-diamina en el sistema) sobre la reacción de polimerización.

Se estudiaron un total de cinco sistemas epoxi-amina diferentes, en los cuales el origen de los grupos amino fue: 100%MDEA, 75%MDEA-25%ADM, 50%MDEA-50%ADM, 25%MDEA-75%ADM y 100%ADM, expresados como porcentaje de equivalentes amino. Todos los sistemas epoxi-amina se mezclaron en proporciones estequiométricas. Para estudiar el efecto del modificador inerte, los sistemas se modificaron con diferentes cantidades de poliestireno: 3, 6, 9, 12, 15, 20 y 25% en masa de PS, para el caso del sistema DGEBA/100%MDEA; y con el 6, 15, y 25% en masa de PS, para el resto de sistemas.

A continuación, describiré las condiciones experimentales, tanto la preparación de las muestras como la realización y el análisis de las medidas por DSC; y finalmente, expondré y discutiré los resultados obtenidos.

3.3.1 EXPERIMENTAL

Preparación de las muestras

En la preparación de las muestras deben cumplirse dos requisitos fundamentales [13]:

- 1- *Las muestras deben ser totalmente homogéneas*

Este requisito se alcanza mejor cuando los componentes son mezclados en estado líquido, viéndose favorecido por la agitación mecánica.

- 2- *No debe tener lugar reacción química significativa en las muestras antes de la medida experimental*

Este efecto se puede minimizar evitando el uso de temperaturas elevadas durante la preparación de las muestras. Además, una vez preparadas las muestras, éstas deben ser inmediatamente medidas o guardadas por debajo de sus temperaturas de transición vítrea a conversión cero.

Se prepararon aproximadamente 1 gramo de muestra de cada una de las mezclas a medir, teniendo en cuenta los requisitos anteriores.

A continuación describo el procedimiento que se ha seguido en la preparación de las muestras, el cual fue ligeramente diferente para las muestras sin modificar y para las muestras modificadas con PS. Así:

PREPARACIÓN DE MUESTRAS SIN MODIFICADOR

Se coloca la cantidad adecuada de DGEBA en un vidrio de reloj y se calienta a 120°C en un horno durante unos 10 minutos aproximadamente. A continuación, se saca del horno y se le añade rápidamente la cantidad correspondiente de MDEA, previamente pesada, agitando posteriormente durante unos 2 minutos con una varilla de vidrio a temperatura ambiente. Finalmente, una vez que la mezcla se ha enfriado totalmente, se coloca sobre una balanza y con una micropipeta se vierte la cantidad correspondiente de ADM, agitando seguidamente la mezcla durante otros 2 minutos.

En el caso de muestras curadas sólo con la diamina (MDEA), sobraría el último paso de la preparación; y para el caso de muestras polimerizadas sólo con la monoamina, la ADM se añadiría directamente sobre el DGEBA a temperatura ambiente, sin necesidad de calentar la muestra en ningún momento.

PREPARACIÓN DE MUESTRAS CON MODIFICADOR

En el caso de que la mezcla a preparar contenga modificador (PS) se procede de la siguiente manera: se coloca el DGEBA en un vidrio de reloj y se le añade la cantidad correspondiente de PS. A continuación, la mezcla se coloca en un horno a 140°C y se mantiene durante varias horas, agitando de vez en cuando hasta conseguir la total disolución de la mezcla. Una vez disuelta la muestra, se saca del horno y se agita continuamente con una varilla, hasta que alcanza la temperatura ambiente. Los siguientes pasos son iguales a los descritos para la preparación de las muestras sin modificador.

Procediendo de la forma descrita, tendríamos las muestras preparadas y listas para ser ensayadas.

Para minimizar la posibilidad de reacción química, las muestras preparadas fueron inmediatamente medidas en el DSC.

Realización y análisis de las medidas en el DSC

Las medidas calorimétricas se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido de Perkin Elmer, DSC-7 (descrito en el *Capítulo 2, Sección 2.2.2.1* de Técnicas Experimentales).

Para realizar las medidas en el DSC, se introdujeron pequeñas cantidades de las muestras recién preparadas en cápsulas de aluminio especiales para DSC, se sellaron herméticamente y se colocaron en el DSC. Seguidamente, las muestras se ensayaron utilizando como referencia cápsulas idénticas vacías.

El tamaño de muestra es un compromiso entre la detectabilidad del calor, lo cual se ve favorecido con muestras grandes, y la minimización de gradientes térmicos que aseguren una temperatura constante en la muestra y cercana al valor requerido, lo cual se favorece con muestras pequeñas [13]. En este caso, se han utilizado muestras comprendidas entre 3 y 5 miligramos, que resultaron ser adecuadas para detectar el calor en nuestro DSC, produciendo gran reproducibilidad y evitando posibles escapes de muestra de las cápsulas, lo cual era habitual usando masas mayores.

Los ensayos realizados para calcular el calor total de reacción consistieron en someter a cada formulación estudiada a un primer barrido de calentamiento, desde 30 hasta 330°C para el sistema polimerizado sólo con la diamina (DGEBA/100%MDEA +PS), y desde 30 hasta 310°C para el resto de sistemas, a una velocidad de calentamiento constante de 10°C/min bajo atmósfera inerte de nitrógeno. Para construir la línea base, la medida anterior fue seguida de un rápido enfriamiento y un segundo barrido dinámico de calentamiento en las mismas condiciones que el primero. La velocidad de barrido utilizada (10°C/min) se encuentra dentro del rango óptimo de velocidades, comprendido entre 2 y 20°C/min; para el cual, el calor total de reacción de sistemas epoxi-amina parece ser independiente de la velocidad de barrido [29,30].

Hemos visto que para determinar cuantitativamente el calor de reacción, era necesario utilizar una buena línea de base [31]. En este trabajo se ha seleccionado como línea de base el segundo barrido dinámico. En la Figura 3.4 se muestra uno de los experimentos obtenidos por DSC, donde junto con el primer barrido se muestra el segundo que se ha tomado como línea de base.

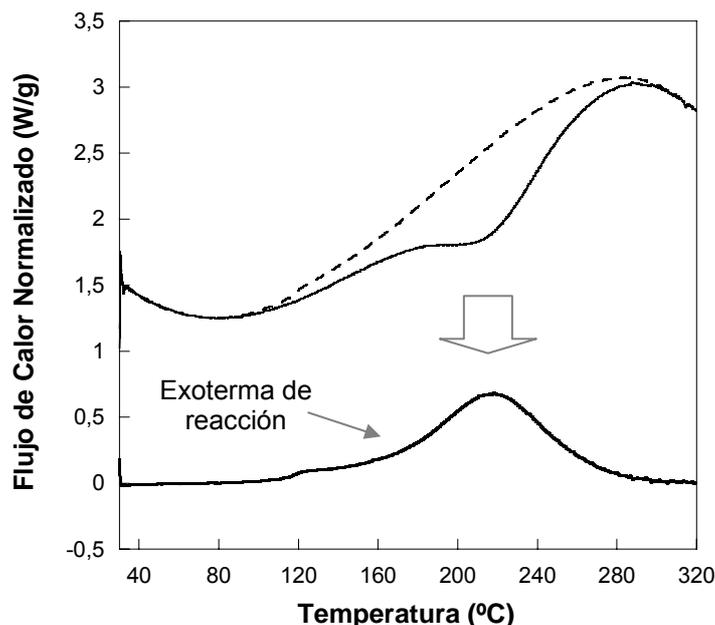


Figura 3.4: Primero (—) y segundo (- - -) barrido dinámico de DSC obtenidos para una muestra de 6%PS+ DGEBA/MDEA(1:1). Se muestra el resultado de restar ambos barridos que será la exoterma de la reacción entre el DGEBA y la MDEA

En nuestro DSC, las señales exotérmicas corresponden a disminuciones de potencias; por tanto, las reacciones exotérmicas se observarán como picos negativos (hacia abajo). Restando la línea de base de los primeros barridos dinámicos se obtienen los picos correspondientes a las exotermas de reacción. En la Figura 3.4 se muestra también el pico resultante de la reacción, una vez restada de la línea de base, que se ha cambiado de signo para representar los picos exotérmicos como positivos.

Se ha elegido el segundo barrido como línea de base, debido a la elevada deriva y curvatura que presenta la señal de DSC en el amplio intervalo de temperaturas donde tiene lugar la reacción. Puesto que la deriva del primer barrido es común a la del segundo, parece adecuado tomar el segundo barrido como línea de base.

El calor involucrado en cada reacción se calcula por integración del pico de la exoterma, una vez que se le ha restado la línea base. Para determinar el calor, se ha utilizado el software del DSC-7, que permite calcular el área comprendida bajo una curva y entre dos puntos, que deben ser seleccionados uno antes y otro después de la reacción, obteniéndose así el calor total involucrado en esa reacción.

El software del DSC calcula el calor de reacción en unidades de calor por gramo de muestra. Sin embargo, para poder comparar los valores de los diferentes sistemas, es

recomendable hacer un cambio de unidades y expresar el calor en vez de por gramo de muestra, por mol de grupos o equivalentes epoxi.

A continuación se indica el proceso de cálculo para realizar este cambio de unidades en nuestros sistemas de estudio:

$$Q_{TOTAL} \text{ en } \frac{\text{julios}}{\text{g}_{MUESTRA}} \times \frac{1 \text{ g}_{MUESTRA}}{(1-w_2) \cdot \text{g}_{EPOXI-AMINA}} = Q_{TOTAL} \text{ en } \frac{\text{julios}}{\text{g}_{EPOXI-AMINA}}$$

$$Q_{TOTAL} \text{ en } \frac{\text{julios}}{\text{g}_{EPOXI-AMINA}} \times \frac{(P_{eq_{EPOXI}} + \text{o}/_{MA} \cdot P_{eq_{MA}} + \text{o}/_{DA} \cdot P_{eq_{DA}}) \text{ g}_{EPOXI-AMINA}}{(P_{eq_{EPOXI}}) \cdot \text{g}_{EPOXI}} = Q_{TOTAL} \text{ en } \frac{\text{julios}}{\text{g}_{EPOXI}}$$

$$Q_{TOTAL} \text{ en } \frac{\text{julios}}{\text{g}_{EPOXI}} \times \frac{(P_{eq_{EPOXI}}) \text{ g}_{EPOXI}}{1 \text{ mol equivalentes}_{EPOXI}} \times \frac{1 \text{ kJulios}}{1000 \text{ Julios}} = Q_{TOTAL} \text{ en } \frac{\text{kJulios}}{\text{mol equivalentes}_{EPOXI}}$$

donde:

w_2 = fracción en masa de poliestireno presente en la mezcla

$P_{eq_{EPOXI}}$ = peso equivalente del epoxi = 188 g

$P_{eq_{MA}}$ = peso equivalente de la monoamina ADM = 91.63 g

$P_{eq_{DA}}$ = peso equivalente de la diamina MDEA = 77.6 g

$\text{o}/_{MA}$ = fracción de equivalentes amino procedentes de la monoamina ADM

$\text{o}/_{DA}$ = fracción de equivalentes amino procedentes de la diamina MDEA

Este cálculo fue realizado a cada una de las formulaciones estudiadas, obteniéndose de este modo, el calor expresado en unidades de kilojulios por mol de equivalentes epoxi.

3.3.2 RESULTADOS

Se ha caracterizado por DSC la reacción de polimerización de nuestros sistemas de estudio DGEBA/ADM-MDEA estequiométricos; para diferentes proporciones de monoamina (ADM) - diamina (MDEA) y modificados con cantidades variables de poliestireno.

Cada una de las reacciones de polimerización analizadas se caracterizó midiendo el calor o entalpía total de reacción (ΔH_{TOTAL}) y la temperatura del máximo del pico exotérmico.

A continuación expondré y discutiré los resultados obtenidos, analizando el efecto que tiene la proporción de monoamina-diamina y la presencia del modificador, sobre la reacción de polimerización.

3.3.2.1 Efecto de la proporción monoamina-diamina en la reacción

En la Figura 3.5 se muestran los primeros barridos dinámicos restados de los segundos y normalizados por la masa, obtenidos para los cinco sistemas DGEBA/ADM-MDEA (1:1) de estudio sin modificar:

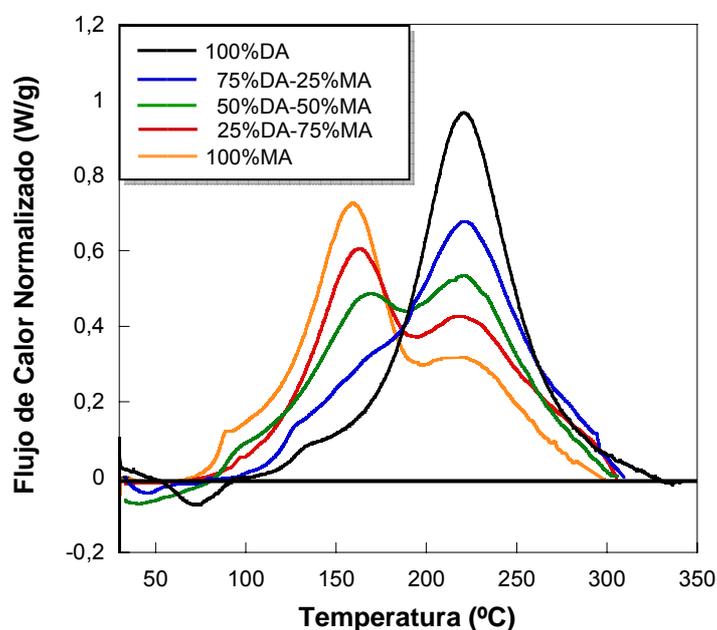


Figura 3.5: Exotermas de reacción obtenidas por DSC para varios sistemas DGEBA/MDEA-ADM (1:1) con diferente proporción de equivalentes de MDEA (DA) y ADM (MA)

A la vista de las exotermas de reacción obtenidas, se puede decir:

- Los sistemas que contienen mezclas de ADM y MDEA presentaron dos picos en su exoterma de reacción:
 - Un pico entorno a 160°C, que correspondería a la reacción del epoxi con la monoamina ADM.
 - Un pico entorno a 220°C, que debe ser atribuido mayormente a la reacción del epoxi con la MDEA.

El sistema curado sólo con la diamina (DGEBA/100%MDEA) presentó un único pico de reacción entorno a 220°C. Sin embargo, el sistema polimerizado sólo con la monoamina (DGEBA/100%ADM) mostró, además del pico entorno a 160°C, una especie de segundo pico entorno a 210-220°C. Este segundo pico podría deberse a una posible reacción de eterificación entre el grupo epoxi y los hidroxilos formados en la reacción; o incluso, podría deberse a la reacción del grupo epoxi con el hidrógeno de la amina secundaria si éste fuera menos reactivo.

- Como cabría de esperar, al aumentar la relación de MDEA/ADM en el sistema, aumentó la altura del pico correspondiente a la reacción con MDEA y disminuyó la del pico atribuido a la reacción con ADM; lo contrario sucedió al disminuir la proporción de MDEA y aumentar la de ADM.

En la Tabla 3.1 se recogen para cada exoterma, los valores de las temperaturas de los máximos de los picos y los calores totales de reacción, expresados de ambas maneras, por gramo de muestra y por mol de equivalentes epoxi.

Tabla 3.1: Temperaturas de los picos y calores totales de reacción de cada exoterma

Proporción de MA - DA	Temperatura de los picos, T_p		Calores de reacción, ΔH_{TOTAL}	
	$T_{p\ MA} (^{\circ}C)$	$T_{p\ DA} (^{\circ}C)$	$J/g_{MUESTRA}$	$kJ/mol\ equiv_{EPOXI}$
100%MA	159.57	—	379.21	106.04
75%MA-25%DA	163.60	218.22	381.91	105.46
50%MA-50%DA	168.75	219.74	388.92	106.03
25%MA-75%DA	—	220.81	394.29	106.11
100%DA	—	220.68	399.08	106.00

- *Analizando los calores totales de reacción*

Se obtiene que la relación de monoamina-diamina presente en el sistema, prácticamente no influye en el calor total puesto en juego en la reacción, resultando para todos los sistemas monoamina-diamina un calor entorno a $106\ kJ/mol\ equiv_{EPOXI}$.

Puesto que la reacción que tiene lugar en todos estos sistemas es de grupos epoxi con grupos amino, parece lógico que el calor de reacción sea muy similar en todos ellos. De hecho, varios autores han medido las entalpías de reacción de diferentes sistemas epoxi-amina obteniendo valores muy parecidos y similares a los obtenidos: $102.4\ kJ/mol\ equiv_{EPOXI}$ [32], $108.7\ kJ/mol\ equiv_{EPOXI}$ [33], $109.9\ kJ/mol\ equiv_{EPOXI}$ [34] y $107.0\ kJ/mol\ equiv_{EPOXI}$ [35]. El valor medio de estos resultados es $107 \pm 3\ kJ/mol\ equiv_{EPOXI}$ y puede ser tomado como valor estándar del calor de reacción para sistemas epoxi-amina.

Cole y otros [36] encontraron que la entalpía de reacción (ΔH_{TOTAL}) para diversos sistemas epoxi amina varió de 103 a $108\ kJ/mol\ equiv_{EPOXI}$, independientemente de la estequiometría y la composición. Puesto que algunos de esos sistemas eran ricos en epoxi, estos autores concluyeron que el calor para la eterificación debe ser similar al calor para la reacción epoxi-amina. Barton [19,37] y Riccardi y Williams [14] obtuvieron conclusiones similares.

- *Analizando las temperaturas de los máximos de reacción*

Si analizamos la posición de los picos de reacción, encontramos que el pico de reacción del DGEBA con la ADM (T_{PMA}) ocurre a temperaturas más bajas que el correspondiente a la reacción con la MDEA (T_{PDA}). Esto significa que la ADM es más reactiva con el DGEBA que la MDEA.

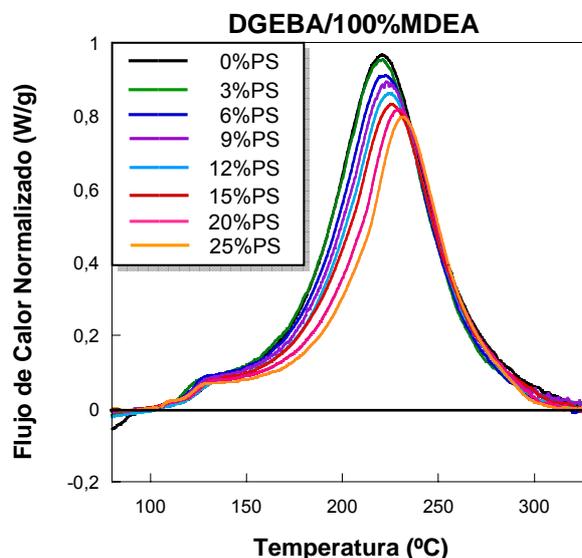
Este resultado puede atribuirse al hecho de que la MDEA es una amina aromática mientras que la ADM es una amina alifática. Las aminas aromáticas, en general, son menos reactivas que las alifáticas porque tienen menor carácter nucleófilo, al encontrarse los electrones del grupo amino deslocalizados y conjugados por el anillo aromático.

Se observa además, en los sistemas con mezcla de monoamina-diamina, un muy ligero desplazamiento de los dos picos de reacción, que tienden a acercarse levemente en relación con los correspondientes a los sistemas polimerizados sólo con diamina y sólo con monoamina.

3.3.2.2 Efecto del modificador poliestireno en la reacción

En la Figura 3.6 se muestran cinco gráficos correspondientes a las exotermas de reacción obtenidas para los cinco sistemas DGEBA/ADM-MDEA (1:1) de estudio, sin modificar y modificados con diferentes cantidades de poliestireno:

Para el sistema curado totalmente con la diamina (DGEBA/100%MDEA) se analizó la modificación del sistema con el 3, 6, 9, 12, 15, 20 y 25% en masa de PS; mientras que para el resto de sistemas, solamente se investigó la modificación con el 6, 15 y 25% en masa de PS.



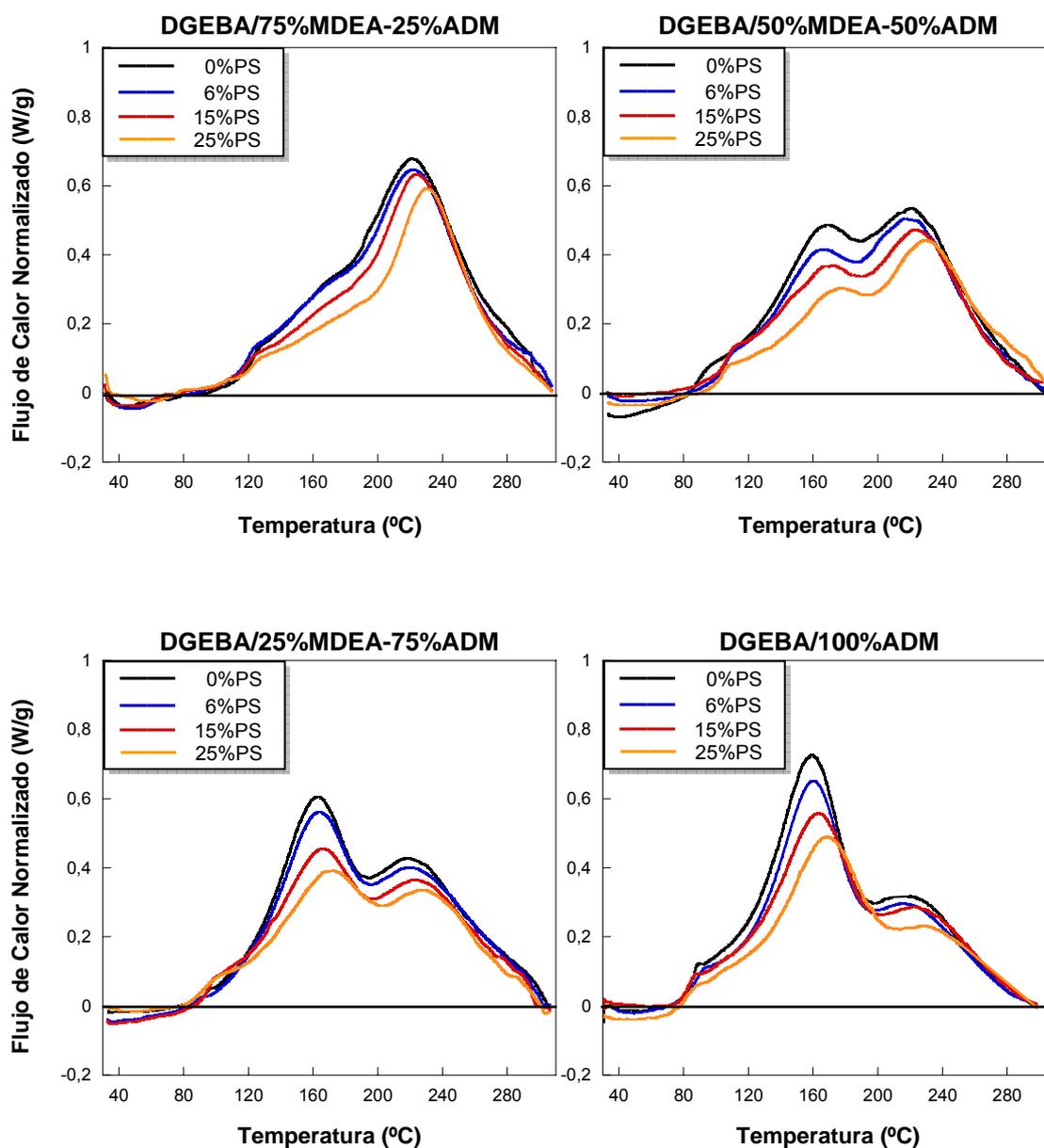


Figura 3.6: Exotermas de reacción obtenidas por DSC para cinco sistemas DGEBA/MDEA-ADM (1:1), sin modificar y modificados con diferentes proporciones de PS. Los sistemas DGEBA/MDEA-ADM se diferenciaron en la proporción de equivalentes de MDEA (DA) y ADM (MA)

En la Figura 3.6 se observa, para los cinco sistemas DGEBA/ADM-MDEA analizados, que el área de la exoterma de reacción disminuye con el aumento de la proporción de PS en el sistema.

A continuación, se analizará más detalladamente el efecto del modificador PS en la reacción epoxi-amina:

- *Analizando los calores totales de reacción*

En la Tabla 3.2 se recogen, para cada exoterma, los calores totales de reacción calculados a partir del área de la exoterma y expresados de ambas maneras, por gramo de muestra y por mol de equivalentes epoxi.

Tabla 3.2: Calores totales de reacción obtenidos para cada exoterma, expresados: A) por gramo de muestra y B) por mol de equivalentes epoxi

%PS	Calor de reacción, ΔH_{TOTAL}				
	100%MA	75%MA-25%DA	50%MA-50%DA	25%MA-75%DA	100%DA
A) Calor total de reacción en $J/g_{MUESTRA}$					
0	379.21	381.91	388.92	394.29	399.08
3	—	—	—	—	387.81
6	356.91	363.40	365.16	370.83	374.62
9	—	—	—	—	363.59
12	—	—	—	—	351.50
15	321.95	326.74	329.61	334.10	339.32
20	—	—	—	—	319.37
25	284.96	287.31	291.04	295.53	298.96
B) Calor total de reacción en $kJ/mol_{equiv_{EPOXI}}$					
0	106.04	105.45	106.03	106.11	106.00
3	—	—	—	—	106.19
6	106.17	106.75	105.90	106.16	105.85
9	—	—	—	—	106.12
12	—	—	—	—	106.09
15	105.91	106.14	105.71	105.77	106.03
20	—	—	—	—	106.03
25	106.24	105.78	105.79	106.04	105.87

En todos los sistemas DGEBA/%MA-%DA estudiados, el calor total de reacción por gramo de muestra disminuyó con el aumento de la proporción de PS. Esto es lógico porque el PS es un modificador inerte que no tiene grupos funcionales susceptibles de reaccionar con la resina; y por tanto, cuánto mayor sea la proporción de PS menor será la cantidad de mezcla reactiva. Sin embargo, cuando el calor es expresado por mol de equivalentes epoxi, se obtiene prácticamente el mismo valor en todos los sistemas modificados, independientemente del porcentaje de modificador. Por tanto, se concluye que en el rango de composiciones estudiadas (0-25% en masa de PS), el PS no afecta al calor total de reacción.

- Analizando las temperaturas de los máximos de reacción

En la Tabla 3.3 se recogen, para cada exoterma, los valores de las temperaturas de los máximos de los picos de reacción.

Tabla 3.3: Temperaturas de los picos de reacción obtenidos para cada exoterma

PS %	Temperatura del pico de reacción, T_p ($^{\circ}C$)						
	100%MA	75%MA-25%DA		50%MA-50%DA		25%MA-75%DA	100%DA
	$T_{P\ MA}$	$T_{P\ MA}$	$T_{P\ DA}$	$T_{P\ MA}$	$T_{P\ DA}$	$T_{P\ DA}$	$T_{P\ DA}$
0	159.57	163.60	218.22	168.75	219.74	220.81	220.68
3	—	—	—	—	—	—	220.67
6	159.75	163.94	219.31	168.03	219.31	221.57	222.46
9	—	—	—	—	—	—	222.87
12	—	—	—	—	—	—	223.87
15	163.00	166.50	222.92	171.64	222.36	224.15	226.08
20	—	—	—	—	—	—	229.27
25	169.29	172.53	227.25	177.42	227.06	230.83	231.26

En todos los sistemas DGEBA/%MA-%DA la temperatura del máximo de reacción aumentó ligeramente con la adición de PS. Esto significa que el PS retrasa la reacción entre el epoxi y la amina. Este retraso puede atribuirse al aumento de viscosidad en la mezcla o al efecto de dilución de los grupos reactivos; fenómenos que se producen al añadir PS en la mezcla [38,39].

Conclusiones

Puesto que en el rango de composiciones estudiadas, el calor total involucrado en la reacción epoxi-amina no se ve afectada por la presencia de PS; se calculó el calor total de reacción de los diferentes sistemas epoxi/MA-DA de estudio, como media de los calores de reacción obtenidos para los distintos porcentajes de PS. En la Tabla 3.4 se muestran los calores resultantes junto con su desviación estándar.

Tabla 3.4: Calores de reacción obtenidos para los cinco sistemas DGEBA/MDEA-ADM (1:1) de estudio

Proporción de MA - DA	Calor total, $kJ/mol\ equiv_{EPOXI}$	Desviación estándar
100%MA	106.09	0.15
75%MA-25%DA	106.03	0.55
50%MA-50%DA	105.86	0.14
25%MA-75%DA	106.02	0.17
100%DA	106.02	0.12

Consideramos que estas desviaciones estándar están subestimadas porque existen otras fuentes de error no consideradas, entre las cuales cabe destacar la construcción de la línea base.

Resumiendo, en el estudio de la reacción de polimerización de nuestros sistemas epoxi-amina se ha obtenido que:

- El calor total de reacción, ΔH_{TOTAL} , no parece estar afectado ni por la relación de monoamina-diamina en el sistema, ni por la proporción de PS en el rango de composiciones estudiadas.
- Sin embargo, la posición de la exoterma de reacción en el eje de temperaturas, que es una medida de la reactividad del sistema, se vio afectada por ambos factores: la monoamina resultó ser más reactiva que la diamina y el PS retrasó ligeramente la reacción.

3.4 DETERMINACIÓN TEÓRICA DEL PUNTO DE GEL

La polimerización de dos monómeros bifuncionales, por ejemplo un diepoxi y una monoamina (A_2 y B_2), da lugar a polímeros lineales. Cuando un monómero con más de dos grupos funcionales por molécula, por ejemplo una diamina (A_4), está presente en pequeñas cantidades en el medio de reacción, los polímeros lineales desaparecerán a favor de polímeros ramificados. Dependiendo de la funcionalidad y cantidad de los monómeros, de la estequiometría de la reacción y de la conversión, los polímeros ramificados pueden formar polímeros entrecruzados; en los cuales una o varias ramificaciones de cada molécula entrecruzan con ramificaciones de otras moléculas. El entrecruzamiento se distingue y se caracteriza por la existencia de la gelificación en algún punto de la polimerización [21].

Como se ha mencionado anteriormente, el punto de gel corresponde a la formación de una molécula polimérica infinita que se extiende a todo el volumen de reacción, implicando un cambio drástico en algunas de las propiedades del material: la viscosidad de la mezcla llega a ser infinita, haciendo al material im procesable y además insoluble. Por estos motivos, la predicción del punto de gel es una cuestión de gran importancia.

Existen diferentes aproximaciones y teorías que permiten estimar la conversión a la cual se produce la gelificación de un determinado sistema. De todas ellas, la más utilizada es la aproximación de Flory-Stockmayer, también conocida como aproximación estadística. En esta sección se investigará teóricamente si nuestros sistemas de estudio gelifican, y a qué conversión teórica lo hacen, utilizando para ello la teoría de Flory Stockmayer.

Entre los diferentes sistemas epoxi-amina de estudio, el sistema formado por el diepoxi y la monoamina (DGEBA + ADM (1:1)) es una mezcla de monómeros bifuncionales, que formará polímeros lineales, y que por tanto, no gelificará. En el resto de sistemas estamos sustituyendo gradualmente distintas cantidades de la monoamina por una diamina, manteniendo la mezcla siempre estequiométrica. Puesto que la diamina es tetrafuncional, causará ramificaciones y podrá producir la gelificación del sistema.

A continuación, describiré brevemente la teoría de Flory-Stockmayer y la aplicaré a los diferentes sistemas de estudio a fin de estimar la conversión a la cual gelifica cada uno de ellos.

3.4.1 MODELO DE FLORY-STOCKMAYER

Flory [40,41] y Stockmayer [42,43] usaron una aproximación estadística para derivar una expresión que predecía la conversión de la reacción en el punto de gel. Esta deducción se basó en considerar que la gelificación se alcanzaba cuando el grado de polimerización promedio en peso se aproximaba a infinito ($x_w \rightarrow \infty$).

En este modelo se parte de dos hipótesis principales [44]:

- 1- La reactividad de todos los grupos funcionales del mismo tipo es la misma e independiente del tamaño molecular.
- 2- No hay reacciones intramoleculares entre grupos funcionales de la misma molécula; es decir, no se producen ciclaciones intramoleculares. Esta consideración no es muy razonable, pero se ha comprobado que no lleva a errores significativos en el cálculo de la conversión de gel.

Stockmayer presentó una fórmula general para la conversión de gel, que es aplicable a una gran variedad de polimerizaciones que se pueden esquematizar por $\sum_i A_i + \sum_j B_j$. Estas polimerizaciones incluyen mezclas de monómeros conteniendo diferentes funcionalidades de grupos reactivos del tipo A que pueden reaccionar solamente con grupos reactivos del tipo B contenidos en otros monómeros con diferentes funcionalidades. La mezcla reactiva consistirá en:

$A_1, A_2, A_3, \dots, A_i$ moles reactivos con $f_{A_1}, f_{A_2}, f_{A_3}, \dots, f_{A_i}$ funcionalidades del tipo A

$B_1, B_2, B_3, \dots, B_j$ moles reactivos con $f_{B_1}, f_{B_2}, f_{B_3}, \dots, f_{B_j}$ funcionalidades del tipo B

Siguiendo un razonamiento estadístico, se llega a la siguiente expresión genérica para la conversión de punto de gel (p_{gel}):

$$p_{gel} = \frac{1}{[r_S (f_{Aw} - 1) \cdot (f_{Bw} - 1)]^{\frac{1}{2}}} \quad (3.1)$$

donde:

$$f_{Aw} = \text{funcionalidad promedio en peso de grupos } A; \quad f_{Aw} = \frac{\sum_i f_{A_i}^2 \cdot A_i}{\sum_i f_{A_i} \cdot A_i} \quad (3.2)$$

$$f_{Bw} = \text{funcionalidad promedio en peso de grupos } B; \quad f_{Bw} = \frac{\sum_j f_{B_j}^2 \cdot B_j}{\sum_j f_{B_j} \cdot B_j} \quad (3.3)$$

$$r_s = \text{relación estequiométrica}; \quad r_s = \frac{\sum_i f_{A_i} \cdot A_i}{\sum_j f_{B_j} \cdot B_j} \quad (3.4)$$

El sumatorio de la ecuación (3.2) incluye a todas las moléculas que contienen grupos funcionales A , mientras que el sumatorio de la ecuación (3.3) incluye a todas las moléculas que contienen grupos reactivos B .

Según Flory y Stockmayer la gelificación se produce en una fase de la reacción química bien definida y calculable, que depende de la funcionalidad de las unidades monoméricas que forman el sistema y de su estequiometría. Por tanto, p_{gel} será constante para un sistema concreto e independiente del tiempo y de la temperatura de reacción. Esta suposición solamente es cierta si la estructura de la red es una función única de la conversión. Cuando hay distintos caminos de reacción válidos para la formación de la red, p_{gel} permanecerá constante sólo si la competición entre las diferentes reacciones no cambia significativamente con las condiciones del curado [20].

Si se comparan los puntos de gel predichos teóricamente por el modelo de Flory-Stockmayer con los observados experimentalmente, se obtiene que las conversiones de gel experimentales suelen caer próximas, pero ser ligeramente mayores a las calculadas por este modelo. Esta discrepancia puede atribuirse a la existencia de círculos intramoleculares y/o a la reactividad desigual de grupos funcionales que forman el sistema reactivo, ya que ambos factores fueron ignorados en las derivaciones teóricas [21].

3.4.2 APLICACIÓN DEL MODELO A LOS SISTEMAS DE ESTUDIO

La ecuación de Flory Stockmayer se aplicará al sistema polimerizado sólo con diamina (DGEBA/100%MDEA) y a los tres sistemas polimerizados con mezcla de monoamina y diamina (DGEBA/75%MDEA-25%ADM, DGEBA/50%MDEA-50%ADM, DGEBA/25%MDEA-75%ADM); no se aplica al sistema DGEBA/100%ADM, ya que éste no gelifica al tratarse de una polimerización lineal.

Estos sistemas epoxi-amina se pueden esquematizar de la siguiente manera:

DGEBA/100%MDEA	$B_2 + A_4$
DGEBA/75%MDEA-25%ADM	$B_2 + 75\% A_4 - 25\% A_2$
DGEBA/50%MDEA-50%ADM	$B_2 + 50\% A_4 - 50\% A_2$
DGEBA/25%MDEA-75%ADM	$B_2 + 25\% A_4 - 75\% A_2$

donde A representa los hidrógenos de los grupos amino y B los grupos epoxi. Puesto que en todos los sistemas, los hidrógenos de los grupos amino se mezclaron en proporción estequiométrica con los grupos epoxi, la relación estequiométrica es uno en todos los casos ($r_s = 1$).

A continuación, se aplicará la ecuación de Flory-Stockmayer (ecuación (3.1)) a estos cuatro sistemas de estudio:

- SISTEMA DGEBA/100%MDEA $\Rightarrow B_2 + A_4$ (1:1)

En este sistema hay un único tipo de grupos A , la diamina (A_4) cuya funcionalidad es 4 ($f_A = 4$), y un único tipo de grupos B , el diepoxi (B_2) con funcionalidad 2 ($f_B = 2$). Por tanto, tenemos que:

$$f_{Aw} = \text{funcionalidad de la diamina} = 4$$

$$f_{Bw} = \text{funcionalidad del epoxi} = 2$$

Sustituyendo en la ecuación (3.1), obtenemos la conversión de gel para este sistema:

$$p_{gel} = \frac{1}{[r_s (f_{Aw} - 1) \cdot (f_{Bw} - 1)]^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{[(4 - 1) \cdot (2 - 1)]^{\frac{1}{2}}} = \boxed{0.577} \quad (3.5)$$

- SISTEMA DGEBA/75%MDEA-25%ADM $\Rightarrow B_2 + 75\% A_4 - 25\% A_2$

En este sistema hay dos tipos de grupos A : la monoamina (A_2) con funcionalidad 2 ($f_{A_2} = 2$) y la diamina (A_4) con funcionalidad 4 ($f_{A_4} = 4$); y un único tipo de grupos B , el diepoxi (B_2) con funcionalidad 2 ($f_B = 2$).

En cuanto a las cantidades relativas de cada monómero, si el número de moles de epoxi es $B = \frac{1}{2}$, el número de moles de la diamina (A_4) y de la monoamina (A_2) será:

$$A_4 = \frac{I}{4} \cdot 0.75$$

$$A_2 = \frac{I}{2} \cdot 0.25$$

Las funcionalidades promedio en peso vendrán dadas por: f_{Aw}

f_{Bw} = funcionalidad del epoxi, $f_B = 2$

$$f_{Aw} = \frac{f_{A_4}^2 \cdot A_4 + f_{A_2}^2 \cdot A_2}{f_{A_4} \cdot A_4 + f_{A_2} \cdot A_2} = \frac{4^2 \cdot \frac{I}{4} \cdot 0.75 + 2^2 \cdot \frac{I}{2} \cdot 0.25}{4 \cdot \frac{I}{4} \cdot 0.75 + 2 \cdot \frac{I}{2} \cdot 0.25} = 3.5$$

Sustituyendo en la ecuación (3.1), resulta una conversión de gel de:

$$p_{gel} = \frac{I}{[r_S(f_{Aw} - 1) \cdot (f_{Bw} - 1)]^{\frac{1}{2}}} = \frac{I}{[(3.5 - 1) \cdot (2 - 1)]^{\frac{1}{2}}} = \boxed{0.632} \quad (3.6)$$

- SISTEMA DGEBA/50%MDEA-50%ADM => $B_2 + 50\%A_4 - 50\%A_2$

De nuevo hay dos tipos de grupos A : la monoamina ($f_{A_2} = 2$) y la diamina ($f_{A_4} = 4$) y un único tipo de grupos B , el diepoxi ($f_B = 2$).

En cuanto a las cantidades relativas de cada monómero, si el número de moles de epoxi es $B = \frac{I}{2}$, el número de moles del resto de monómeros vendrá dado por:

$$\text{número de moles de la diamina: } A_4 = \frac{I}{4} \cdot 0.5$$

$$\text{número de moles de la monoamina: } A_2 = \frac{I}{2} \cdot 0.5$$

Las funcionalidades promedio en peso vendrán dadas por:

f_{Bw} = funcionalidad del epoxi, $f_B = 2$

$$f_{Aw} = \frac{f_{A_4}^2 \cdot A_4 + f_{A_2}^2 \cdot A_2}{f_{A_4} \cdot A_4 + f_{A_2} \cdot A_2} = \frac{4^2 \cdot \frac{I}{4} \cdot 0.5 + 2^2 \cdot \frac{I}{2} \cdot 0.5}{4 \cdot \frac{I}{4} \cdot 0.5 + 2 \cdot \frac{I}{2} \cdot 0.5} = 3$$

Sustituyendo en la ecuación (3.1), nos queda una conversión de gel teórica de:

$$p_{gel} = \frac{I}{[r_S(f_{Aw} - 1) \cdot (f_{Bw} - 1)]^{\frac{1}{2}}} = \frac{I}{[(3 - 1) \cdot (2 - 1)]^{\frac{1}{2}}} = \boxed{0.707} \quad (3.7)$$

- SISTEMA DGEBA/25%MDEA-75%ADM $\Rightarrow B_2 + 25\% A_4 - 75\% A_2$

Tenemos dos tipos de grupos A : la monoamina ($f_{A_2} = 2$) y la diamina ($f_{A_4} = 4$); y un tipo de grupos B , el diepoxi ($f_B = 2$).

Si el número de moles de epoxi es $B = \frac{I}{2}$, el número de moles del resto de monómeros será:

$$\text{número de moles de la diamina: } A_4 = \frac{I}{4} \cdot 0.25$$

$$\text{número de moles de la monoamina: } A_2 = \frac{I}{2} \cdot 0.75$$

Las funcionalidades promedio en peso, vendrán dadas por:

$$f_{Bw} = \text{funcionalidad del epoxi; } f_B = 2$$

$$f_{Aw} = \frac{f_{A_4} \cdot A_4 + f_{A_2} \cdot A_2}{f_{A_4} \cdot A_4 + f_{A_2} \cdot A_2} = \frac{4^2 \cdot \frac{I}{4} \cdot 0.25 + 2^2 \cdot \frac{I}{2} \cdot 0.75}{4 \cdot \frac{I}{4} \cdot 0.25 + 2 \cdot \frac{I}{2} \cdot 0.75} = 2.5$$

Sustituyendo en la ecuación (3.1), nos queda la conversión de gel teórica de:

$$P_{gel} = \frac{I}{[r_S (f_{Aw} - 1) \cdot (f_{Bw} - 1)]^{\frac{1}{2}}} = \frac{I}{[(2.5 - 1) \cdot (2 - 1)]^{\frac{1}{2}}} = \boxed{0.816} \quad (3.8)$$

Conclusiones

En la siguiente tabla (Tabla 3.5) se recogen, a modo de resumen, los valores de conversión de gel teóricos obtenidos para los sistemas de estudio:

Tabla 3.5: Conversión en el punto de gel para diferentes sistemas DGEBA/MDEA-ADM(1:1)

Proporción de MDEA (DA) – ADM (MA)	Conversión de gel P_{gel}
100%DA	0.577
75%DA-25%MA	0.632
50%DA-50%MA	0.707
25%DA-75%MA	0.816

A la vista de los resultados, todos estos sistemas habrán gelificado a una conversión completa o casi completa de la reacción de polimerización.

Como era de esperar, se ha obtenido que al disminuir la cantidad de agente entrecruzante (diamina) en el medio de reacción, la gelificación se desplaza hacia conversiones mayores. Así, en el caso del sistema formado sólo con un 25% de equivalentes de diamina (DGEBA/25%MDEA-75%ADM), será necesario llegar teóricamente a una conversión de 0.82 para que tenga lugar la gelificación del sistema.

Por otro lado, es importante tener en cuenta y resaltar que estos valores de p_{gel} deberían ser tomados únicamente a modo orientativo, ya que pueden presentar discrepancias con los valores verdaderos de conversión de gel. Estas posibles discrepancias deberían atribuirse principalmente, a la mayor reactividad que presentan los grupos amino procedentes de la monoamina con respecto a los procedentes de la diamina; por lo que cabría de esperar valores de p_{gel} ligeramente mayores a éstos calculados.

3.5 REFERENCIAS

1. López, A. J. en Tesis: *Cinética de la reacción y diagrama TTT de curado para el sistema epoxídico diglicidileter de bisfenol A (DGEBA) y 1,3- bisaminometilciclohexano (1,3-BAC)*; Departamento de Física Aplicada, Universidad de Santiago de Compostela: Santiago 1995.
2. Ehrenstein, G. W. en *Polymeric Materials: Structure – Properties - Applications*; Hanser: Munich 2001; p. 42.
3. Williams, R. J. J.; Rozenberg, B. A.; Pascault, J. P. en *Advances in Polymer Science Vol. 128: Polymer Analysis, Polymer Physics*; Springer: Berlin 1997, p. 95-156.
4. Pascault, J. P.; Williams, R. J. J. en *Polymer Blends Vol. 1: Formulation*; Eds.: Paul, D. R., Bucknall C. B.; John Wiley & Sons, Inc: New York 2000; capítulo 13, p. 379-415.
5. Pascault, J. P.; Sautereau, H.; Verdu, J.; Williams, R. J. J. en *Thermosetting Polymers*; Marcel Dekker, Inc: Nueva York, 2002; p. 24.
6. Tanaka, Y.; Bauer, R. S. en *Epoxy Resins. Chemistry and Tecnology*, 2ª edición; Ed.: May, C. A.; Marcel Dekker, Inc: Nueva York, 1988; capítulo 3, p. 285.
7. Luňák, S.; Dušek, K.; *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia* 1975, 53, 45-55.
8. Girard-Reydet, E.; Riccardi, C. C.; Sautereau, H.; Pascault, J. P.; *Macromolecules* 1995, 28, 7599-7607.
9. Zvetkov, V. L.; *Polymer* 2002, 43, 1069-1080.
10. Ramos, J. A.; Pagani, N.; Riccardi, C. C.; Borrajo, J.; Goyanes, S. N.; Mondragon, I.; *Polymer* 2005, 46, 3323-3328.
11. Ramírez, C.; Rico, M.; López, J.; Montero, B.; Montes, R.; *Journal of Applied Polymer Science* 2007, 103, 1759-1768.
12. Brydson, J. A.; *Plastics Materials*, 7ª edición; Butterworth Heinemann: Oxford, 1999; capítulo 26, p. 744-777.
13. Prime, R. B. en *Thermal Characterization of Polymeric Materials, Volumen 2*, 2ª edición; Ed.: Turi, E. A.; Academic Press, Inc: San Diego 1981; capítulo 6, p. 1379-1766.
14. Riccardi, C.C; Williams, R. J. J.; *Journal of Applied Polymer Science* 1986, 32, 3445-3456.
15. Schechter, L.; Wynstra, J.; Kurkijy, R. P.; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 1956, 48, 94-97.
16. Simon, S. L.; Gillham, J. K.; *Journal of Applied Polymer Science* 1994, 53, 709-727.
17. Schneider, N. S.; Sprouse, J. F.; Hagmauer, G. L.; Gillman, J. K.; *Polymer Engineering and Science* 1979, 19, 304-312.
18. Mika, T. F.; Bauer, R. S. en *Epoxy Resins. Chemistry and Tecnology*, 2ª edición; Ed.: May, C. A.; Marcel Dekker, Inc: New York 1988; capítulo 4, p. 465.
19. Barton, J. M. en *Advances in Polymer Science Vol. 72: Epoxy Resins and Composites I*; Springer: Berlín 1985; p. 111-154.

20. Williams, R. J. J. en *Polymer Networks: Principles of Their Formation Structure and Properties*; Ed.: Stepto, R. F. T.; Blackie Academic & Professional: London 1998; capítulo 4, p. 93-124.
21. Odian, G. en *Principles of Polymerization*, 3ª edición; John Wiley & Sons, Inc: New York 1991; p. 108.
22. Simon, S. L.; Gillham, J. K.; *Journal of Applied Polymer Science* 1992, 46, 1245-1270.
23. Wang, X; Gillham, J. K.; *Journal of Applied Polymer Science* 1991, 43, 2267-2277.
24. Barral, L.; Cano, J.; López, A. J.; López, J.; Nogueira, P.; Ramírez, C.; *Journal of Applied Polymer Science* 1995, 56, 1029-1037.
25. Auad, M. L.; Aranguren, M. I.; Borrajo, J.; *Polymer* 2000, 41, 3317-3329.
26. Barral, L.; Cano, J.; López, J.; López-Bueno, I.; Nogueira, P.; Torres, A.; Ramírez, C.; Abad, M. J.; *Thermochimica Acta* 2000, 344, 127-136.
27. Höhne, G. W. H.; Hemminger, W.; Flammersheim, H. J. en *Differential Scanning Calorimetry: An introduction for Practitioners*; Springer: Berlín 1996; p.133.
28. Richardson, M. J. en *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*; Ed.: Mathot, V. B. F; Hanser: Munich 1994; capítulo 7, p. 189.
29. Prime, R. B; *Polymer Engineering and Science* 1973, 13, 365-371.
30. Sourour, S.; Kamal, M. R.; *Thermochimica Acta* 1976, 14, 41-59.
31. Hemminger, W. F.; Sarge, S. M.; *Journal of Thermal Analysis* 1991, 37, 1455-1477.
32. Klute, C. H.; Viehmann, W.; *Journal of Applied Polymer Science* 1961, 5, 86-95.
33. Horie, K.; Hiura, H.; Souvada, M.; Mita, I.; Kambe, H.; *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 1970, 8, 1357-1372.
34. Rozenberg, B. A. en *Advances in Polymer Science Vol. 75: Epoxy Resins and Composites II*; Springer: Berlín 1986; p. 113-165.
35. Verchere, D; Sautereau, H.; Pascault, J. P.; Riccardi, C. C.; Moschiar, S. M.; Williams, R. J. J.; *Macromolecules* 1990, 23, 725-731.
36. Cole, K. C.; Hechler, J. J.; Noel, D.; *Macromolecules* 1991, 24, 3098-3110.
37. Barton, J. M.; *British Polymer Journal* 1986, 18, 37-43.
38. Girard-Reydet, E.; Riccardi, C. C.; Sautereau, H.; Pascault, J. P.; *Macromolecules* 1995, 28, 7608-7611.
39. Hoppe, C. E.; Galante, M. J.; Oyanguren, P. A.; Williams, R. J. J.; Girard-Reydet, E.; Pascault, J. P.; *Polymer Engineering and Science* 2002, 42, 12, 2361-2368.
40. Flory, P. J.; *Journal of the American Chemical Society* 1941; 63, 3083-3090, 3091-3096, 3097-3100.
41. Flory, P. J. en *Principles of Polymer Chemistry* 1953; Cornell University Press: Ithaca 1953.
42. Stockmayer, W. H.; *Journal of Chemical Physics* 1943, 11, 45-55.
43. Stockmayer, W. H.; *Journal of Chemical Physics* 1944, 12, 125-131.
44. Rosen, S. L. en *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, 2ª edición; John Wiley & Sons, Inc: New York 1993; capítulo 9, p. 121.

CAPÍTULO 4

**TEORÍA DE LA
TERMODINÁMICA DE
SEPARACIÓN DE FASES**

TEORÍA DE LA TERMODINÁMICA DE SEPARACIÓN DE FASES

4.1	INTRODUCCIÓN. DIAGRAMAS DE FASES	1
4.2	MODELOS TERMODINÁMICOS	6
4.2.1	TEORÍA DE LOS PARÁMETROS DE SOLUBILIDAD	8
4.2.2	TEORÍA DE FLORY-HUGGINS	17
4.2.2.1	<i>Deducción de la energía libre de mezcla (ΔG^m)</i>	17
4.2.2.2	<i>Obtención del diagrama de fases a partir de ΔG^m</i>	27
4.2.2.3	<i>Limitaciones de la teoría de Flory-Huggins</i>	36
4.2.3	MODIFICACIONES DE LA TEORÍA DE FLORY-HUGGINS	37
4.2.3.1	<i>Consideración de la polidispersidad de los componentes</i>	38
4.2.3.2	<i>Consideración de la dependencia de χ con la composición</i>	43
4.2.3.3	<i>Efecto de la polimerización de algún componente</i>	48
4.2.3.4	<i>Consideración de otras dependencias de χ con la temperatura</i>	52
4.3	ESTRATEGIAS PARA LA APLICACIÓN DEL MODELO A LOS SISTEMAS	58
4.3.1	NIVELES DE APROXIMACIÓN	59
4.3.2	DISTRIBUCIONES TEÓRICAS DE PESOS MOLECULARES	60
4.3.2.1	<i>Distribuciones típicas de polímeros: Distribución de Schulz-Zimm</i>	60
4.3.2.2	<i>Evolución de las distribuciones durante la polimerización</i>	63
4.3.2.2.1	Componentes monodispersos	64
4.3.2.2.2	Componentes polidispersos: Distribución de Stockmayer	72
4.4	PROCEDIMIENTO EN EL ANÁLISIS TERMODINÁMICO	89
4.5	REFERENCIAS	91

TEORÍA DE LA TERMODINÁMICA DE SEPARACIÓN DE FASES

En este capítulo se desarrolla teóricamente algunos conceptos de la termodinámica de separación de fases que son utilizados en el presente trabajo.

Este capítulo se ha dividido en 4 secciones:

- *INTRODUCCIÓN. DIAGRAMAS DE FASES:* se describen los diagramas de fases: veremos diferentes tipos de diagramas de fases, su importancia y la forma de obtenerlos.
- *MODELOS TERMODINÁMICOS:* se explican los modelos termodinámicos que se han empleado en este análisis: primeramente se hace una breve descripción de la teoría de los parámetros de solubilidad, que es una primera aproximación para deducir la posible miscibilidad de una mezcla. A continuación, se explica la teoría de red de Flory-Huggins, que es la teoría en la que se basa el modelo que se ha utilizado en este trabajo; veremos también modificaciones que se han realizado a la teoría original de Flory-Huggins a fin de mejorar y extender su aplicabilidad a otros sistemas.
- *ESTRATEGIAS PARA LA APLICACIÓN DEL MODELO A LOS SISTEMAS:* se explican las estrategias que se han utilizado para aplicar el modelo a los sistemas de estudio: veremos los tres niveles de aproximación empleados, en función de si se tiene en cuenta o no la polidispersidad de los componentes; y también veremos las funciones de distribución de pesos moleculares teóricas que se han utilizado para describir las polidispersidades de los componentes.
- *PROCEDIMIENTO EN EL ANÁLISIS TERMODINÁMICO:* se describen las líneas generales del procedimiento seguido en el análisis termodinámico.

4.1 *INTRODUCCIÓN. DIAGRAMAS DE FASES*

Como se ha comentado en el *Capítulo 1*, la forma más habitual de preparar compuestos termoestables modificados con un termoplástico es por el proceso de Separación de Fases Inducida por la Polimerización “PIPS” [1]. En este proceso se parte de soluciones homogéneas del modificador (polímero) en el monómero o mezcla de monómeros reactivos (sistemas epoxi-amina, poliéster insaturado, estireno, etc.), y en el curso de la polimerización de los monómeros, se produce una separación de fases.

La separación de fases en una mezcla homogénea no reactiva puede producirse por un cambio de temperatura, un cambio de presión o por un cambio de composición.

Sin embargo, en el caso de que alguno de los componentes del sistema esté reaccionando (como ocurre en el proceso de PIPS), las causas que pueden provocar e influir en la separación de fases son más numerosas: pueden deberse a un cambio de temperatura, cambio de presión, incremento del peso molecular de los componentes, variación del parámetro de solubilidad del componente reactivo con la conversión o aparición de las contribuciones elásticas luego de la gelificación (en el caso de formación de redes poliméricas).

El diagrama de fases de un sistema es la representación gráfica de las fronteras entre los diferentes estados de la materia de ese sistema, en función de las variables elegidas [2]. En el caso de una mezcla binaria no reactiva, el diagrama de fases suele representarse en coordenadas de temperatura frente composición ($T - \phi$). En cambio, en el caso de una mezcla binaria reactiva se suele utilizar, o bien, coordenadas de temperatura-composición ($T - \phi$) a conversión constante; o mejor, coordenadas de conversión-composición ($p - \phi$) a temperatura constante.

El diagrama de fases de una mezcla polimérica binaria se compone de dos curvas fronteras [3], que son:

- *Curva de separación de fases:* esta curva separa la zona donde la mezcla forma una fase líquida de la zona donde forma dos fases líquidas. Se conoce como curva binodal (en el caso de un sistema estrictamente binario) o como curva de puntos de nube (en el caso general).
- *Curva de transformación líquido-sólido:* es la curva de vitrificación, cuando el polímero es amorfo y/o la curva de cristalización o fusión cuando el polímero es semicristalino.

A continuación, se comentarán algunas características y maneras de determinar estas dos curvas:

1) CURVA DE SEPARACIÓN DE FASES

Es la curva de transformación de una fase líquida a dos fases líquidas.

Esta curva limita la región donde la mezcla es homogénea de la región donde la mezcla está separada en fases. Para mezclas poliméricas se puede obtener esta curva a partir de medidas de puntos de nube que pueden realizarse por transmisión o

por difracción de luz (LT, LS), como se ha comentado en la *Sección 2.2.1 del Capítulo 2*. Existen diferentes teorías y aproximaciones para ajustar o modelar esta curva. Como veremos a continuación, la teoría de Flory-Huggins es la principal teoría utilizada para describir el comportamiento de fases de mezclas poliméricas.

Existen diferentes tipos de diagramas de fases que se definen en función de la forma que tengan estas curvas de separación de fases. En la siguiente figura, Figura 4.1, se representan, en coordenadas $T - \phi$, los diagramas de fases más comunes observados en mezclas poliméricas [4, 5]:

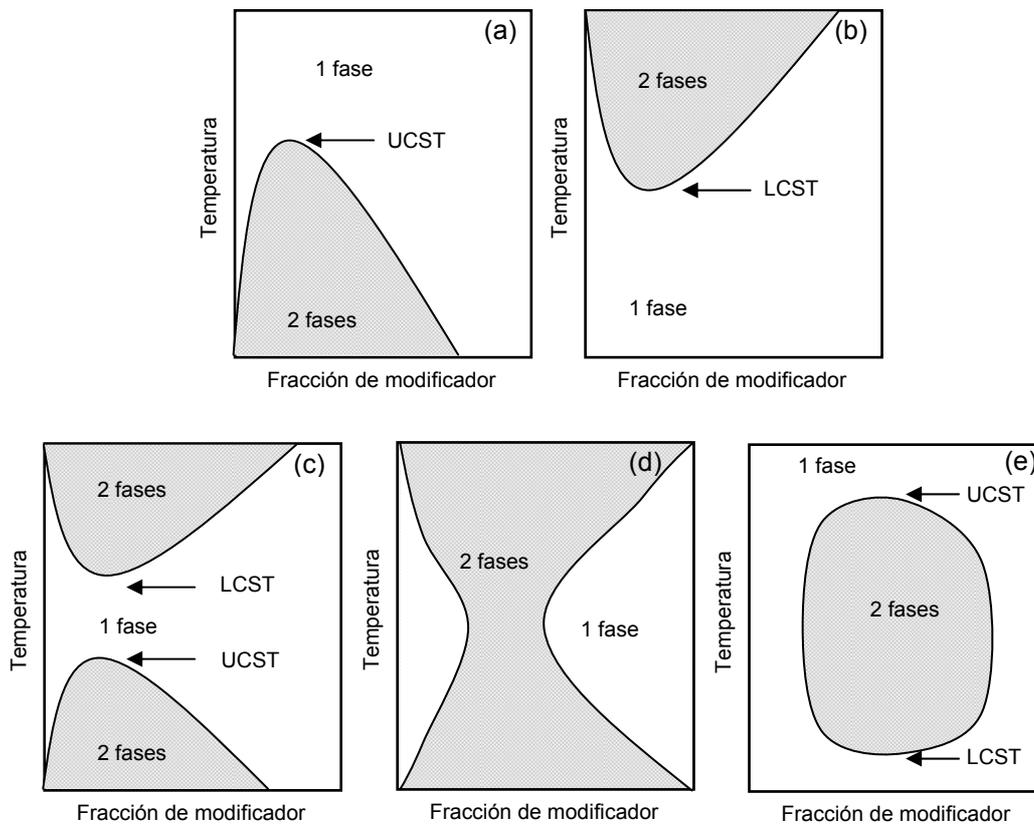


Figura 4.1: Tipos de diagramas de fases en mezclas binarias en función de la temperatura: (a) UCST; (b) LCST; (c) UCST por debajo de LCST; (d) diagrama en forma de reloj de arena; (e) UCST por encima de LCST o “lazo cerrado”

En esta figura se muestran algunos tipos de diagramas de fases y el efecto de la temperatura en los mismos [6]. Queda reflejado que la separación de fases no sólo puede ocurrir debido a una disminución de temperatura sino también a un aumento de temperatura.

En la Figura 4.1 se observan 5 tipos de diagramas de fases:

- *Diagrama UCST* (Figura 4.1(a)) - Se produce cuando una mezcla inicialmente homogénea se separa en fases por disminuir la temperatura. En este caso, la curva en coordenadas $T-\phi$ es cóncava y su máximo se mueve a mayores temperaturas al aumentar el peso molecular del polímero. Es el comportamiento habitual en mezclas binarias: la miscibilidad aumenta con la temperatura.
- *Diagrama LCST* (Figura 4.1(b)) - Es el comportamiento opuesto al anterior: la miscibilidad disminuye cuando la temperatura aumenta. La curva de puntos de nube asociada a un diagrama LCST es convexa; y a temperaturas por encima de esta curva, la mezcla estará separada en dos fases. En este caso, el mínimo de la curva se mueve a menores temperaturas al aumentar el peso molecular del polímero.
- *Diagrama UCST + LCST* (UCST por debajo de LCST) (Figura 4.1(c)) - Las mezclas que presentan este tipo de diagrama de fases poseen simultáneamente los dos comportamientos anteriores; el LCST a temperaturas mayores que UCST. Muchas disoluciones y/o mezclas poliméricas presentan este diagrama y muestran una miscibilidad parcial tanto a bajas como a altas temperaturas.
- *Diagrama hourglass o de "reloj de arena"* (Figura 4.1(d)) - Este diagrama de fases es una derivación del diagrama de fases anterior (UCST + LCST). Cuando el peso molecular de algún componente del sistema aumenta, la diferencia de temperaturas entre el LCST y UCST tiende a disminuir; si las dos curvas llegan a tocarse, resulta este tipo de diagrama de fases con forma de reloj de arena. En este diagrama no hay miscibilidad completa en todo el intervalo de temperaturas.
- *Diagrama "closed loop" o de "lazo cerrado"* (Figura 4.1(e)) - Este tipo de diagrama también presenta los dos comportamientos de UCST y LCST simultáneamente; pero en este caso, se puede conseguir la miscibilidad total por encima y por debajo de la zona de inmiscibilidad.

2) CURVA DE TRANSFORMACIÓN LIQUIDO-SÓLIDO

Los diagramas de fases tienen que completarse con la curva de transformación líquido-sólido que separa el área de fase líquida del área de fase sólida [7]. Esta curva es la curva de vitrificación cuando el polímero es amorfo y la curva de cristalización o fusión para polímeros semicristalinos.

Puesto que en nuestro caso tenemos mezclas poliméricas amorfas, veremos solamente cómo se puede estimar la curva de vitrificación de una mezcla. La curva de vitrificación de una mezcla viene determinada por la temperatura de transición vítrea

(T_g) de dicha mezcla, y para un sistema binario de una sola fase puede estimarse por la simple ecuación de Fox (ecuación (4.1)) o por la aproximación más compleja de Couchman (ecuación (4.2)), dadas por:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{(1-w_2)}{T_{g_1}} + \frac{w_2}{T_{g_2}} \quad (4.1)$$

$$\ln T_g = \frac{(1-w_2)\Delta C_{p1} \ln T_{g_1} + w_2\Delta C_{p2} \ln T_{g_2}}{(1-w_2)\Delta C_{p1} + w_2\Delta C_{p2}} \quad (4.2)$$

donde los subíndices 1 y 2 representan los dos componentes del sistema; w_2 es la fracción en masa del componente 2; T_{g_1} , T_{g_2} son las temperaturas de transición vítrea de los componentes puros 1 y 2; y, ΔC_{p1} , ΔC_{p2} son los incrementos de la capacidad calorífica por unidad de masa de los componentes puros 1 y 2 a la transición vítrea.

La estimación de la T_g de la mezcla dará directamente la curva de vitrificación.

En el caso de un diagrama UCST, la curva de vitrificación puede cortar a la curva de puntos de nube, lo cual no sucede para el comportamiento LCST. El punto de cruce se conoce como punto Bergham. A composiciones de modificador mayores que el punto Bergham ($\phi_M^o > \phi_M^{Bergham}$), el sistema pasa directamente del estado líquido al vítreo sin ninguna separación de fases líquido-líquido.

En el caso particular de mezclas poliméricas generadas por PIPS, es fundamental conocer su diagrama de fases, ya que éste va a ser determinante de la morfología final desarrollada por las mezclas; y en consecuencia de sus propiedades y aplicaciones finales [1]. Los diagramas de fases muestran el comportamiento de fases en estado de equilibrio termodinámico. Para construir un diagrama de fases es necesario hacer un análisis termodinámico razonable de la separación de fases. Para ello existen diferentes teorías y modelos termodinámicos de los que hablaremos en el siguiente apartado.

La termodinámica de mezclas polímero-polímero o composites es un elemento fundamental de gran importancia, ya que juega un rol principal en el estado molecular de dispersión, la morfología de mezclas de dos fases, la adhesión en las fases, y consecuentemente influye en la mayoría de las propiedades y aplicaciones [8].

4.2 MODELOS TERMODINÁMICOS

La aplicación del criterio termodinámico para estudiar el equilibrio de fases en mezclas poliméricas, supone considerar dos factores [9]:

- 1) una expresión válida para la energía libre de Gibbs de mezcla, ΔG^m
- 2) la naturaleza polidispersa y el tamaño macromolecular de las especies poliméricas

La miscibilidad o no de una disolución o mezcla polimérica viene gobernada por el valor de la energía libre de Gibbs de mezcla, ΔG^m .

Cuando se conoce la dependencia de ΔG^m con las variables independientes del sistema (temperatura, presión, composición, conversión, etc...) se pueden obtener y predecir fácilmente, a partir de manipulaciones termodinámicas estándar, todas las propiedades termodinámicas de equilibrio de esas mezclas, entre las que destaca el diagrama de fases [10]. En consecuencia, para realizar el análisis termodinámico se requiere tener una expresión válida para la ΔG^m en función de las diversas variables del sistema.

Existen diferentes teorías termodinámicas que predicen ΔG^m , las cuales suelen comenzar con la construcción de un modelo de la mezcla. Las diversas teorías difieren en la naturaleza y sofisticación de los modelos subyacentes, en el nivel de aproximación mecánica estadística y en la seriedad de las aproximaciones matemáticas que son introducidas en los cálculos. Para la selección de la teoría a usar, debe buscarse un equilibrio entre la complejidad del modelo y su habilidad por describir el comportamiento experimental.

Entre las diferentes teorías termodinámicas de separación de fases, las más usadas para predecir e interpretar el equilibrio de fases en sistemas poliméricos son las teorías de red, en las cuales se utiliza un modelo de elementos regularmente colocados sobre una red semicristalina.

De entre todas las teorías de red, destaca con una posición muy predominante la teoría de Flory-Huggins, que desde su introducción en 1941, se ha convertido en la piedra angular de la termodinámica de mezclas poliméricas durante más de 50 años [11]. La teoría de Flory-Huggins desarrollada originalmente se basa en un modelo sencillo de pseudo-red con muchas aproximaciones y unas limitaciones importantes, como son la imposibilidad de tener en cuenta cambios de volumen durante el mezclado y que sólo es aplicable a mezclas con diagramas UCST.

Pese a estas limitaciones, la teoría de Flory-Huggins parece seguir conservando su lugar predominante, debido por una parte a su gran sencillez, y por otra, a que la teoría original se ha modificado, mejorando el ajuste de los resultados teóricos a los experimentales y extendiendo su aplicabilidad a otros tipos de diagramas de fases. Entre las modificaciones destacan: Flory y Krigbaum han desarrollado una teoría termodinámica para soluciones poliméricas diluidas; Koningsveld y otros han mejorado el ajuste de la teoría original de Flory-Huggins a los datos experimentales, por la modificación empírica del parámetro de interacción χ incluyendo la dependencia con la composición, y por tener en cuenta la polidispersidad de los polímeros. Mas recientemente se propusieron aproximaciones que emplean teorías de ecuaciones de estado, como las desarrolladas por Flory y otros, en las cuales se pueden introducir cambios de volumen en el mezclado [12].

Los requerimientos termodinámicos para la completa miscibilidad de dos polímeros son que el cambio de energía libre de Gibbs al formar la mezcla homogénea sea negativo ($\Delta G^m < 0$); y que no haya otro posible proceso donde el cambio de energía libre sea más favorable que el proceso de la mezcla homogénea ($\Delta G^m < \Delta G$) [13].

La energía libre de mezcla, ΔG^m , se relaciona con la entalpía (ΔH^m) y la entropía (ΔS^m) de mezcla, mediante la famosa ecuación:

$$\Delta G^m = \Delta H^m - T\Delta S^m \quad (4.3)$$

Si analizamos esta ecuación para un proceso de mezclado: el cambio de entropía del sistema es siempre positivo, ya que al mezclar moléculas poliméricas aumenta el desorden del sistema. Como el término $T\Delta S^m$ es siempre positivo, favoreciendo el mezclado, el signo de ΔG^m dependerá del valor de la entalpía de mezcla. Por tanto, una buena aproximación para predecir si una mezcla será miscible o no, es evaluar la entalpía de mezcla.

Sorprendentemente, el calor de mezcla es normalmente positivo, opuesto al mezclado. Esto es cierto para moléculas grandes y pequeñas desiguales. Existen algunas excepciones para el caso de moléculas que se atraigan de alguna manera, por ejemplo con polaridades opuestas, ácido-base o a través de enlaces de hidrógeno. Sin embargo, para compuestos orgánicos relativamente no polares, el caso más habitual son calores de mezcla positivos (endotérmicos).

Para evaluar la entalpía de mezcla, se puede utilizar la relación propuesta por Scatchard-Hildebrand, válida en ausencia de interacciones específicas, en donde la

entalpía de mezcla se escribe en términos de los parámetros de solubilidad, mediante la siguiente fórmula:

$$\Delta H^m = V\phi_1\phi_2(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (4.4)$$

donde V es el volumen molar de la mezcla; ϕ_1 , ϕ_2 son las fracciones en volumen de los dos componentes de la mezcla; y, δ_1 , δ_2 son los parámetros de solubilidad de los dos componentes.

De esta forma, el calor de mezcla de dos sustancias va a depender de la diferencia existente entre sus respectivos parámetros de solubilidad, $(\delta_1 - \delta_2)^2$. Así, si δ_1 y δ_2 son idénticos, la entalpía de mezcla será cero y la ΔG^m será negativa favoreciendo el mezclado [14]. Cuando la diferencia entre los parámetros de solubilidad de ambas sustancias aumenta, el grado de miscibilidad entre ellas disminuye.

La utilización de los parámetros de solubilidad para evaluar la miscibilidad de la mezcla se conoce como teoría de los parámetros de solubilidad. Los parámetros de solubilidad, para el caso de polímeros sólidos, no se determinan experimentalmente sino que suelen estimarse utilizando algún método de contribución de grupos.

La teoría del parámetro de solubilidad es una primera aproximación a la descripción termodinámica de separación de fases que predice si una mezcla es miscible o no. Sin embargo, se obtienen mejores aproximaciones con la utilización de diversas teorías, como la teoría de Flory-Huggins, que calculan una expresión para la energía libre de mezcla del sistema en función de diversas variables.

A continuación describiré las teorías termodinámicas que se han utilizado en este trabajo: en primer lugar, explicaré brevemente la teoría de los parámetros de solubilidad, y luego me centraré en la teoría principal en que se ha basado el análisis de la separación de fases realizado, que es la teoría de Flory-Huggins, empezando por una descripción de la teoría original y siguiendo por ciertas modificaciones de la teoría empleadas para mejorar el ajuste a los datos experimentales.

4.2.1 TEORÍA DE LOS PARÁMETROS DE SOLUBILIDAD

Debido a las grandes dificultades asociadas con la descripción exacta del inicio de la miscibilidad de mezclas poliméricas, es de considerable interés disponer de aproximaciones semiempíricas que permitan hacer predicciones prácticas. En este sentido, los parámetros de solubilidad que permiten una primera estimación de la miscibilidad en polímeros, es la principal de esas aproximaciones [13].

La evaluación de la solubilidad de un polímero en un solvente dado sobre la base de los parámetros de solubilidad, supone que la miscibilidad de la mezcla está gobernada únicamente por los calores de mezcla, ignorando enteramente la entropía de mezcla. Como se ha mencionado anteriormente, esta consideración es admisible si tenemos en cuenta que un proceso de mezcla siempre se ve favorecido desde el punto de vista de la entropía; y en consecuencia, el que se produzca o no la miscibilidad de la misma dependerá del valor de la entalpía de mezcla [15]. Según la ecuación genérica de la ΔG^m :

$$\Delta G^m = \Delta H^m - T\Delta S^m \quad (4.5)$$

como el término $T\Delta S^m$ es positivo, habrá un cierto valor de ΔH^m positivo, limitante debajo del cual la disolución será posible. En esta primera teoría se evalúa la entalpía de mezcla.

En 1916 Hildebrand intentó correlacionar la solubilidad de una mezcla con las propiedades cohesivas de los solventes. Más tarde, Scatchard (1931) introdujo el concepto de densidad de energía cohesiva en las teorías de Hildebrand, identificando esta cantidad con la energía cohesiva por unidad de volumen. Finalmente, Hildebrand dio un tratamiento comprensivo a este concepto y propuso la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva como un parámetro identificable del comportamiento de solventes específicos [16].

Sobre una base cualitativa, Hildebrand y Scott [17] propusieron que la entalpía de mezcla para soluciones regulares en ausencia de interacciones específicas es dada por:

$$\Delta H^m = V \cdot \left[\left(\frac{Ecoh_1}{V_1} \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{Ecoh_2}{V_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \cdot \phi_1 \phi_2 \quad (4.6)$$

donde:

V es el volumen total de la mezcla

V_i es el volumen molar del componente i

ϕ_i es la fracción en volumen del componente i

$Ecoh_i$ es la energía de cohesión del componente i . La energía de cohesión de un material en estado condensado, $Ecoh(J/mol)$, es el aumento de energía interna por mol de material si todas las fuerzas intermoleculares son eliminadas. $Ecoh$ coincide con la energía de vaporización molar, ΔE^v , a un gas ideal a presión cero, es decir, a separación infinita de las moléculas.

$\left(\frac{E_{coh}}{V}\right)$ - se conoce como densidad de energía cohesiva, $ecoh$, tiene unidades de J/cm^3 y es la energía requerida para romper todas las uniones físicas intermoleculares en una unidad de volumen del material.

Hildebrand en 1949 propuso el término de parámetro de solubilidad y el símbolo de δ , destinados a sistemas no polares. El parámetro de solubilidad es la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva, y tiene unidades de $J^{1/2}/cm^{3/2}$ o $(MPa)^{1/2}$.

Según la definición de Hildebrand, la ecuación anterior (ecuación (4.6)) puede escribirse en término de los parámetros de solubilidad:

$$\Delta H^m = V \cdot [\delta_1 - \delta_2]^2 \cdot \phi_1 \phi_2 \quad (4.7)$$

Esta ecuación predice que ΔH^m será 0 si $\delta_1 = \delta_2$; así, dos sustancias con igual parámetro de solubilidad deberían ser solubles mutuamente debido a la favorable contribución entrópica. Esto está de acuerdo con la regla general de que estructuras químicas similares favorecen la solubilidad. Cuando la diferencia entre δ_1 y δ_2 aumenta, la tendencia hacia la disolución disminuye.

El parámetro de solubilidad se utiliza ampliamente para predecir o correlacionar la solubilidad de los polímeros en diferentes solventes. Sin embargo, este método tiene importantes limitaciones entre las que destacamos dos [14]:

- 1) Sólo es válida para calores de mezcla positivos (endotérmicos). Como el término $[\delta_1 - \delta_2]^2$ no puede ser negativo, las ecuaciones (4.6) y (4.7) fallan para mezclas exotérmicas. No obstante, como la mayoría de las soluciones poliméricas tienen calores de mezcla positivos, esta teoría tiene una gran aplicación en este campo.
- 2) Sólo es válida, en principio, para estudiar la solubilidad entre compuestos no polares. Hildebrand derivó las ecuaciones (4.6) y (4.7) teniendo en cuenta solamente fuerzas de dispersión (Van der Waals) entre las moléculas, a pesar de que la energía de cohesión depende también de la interacción entre grupos polares y enlaces de hidrógeno. Esta teoría da buenos resultados para sistemas no polares, pero no da resultados uniformes cuando se extiende a sistemas polares.

En cuanto a esta última limitación, se han hecho muchos intentos para extender el concepto de parámetro de solubilidad a sistemas que involucran otras interacciones intermoleculares como las polares y los enlaces de hidrógeno; y para predecir más exactamente el comportamiento de tales sistemas.

Como un refinamiento de esta teoría, Hansen y colaboradores [18] descompusieron el δ de Hildebrand en tres componentes que representan las interacciones de dispersión, polares y de enlace de hidrógeno, mediante la siguiente ecuación:

$$\delta^2 = \delta d^2 + \delta p^2 + \delta h^2 \quad (4.8)$$

donde δd , δp y δh son respectivamente las componentes de δ dispersiva, polar y de enlace de hidrógeno.

Sustituyendo estas componentes en la ecuación (4.7), la ΔH^m de mezcla queda expresada:

$$\Delta H^m = V \cdot [(\delta d_1 - \delta d_2)^2 + (\delta p_1 - \delta p_2)^2 + (\delta h_1 - \delta h_2)^2] \cdot \phi_1 \phi_2 \quad (4.9)$$

Esta ecuación lleva a una representación tridimensional de δ . Las tres componentes de δ no se pueden medir directamente, pero se pueden estimar indirectamente.

Consideraciones termodinámicas llevaron a Bagley y otros (1971) a la conclusión de que los efectos de δd y δp muestran una estrecha similitud, mientras que los efectos de δh son de naturaleza bastante diferente. De esta forma, introdujeron el parámetro δv , definido por:

$$\delta v = \sqrt{(\delta d^2 + \delta p^2)} \quad (4.10)$$

Introduciendo esta expresión en la ecuación (4.9), ΔH^m viene representada por un δ bidimensional, dado por:

$$\Delta H^m = V \cdot [(\delta v_1 - \delta v_2)^2 + (\delta h_1 - \delta h_2)^2] \cdot \phi_1 \phi_2 \quad (4.11)$$

Cálculo de los parámetros de solubilidad

Ya que el conocimiento de los parámetros de solubilidad de polímeros y líquidos es de gran valor para estimar la solubilidad y el poder solvente, es importante que éstos puedan ser calculados fácilmente.

Los parámetros de solubilidad pueden determinarse a través de tres maneras diferentes [19]:

- medidas directas
- medidas indirectas: correlacionando δ con otros parámetros físicos
- cálculos indirectos: usando algún método de contribución de grupos

1) MEDIDAS DIRECTAS

La determinación del δ a través de medidas directas consiste en medidas de calor de vaporización (a presión de gas cero) o medidas de la presión de vapor como función

de la temperatura. El parámetro de solubilidad de una sustancia se relaciona con su calor de vaporización mediante la siguiente ecuación:

$$\delta = \left(\frac{\Delta E}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.12)$$

Los δ de sustancias de bajo peso molecular, como los solventes, pueden y suelen determinarse a través de medidas directas. Sin embargo, en sustancias de alto peso molecular, como los polímeros, sus δ no pueden ser medidos directamente, ya que los polímeros sólidos no pueden ser vaporizados sin descomponerse.

2) MEDIDAS INDIRECTAS: CORRELACIONANDO δ CON OTROS PARÁMETROS FÍSICOS

En este caso se trata de medir algún parámetro físico que pueda ser correlacionado con el parámetro de solubilidad, δ . Entre las diferentes medidas indirectas tenemos: punto de ebullición, tensión superficial, presión interna, índice de refracción, etc.

En el caso de polímeros, como no evaporan, es conveniente definir su δ como el mismo de un solvente en el cual el polímero se mezclara en todas sus proporciones, sin efectos de calor, cambio de volumen o sin ninguna asociación específica o reacción. Teniendo en cuenta este concepto, el parámetro de solubilidad de polímeros reticulados puede obtenerse a través de medidas indirectas de hinchamiento, que consisten en comparar el hinchamiento que sufre un polímero entrecruzado sumergido en diferentes solventes, y tomar como δ del polímero el del solvente resultante del máximo hinchamiento [14].

Sin embargo, la determinación de parámetros de solubilidad de polímeros a través de medidas indirectas tiene un problema, y es que estas determinaciones llevan mucho tiempo y tienen demasiados errores inherentes, que hacen que este método no sea útil para la predicción de la miscibilidad polimérica. En consecuencia, el método más común para estimar los δ de polímeros consiste en cálculos indirectos a través de métodos de contribución de grupos.

3) CÁLCULOS INDIRECTOS MEDIANTE MÉTODOS DE CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS

Los métodos de contribución de grupos consisten, básicamente, en dividir conceptualmente una estructura molecular en fragmentos llamados grupos; la propiedad a determinar es entonces estimada como suma de las contribuciones a dicha propiedad de todos los fragmentos que constituyen la estructura de la molécula.

Puesto que las características de solubilidad de un polímero o cualquier otra sustancia vienen determinadas, en gran medida, por su estructura química, se han desarrollado diversos métodos de contribución de grupos destinados a estimar los parámetros de solubilidad de polímeros, sin necesidad de realizar medidas físicas [20].

Existen diferentes métodos de contribución de grupos que permiten calcular los parámetros de solubilidad:

Así, Dunkal en 1928 consideró que la energía de cohesión (E_{coh}) era una propiedad aditiva para sustancias de bajo peso molecular. Otros autores han aplicado esta consideración a polímeros, como Hoftyzer y Van Krevelen (1970) y Fedors (1974), entre otros. En este caso el parámetro de solubilidad vendrá dado por:

$$\delta = \left(\frac{E_{coh}}{V} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\sum_i E_{coh_i}}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.13)$$

En 1953, Small encontró una propiedad a la que llamó constante de atracción molar y denotó por F , que resultó ser aditiva tanto para sustancias de bajo como de alto peso molecular, cuya definición es:

$$F_i = (E_{coh_i} \cdot V_i)^{\frac{1}{2}} \quad (4.14)$$

E_{coh_i} y V_i son respectivamente la energía de cohesión y el volumen molar del grupo i a ser considerado. F_i tiene unidades de $J^{\frac{3}{2}} cm^{\frac{3}{2}} mol^{-1}$.

El parámetro de solubilidad expresado en términos de aditividad de los valores de F_i es dado por:

$$\delta = \rho \cdot \frac{\sum_i F_i}{M} \quad (4.15)$$

siendo ρ la densidad de la sustancia, M la masa molecular de la sustancia y el sumatorio se lleva a todos los fragmentos que componen la molécula.

Varios autores han determinado las constantes de atracción molar para diferentes grupos químicos; entre estos autores destacan: Small (1953), Hoy (1970), Van Krevelen (1965), etc.

En la Tabla 4.1 se recogen la contribución de grupos a F propuesta por Small, Hoy y Van Krevelen, así como la contribución de grupos a E_{coh} propuesta por Hoftyzer y Van Krevelen en 1970.

Tabla 4.1: Contribución de grupos a los parámetros F y E_{coh} por diferentes autores

Grupo	F ($J^{3/2}cm^{3/2}mol^{-1}$)			E_{coh} (298) ($J mol^{-1}$)
	Small	Van Krevelen	Hoy*	Hoftzyer y Van Krevelen
$-CH_3$	438	420	303.4	9640
$-CH_2-$	272	280	269.0	4190
$\begin{array}{c} H \\ \\ -C- \\ \end{array}$	57	140	176.0	420
$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array}$	-190	0	65.5	-5580
$-CH(CH_3)-$	495	560	(479.4)	(10060)
$-C(CH_3)_2-$	686	840	(672.3)	(13700)
$\begin{array}{c} H & H \\ & \\ -C & =C- \\ & \end{array}$	454	444	497.4	10200
$\begin{array}{c} & H \\ & \\ -C & =C- \\ & \end{array}$	266	304	421.5	4860
$-C(CH_3)=CH-$	(704)	724	(724.9)	(14500)
ciclopentilo	-	1384	1295.1	-
ciclohexilo	-	1664	1473.3	-
fenilo	1504	1517	1398.4	31000
p-fenileno	1346	1377	1442.2	25140
$-F$	(250)	164	84.5	4470
$-Cl$	552	471	419.6	12990
$-Br$	696	614	527.7	15500
$-I$	870	-	-	-
$-CN$	839	982	725.5	25000
$-CHCN-$	(896)	1122	(901.5)	25420
$-OH$	-	754	462.0	-
$-O-$	143	256	235.3	6290
$-CO-$	563	685	538.1	-
$-COOH$	-	652	(1000.1)	-
$-COO-$	634	512	668.2	13410
$\begin{array}{c} O \\ // \\ -O-C-O- \\ // \\ O \end{array}$	-	767	(903.5)	-
$\begin{array}{c} O & O \\ // & // \\ -C & -O-C- \\ // & // \\ O & O \end{array}$	-	767	1160.7	-
$\begin{array}{c} O & H \\ // & \\ -C & -N- \\ // & \end{array}$	-	1228	(906.4)	60760
$\begin{array}{c} O & O \\ // & // \\ -O-C & -N- \\ // & \end{array}$	-	1483	(1036.5)	-
$-S-$	460	460	428.4	8800

* En la lista de Hoy hay que adicionar un valor base (277.0) a la suma de incrementos si el método se utiliza para moléculas pequeñas, p.ej. monómeros o moléculas de solvente (corrección para grupos terminales)

En resumen, se puede calcular el parámetro de solubilidad de un compuesto por el método de contribución de grupos a través de la aditividad de energías cohesivas (E_{coh}) ó a través de la aditividad de las constantes de atracción molar (F), siendo esta última más utilizada en polímeros.

Para el cálculo del parámetro de solubilidad por el método de contribución de grupos, uno solamente tiene que considerar los grupos presentes en la estructura de la

molécula, referirse a alguna de las tablas de constante de atracción molar, F (Small, Hoy, Van Krevelen...) o de energía de cohesión, E_{coh} (Fedors, Hoftyzer y Van Krevelen) y utilizar la relación dada por la ecuación (4.13) o la ecuación (4.15).

Cuando estos métodos de contribución de grupos se aplicaron a la determinación de parámetros de solubilidad de polímeros, se encontró que en general se obtenía un buen acuerdo, excepto en aquellos compuestos donde los enlaces de hidrógeno eran significativos. Estos métodos fallaban para alcoholes, aminas, ácidos carboxílicos y otros compuestos con fuertes enlaces de H. Para solventar esta dificultad y tener en cuenta las distintas contribuciones al parámetro de solubilidad (ecuación (4.9)), Hoftyzer y Van Krevelen (1976) desarrollaron un método refinado para el cálculo de parámetros de solubilidad; el cual se describe a continuación:

- *Método de Hoftyzer y Van Krevelen (1976)*

Se establecieron tres componentes del parámetro de solubilidad: componente dispersiva (δd), polar (δp) y de enlace de hidrógeno (δh). En este método se predice cada una de estas tres componentes aplicando la contribución de grupos y usando las siguientes ecuaciones [16]:

$$\delta d = \frac{\sum_i Fd_i}{V} \quad (4.16)$$

$$\delta p = \frac{\sqrt{\sum_i Fp_i^2}}{V} \quad (4.17)$$

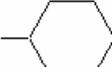
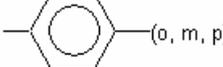
$$\delta h = \frac{\sqrt{\sum_i Eh_i}}{V} \quad (4.18)$$

Hoftyzer y Van Krevelen propusieron la contribución de diversos grupos funcionales a Fd_i , Fp_i y Eh_i . Estos valores se recogen en la Tabla 4.2.

La componente polar (δp) puede disminuir más, si dos grupos polares idénticos están colocados en posiciones simétricas. Para tener en cuenta este efecto, el valor de δp calculado por la ecuación (4.17) debe multiplicarse por un factor de:

0.5	si hay 1 plano de simetría
0.25	si hay 2 planos de simetría
0	si hay más de 2 planos de simetría

Tabla 4.2: Contribución de grupos de las componentes del parámetro de solubilidad (método de Hoftyzer-Van Krevelen, 1976)

Grupo	F_{di} ($J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$)	F_{pi} ($J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$)	E_{hi} ($J \cdot mol^{-1}$)
$-CH_3$	420	0	0
$-CH_2-$	270	0	0
$\begin{array}{c} H \\ \\ -C- \\ \end{array}$	80	0	0
$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array}$	-70	0	0
$=CH_2$	400	0	0
$=CH-$	200	0	0
$=C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	70	0	0
	1620	0	0
	1430	110	0
 (o, m, p)	1270	110	0
$-F$	(220)	-	-
$-Cl$	450	550	400
$-Br$	(550)	-	-
$-CN$	430	1100	2500
$-OH$	210	500	20000
$-O-$	100	400	3000
$-COH$	470	800	4500
$-CO-$	290	770	2000
$-COOH$	530	420	10000
$-COO-$	390	490	7000
$HOOC-$	530	-	-
$-NH_2$	280	-	8400
$-NH-$	160	210	3100
$-N \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	20	800	5000
$-NO_2$	500	1070	1500
$-S-$	440	-	-
$=PO_4-$	740	1890	13000
anillo	190	-	-
un plano de simetría	-	0.50x	-
dos planos de simetría	-	0.25x	-
más planos de simetría	-	0x	0x

Limitaciones de la Teoría de los Parámetros de Solubilidad

El cálculo de los parámetros de solubilidad es válido sólo a temperatura ambiente, pues la mayoría de las tablas de contribución de grupos dan las estimaciones de F o E_{coh} a temperatura ambiente [21]. Una segunda limitación es que los parámetros de solubilidad no dan respuesta a la variación de la solubilidad ni con la temperatura ni con la composición de la mezcla.

Otro inconveniente de esta teoría es que las aproximaciones e intentos realizados para extender el concepto de parámetro de solubilidad a sistemas que involucran interacciones polares y enlaces de H, aunque han sido útiles como guías para la solubilidad de polímeros en solventes de bajo peso molecular, no han sido muy útiles para la predicción de la miscibilidad polímero-polímero [22]. En consecuencia, los δ de polímeros no pueden predecir con suficiente exactitud el comportamiento de fases de mezclas poliméricas; sin embargo, pueden emplearse para discernir tendencias significativas en el comportamiento de conjuntos de mezclas poliméricas elegidas sistemáticamente (por ejemplo, variación en la composición de copolímeros o series homólogas de polímeros).

4.2.2 TEORÍA DE FLORY-HUGGINS

A principios de los años 1940, Paul Flory [23] y Maurice Huggins [24] trabajaron independientemente intentando desarrollar una teoría que pudiera ser usada para comprender la naturaleza no ideal de las soluciones poliméricas; y determinaron una expresión para la energía libre de Gibbs de mezcla, ΔG^m . Esta teoría tiene una posición muy predominante entre las otras teorías termodinámicas. Se basa en un modelo simple de red, con un tratamiento estadístico de bajo nivel y con muchas aproximaciones. El resultado es una teoría que se muestra simple y que explica correctamente un gran número de observaciones experimentales [10].

A continuación, se deducirá la expresión para la energía libre de mezcla (ΔG^m) propuesta por Flory y por Huggins.

4.2.2.1 Deducción de la energía libre de mezcla (ΔG^m)

La energía libre de Gibbs tiene dos contribuciones: la entálpica, ΔH^m , y la entrópica, ΔS^m , relacionadas por la conocida expresión:

$$\Delta G^m = \Delta H^m - T\Delta S^m \quad (4.19)$$

La teoría de Flory-Huggins basó su desarrollo en considerar inicialmente que la entalpía de mezcla era cero ($\Delta H^m = 0$), centrándose en el cálculo de la entropía de mezcla; por ese motivo se le denomina modelo atómico. El comportamiento atómico exacto no se observa nunca, pero es una buena aproximación para mezclas de componentes que tengan características químicas similares, aunque sus tamaños sean diferentes [4].

No obstante, para poder aplicar esta teoría a disoluciones reales de polímeros; es decir, a soluciones que no son atérmicas, fue necesario añadir posteriormente un término semiempírico a la entropía de mezcla, a fin de considerar la contribución entálpica.

En el caso de mezclas es costumbre considerar a la energía libre de Gibbs como suma de dos contribuciones:

- 1 - *Contribución combinatorial*, ΔG^C - aparece en el término entrópico pero no en el entálpico ($\Delta G^C = -T\Delta S^C$)
- 2 - *Contribución residual*, ΔG^{RES} - es determinada por las diferencias en las fuerzas intermoleculares y en los volúmenes libres de los componentes

Para deducir la expresión de ΔG^m , se calcularon estas dos contribuciones.

A continuación, se desarrollarán separadamente las expresiones para la entropía configuracional de mezcla (ΔS^C) y para la contribución residual de la ΔG de mezcla (ΔG^{RES}).

ENTROPÍA CONFIGURACIONAL DE MEZCLA (ΔS^C)

Para deducir la expresión de la entropía configuracional de mezcla se propuso un modelo de pseudored que describía a las mezclas [20,25]. Este modelo de red se representa en la Figura 4.2 para tres posibles casos: a) mezcla disolvente + soluto de bajo peso molecular, b) mezcla disolvente + soluto de alto peso molecular (disolución polimérica) y c) mezcla de dos solutos de alto peso molecular (mezcla polimérica).

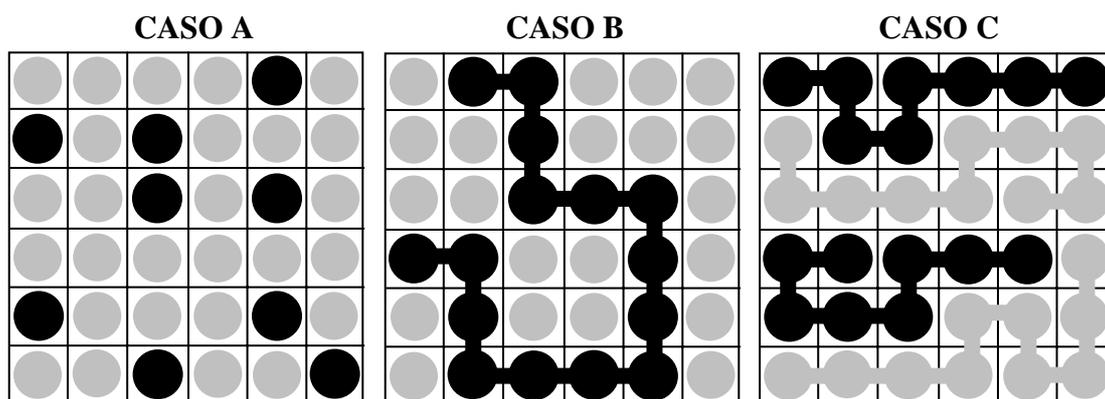


Figura 4.2: Modelo de red usado en la teoría de Flory-Huggins para 3 casos: (a) disolución de un soluto de bajo peso molecular; (b) disolución polimérica; (c) mezcla polimérica

En el modelo de Flory-Huggins los puntos o celdas de la red se eligen del mismo tamaño que la molécula del disolvente.

- *En la mezcla de un disolvente con un soluto de bajo peso molecular* (Figura 4.2.A), caso más simple, se asume que la molécula de soluto tiene el mismo tamaño que la molécula del disolvente; y por tanto, cada molécula de soluto y/o disolvente ocupa un único sitio en la red.
- *En la mezcla de un disolvente con un soluto de alto peso molecular* (Figura 4.2.B), caso de una disolución polimérica, la red se establece por división de la cadena del soluto de alto peso molecular (o polímero) en r segmentos, cada segmento del mismo tamaño que la molécula del disolvente; siendo r la relación entre el volumen polimérico y el volumen del disolvente.
- *En la mezcla de dos solutos de alto peso molecular* (Figura 4.2.C), caso de una mezcla polimérica, los dos polímeros se consideran cadenas flexibles de segmentos conectados, cada segmento de igual tamaño.

La entropía configuracional de mezcla puede obtenerse a partir de la aplicación de la termodinámica estadística, utilizando la ecuación de Boltzmann:

$$S^c = k \cdot \ln \Omega \quad (4.20)$$

donde:

k es la constante de Boltzmann

Ω es el número de posibles configuraciones (o arreglos) igualmente probables para la mezcla en un determinado estado macroscópico. La preferencia por algunas ordenaciones de menor energía es despreciable.

La utilización de esta ecuación para obtener ΔS^c supone determinar el número de posibles ordenaciones de las moléculas en la red (Ω). El cálculo de Ω es ligeramente diferente para cada uno de los casos anteriores. Así:

- *CASO A: mezcla de disolvente y soluto de bajo peso molecular*

Fijándonos en el modelo de red para este caso (Figura 4.2.A) y definiendo:

N_1 = número de moléculas de disolvente

N_2 = número de moléculas de soluto

N_0 = número total de celdas en la red; $N_0 = N_1 + N_2$

Ω será el número de maneras de organizar N_1 moléculas de disolvente y N_2 moléculas de soluto en la red de $N_1 + N_2$ sitios; y vendrá dado por la siguiente función de probabilidad:

$$\Omega = \frac{N_0!}{N_1!N_2!} \quad (4.21)$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación (4.20) y aplicando la aproximación de Stirling para factoriales, $\ln N! = N \ln N - N$, llegamos a :

$$S^C = k \left[(N_1 + N_2) \cdot \ln(N_1 + N_2) - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2 \right] \quad (4.22)$$

$$S^C = -k \left[N_1 \cdot \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right] \quad (4.23)$$

Los argumentos de los logaritmos en la ecuación (4.23) son las fracciones molares de los componentes (X_1 , X_2); y sustituyendo que el número de moléculas es igual a $N_i = N_{AV} \cdot n_i$; donde n_i es el número de moles del componente i y N_{AV} es el número de Avogadro, se obtiene la forma final:

$$S^C = -R \cdot (n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2) \quad (4.24)$$

siendo R la constante de los gases.

Por definición, ΔS^C es la diferencia entre la entropía configuracional del sistema mezclado y la de los componentes en su forma separada. En este caso, para los componentes aislados, solamente hay una manera de colocar las N_i moléculas indistinguibles del componente i en la red con N_i puntos de red; por tanto, la entropía configuracional de los componentes desmezclados es 0, y ΔS^C es igual a S^C de la mezcla [10]:

$$\Delta S^C = -R \cdot (n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2) \quad (4.25)$$

- *CASO B: disolución polimérica (mezcla de disolvente y soluto de alto peso molecular)*

Esta mezcla se modeliza por una red similar a la mostrada en la Figura 4.2.B.

Definiendo:

N_1 = número de moléculas de disolvente

N_2 = número de moléculas de polímero

V_1 = volumen molar del disolvente

V_2 = volumen molar del polímero

El volumen de las celdas de la red se toma igual al volumen del disolvente: $V_{ref} = V_1$

r = cociente entre el volumen del polímero y el volumen de la celda; $r = \frac{V_2}{V_1}$

N_0 = número total de celdas en la red; $N_0 = N_1 + r \cdot N_2$

Para calcular Ω debemos contar el número de configuraciones posibles para colocar N_1 moléculas de disolvente y N_2 moléculas de polímero en la red, con la restricción de que cada molécula de polímero debe ocupar r celdas consecutivas. Para ello, se recurre de nuevo a la función de probabilidad, pero en este caso, el cálculo es más complicado, ya que la colocación de un segmento de una molécula no es independiente de la colocación de la anterior (como ocurría en el caso previo).

Los detalles computacionales del cálculo de Ω y de ΔS^C se omiten en esta sección por su complejidad.

En este caso, al contrario que el anterior, debemos tener en cuenta que el número de configuraciones que puede adoptar una molécula polimérica pura no es 1, sino que puede adoptar un gran número de configuraciones, y por tanto $S_0^C \neq 0$.

Sin más, se presenta la expresión de ΔS^C para una solución polimérica:

$$\Delta S^C = -k \left[N_1 \cdot \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2 r} + N_2 \ln \frac{N_2 r}{N_1 + N_2 r} \right] \quad (4.26)$$

Para completar el cálculo definimos la composición en términos de fracción volumétrica (ϕ):

$$\text{- Para el solvente:} \quad \phi_1 = \frac{n_1 V_1}{n_1 V_1 + n_2 V_2} = \frac{n_1 V_{ref}}{n_1 V_{ref} + n_2 r V_{ref}} = \frac{n_1}{n_0} \quad (4.27)$$

$$\text{- Para el polímero:} \quad \phi_2 = \frac{n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} = \frac{n_2 r V_{ref}}{n_1 V_{ref} + n_2 r V_{ref}} = \frac{n_2 r}{n_0} \quad (4.28)$$

Reemplazando estos términos en la ecuación (4.26), y expresando el número de moléculas en función del número de moles ($N_i = N_{AV} \cdot n_i$), llegamos a:

$$\Delta S^C = -R \cdot (n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (4.29)$$

- **CASO C: mezclas poliméricas (mezcla de dos solventes de alto peso molecular)**

Este sistema se modeliza por la red mostrada en la Figura 4.2.C. Definiendo:

N_1 = número de moléculas del polímero 1

N_2 = número de moléculas del polímero 2

V_1 = volumen molar del polímero 1

V_2 = volumen molar del polímero 2

V_{ref} = volumen de la celda que se toma igual al volumen de las unidades estructurales de los polímeros.

r_1 = cociente entre el volumen del polímero 1 y el volumen de la celda; $r_1 = \frac{V_1}{V_{ref}}$

r_2 = cociente entre el volumen del polímero 2 y el volumen de la celda; $r_2 = \frac{V_2}{V_{ref}}$

N_0 = número total de celdas en la red; $N_0 = r_1 N_1 + r_2 N_2$

Ω es el número de posibles maneras de colocar las N_1 moléculas de un polímero y las N_2 moléculas del otro polímero, teniendo en cuenta que en ambos polímeros la colocación de cada segmento molecular debe ser en inmediata vecindad del precedente.

Nuevamente los detalles computacionales son omitidos y se presenta sin más la expresión de la ΔS^C para una mezcla polimérica:

$$\Delta S^C = -k \cdot \left[N_1 \cdot \ln \frac{N_1 r_1}{N_1 r_1 + N_2 r_2} + N_2 \ln \frac{N_2 r_2}{N_1 r_1 + N_2 r_2} \right] \quad (4.30)$$

Se definen las fracciones volumétricas de ambos polímeros, como:

$$\text{- Para el polímero 1: } \phi_1 = \frac{n_1 V_1}{n_1 V_1 + n_2 V_2} = \frac{n_1 r_1 V_{ref}}{n_1 r_1 V_{ref} + n_2 r_2 V_{ref}} = \frac{n_1 r_1}{n_0} \quad (4.31)$$

$$\text{- Para el polímero 2: } \phi_2 = \frac{n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} = \frac{n_2 r_2 V_{ref}}{n_1 r_1 V_{ref} + n_2 r_2 V_{ref}} = \frac{n_2 r_2}{n_0} \quad (4.32)$$

Reemplazando esos términos en la ecuación (4.30), llegamos a la expresión de la ΔS^C para una mezcla polimérica, que resulta ser análoga a la del caso anterior.

$$\Delta S^C = -R \cdot (n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (4.33)$$

La entropía para una mezcla polimérica es menor que para una disolución polimérica, y ésta menor que para una disolución de un soluto de bajo peso molecular. Ello se debe a la pérdida de entropía configuracional que ocurre en polímeros, resultado de la vinculación de unidades repetitivas individuales a lo largo de la cadena [20].

ENERGIA RESIDUAL DE MEZCLA (ΔG^{RES})

Existen desviaciones de la idealidad: las disoluciones y mezclas reales de polímeros no son atérmicas ($\Delta H^m \neq 0$). Además, las diferentes configuraciones del sistema no tienen la misma energía, y por tanto, no son igualmente probables, haciendo que la entropía real del sistema no coincida exactamente con la ecuación (4.33). Hay pues una contribución energética a la entropía que no está incluida en el término puramente configuracional.

En consecuencia, para poder aplicar los resultados teóricos de Flory-Huggins a disoluciones y mezclas reales de polímeros, es necesario añadir a la contribución combinatorial de la energía de Gibbs (ΔS^C) calculada anteriormente, un término semiempírico conocido como contribución residual, ΔG^{RES} , y que engloba tanto a la entalpía de mezcla (ΔH^m) como a la contribución energética de la entropía. No obstante, es importante aclarar que en la ecuación original de Flory-Huggins este término, ΔG^{RES} , se consideró puramente energético, identificándolo directamente con la entalpía de mezcla y no teniendo en cuenta ninguna contribución entrópica en el.

No es posible calcular rigurosamente ΔG^{RES} , ya que no se conocen en detalle las energías de interacción presentes en el sistema; por ese motivo, el cálculo se plantea de un modo semiempírico.

La ΔG^{RES} vendrá dada por el cambio de energía de interacción entre las superficies moleculares que se produce durante el proceso de mezcla. Como aproximación, solo las interacciones entre las moléculas y/o segmentos de celdas adyacentes serán tenidas en cuenta.

Según Flory-Huggins, ΔG^{RES} vendrá dada por el cambio de energía asociado a la formación de un par de contacto entre las especies 1 y 2, multiplicado por el número total de pares de contactos entre las especies 1 y 2 vecinas (P_{12}):

$$\Delta G^{RES} = \Delta\omega_{12} \cdot P_{12} \quad (4.34)$$

- *Caso de una solución polimérica:*

Se define $\Delta\omega_{12}$ como la energía libre de Gibbs asociada al proceso energético de deshacer contactos segmento-segmento y solvente-solvente, y formar luego un contacto segmento-solvente [20]. $\Delta\omega_{12}$ representa el balance energético del siguiente proceso:

$$\frac{1}{2}(1-1 + 2-2) \rightarrow 1-2 \quad \text{donde} \begin{cases} 1-1: \text{contacto solvente solvente} = \omega_{11} \\ 2-2: \text{contacto segmento-segmento} = \omega_{22} \\ 1-2: \text{contacto solvente-segmento} = \omega_{12} \end{cases}$$

y vendrá dado por:

$$\Delta\omega_{12} = \omega_{12} - \frac{1}{2}(\omega_{11} + \omega_{22}) \quad (4.35)$$

Calculamos ahora el número total de pares de contactos, P_{12} , considerando solamente a los vecinos más próximos. Se tiene que:

$N_2 r$ = número de segmentos de polímero

N_1 = número de moléculas de solvente

z = número de celdas vecinas a cada segmento, o a cada molécula de solvente

ϕ_1 = fracción de celdas ocupadas por el solvente

ϕ_2 = fracción de celdas ocupadas por el polímero

El número total de celdas vecinas al polímero ocupadas por moléculas de solvente será: $N_2 r \phi_1$. El número total de celdas vecinas al solvente ocupadas por segmentos de polímero será: $N_1 z \phi_2$. En ambos casos el número de contactos solvente-polímero debe ser el mismo:

$$P_{12} = z N_1 \phi_2 = z N_2 r \phi_1 \quad (4.36)$$

Sustituyendo en la ecuación (4.34) llegamos a:

$$\Delta G^{RES} = z \Delta \omega_{12} N_1 \phi_2 \quad (4.37)$$

Puesto que z y $\Delta \omega_{12}$ tienen carácter de parámetros empíricos, es conveniente definir un único parámetro empírico, llamado parámetro de interacción de Flory-Huggins, χ , dado por:

$$\chi = \frac{z \Delta \omega_{12}}{kT} \quad (4.38)$$

χ es una cantidad adimensional. Introduciendo χ en la ecuación (4.37), ΔG^{RES} resulta:

$$\Delta G^{RES} = kT \chi N_1 \phi_2 \quad (4.39)$$

Escribiéndola en función del número de moles, se obtiene:

$$\Delta G^{RES} = RT \chi n_1 \phi_2 \quad (4.40)$$

Finalmente, si definimos por \bar{M} el número total de moles de celdas unidad ($\bar{M} = n_1 + n_2 r_2$), ΔG^{RES} puede expresarse como:

$$\Delta G^{RES} = RT \chi \phi_1 \phi_2 \bar{M} \quad (4.41)$$

- *Caso de mezclas poliméricas*

Las mezclas poliméricas se pueden considerar una clase particular de soluciones poliméricas. De forma intuitiva podemos deducir que la expresión de ΔG^{RES} sería la misma:

$$\Delta G^{RES} = RT \chi \phi_1 \phi_2 \bar{M} \quad (4.42)$$

donde \bar{M} representa el número total de moles de celdas unidad, que en este caso vendrá dado por: $\bar{M} = n_1 r_1 + n_2 r_2$.

EXPRESIÓN FINAL DE LA ENERGÍA LIBRE DE MEZCLA, ΔG^m

La energía libre total de mezcla, ΔG^m , vendrá dada por la suma de las dos contribuciones: la configuracional (ΔG^C) y la residual (ΔG^{RES}).

$$\Delta G^m = \Delta G^C + \Delta G^{RES} = -T\Delta S^C + \Delta G^{RES} \quad (4.43)$$

Sustituyendo en la ecuación (4.43), las expresiones deducidas para la entropía configuracional y para la energía libre residual, para el caso de una disolución polimérica (ecuación (4.29) y (4.41)) y para el caso de una mezcla polimérica (ecuación (4.33) y (4.42)), llegamos a la misma ecuación para ΔG^m , dada por:

$$\Delta G^m = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \bar{M}\chi\phi_1\phi_2) \quad (4.44)$$

Finalmente, si definimos $\overline{\Delta G^m}$ como la energía libre de mezcla por mol de celdas unidad, se obtiene la expresión que usualmente se emplea en la teoría de Flory-Huggins para una mezcla binaria monodispersa:

$$\overline{\Delta G^m} = \frac{\Delta G^m}{\bar{M}} = RT \left(\frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \right) \quad (4.45)$$

En esta ecuación se define:

\bar{M} = número total de moles de celdas unidad

R = constante de los gases.

T = temperatura absoluta

ϕ_1, ϕ_2 = fracción en volumen de los componentes 1 y 2 respectivamente

r_1, r_2 = número de sitios de red que ocupa cada molécula del componente 1 y 2 respectivamente. Se define r como el cociente entre el volumen del componente en cuestión y el volumen de la celda unidad, llamado volumen de referencia. Como volumen de referencia se suele tomar el volumen molar del disolvente o el volumen molar de la unidad constituyente del polímero.

χ = parámetro de interacción

Los dos primeros términos de la ecuación de ΔG^m representan la entropía configuracional del sistema y van a ser siempre negativos favoreciendo la mezcla. El último término representa la energía libre residual, ΔG^{RES} , y puede ser positivo o negativo dependiendo del signo de χ ; así, si χ es negativo ΔG^{RES} actúa favoreciendo la mezcla, y si χ es positivo ΔG^{RES} actúa desfavoreciéndola.

En la mayoría de los casos puede verificarse que para interacciones de fuerza dispersiva, las energías atractivas entre monómeros iguales son generalmente más

fuerzas que entre pares desiguales. Este comportamiento implica un χ y una ΔG^{RES} positivos, y por tanto, opuestos a la mezcla.

Por otra parte, aunque la entropía configuracional siempre favorece la mezcla, su contribución disminuye cuando el tamaño del componente aumenta, lo que explica que la solubilidad de un sistema disminuya al aumentar el peso molecular de los componentes. Para los pesos moleculares de la mayoría de los polímeros comerciales, la contribución favorable de la entropía configuracional es muy pequeña. Esto junto con el calor normalmente endotérmico de la mezcla, hace que el resultado más frecuente de una mezcla polimérica sea un sistema que presenta una separación de fases casi total [26].

El cálculo de ΔG^m (dada por la ecuación (4.45)) para una determinada mezcla es de carácter semiempírico, ya que el modelo es incapaz de predecir "a priori" el valor del parámetro de interacción. Por este motivo, χ se obtiene previamente aplicando la teoría a los datos experimentales. Una vez conocido χ , se construye la expresión analítica para la ΔG^m , a partir de la cual se pueden calcular fácilmente los potenciales químicos y otras funciones termodinámicas.

PARÁMETRO DE INTERACCIÓN, χ

El parámetro de interacción de Flory-Huggins, χ , ha sido una de las cantidades más ampliamente usadas para caracterizar a una gran variedad de interacciones polímero-solvente y polímero-polímero.

χ es un parámetro semiempírico y adimensional que depende del volumen tomado como referencia y que viene determinado por el cambio de energía de interacción entre los componentes al mezclarse, según la ecuación:

$$\chi = \frac{z \Delta \omega_{12}}{kT} \quad (4.46)$$

Según la definición de la ecuación (4.46), χ es inversamente proporcional a la temperatura ($\chi \propto 1/T$) e independiente de la composición. Sin embargo, debido a que en la ΔG^{RES} interviene además de la contribución entálpica una contribución entrópica, suele ser necesario dividir el χ de Flory-Huggins en dos componentes: entrópica (χ_s) y entálpica (χ_H) [27], dadas por:

$$\chi = \chi_H + \chi_s \quad (4.47)$$

donde :

$$\chi_H = -T \left(\frac{\partial \chi}{\partial T} \right) \quad (4.48)$$

$$\chi_S = - \frac{\partial(\chi T)}{\partial T} \quad (4.49)$$

Así, según esta definición, χ variaría con la temperatura siguiendo la relación: $\chi = a + b/T$. En interacciones puramente entálpicas, χ debe tener una dependencia proporcional con el inverso de la temperatura ($\chi \propto 1/T$).

Para soluciones poliméricas, la determinación experimental de las componentes entálpica y entrópica de χ , mostró que normalmente la entrópica es la principal contribución.

Por otra parte, aunque en esta teoría χ es independiente de la composición, se ha comprobado que en muchos sistemas χ varía con ella.

El parámetro de interacción puede ser determinado de manera aproximada por un cierto número de métodos experimentales. Sin embargo, no hay ninguna teoría por la cual se pueda predecir exactamente.

4.2.2.2 Obtención del diagrama de fases a partir de ΔG^m

La ecuación desarrollada por Flory-Huggins para la energía libre de Gibbs de mezcla, ΔG^m , de un sistema binario, es dada por:

$$\frac{\Delta G^m}{MRT} = \left(\frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \right) \quad (4.50)$$

La miscibilidad total de una mezcla requiere que la curva de ΔG^m frente a la composición cumpla simultáneamente dos requisitos [13]:

1. la curva de ΔG^m debe ser siempre negativa.
2. la curva debe ser convexa en todo el rango de composiciones. Este requisito implica que la curva no debe tener puntos de inflexión; y por tanto, que la segunda derivada de ΔG^m respecto a la composición sea positiva en todo el

$$\text{rango de composiciones} \left(\left(\frac{\partial^2 \Delta G^m}{\partial \phi_2^2} \right)_{P,T} \succ 0 \right)$$

Según estos requisitos, las formas que tengan las curvas de ΔG^m frente a la composición, ϕ , determinarán que las mezclas sean miscibles o no.

En la Figura 4.3 se representa cualitativamente el comportamiento de la energía libre de mezcla en función de la composición ($\frac{\Delta G^m}{\overline{MRT}} - \phi_2$) para diferentes valores de χ .

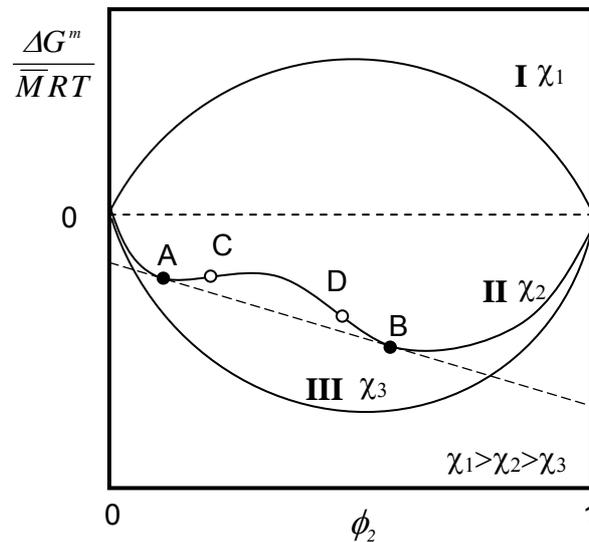


Figura 4.3: Energía libre de Gibbs de mezcla en términos de $\frac{\Delta G^m}{\overline{MRT}}$ de una mezcla binaria como función de la composición para 3 casos distintos: I) Inmiscibilidad; II) Miscibilidad parcial; III) Miscibilidad total

En la Figura 4.3 se ilustran los tres tipos generales de dependencias y comportamientos de fase que puede presentar una mezcla en función de su χ [20]. Se puede pasar de un comportamiento a otro cambiando las condiciones, por ejemplo de temperatura. Así:

- *Curva I*, obtenida para valores muy altos de χ - La ΔG^m es positiva en todo el rango de composiciones. Esta situación corresponde a un sistema en el cual los dos componentes son totalmente inmiscibles a cualquier composición.
- *Curva III*, obtenida para valores bajos de χ - Se satisfacen los dos requisitos para la miscibilidad de la mezcla; por tanto, el sistema binario será miscible en todo el rango de composiciones.
- *Curva II*, obtenida para valores relativamente altos de χ - Presenta un máximo relativo entre dos mínimos; por tanto, contiene una zona donde el segundo criterio de miscibilidad no se satisface. Esta situación corresponde a una mezcla heterogénea parcialmente miscible. Así, una mezcla que exhiba esta dependencia se separará en dos fases en equilibrio que no serán puras y que contendrán diferente composición de ambos componentes. Las composiciones de las fases separadas son identificadas en la Figura 4.3 por los puntos A y B.

Cuando una mezcla se separa en fases dando lugar a dos fases en equilibrio, las composiciones de estas fases forman parte de la llamada curva binodal, que es la curva que da las composiciones de las fases que coexisten en equilibrio.

Ninguna de esas dos fases separadas son puras, sino que contienen parte del otro componente. La composición que tendrán las fases separadas en equilibrio vendrá dada por la condición de equilibrio de fases, que dice que el potencial químico de cada componente debe ser el mismo en cada fase separada, a presión y temperatura constante, es decir:

$$\Delta\mu_1^\alpha = \Delta\mu_1^\beta \quad (4.51)$$

$$\Delta\mu_2^\alpha = \Delta\mu_2^\beta \quad (4.52)$$

donde α y β son las fases separadas.

Como el potencial químico es la derivada molar parcial de ΔG^m con respecto a la composición; o lo que es lo mismo, la tangente de la curva ΔG^m , la condición de equilibrio de fases implica que las fases coexistentes en equilibrio deben tener una tangente común a la curva ΔG^m -composición. Por tanto, la composición de las fases separadas en equilibrio serán puntos de tangente común a la curva ΔG^m (puntos A y B de la Figura 4.3), y sus potenciales químicos pueden ser obtenidos gráficamente de la intersección de dicha tangente con el eje de la energía libre en los límites de composición ($\phi = 0$ y $\phi = 1$), como se muestra en la Figura 4.3.

Mezclas con una composición global entre A y B serán inestables y se separarán en dos fases de composiciones A y B, mientras que mezclas con una composición fuera de este rango serán estables y permanecerán miscibles.

Otro hecho importante en el comportamiento de fases se relaciona con los puntos de inflexión de las curvas ΔG^m frente a composición (puntos C y D de la Figura 4.3). Los puntos de inflexión se conocen como puntos espinodales y se calculan haciendo cero la segunda derivada de ΔG^m respecto a la composición:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G^m}{\partial \phi_2^2} \right)_{P,T} = 0 \quad (4.53)$$

Los puntos espinodales marcan, por tanto, el límite de la estabilidad termodinámica: las mezclas con composiciones entre estos puntos deben estar forzosamente separadas en fases. Los puntos espinodales juegan un papel importante en la

separación de fases; ya que limitan la región donde la mezcla homogénea es metaestable de la región donde es inestable, afectando directamente al mecanismo de separación de fases [28,29], así:

- *En la región metaestable* - localizada entre los puntos binodales y los puntos espinodales (regiones A-C y D-B de la Figura 4.3), la curva de $\Delta G^m - \phi$ es todavía convexa; y por tanto, las mezclas con composiciones en estas regiones pueden resistir pequeñas fluctuaciones de concentración aunque eventualmente se equilibrarán al estado estable de dos fases, dado por los puntos binodales. Las mezclas metaestables se caracterizan por un mecanismo de separación de fases conocido como *nucleación y crecimiento (NG)*, donde se necesita superar una barrera de energía previa a la separación.
- *En la región inestable* - localizada entre los puntos espinodales (región C-D de la Figura 4.3), la curva de $\Delta G^m - \phi$ es cóncava; por tanto, la separación de fases ocurrirá espontáneamente desde fluctuaciones de pequeña amplitud. Las mezclas inestables se separan en fases por un mecanismo conocido como *descomposición espinodal (SD)*, en el cual la barrera de energía a superar es despreciable.

Cuando el valor de χ disminuye desde valores altos, los puntos binodales y los puntos de inflexión de las curvas $\Delta G^m - \phi$ se van acercando, haciendo que la región de inmiscibilidad sea cada vez más pequeña (Figura 4.4). Para un cierto valor específico de χ , los puntos de inflexión y los puntos binodales coinciden. Ese punto se conoce como punto crítico, y debe cumplir simultáneamente que la segunda y la tercera derivada de la energía libre con respecto a la composición sean cero, a una presión y una temperatura dadas, esto es:

$$\left(\frac{\partial^3 \Delta G^m}{\partial \phi_2^3} \right)_{P,T} = \left(\frac{\partial^2 \Delta G^m}{\partial \phi_2^2} \right)_{P,T} = 0 \quad (4.54)$$

En el punto crítico las dos fases separadas tienen la misma composición. Además, en este punto se produce una inversión en la naturaleza de las fases separadas.

En la Figura 4.4 se representan algunos de los conceptos anteriormente descritos que definen el proceso de separación de fases:

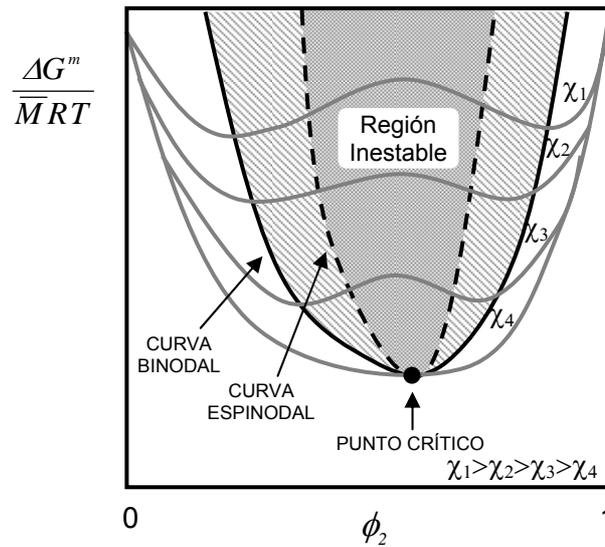


Figura 4.4: Energía libre de Gibbs de mezcla correspondiente a una mezcla binaria en función de la composición para diferentes valores de χ . Están representados la curva binodal, la curva espinodal y el punto crítico en términos de ΔG

Resumiendo, existen tres elementos que definen el proceso de separación de fases, que son:

- *Curva binodal* - Es la curva que separa la región donde la mezcla homogénea es estable de la región metaestable, proporcionando las composiciones de las fases que coexisten en equilibrio.
- *Curva espinodal* - Es la curva que limita la región donde la mezcla homogénea es inestable.
- *Punto crítico* - Es el punto donde la curva binodal y la curva espinodal coinciden, y se caracteriza porque ambas fases separadas tienen idéntica composición y por marcar una inversión en la naturaleza de las fases separadas.

Conociendo la energía libre de mezcla, ΔG^m , se pueden calcular los elementos que definen el proceso de separación de fases. A continuación, deduciré las expresiones para el cálculo de estos elementos utilizando la ecuación de ΔG^m propuesta por la teoría de Flory-Huggins.

CURVA BINODAL

Como decíamos, la curva binodal es la curva que da las composiciones de las fases que coexisten en equilibrio y se calcula aplicando la condición de equilibrio de fases; esto es, que el potencial químico de cada componente debe ser igual en cada fase separada:

$$\Delta\mu_1^\alpha = \Delta\mu_1^\beta \quad (4.55)$$

$$\Delta\mu_2^\alpha = \Delta\mu_2^\beta \quad (4.56)$$

siendo α y β las fases separadas. El potencial químico de cada componente es la derivada molar parcial de la energía libre; y por tanto, puede calcularse a partir de la energía libre de mezcla (ΔG^m) mediante:

$$\Delta\mu_1 = \left[\frac{\partial \Delta G^m}{\partial n_1} \right]_{P,T,n_2} \quad (4.57)$$

$$\Delta\mu_2 = \left[\frac{\partial \Delta G^m}{\partial n_2} \right]_{P,T,n_1} \quad (4.58)$$

Utilizando la expresión de ΔG^m desarrollada por Flory-Huggins y sustituyéndola en las ecuaciones anteriores, se obtienen las expresiones para el potencial químico de ambos componentes:

$$\Delta\mu_1 = RT \left[1 + \ln \phi_1 - r_1 \left(\frac{\phi_1}{r_1} + \frac{\phi_2}{r_2} \right) + r_1 \chi \phi_2^2 \right] \quad (4.59)$$

$$\Delta\mu_2 = RT \left[1 + \ln \phi_2 - r_2 \left(\frac{\phi_1}{r_1} + \frac{\phi_2}{r_2} \right) + r_2 \chi \phi_1^2 \right] \quad (4.60)$$

Finalmente, sustituyendo las ecuaciones de los potenciales químicos en la condición de equilibrio de fases, se llega a las ecuaciones para el cálculo de la curva binodal utilizando la teoría de Flory-Huggins, dadas por:

$$\frac{1}{r_1} \ln \frac{\phi_1^\beta}{\phi_1^\alpha} - \left[\frac{\phi_1^\beta - \phi_1^\alpha}{r_1} + \frac{\phi_2^\beta - \phi_2^\alpha}{r_2} \right] + \chi (\phi_2^{\beta^2} - \phi_2^{\alpha^2}) = 0 \quad (4.61)$$

$$\frac{1}{r_2} \ln \frac{\phi_2^\beta}{\phi_2^\alpha} - \left[\frac{\phi_1^\beta - \phi_1^\alpha}{r_1} + \frac{\phi_2^\beta - \phi_2^\alpha}{r_2} \right] + \chi (\phi_1^{\beta^2} - \phi_1^{\alpha^2}) = 0 \quad (4.62)$$

Este sistema de ecuaciones debe completarse con un balance de masas aplicado a cada una de las fases separadas, esto es:

$$\phi_2^\alpha + \phi_1^\alpha = 1 \quad (4.63) \quad \text{y} \quad \phi_2^\beta + \phi_1^\beta = 1 \quad (4.64)$$

La resolución del sistema de ecuaciones da directamente las composiciones de las fases separadas en equilibrio, y permite construir la curva binodal.

CURVA ESPINODAL

La curva espinodal marca el límite de la estabilidad termodinámica de una mezcla homogénea; y por tanto, se calcula aplicando la condición límite de estabilidad termodinámica; esto es, que la segunda derivada de la energía libre de Gibbs respecto a la composición sea cero, a una presión y una temperatura dadas:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G^m}{\partial \phi_2^2} \right)_{P,T} = 0 \quad (4.65)$$

Introduciendo la expresión de la ΔG^m propuesta por Flory Huggins en la ecuación anterior, se llega a la siguiente expresión para el cálculo de la curva espinodal:

$$\frac{1}{r_1 \phi_1} + \frac{1}{r_2 \phi_2} - 2\chi = 0 \quad (4.66)$$

PUNTO CRÍTICO

El punto crítico se calcula haciendo que se cumpla simultáneamente que la segunda y la tercera derivada de la energía libre de mezcla respecto a la composición sean igual a cero, esto es:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G^m}{\partial \phi_2^2} \right)_{P,T} = 0 \quad (4.67) \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^3 \Delta G^m}{\partial \phi_2^3} \right)_{P,T} = 0 \quad (4.68)$$

Introduciendo la expresión ΔG^m desarrollada por Flory-Huggins en las ecuaciones anteriores, se obtienen las siguientes relaciones:

$$\frac{1}{r_1 \phi_1} + \frac{1}{r_2 \phi_2} - 2\chi = 0 \quad (4.69)$$

$$\frac{1}{r_1 \phi_1^2} - \frac{1}{r_2 \phi_2^2} = 0 \quad (4.70)$$

De la ecuación (4.70) se obtiene directamente la composición del punto crítico:

$$\phi_{1c} = \frac{r_2^{1/2}}{r_1^{1/2} + r_2^{1/2}} \quad (4.71) \quad \text{y} \quad \phi_{2c} = 1 - \phi_{1c} = \frac{r_1^{1/2}}{r_1^{1/2} + r_2^{1/2}} \quad (4.72)$$

Reemplazando esta composición crítica en la ecuación (4.69), se obtiene la expresión para el cálculo del parámetro de interacción crítico:

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{r_1^{1/2} + r_2^{1/2}}{r_1^{1/2} \cdot r_2^{1/2}} \right)^2 \quad (4.73)$$

Es importante aclarar que las expresiones anteriormente propuestas para la curva binodal, la curva espinodal y el punto crítico son sólo válidas para una mezcla binaria puramente monodispersa, en la cual se cumplan las condiciones de la teoría de Flory-Huggins y el parámetro de interacción sea independiente de la composición.

Conociendo la dependencia del parámetro de interacción con la temperatura, $\chi(T)$, ésta puede ser introducida en las ecuaciones para el cálculo de la curva binodal (ecuaciones (4.61) y (4.62)), la curva espinodal (ecuación (4.66)) y el punto crítico (ecuación (4.70)), obteniéndose las composiciones binodales y espinodales para cada temperatura. La representación de las composiciones de la mezcla frente a la temperatura es el diagrama de fases, y es casi un espejo de los diagramas vistos de ΔG^m frente a ϕ [30], como se observa en la Figura 4.5:

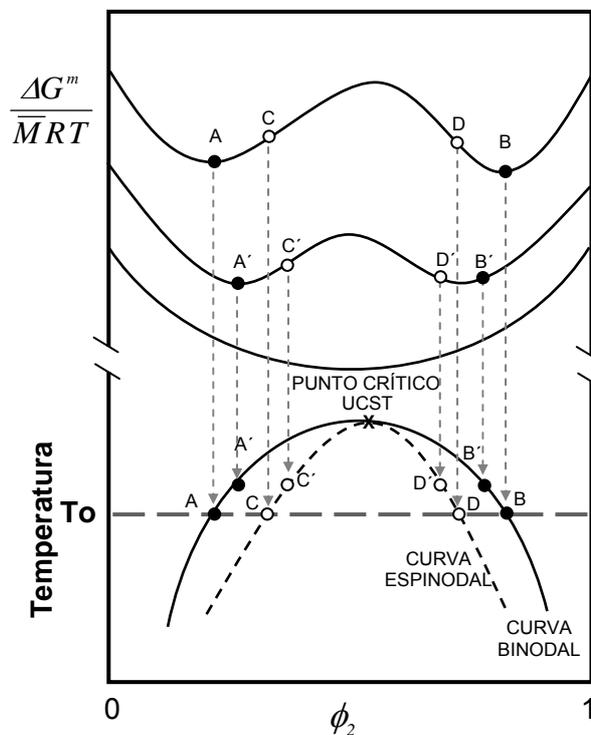


Figura 4.5: Transformación de un diagrama de fases escrito en términos de energía libre (ΔG) a temperatura frente composición ($T - \phi_2$) para una mezcla binaria con comportamiento de temperatura crítica superior de disolución (UCST)

De acuerdo con la definición de Flory-Huggins para el parámetro de interacción, χ es inversamente proporcional a la temperatura. En consecuencia, al aumentar la temperatura χ disminuye contribuyendo a aumentar la miscibilidad del polímero. Esta dependencia es indicativa de que los sistemas presentan un comportamiento de

temperatura crítica superior de disolución, cuyo diagrama es cóncavo como el mostrado en la Figura 4.5. En la Figura 4.5 se observa que la solución es homogénea a temperaturas por encima del punto identificado como UCST (Temperatura de Solución Crítica Superior), el cual coincide con el punto crítico para el caso de una mezcla binaria monodispersa. A temperaturas menores de la UCST, la separación de fases puede ocurrir dependiendo de la composición total que tenga la mezcla. Así, para una temperatura T_0 , las composiciones que estén fuera de la curva formarán una fase homogénea, mientras que las que estén dentro de la curva se separarán en dos fases en equilibrio cuyas composiciones son dadas por los puntos A y B [20].

La forma y la posición del diagrama de fases de una mezcla o disolución polimérica depende, en gran medida, de la relación de los pesos moleculares de los componentes que forman dicha mezcla [10]. En la Figura 4.6 se representa el efecto del peso molecular sobre la forma y posición del diagrama de fases:

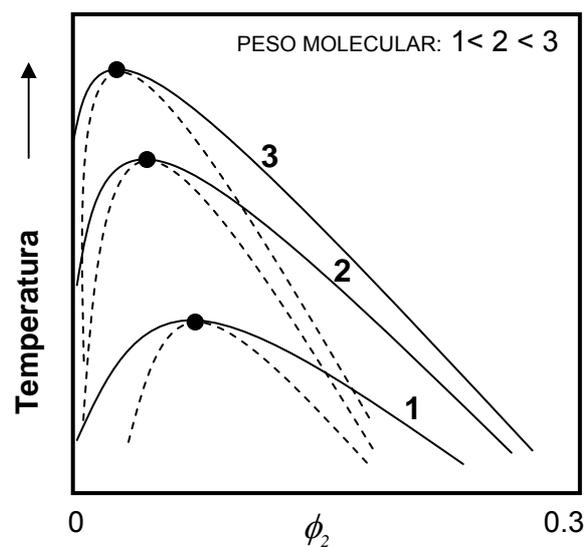


Figura 4.6: Diagramas de fases de una mezcla binaria para tres pesos moleculares diferentes del componente 2. Las líneas continuas representan las curvas binodales, las líneas discontinúas representan las curvas espino dales y los puntos marcan la posición de los puntos críticos

Si los pesos moleculares de los dos componentes que forman la mezcla son iguales, la curva será simétrica; pero si no lo son, el máximo de la curva se desplazará hacia composiciones más bajas del componente de mayor tamaño.

Al aumentar el peso molecular del polímero (aumento de r) disminuye la contribución entrópica a la energía libre de mezcla, provocando una disminución de la miscibilidad

del sistema y un desplazamiento de la curva de puntos de nube hacia mayores temperaturas (en el caso de comportamientos UCST). Además, al aumentar el peso molecular del polímero 2, manteniendo el del 1 constante, el punto crítico se desplaza hacia concentraciones más diluidas del polímero 2, tal y como predice la ecuación (4.71).

4.2.2.3 Limitaciones de la Teoría de Flory-Huggins

El modelo de Flory-Huggins ha sido durante más de 50 años el modelo más empleado para la descripción termodinámica de soluciones poliméricas; y hoy en día todavía sigue siéndolo. No obstante, es importante tener en cuenta que la teoría de Flory-Huggins desarrollada originalmente tiene un importante número de limitaciones, entre las que se destacan [20]:

- No hay cambios de volumen durante el mezclado, asume incompresibilidad.
- Las fuerzas actuantes entre moléculas iguales y entre moléculas diferentes son iguales. Por tanto, la mezcla es al azar y no hay ordenaciones energéticamente preferidas en la red.
- No tiene en cuenta la polidispersidad de los polímeros, considera a los polímeros como monodispersos; siendo incapaz de explicar fenómenos de fraccionamiento.
- Considera que la dependencia de χ con la temperatura es una simple relación lineal con el inverso de la temperatura; prediciendo solamente diagramas UCST y siendo incapaz de explicar diagramas LCST u otros tipos de diagramas más complejos.
- No considera la dependencia de χ con la composición, a pesar de que esta dependencia ha sido evidenciada en muchos sistemas poliméricos.

Debido a este gran número de limitaciones, el modelo original sólo permite obtener una comprensión cualitativa o semicuantitativa de la miscibilidad de algunas mezclas poliméricas.

Afortunadamente, la teoría original de Flory-Huggins se ha ido modificando en los últimos años, extendiendo su aplicabilidad a otros tipos de diagramas de fases y mejorando el ajuste de los resultados teóricos a los experimentales. Algunas de estas modificaciones serán descritas en el siguiente apartado.

Estas modificaciones junto con la gran sencillez del modelo, hacen que el modelo de Flory-Huggins siga hoy en día manteniendo su posición predominante en la termodinámica de mezclas poliméricas.

4.2.3 MODIFICACIONES DE LA TEORÍA DE FLORY-HUGGINS

Como se acaba de mencionar, aunque la teoría original de Flory-Huggins tiene importantes limitaciones, ha habido durante los años posteriores varios desarrollos que han modificado la teoría original permitiendo su aplicabilidad a otros tipos de diagramas diferentes al UCST; y que además han mejorado el ajuste de los datos predichos teóricamente a los experimentales. Es importante, no obstante, aclarar que la mayoría de estas modificaciones son fundamentalmente empíricas, y por tanto, no tienen más fundamento teórico que el de la ecuación original de Flory-Huggins.

Entre las diferentes modificaciones destacaré las siguientes, que son de interés en el presente trabajo:

- *Consideración de la polidispersidad de los componentes*

Una característica fundamental en los polímeros es que son polidispersos. La polidispersidad afecta a la separación de fases causando fraccionamiento de las cadenas moleculares en función del tamaño. Introduciendo la polidispersidad de los componentes en la ecuación de Flory-Huggins se puede explicar, entre otras cosas, el fraccionamiento molecular, mejorando además el ajuste con los datos experimentales.

- *Consideración de la dependencia de χ con la composición*

Se ha comprobado que en muchas mezclas, sobre todo mezclas polares, el parámetro de interacción varía con la composición. Introduciendo la dependencia de χ con la composición se consigue un mejor ajuste de los datos experimentales.

- *Efecto de la polimerización de algún componente. Consideración de la dependencia de χ con la conversión*

El principal objetivo de este trabajo es el estudio de mezclas que se separan en fases debido a que en ellas tiene lugar una polimerización (PIPS). En estos casos, la polimerización de uno de los componentes con el consiguiente aumento de tamaño influye en el término entrópico, disminuyendo la miscibilidad de la mezcla. Por otra parte, la polimerización puede afectar también al parámetro de interacción, y suele ser necesario considerar la dependencia de χ con la conversión para un mejor ajuste de los datos teóricos a los experimentales.

- *Consideración de otras dependencias de χ con la temperatura. Ajuste de diferentes tipos de diagramas de fases*

En la teoría de Flory-Huggins el parámetro de interacción tiene una dependencia con la temperatura del tipo a/T o incluso $a + b/T$. Esta dependencia sólo es capaz de predecir diagramas de fases del tipo UCST. Recientemente, Qian y luego Bae han desarrollado de forma puramente empírica una expresión para el χ en función de la temperatura y la composición. La dependencia propuesta de χ con la temperatura es diferente a la deducida por Flory-Huggins, y permite predecir casi todos los tipos de diagramas de fases líquido-líquido binarios (UCST, LCST, ambas UCST-LCST, tipo reloj de arena y de lazo cerrado).

A continuación describiré más en detalle cada una de estas modificaciones, discutiendo el efecto de cada una de ellas en la energía libre, en el cálculo de los elementos que definen el proceso de separación de fases (curva binodal, espinodal y punto crítico); y en la forma final de los diagramas de fases.

4.2.3.1 Consideración de la polidispersidad de los componentes

La polidispersidad es una característica inherente a los polímeros. Todos los polímeros sintéticos están formados por cadenas moleculares de distintos tamaños. Cuando una disolución o mezcla polimérica se separa en fases, la polidispersidad producirá el fraccionamiento de las cadenas moleculares del polímero entre ambas fases; de forma que, las especies de menor peso molecular tenderán a permanecer en disolución a una temperatura donde las moléculas de alto peso molecular ya se han separado en fases [31].

Este fenómeno de fraccionamiento no se puede explicar con la teoría original de Flory Huggins ya que considera a los polímeros especies monodispersas. Sin embargo, esta teoría se ha modificado para tener en cuenta las polidispersidades de los componentes, pudiendo explicar, entre otras cosas, el fraccionamiento molecular. Staverman y Koningsveld modificaron la ecuación original de Flory-Huggins introduciendo las polidispersidades de los componentes [32].

La energía libre de Gibbs por mol de celdas unidad ($\overline{\Delta G^m}$) para una mezcla de dos polímeros polidispersos, es dada por:

$$\overline{\Delta G^m} = \frac{\Delta G^m}{M} = RT \left(\sum_y \frac{\phi_{1y}}{r_{1y}} \ln \phi_{1y} + \sum_x \frac{\phi_{2x}}{r_{2x}} \ln \phi_{2x} + \chi \phi_1 \phi_2 \right) \quad (4.74)$$

En esta ecuación, los subíndices 1 y 2 representan a los dos componentes poliméricos. Los símbolos x y y representan las especies de diferente masa molecular que constituyen el componente 1 y 2 respectivamente.

Las fracciones en volumen de los componentes 1 y 2 vendrán dadas por:

$$\phi_1 = \sum_y \phi_{1y} \quad (4.75)$$

$$\phi_2 = \sum_x \phi_{2x} \quad (4.76)$$

Estas mezclas no son estrictamente binarias ya que los polímeros están constituidos por un gran número de moléculas de diferentes tamaños, cuyo comportamiento en solución depende del valor de r de la misma manera que la discutida para el caso de polímeros monodispersos. Por este motivo, a estas mezclas se los denomina "cuasibinarias".

Puesto que la ecuación para ΔG^m ha variado, las expresiones finales para el cálculo de las composiciones de las fases en equilibrio, curva espinodal y punto crítico también se vieron modificadas de la siguiente manera:

CALCULO DE LAS COMPOSICIONES DE LAS FASES EN EQUILIBRIO

Se calculan aplicando la condición de equilibrio de fases a cada una de las especies que están presentes, es decir, a cada especie x y y que forman los dos polímeros.

Se puede escribir de forma genérica:

$$\Delta\mu_{1y}^\alpha = \Delta\mu_{1y}^\beta \quad (4.77)$$

$$\Delta\mu_{2x}^\alpha = \Delta\mu_{2x}^\beta \quad (4.78)$$

Las expresiones para los potenciales químicos se obtienen a partir de la expresión de ΔG^m (ecuación (4.74)), dando:

$$\Delta\mu_{1y} = \left[\frac{\partial \Delta G^m}{\partial n_{1y}} \right]_{P,T,n_{k \neq 1y}} = RT \left[1 + \ln \phi_{1y} - r_{1y} \left(\sum_y \frac{\phi_{1y}}{r_{1y}} + \sum_x \frac{\phi_{2x}}{r_{2x}} \right) + r_{1y} \chi \phi_2^2 \right] \quad (4.79)$$

$$\Delta\mu_{2x} = \left[\frac{\partial \Delta G^m}{\partial n_{2x}} \right]_{P,T,n_{k \neq 2x}} = RT \left[1 + \ln \phi_{2x} - r_{2x} \left(\sum_y \frac{\phi_{1y}}{r_{1y}} + \sum_x \frac{\phi_{2x}}{r_{2x}} \right) + r_{2x} \chi \phi_1^2 \right] \quad (4.80)$$

Sustituyendo las ecuaciones de los potenciales químicos ((4.79) y (4.80)) en la condición de equilibrio de fases (ecuaciones (4.77) y (4.78)), se obtiene:

$$RT \left[I + \ln \phi_{1y}^\alpha - r_{1y} \left(\sum_y \frac{\phi_{1y}^\alpha}{r_{1y}} + \sum_x \frac{\phi_{2x}^\alpha}{r_{2x}} \right) + r_{1y} \chi \phi_2^{\alpha 2} \right] = RT \left[I + \ln \phi_{1y}^\beta - r_{1y} \left(\sum_y \frac{\phi_{1y}^\beta}{r_{1y}} + \sum_x \frac{\phi_{2x}^\beta}{r_{2x}} \right) + r_{1y} \chi \phi_2^{\beta 2} \right] \quad (4.81)$$

$$RT \left[I + \ln \phi_{2x}^\alpha - r_{2x} \left(\sum_y \frac{\phi_{1y}^\alpha}{r_{1y}} + \sum_x \frac{\phi_{2x}^\alpha}{r_{2x}} \right) + r_{2x} \chi \phi_1^{\alpha 2} \right] = RT \left[I + \ln \phi_{2x}^\beta - r_{2x} \left(\sum_y \frac{\phi_{1y}^\beta}{r_{1y}} + \sum_x \frac{\phi_{2x}^\beta}{r_{2x}} \right) + r_{2x} \chi \phi_1^{\beta 2} \right] \quad (4.82)$$

Reordenando se llega a las expresiones utilizadas para el cálculo de las composiciones de las fases en equilibrio:

$$\sigma_1 - \left[\left(\sum_y \frac{\phi_{1y}^\beta}{r_{1y}} - \sum_y \frac{\phi_{1y}^\alpha}{r_{1y}} \right) + \left(\sum_x \frac{\phi_{2x}^\beta}{r_{2x}} - \sum_x \frac{\phi_{2x}^\alpha}{r_{2x}} \right) \right] + \chi (\phi_2^{\beta 2} - \phi_2^{\alpha 2}) = 0 \quad (4.83)$$

$$\sigma_2 - \left[\left(\sum_y \frac{\phi_{1y}^\beta}{r_{1y}} - \sum_y \frac{\phi_{1y}^\alpha}{r_{1y}} \right) + \left(\sum_x \frac{\phi_{2x}^\beta}{r_{2x}} - \sum_x \frac{\phi_{2x}^\alpha}{r_{2x}} \right) \right] + \chi (\phi_1^{\beta 2} - \phi_1^{\alpha 2}) = 0 \quad (4.84)$$

donde σ_1 y σ_2 son los llamados factores de separación de los componentes 1 y 2 respectivamente, y se definen por:

$$\sigma_1 = \frac{I}{r_{1y}} \ln \frac{\phi_{1y}^\beta}{\phi_{1y}^\alpha} \quad (4.85)$$

$$\sigma_2 = \frac{I}{r_{2x}} \ln \frac{\phi_{2x}^\beta}{\phi_{2x}^\alpha} \quad (4.86)$$

A una presión y una temperatura dadas, el σ de un componente tiene el mismo valor para todas las especies moleculares que forman dicho componente [33].

El factor de separación, σ , determina el grado de fraccionamiento de cada especie molecular entre las dos fases en equilibrio, permitiendo explicar el efecto del fraccionamiento en soluciones poliméricas. Así, si definimos a β como la fase concentrada y α como la más diluida, como σ es constante, las cadenas irán a la fase más concentrada en mayor proporción cuanto más elevado sea su peso molecular [30].

CÁLCULO DE LA CURVA ESPINODAL

Introduciendo la expresión de ΔG^m para mezclas polidispersas (ecuación (4.74)) en el requerimiento termodinámico para la curva espinodal (ecuación (4.65)), se llega a la siguiente relación:

$$\frac{I}{r_{w1} \phi_1} + \frac{I}{r_{w2} \phi_2} - 2\chi = 0 \quad (4.87)$$

donde r_{w_1} y r_{w_2} son los volúmenes molares relativos promedio en peso de los componentes 1 y 2 respectivamente.

CÁLCULO DEL PUNTO CRÍTICO

Introduciendo la expresión de ΔG^m para la mezcla polidispersa en la condición del punto crítico (ecuación (4.68)), se obtiene la siguiente expresión para el cálculo del punto crítico:

$$\frac{r_{z_1}}{(r_{w_1} \phi_1)^2} - \frac{r_{z_2}}{(r_{w_2} \phi_2)^2} = 0 \quad (4.88)$$

donde r_{z_1} y r_{z_2} son los volúmenes molares relativos promedio en zeta de los componentes 1 y 2 respectivamente.

Despejando de la ecuación anterior se obtiene la composición crítica; y sustituyéndola en la ecuación (4.87) se obtiene el parámetro de interacción crítico, dados por:

$$\phi_{1C} = \frac{\frac{r_{w_2}}{r_{z_2}^{1/2}}}{\frac{r_{w_1}}{r_{z_1}^{1/2}} + \frac{r_{w_2}}{r_{z_2}^{1/2}}} \quad \text{y} \quad \phi_{2C} = 1 - \phi_{1C} \quad (4.89)$$

$$\chi_C = \frac{1}{2} \left(\frac{r_{z_1}^{1/2}}{r_{w_1}} + \frac{r_{z_2}^{1/2}}{r_{w_2}} \right) \cdot \left(\frac{1}{r_{w_2} \cdot r_{z_1}^{1/2}} + \frac{1}{r_{w_1} \cdot r_{z_2}^{1/2}} \right) \quad (4.90)$$

La influencia de la polidispersidad determina que la curva espinodal dependa de los tamaños promedio en peso (r_{w_1} , r_{w_2}), en tanto que las composiciones críticas y χ_C dependen también de los promedios z. Esto indica que el punto crítico es muy sensible a una ancha distribución de pesos moleculares (r_w y r_z), en orden decreciente de sensibilidad le sigue la curva espinodal (r_w), y por último la curva de equilibrio binodal, la cual sólo depende de los promedios en número (r_n) [27].

Para realizar el análisis termodinámico de una mezcla polidispersa teniendo en cuenta las polidispersidades de los componentes, será necesario conocer las distribuciones de pesos moleculares de los componentes que forman dicha mezcla. Estas distribuciones pueden determinarse o bien experimentalmente (por GPC) o bien mediante un modelo estadístico. Existen diferentes modelos estadísticos, algunos de ellos serán comentados en la *Sección (4.3.2)* de este capítulo.

EFFECTO EN EL DIAGRAMA DE FASES

La polidispersidad de los componentes tiene un importante efecto en la forma del diagrama de fases, el cual muestra diferencias sustanciales con el correspondiente a una mezcla monodispersa [33-35].

En la Figura 4.7 se muestra un diagrama de fases genérico para una disolución polimérica polidispersa.

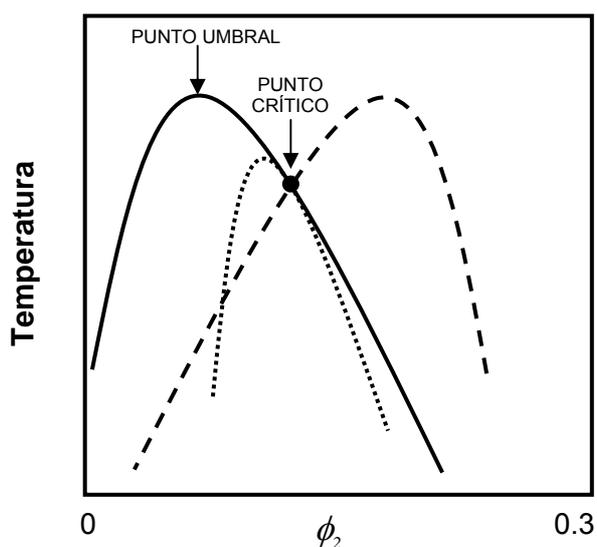


Figura 4.7: Diagrama de fases para una mezcla binaria donde el componente 2 es polidisperso. La línea continua representa la curva de puntos de nube, la línea rayada la curva de sombra y la línea punteada la curva espinodal. Están indicadas además las posiciones del punto crítico y el punto umbral

En el caso de mezclas polidispersas no existe una única curva (curva binodal) sobre la cual se localizan todas las posibles composiciones de las fases en equilibrio, como ocurría en las mezclas monodispersas. En este caso, las composiciones de las fases en equilibrio van a localizarse sobre diferentes curvas: están, por una parte, la curva de puntos de nube (CPC) y la curva de sombra (SC), que dan respectivamente las composiciones de equilibrio de la fase matriz y la fase emergente en condiciones de punto de nube (al inicio de la separación de fases); por otra parte, cuando la separación de fases avanza y las fases dejan de tener volúmenes despreciables, sus composiciones de equilibrio se localizan entre la curva de puntos de nube y la curva de sombra, sobre las llamadas curvas de coexistencia.

Otro efecto de la polidispersidad de los componentes en el diagrama de fases, es que el punto crítico ya no coincide con el máximo de la curva de puntos de nube. El punto del máximo de la CPC se conoce como punto umbral y no tiene las propiedades del punto crítico [9].

Estos hechos son debidos al fraccionamiento molecular que sufren los componentes polidispersos, y que hace que la curva de puntos de nube y la curva de sombra, que representan el inicio de la separación de fases, no se superpongan, ni tampoco las curvas de coexistencia, que representan la separación macroscópica.

4.2.3.2 Consideración de la dependencia de χ con la composición

En la teoría original de Flory-Huggins el parámetro de interacción, χ , se consideró solamente dependiente de la temperatura, pues no había ninguna disposición para una dependencia con la composición. Sin embargo, estudios experimentales han puesto de manifiesto que χ puede variar, en gran medida, con la composición [29].

Para mejorar el acuerdo de la teoría de Flory-Huggins con los datos experimentales, Koningsveld y otros han definido empíricamente un parámetro de interacción que es función de ambas: de la temperatura y la composición [36].

En el caso de que χ dependa de la composición, se define la siguiente expresión general para la energía libre, ΔG^m , en donde el χ de la ecuación original (ecuación (4.45)) es sustituido por una función g , esto es:

$$\overline{\Delta G}^m = \frac{\Delta G^m}{M} = RT \left(\frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 + g(T, \phi_2) \phi_1 \phi_2 \right) \quad (4.91)$$

$g(T, \phi_2)$ es una función que depende de la temperatura y la composición, y está relacionada con el parámetro de interacción, $\chi(T, \phi_2)$. Seguidamente, se investigará la relación entre la función $g(T, \phi_2)$ y el parámetro de interacción, $\chi(T, \phi_2)$:

Los potenciales químicos se pueden derivar de ΔG^m (ecuación (4.91)), resultando:

$$\Delta \mu_1 = \left[\frac{\partial \Delta G^m}{\partial n_1} \right]_{P,T,n_2} = RT \left[1 + \ln \phi_1 - r_1 \left(\frac{\phi_1}{r_1} + \frac{\phi_2}{r_2} \right) + r_1 \phi_2^2 (g - g' \phi_1) \right] \quad (4.92)$$

$$\Delta \mu_2 = \left[\frac{\partial \Delta G^m}{\partial n_2} \right]_{P,T,n_1} = RT \left[1 + \ln \phi_2 - r_2 \left(\frac{\phi_1}{r_1} + \frac{\phi_2}{r_2} \right) + r_2 \phi_1^2 (g + g' \phi_2) \right] \quad (4.93)$$

donde g' es la derivada de g respecto a la composición ϕ_2 ($g' = dg/d\phi_2$). Comparando la ecuación del potencial químico del componente 1 (ecuación (4.92)) con la correspondiente de la teoría original de Flory-Huggins, dada por:

$$\Delta\mu_1 = RT \left[1 + \ln \phi_1 - r_1 \left(\frac{\phi_1}{r_1} + \frac{\phi_2}{r_2} \right) + r_1 \chi \phi_2^2 \right] \quad (4.94)$$

se obtiene la expresión que vincula $\chi(T, \phi_2)$ con la función $g(T, \phi_2)$:

$$\chi(T, \phi_2) = g - g' \phi_1 = g - g'(1 - \phi_2) \quad (4.95)$$

En general, vemos que $\chi(T, \phi_2)$ no es igual a $g(T, \phi_2)$; solamente serán iguales en el caso de que g sea independiente de la composición.

Integrando la ecuación anterior se llega a:

$$\int_{\phi_2}^1 \chi(T, \phi_2) d\phi_2 = (1 - \phi_2) \cdot g(T, \phi_2) = \phi_1 \cdot g(T, \phi_2) \quad (4.96)$$

Haciendo la primera y la segunda derivada de la ecuación (4.99) con respecto a la composición (χ', χ'') tenemos:

$$\chi'(T, \phi_2) = 2g' - g''(1 - \phi_2) \quad (4.97)$$

$$\chi''(T, \phi_2) = 3g'' - g'''(1 - \phi_2) \quad (4.98)$$

donde g' , g'' y g''' son respectivamente las derivadas primera, segunda y tercera de g con respecto a la composición ϕ_2 .

A continuación, se presentan las ecuaciones para el cálculo de las composiciones de las fases en equilibrio, la curva espinodal y el punto crítico, escritas en función del término $\chi(T, \phi_2)$:

CÁLCULO DE LAS COMPOSICIONES DE LAS FASES EN EQUILIBRIO

Los potenciales químicos de los componentes 1 y 2 escritos en función de $\chi(T, \phi_2)$, se obtienen sustituyendo las ecuaciones (4.91), (4.95) y (4.96) en las ecuaciones (4.57) y (4.58), resultando:

$$\Delta\mu_1 = RT \left[1 + \ln \phi_1 - r_1 \left(\frac{\phi_1}{r_1} + \frac{\phi_2}{r_2} \right) + r_1 \chi(T, \phi_2) \phi_2^2 \right] \quad (4.99)$$

$$\Delta\mu_2 = RT \left[1 + \ln \phi_2 - r_2 \left(\frac{\phi_1}{r_1} + \frac{\phi_2}{r_2} \right) + r_2 \left(\int_{\phi_2}^1 \chi(T, \phi_2) d\phi_2 - \chi(T, \phi_2) \phi_1 \phi_2 \right) \right] \quad (4.100)$$

Introduciendo las expresiones del potencial químico en la condición de equilibrio de fases ($\Delta\mu_1^\alpha = \Delta\mu_1^\beta$; $\Delta\mu_2^\alpha = \Delta\mu_2^\beta$), se llega al sistema de ecuaciones para el cálculo de las composiciones de las fases en equilibrio:

$$\frac{1}{r_1} \ln \frac{\phi_1^\beta}{\phi_1^\alpha} - \left[\frac{\phi_1^\beta - \phi_1^\alpha}{r_1} + \frac{\phi_2^\beta - \phi_2^\alpha}{r_2} \right] + \chi(T, \phi_2^\beta) \phi_2^{\beta^2} - \chi(T, \phi_2^\alpha) \phi_2^{\alpha^2} = 0 \quad (4.101)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_2} \ln \frac{\phi_2^\beta}{\phi_2^\alpha} - \left[\frac{\phi_1^\beta - \phi_1^\alpha}{r_1} + \frac{\phi_2^\beta - \phi_2^\alpha}{r_2} \right] + \int_{\phi_2^\beta}^1 \chi(T, \phi_2^\beta) d\phi_2^\beta - \int_{\phi_2^\alpha}^1 \chi(T, \phi_2^\alpha) d\phi_2^\alpha - \chi(T, \phi_2^\beta) \phi_1^\beta \phi_2^\beta \\ + \chi(T, \phi_2^\alpha) \phi_1^\alpha \phi_2^\alpha = 0 \end{aligned} \quad (4.102)$$

CÁLCULO DE LA CURVA ESPINODAL

La curva espinodal se calcula a partir de la condición de límite de estabilidad termodinámica ($\partial^2 \Delta G^m / \partial \phi_2^2 = 0$). Introduciendo en esta condición la expresión de ΔG^m , dada por la ecuación (4.91), y utilizando la ecuación (4.97) se llega, después de varias operaciones, a la siguiente ecuación para el cálculo de la curva espinodal:

$$\frac{1}{r_1 \phi_1} + \frac{1}{r_2 \phi_2} - (2\chi(T, \phi_2) + \phi_2 \chi'(T, \phi_2)) = 0 \quad (4.103)$$

CÁLCULO DEL PUNTO CRÍTICO

Introduciendo la expresión de ΔG^m (ecuación (4.91)) en la condición del punto crítico (ecuación (4.74)) y teniendo en cuenta las relaciones dadas por las ecuaciones (4.97) y (4.98), se llega a la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{r_1 \phi_1^2} - \frac{1}{r_2 \phi_2^2} - (3\chi'(T, \phi_2) + \phi_2 \chi''(T, \phi_2)) = 0 \quad (4.104)$$

De esta forma se obtienen las expresiones para el cálculo de los elementos que definen el proceso de separación de fases en función de $\chi(T, \phi_2)$.

Es necesario proponer una expresión para $\chi(T, \phi_2)$. Una vez conocida, se introduce en las ecuaciones anteriores y se resuelve el sistema.

EXPRESIÓN PARA $\chi(T, \phi_2)$

En la literatura se han propuesto diferentes funciones para $\chi(T, \phi_2)$ con diferente número de parámetros ajustables. Es habitual, sin embargo, definir χ como el

producto de dos términos: uno dependiente de la temperatura, $D(T)$, y otro dependiente de la composición, $B(\phi_2)$:

$$\chi(T, \phi_2) = D(T) \cdot B(\phi_2) \quad (4.105)$$

- La dependencia de χ con la composición, $B(\phi_2)$, aunque se puede expresar adecuadamente mediante una ecuación polinómica de segundo grado, dada por:

$$B(\phi_2) = 1 + b_1\phi_2 + b_2\phi_2^2 \quad (4.106)$$

donde b_1 y b_2 son parámetros ajustable del modelo.

Es habitual, en el caso de soluciones poliméricas, utilizar la expresión propuesta por Bae [37-41], en la cual sólo hay un parámetro ajustable, c , dada por:

$$B(\phi_2) = \frac{1}{1 - c\phi_2} \quad (4.107)$$

La función $B(\phi_2)$ propuesta por Bae ha sido la más utilizada en los últimos años para analizar la separación de fases en disoluciones y mezclas poliméricas, aunque la función polinómica también resulta ser válida.

- La dependencia de χ con la temperatura, $D(T)$: el caso más sencillo es seguir utilizando la relación propuesta en la teoría de Flory-Huggins, dada por:

$$D(T) = a + \frac{b}{T} \quad (4.108)$$

Por tanto, la expresión final que se plantea para $\chi(T, \phi_2)$ es:

$$\chi(T, \phi_2) = D(T) \cdot \frac{1}{1 - c\phi_2} \quad (4.109)$$

En las mezclas donde el parámetro de interacción es independiente de la composición, c debe ser igual a cero, haciendo $B(\phi_2)$ igual a 1 y $\chi(T) = D(T)$; se recupera entonces la forma del χ de la teoría de Flory-Huggins.

A continuación, se introduce la ecuación propuesta para $\chi(T, \phi_2)$ en las expresiones para el cálculo de las composiciones de las fases en equilibrio (ecuaciones (4.101) y (4.102)), curva espinodal (ecuación (4.103) y punto crítico (ecuación (4.104)):

CÁLCULO DE LAS COMPOSICIONES DE LAS FASES EN EQUILIBRIO

Introduciendo la ecuación (4.109) en las ecuaciones (4.101) y (4.102), se obtienen las siguientes expresiones para el cálculo del equilibrio:

$$\frac{1}{r_1} \ln \frac{\phi_1^\beta}{\phi_1^\alpha} - \left[\frac{\phi_1^\beta - \phi_1^\alpha}{r_1} + \frac{\phi_2^\beta - \phi_2^\alpha}{r_2} \right] + D(T) \cdot \left(\frac{\phi_2^{\beta^2}}{1 - c\phi_2^\beta} - \frac{\phi_2^{\alpha^2}}{1 - c\phi_2^\alpha} \right) = 0 \quad (4.110)$$

$$\frac{1}{r_2} \ln \frac{\phi_2^\beta}{\phi_2^\alpha} - \left[\frac{\phi_1^\beta - \phi_1^\alpha}{r_1} + \frac{\phi_2^\beta - \phi_2^\alpha}{r_2} \right] + D(T) \cdot \left[\frac{1}{c} \ln \left(\frac{1 - c\phi_2^\beta}{1 - c\phi_2^\alpha} \right) - \left(\frac{\phi_2^\beta \phi_1^\beta}{1 - c\phi_2^\beta} - \frac{\phi_2^\alpha \phi_1^\alpha}{1 - c\phi_2^\alpha} \right) \right] = 0 \quad (4.111)$$

Si las polidispersidades de los componentes son tenidas en cuenta, las ecuaciones se transforman en:

$$\sigma_1 - \left[\left(\sum_y \frac{\phi_{1y}^\beta}{r_{1y}} - \sum_y \frac{\phi_{1y}^\alpha}{r_{1y}} \right) + \left(\sum_x \frac{\phi_{2x}^\beta}{r_{2x}} - \sum_x \frac{\phi_{2x}^\alpha}{r_{2x}} \right) \right] + D(T) \cdot \left(\frac{\phi_2^{\beta^2}}{1 - c\phi_2^\beta} - \frac{\phi_2^{\alpha^2}}{1 - c\phi_2^\alpha} \right) = 0 \quad (4.112)$$

$$\sigma_2 - \left[\left(\sum_y \frac{\phi_{1y}^\beta}{r_{1y}} - \sum_y \frac{\phi_{1y}^\alpha}{r_{1y}} \right) + \left(\sum_x \frac{\phi_{2x}^\beta}{r_{2x}} - \sum_x \frac{\phi_{2x}^\alpha}{r_{2x}} \right) \right] + D(T) \cdot \left[\frac{1}{c} \ln \left(\frac{1 - c\phi_2^\beta}{1 - c\phi_2^\alpha} \right) - \left(\frac{\phi_2^\beta \phi_1^\beta}{1 - c\phi_2^\beta} - \frac{\phi_2^\alpha \phi_1^\alpha}{1 - c\phi_2^\alpha} \right) \right] = 0 \quad (4.113)$$

CÁLCULO DE LA CURVA ESPINODAL

La ecuación para la curva espinodal se obtiene sustituyendo la ecuación (4.109) en la ecuación (4.103), resultando:

$$\frac{1}{r_1 \phi_1} + \frac{1}{r_2 \phi_2} - D(T) \cdot \left(\frac{2}{1 - c\phi_2} + \frac{c\phi_2}{(1 - c\phi_2)^2} \right) = 0 \quad (4.114)$$

Teniendo en cuenta las polidispersidades se llega a la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{r_{w_1} \phi_1} + \frac{1}{r_{w_2} \phi_2} - D(T) \cdot \left(\frac{2}{1 - c\phi_2} + \frac{c\phi_2}{(1 - c\phi_2)^2} \right) = 0 \quad (4.115)$$

CÁLCULO DEL PUNTO CRÍTICO

Del mismo modo, la ecuación para el punto crítico se obtiene introduciendo la ecuación (4.109) en la ecuación (4.104), dando lugar a:

$$\frac{1}{r_1 \phi_1^2} - \frac{1}{r_2 \phi_2^2} - D(T) \cdot \left(\frac{3c}{(1 - c\phi_2)^2} + \frac{2c^2 \phi_2}{(1 - c\phi_2)^3} \right) = 0 \quad (4.116)$$

Considerando las polidispersidades resulta:

$$\frac{r_{z_1}}{(r_{w_1} \phi_1)^2} - \frac{r_{z_2}}{(r_{w_2} \phi_2)^2} - D(T) \cdot \left(\frac{3c}{(1 - c\phi_2)^2} + \frac{2c^2 \phi_2}{(1 - c\phi_2)^3} \right) = 0 \quad (4.117)$$

EFFECTO EN EL DIAGRAMA DE FASES

Un parámetro de interacción que varía con la composición afecta al diagrama de fases causando un desplazamiento del mismo a lo largo del eje de las composiciones, en la representación temperatura-composición ($T - \phi$), pero no va a influir en el tipo de diagrama de fases obtenido.

4.2.3.3 Efecto de la polimerización de algún componente. Consideración de la dependencia de χ con la conversión

La polimerización de algún componente presente en una mezcla homogénea puede llevar a que a una determinada conversión del mismo, la mezcla se separe en fases (separación de fases inducida por la polimerización, PIPS).

Puesto que el objetivo principal de esta tesis es hacer un estudio termodinámico del proceso de PIPS en sistemas termoestables modificados con un termoplástico, es esencial examinar el efecto que el aumento de tamaño de algún componente del sistema tiene en la energía libre de Gibbs de mezcla, ΔG^m .

El sistema formado por un termoestable modificado con un termoplástico a conversión cero se puede considerar, en un análisis termodinámico simple, como un sistema de dos componentes: el polímero potencialmente reactivo y el polímero inerte.

Dado que durante la polimerización del termoestable se produce la gelificación a la conversión de gel (p_{gel}), el sistema en su conjunto presenta dos rangos de conversiones bien diferenciados: pregel y posgel. A conversiones menores a la gelificación (condiciones de pregel) el sistema se comporta como binario (igual que inicialmente), formado por el polímero 1 en formación y el polímero 2 inerte. A conversiones mayores que la gelificación (condiciones posgel), habrá una fracción de *gel* y otra de *sol*, de forma que el sistema se considera formado por tres componentes: *gel* del polímero 1 reactivo, *sol* del polímero 1 reactivo y polímero 2 inerte.

El análisis termodinámico es diferente en ambas regiones: así, mientras que en condiciones de pregel es asequible y similar a lo visto hasta ahora; en condiciones de posgel hay que tener en cuenta en la energía libre de Gibbs, además de la contribución de mezcla, la contribución elástica. Este hecho junto a que hay más componentes en el sistema, hace que el desarrollo matemático se vuelva muy complejo para conversiones mayores a la gelificación.

Afortunadamente, en el caso de termoestables modificados con termoplásticos, la separación de fases suele iniciarse y ocurrir mayoritariamente a conversiones bien antes de la gelificación, quedando las fases prácticamente definidas en los primeros estados de la separación. En consecuencia, el análisis de la separación de fases a conversiones mayores que la gelificación no va a tener gran importancia en estas mezclas.

Por este motivo y por la complejidad del análisis en condiciones de posgel, me centraré solamente en el análisis de la separación de fases en condiciones de pregel (antes de la gelificación).

La energía libre de mezcla, ΔG^m , para un sistema de dos componentes monodispersos, en el cual el componente 1 está polimerizando en condiciones de pregel, es dada por la ecuación (4.118). En esta ecuación se ha considerado que χ es independiente de la composición:

$$\overline{\Delta G^m} = \frac{\Delta G^m}{M} = RT \left(\frac{\phi_1}{r_1(p)} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \right) \quad (4.118)$$

El tamaño del polímero 2 (r_2) permanece constante durante la polimerización; en cambio, el tamaño del polímero 1 (r_1) aumenta con la conversión (p) siguiendo una ley particular que depende de las funcionalidades de los reactivos.

Normalmente $r_2 \gg r_1(p=0)$, lo que significa que la contribución del componente 1 (los monómeros reactivos) a la entropía de mezcla es mucho más importante en valor absoluto que la contribución del modificador, y que pequeños cambios de r_1 llevarán a grandes variaciones en la ΔG de mezcla [42].

El aumento de tamaño de r_1 con la conversión disminuye en valor absoluto la contribución de la entropía (término combinatorial de la ecuación de Flory-Huggins) a la energía libre de mezcla, haciendo que a una determinada conversión la mezcla se separe en fases.

Además, como durante la polimerización algunos grupos químicos se transforman continuamente en otros grupos químicos diferentes, el parámetro de interacción entre los dos componentes de la mezcla puede variar fuertemente durante la polimerización, afectando directamente a la miscibilidad de la mezcla. Así, durante la polimerización χ puede aumentar (desfavoreciendo la mezcla), permanecer constante o disminuir (favoreciendo la mezcla) [43-45].

El ajuste del modelo termodinámico con los resultados experimentales indicará si la separación de fases es resultado exclusivo del aumento de tamaño del polímero en formación, o si hay un efecto adicional de la variación del parámetro de interacción con la conversión.

A partir de la expresión propuesta de ΔG^m (ecuación (4.118)) podemos obtener las ecuaciones para el cálculo de las composiciones de las fases en equilibrio, curva espinodal y punto crítico, siguiendo los pasos descritos en las secciones anteriores. Así:

CÁLCULO DE LAS COMPOSICIONES DE LAS FASES EN EQUILIBRIO

El sistema de ecuaciones para el cálculo de las composiciones de equilibrio en una mezcla monodispersa viene dado por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{1}{r_1(p)} \ln \frac{\phi_1^\beta}{\phi_1^\alpha} - \left[\frac{\phi_1^\beta - \phi_1^\alpha}{r_1(p)} + \frac{\phi_2^\beta - \phi_2^\alpha}{r_2} \right] + \chi(T, p) \cdot (\phi_2^{\beta^2} - \phi_2^{\alpha^2}) = 0 \quad (4.119)$$

$$\frac{1}{r_2} \ln \frac{\phi_2^\beta}{\phi_2^\alpha} - \left[\frac{\phi_1^\beta - \phi_1^\alpha}{r_1(p)} + \frac{\phi_2^\beta - \phi_2^\alpha}{r_2} \right] + \chi(T, p) \cdot (\phi_1^{\beta^2} - \phi_1^{\alpha^2}) = 0 \quad (4.120)$$

En el caso de que la polidispersidad de los componentes sea considerada, se obtiene:

$$\sigma_1 - \left[\left(\sum_y \frac{\phi_{1y}^\beta}{r_{1y}}(p) - \sum_y \frac{\phi_{1y}^\alpha}{r_{1y}} \right) + \left(\sum_x \frac{\phi_{2x}^\beta}{r_{2x}} - \sum_x \frac{\phi_{2x}^\alpha}{r_{2x}} \right) \right] + \chi(T, p) \cdot (\phi_2^{\beta^2} - \phi_2^{\alpha^2}) = 0 \quad (4.121)$$

$$\sigma_2 - \left[\left(\sum_y \frac{\phi_{1y}^\beta}{r_{1y}}(p) - \sum_y \frac{\phi_{1y}^\alpha}{r_{1y}} \right) + \left(\sum_x \frac{\phi_{2x}^\beta}{r_{2x}} - \sum_x \frac{\phi_{2x}^\alpha}{r_{2x}} \right) \right] + \chi(T, p) \cdot (\phi_1^{\beta^2} - \phi_1^{\alpha^2}) = 0 \quad (4.122)$$

CÁLCULO DE LA CURVA ESPINODAL

La curva espinodal para una mezcla binaria monodispersa es dada por la ecuación (4.123) y para una mezcla polidispersa por la ecuación (4.124).

$$\frac{1}{r_1(p)\phi_1} + \frac{1}{r_2\phi_2} - 2\chi(T, p) = 0 \quad (4.123)$$

$$\frac{1}{r_{w_1}(p)\phi_1} + \frac{1}{r_{w_2}\phi_2} - 2\chi(T, p) = 0 \quad (4.124)$$

CÁLCULO DEL PUNTO CRÍTICO

La ecuación para el cálculo del punto crítico de una mezcla binaria monodispersa es:

$$\frac{1}{r_1(p)\phi_1^2} - \frac{1}{r_2\phi_2^2} = 0 \quad (4.125)$$

y para una mezcla binaria polidispersa:

$$\frac{r_{z_1}(p)}{(r_{w_1}(p)\phi_1)^2} - \frac{r_{z_2}}{(r_{w_2}\phi_2)^2} = 0 \quad (4.126)$$

Estas ecuaciones son válidas cuando el parámetro de interacción es independiente de la composición. Si el parámetro χ varía con la composición, habría que utilizar unas ecuaciones similares a las expuestas en el apartado anterior.

Para aplicar el modelo a un proceso de PIPS es necesario conocer como varía el tamaño y la distribución del componente 1 (r_1) con la conversión. En el caso de que el componente 1 se considere una especie monodispersa, el tamaño del mismo, aunque aumenta con la polimerización, será único a cada conversión. Sin embargo, en el caso de que el componente sea una especie polidispersa, éste estará caracterizado por una distribución de pesos moleculares que variará a cada conversión; de forma que al aumentar la conversión, aumentan los promedios en número, peso y zeta de su distribución. Para conocer como varía el tamaño y/o la distribución de pesos moleculares del componente reactivo con la conversión, es necesario disponer de un modelo estadístico. En la *Sección 4.3.2.2* de este capítulo se comentan algunos de estos modelos estadísticos.

Por otra parte, hemos visto que el parámetro de interacción puede y suele variar con la conversión, $\chi(p)$ [43,44,46,47]. Por tanto, también es necesario conocer o proponer una expresión para el parámetro χ que además de la temperatura y/o composición sea función de la conversión. Habitualmente se mantiene la forma propuesta para $\chi(T)$ o $\chi(T, \phi_2)$ haciendo a algunos de los parámetros ajustables de χ dependientes de la conversión, normalmente a la contribución entálpica, χ_H .

EFEECTO EN EL DIAGRAMA DE FASES

El diagrama de fases en coordenadas temperatura-composición ($T-\phi$) para una mezcla en la cual uno de los componentes está polimerizando varía a cada conversión del mismo; de forma que, al aumentar la conversión y hacerse la mezcla más inmiscible, el diagrama $T-\phi$ se irá desplazando hacia temperaturas mayores, en el caso de comportamiento UCST, o hacia temperaturas menores, en el caso de un comportamiento LCST.

El diagrama de fases en coordenadas $T-\phi$ a una conversión dada, da poca información de cómo evoluciona el equilibrio de fases con la conversión. Por este motivo, en el caso de una mezcla que se separa en fases durante la polimerización es habitual representar el equilibrio de fases en un diagrama de conversión frente composición ($p-\phi$) a temperatura constante.

La Figura 4.8 muestra la forma general de un diagrama de fases en coordenadas $p - \phi$ a tres temperaturas de polimerización diferentes, para un comportamiento de temperatura crítica superior de disolución.

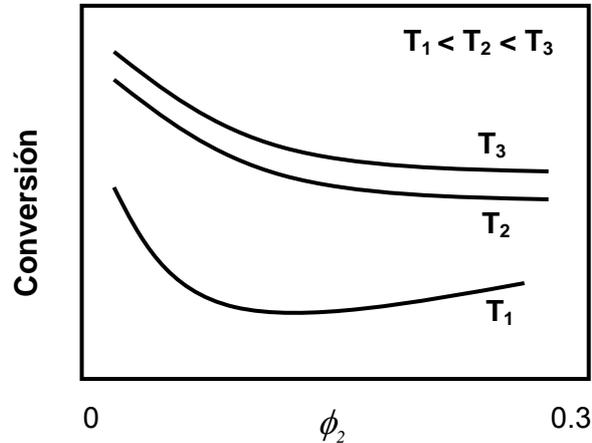


Figura 4.8: Diagrama de fases conversión-composición para una mezcla binaria polimerizada a tres temperaturas diferentes con un comportamiento de temperatura crítica superior de disolución, UCST

Las curvas de puntos de nube (CPC) en un diagrama $p - \phi$ son convexas y se desplazan con la temperatura de polimerización a mayores o a menores conversiones en función del comportamiento que tengan [1]. Así, en el caso de un comportamiento UCST, al aumentar la temperatura de reacción aumenta la miscibilidad del sistema y la CPC se desplaza hacia mayores conversiones. Por el contrario, en el caso de un comportamiento LCST, al aumentar la temperatura disminuye la miscibilidad y la CPC se desplaza hacia menores conversiones.

4.2.3.4 Consideración de otras dependencias de χ con la temperatura. Ajuste de diferentes diagramas de fases

En la teoría original de Flory-Huggins, el parámetro de interacción se considera independiente de la composición e inversamente proporcional a la temperatura. Esta dependencia de $\chi(T)$ solo es capaz de predecir y explicar diagramas de fases del tipo temperatura crítica superior de disolución (UCST). Sin embargo, como vimos, en los sistemas poliméricos reales existen otros tipos de diagramas de fases; y además, se sabe experimentalmente que χ es una función mucho más compleja de la temperatura y que depende también de la composición.

Qian y otros propusieron en 1991 [48] un modelo que es capaz de describir cuantitativamente casi todos los tipos de diagramas de fases líquido-líquido binarios observados en sistemas poliméricos reales. Qian con argumentos fundamentalmente empíricos consideró al parámetro de interacción compuesto por el producto de dos términos: un término dependiente de la temperatura, $D(T)$, y otro término dependiente de la composición, $B(\phi_2)$, así:

$$\chi(T, \phi_2) = D(T) \cdot B(\phi_2) \quad (4.127)$$

La dependencia de χ con la temperatura determina el tipo de diagrama de fases que presenta el sistema, mientras que la dependencia con la composición desplaza las curvas de equilibrio lateralmente por el eje de las composiciones.

EXPRESIÓN PARA $\chi(T, \phi_2)$

A continuación, veremos la expresión propuesta para el parámetro de interacción.

- *Término dependiente de la temperatura, $D(T)$*

Este término es el determinante del tipo de diagrama final.

En la teoría de Flory-Huggins $D(T)$ tenía la forma a/T (o $a + b/T$) y sólo era capaz de explicar el comportamiento UCST. Qian desarrolló y dedujo una forma funcional más apropiada de $D(T)$, que consiste en:

$$D(T) = d_0 + \frac{d_1}{T} + d_2 \ln T \quad (4.128)$$

donde d_0, d_1 y d_2 son parámetros ajustables del modelo.

- *Término dependiente de la composición, $B(\phi_2)$*

Para el término $B(\phi_2)$, puede tomarse una función polinómica o la ecuación propuesta por Bae (ecuación (4.106) y (4.107)) como se describió en la sección 4.2.3.2.

Reagrupando, la forma final para el parámetro de interacción es:

$$\chi(T, \phi_2) = \left(d_0 + \frac{d_1}{T} + d_2 \ln T \right) \cdot B(\phi_2) \quad (4.129)$$

Introduciendo la expresión propuesta para $\chi(T, \phi_2)$ en la teoría de Flory-Huggins se pueden obtener las ecuaciones para el cálculo de la energía libre, las composiciones de las fases en equilibrio, la curva espinodal y el punto crítico.

Las ecuaciones para estos cálculos resultan ser similares a las deducidas en la Sección 4.2.3.2 de este capítulo, en donde se estudia la dependencia del parámetro de interacción con la composición, por lo que ya no se presentan en este apartado.

EFEECTO EN EL DIAGRAMA DE FASES

Este modelo con el $\chi(T, \phi_2)$ propuesto es capaz de describir e interpretar casi todos los diagramas de fases observados experimentalmente para sistemas binarios.

La forma del diagrama de fases va a estar determinado por el signo que toman los parámetros ajustables de $D(T)$. Para entender esto, analizaremos el término $D(T)$, dado por:

$$D(T) = d_0 + \frac{d_1}{T} + d_2 \ln T \quad (4.130)$$

La derivada de $D(T)$, o tangente, vendrá dada por: $\frac{dD(T)}{dT} = \frac{-d_1}{T^2} + \frac{d_2}{T}$ (4.131)

Si $D(T)$ tiene un máximo o mínimo será cuando $\frac{-d_1}{T^2} + \frac{d_2}{T} = 0$ y por tanto a $T^* = \frac{d_1}{d_2}$

El signo de la derivada segunda nos indica si es máximo o mínimo:

$\frac{d^2D(T)}{dT^2} = \frac{2d_1}{T^3} - \frac{d_2}{T^2}$; para $T = T^*$ tenemos $\frac{d^2D(T)}{dT^2} = \frac{d_2}{T^*}$; entonces:

- Si d_2 es positivo, la $\frac{d^2D(T)}{dT^2}$ también es positiva y en T^* hay un mínimo.
- Si d_2 es negativo, la $\frac{d^2D(T)}{dT^2}$ será negativa y en T^* hay un máximo.

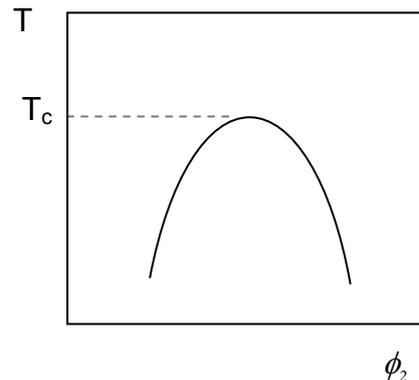
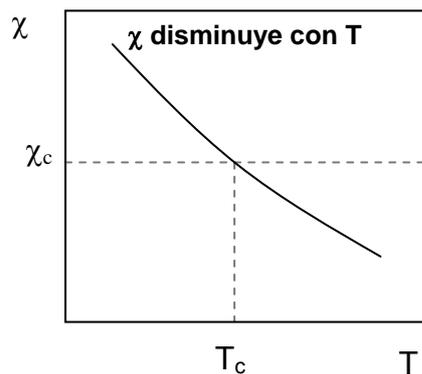
La forma del diagrama de fases va a depender de la pendiente y de la curvatura de $D(T)$; así, en función del signo de d_2 y de d_1 podemos considerar los siguientes casos:

- Si d_2 es igual a 0 ($d_2 = 0$), solamente se observa un tipo de comportamiento: LCST o UCST. Que se produzca uno u otro va a depender del signo de d_1 :
 - Cuando d_1 es positivo se produce un diagrama UCST
 - Cuando d_1 es negativo se produce un diagrama LCST

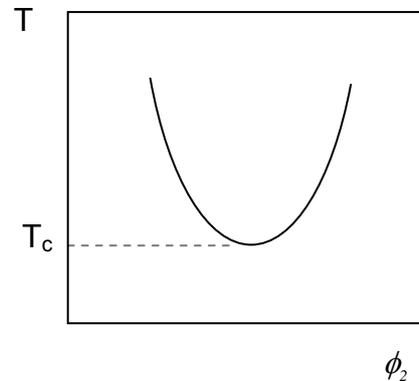
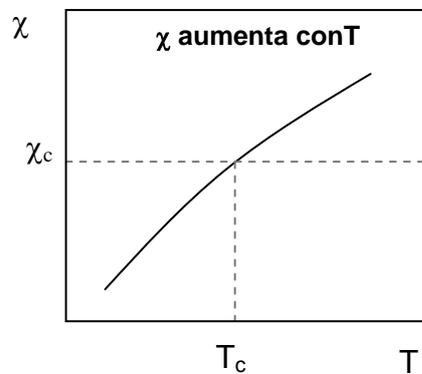
- Si d_2 es distinto a 0 ($d_2 \neq 0$), ambos comportamientos UCST y LCST existen a la vez; pero dependiendo del signo de d_2 , tendremos diferentes tipos de diagramas:
 - Cuando d_2 es positivo, se obtiene un diagrama de fases combinado con UCST por debajo de LCST. Además en este caso, si UCST y LCST unen sus fronteras dan lugar a un diagrama de fases en forma de reloj de arena.
 - Cuando d_2 es negativo, se obtiene un diagrama de fases de lazo cerrado "closed loop" (con UCST por encima de LCST)

Estos conceptos se reflejan en la siguiente figura:

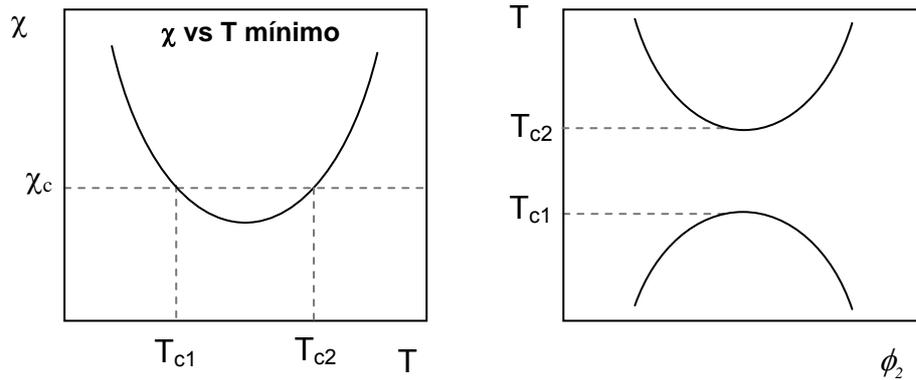
1 CASO: Diagrama UCST $d_2 = 0; d_1 > 0$ $D(T) = d_0 + \frac{d_1}{T}$



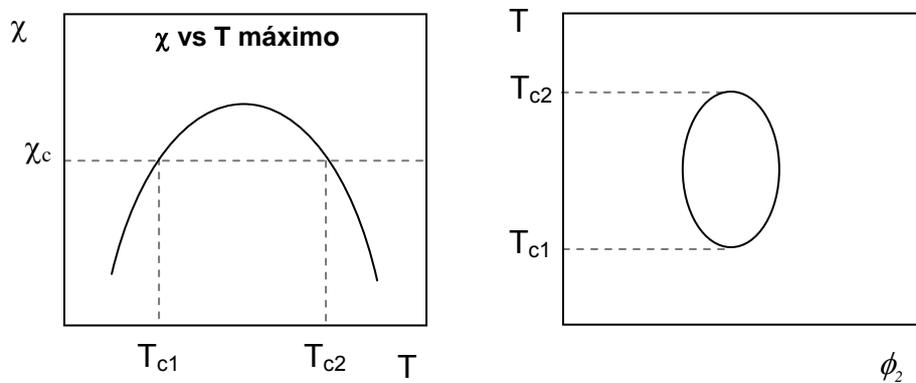
2 CASO: Diagrama LCST $d_2 = 0; d_1 < 0$ $D(T) = d_0 - \frac{d_1}{T}$



3 CASO: Diagrama UCST + LCST $d_2 > 0; d_1 > 0$ $D(T) = d_0 + \frac{d_1}{T} + d_2 \ln T$



4 CASO: Diagrama LAZO CERRADO; $d_2 < 0; d_1 < 0$; $D(T) = d_0 - \frac{d_1}{T} - d_2 \ln T$



5 CASO: Diagrama RELOJ DE ARENA; $d_2 > 0; d_1 > 0$; $D(T) = d_0 + \frac{d_1}{T} + d_2 \ln T$

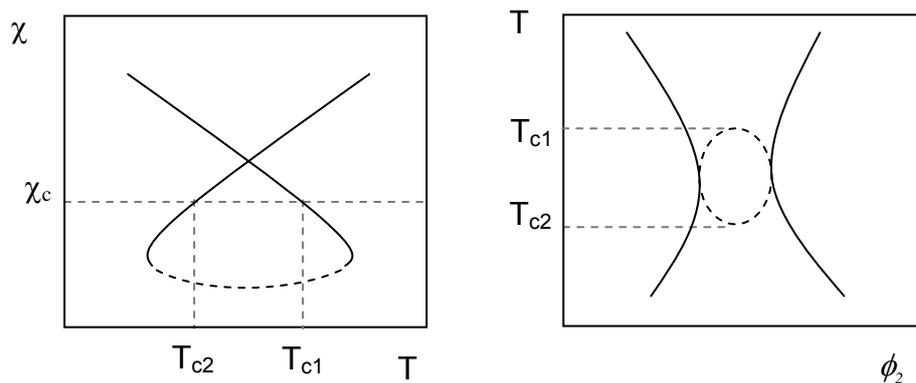


Figura 4.9: Algunos tipos de diagramas de fases ($T - \phi$) con sus correspondientes dependencias del parámetro de interacción con la temperatura ($\chi - T$): 1)UCST; 2)LCST; 3)UCST + LCST; 4)lazo cerrado y 5)reloj de arena

Se comprueba que esta teoría es capaz de representar los cinco tipos más comunes de diagramas de fases observados experimentalmente: LCST, UCST, combinado UCST+LCST (con UCST por debajo de LCST), reloj de arena y lazo cerrado. Estos diagramas se interpretan a través de la dependencia de χ con la temperatura, $D(T)$. Este modelo supone una modificación empírica de la teoría de Flory-Huggins, y no tiene más fundamento teórico que el de la propia ecuación original de Flory-Huggins. Sin embargo, a favor tiene que se trata de un modelo algebraicamente sencillo, que utiliza pocos parámetros ajustables y que es capaz de representar el diagrama de fases de muchos sistemas binarios [4].

4.3 ESTRATEGIAS PARA LA APLICACIÓN DEL MODELO A LOS SISTEMAS

La aplicación del modelo termodinámico de Flory-Huggins a cualquier sistema real requiere de una serie de aproximaciones y consideraciones. Entre ellas, la necesidad de definir los componentes que forman el sistema de estudio [1]:

- En el caso de sistemas termoestables modificados con un termoplástico o un elastómero, en los cuales la polimerización del termoestable transcurre por reacciones de polimerización por crecimiento en etapas (por ejemplo, sistemas epoxi-amina), es habitual considerar al sistema formado por dos componentes distintos [43,44,49,50], que son:

- COMPONENTE 1: *SISTEMA TERMOESTABLE*

Este componente estaría formado por todas las moléculas del termoestable en formación incluyendo también a las especies monoméricas. Se caracteriza por una distribución de especies que varía con la conversión. En el caso particular de un sistema epoxi-diamina, este componente estaría constituido por todas las cadenas epoxi-amina de distinto tamaño y por los precursores monoméricos: epoxi y diamina.

- COMPONENTE 2: *MODIFICADOR*

El segundo componente estaría formado por todas las moléculas del modificador. Si el modificador es monodisperso las moléculas tendrán el mismo tamaño, mientras que si es polidisperso tendremos una distribución de pesos moleculares. En cualquier caso, el tamaño y/o distribución de pesos moleculares del componente 2 permanece constante durante la polimerización del termoestable.

- En el caso de que la polimerización del termoestable ocurra por reacciones de polimerización por crecimiento en cadena a través de mecanismos radicalarios (por ejemplo, resinas divinilester-estireno), lo habitual es considerar al sistema formado por tres componentes [51,52], que serían:

- COMPONENTE 1: *polímero termoestable en formación*

- COMPONENTE 2: *monómeros del termoestable que permanecen sin reaccionar*

- COMPONENTE 3: *modificador*

En este caso, el tamaño del componente 1 aumenta con la reacción mientras que el de los componentes 2 y 3 permanecen constantes.

Puesto que en este trabajo los sistemas de estudio que polimerizan son sistemas epoxi-amina, los cuales lo hacen mediante reacciones de crecimiento en etapas, me centraré a partir de ahora únicamente en este tipo de polimerización y en las respectivas consideraciones.

4.3.1 NIVELES DE APROXIMACIÓN

La aplicación del modelo de Flory-Huggins a los distintos sistemas de estudio se realizará en base a tres niveles de aproximación diferentes, aumentando progresivamente el realismo y la complejidad del análisis por tener en cuenta la polidispersidad de los componentes [1,44]. Los tres niveles de aproximación serán:

- 1º NIVEL: AMBOS COMPONENTES, EPOXI-AMINA Y MODIFICADOR, MONODISPERSOS

Este nivel de aproximación es el más simple. Ambos componentes se consideran especies monodispersas caracterizadas por un peso molecular promedio; el cual, en el caso del modificador permanece constante durante la reacción, mientras que para el componente epoxi aumenta. En este nivel de descripción se consigue una visión semicuantitativa del proceso de separación de fases, pero no es posible explicar algunos de los aspectos más significativos de la separación de fases.

- 2º NIVEL: COMPONENTE EPOXI-AMINA MONODISPERSO Y MODIFICADOR POLIDISPERSO.

En este nivel de aproximación se incrementa la complejidad del análisis por considerar la polidispersidad del componente modificador. El componente epoxi, por el contrario, se considera monodisperso con un tamaño promedio variando con la conversión. Este nivel de aproximación permite explicar, entre otras cosas, el fraccionamiento molecular que experimenta el modificador entre las fases separadas.

- 3º NIVEL: AMBOS COMPONENTES, EPOXI-AMINA Y MODIFICADOR, POLIDISPERSOS

En este nivel de aproximación se tiene en cuenta la polidispersidad de ambos componentes: una distribución constante de pesos moleculares para el modificador y una distribución variando con la conversión para el sistema epoxi. Este nivel de aproximación es el más complejo y refinado; es capaz de explicar varias de las observaciones experimentales, como por ejemplo la presencia de una segunda separación de fases.

La consideración de la polidispersidad de los componentes en el análisis requiere conocer su distribución de pesos moleculares; para ello, puede determinarse o bien mediante una técnica experimental (cromatografía de permeación de gel, GPC) o bien teóricamente mediante un modelo estadístico.

En la siguiente sección, se describen las distribuciones de pesos moleculares teóricas que se han utilizado en este trabajo.

4.3.2 DISTRIBUCIONES TEÓRICAS DE PESOS MOLECULARES

Para tener en cuenta la polidispersidad de los componentes en el análisis es necesario conocer sus distribuciones de pesos moleculares. Debido a la dificultad que envuelve la medida experimental de las distribuciones en detalle, se han postulado fórmulas o modelos de distribución que permiten estimar teóricamente las funciones de distribución de pesos moleculares de los componentes. Así:

- *El modificador termoplástico:* estará caracterizado por una distribución constante de pesos moleculares típica de sustancias poliméricas.
- *El componente epoxi:* Habrá que determinar una función de distribución que varíe con la conversión y que describa adecuadamente la polimerización del sistema epoxi-amina.

4.3.2.1 Distribuciones típicas de polímeros: Distribución de Schulz-Zimm

Se han desarrollado distintos modelos o fórmulas matemáticas de distribuciones de pesos moleculares, que permiten estimar para cualquier polímero su función de distribución de pesos moleculares a partir de los correspondientes valores promedios de masas moleculares.

En general, estos modelos dan la fracción en peso del x -mero, $W(x)$, en función de x , donde x es el grado de polimerización de una molécula de polímero.

Entre las distribuciones teóricas destacan [53,54]: la distribución más probable, la distribución normal (o de Gauss), la distribución de Poisson, la distribución de Schulz-Zimm, y la distribución de Wesslau, entre otras.

De todas ellas, describiré únicamente la distribución de Schulz-Zimm, pues es la que se ha utilizado en este trabajo para describir la distribución del modificador poliestireno.

DISTRIBUCIÓN DE SCHULZ-ZIMM

La distribución de Schulz-Zimm suele describir adecuadamente las distribuciones de pesos moleculares de muchos termoplásticos lineales comerciales; y en consecuencia, se ha empleado en numerosas ocasiones para estimar las distribuciones de diversos termoplásticos [43-45,55,56].

La distribución de Schulz-Zimm, escrita en términos de la fracción másica del x -mero, es dada por:

$$W(x) = \frac{Y^{h+1}}{\Gamma(h+1)} \cdot x^h \cdot \exp(-Y \cdot x) \quad (4.132)$$

donde:

$$Y = h/x_n$$

$$h = [(x_w/x_n) - 1]^{-1}$$

$$\Gamma \text{ es la función gamma, dada por: } \Gamma(y) = (y-1)! = y^y e^{-y} \left(\frac{2\pi}{y}\right)^{\frac{1}{2}} f(y)$$

siendo

$$f(y) = 1 + \frac{1}{12y} + \frac{1}{288y^2} - \frac{139}{51840y^3} - \frac{571}{2488320y^4} + \dots$$

Tenemos una expresión para la fracción másica del x -mero en función del grado de polimerización; y como parámetros de ajuste tenemos los grados de polimerización promedio en número y en peso (x_n , x_w). Por tanto, conociendo x_n y x_w de nuestro polímero y sustituyéndolos en las ecuaciones anteriores, se obtiene la correspondiente función de distribución de pesos moleculares.

En la Figura 4.10 se muestra la distribución de Schulz-Zimm para nuestro poliestireno, donde $x_n = 1346$ y $x_w = 2212$.

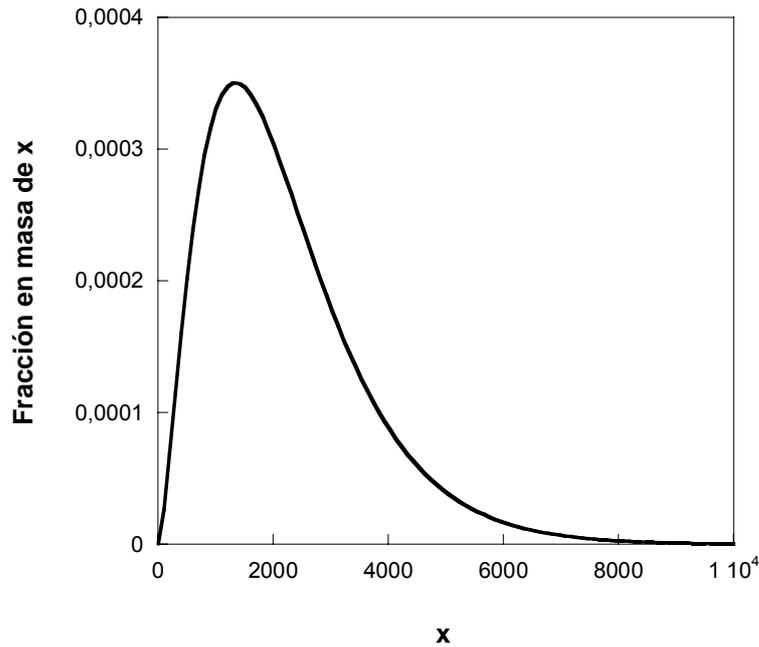


Figura 4.10: Distribución de pesos moleculares de Schulz-Zimm aplicada a nuestro poliestireno: $x_n = 1346$; $x_w = 2212$

A partir de una función de distribución de pesos moleculares, $W(x)$, se pueden calcular los grados de polimerización promedios en número, peso y zeta (x_n, x_w, x_z) aplicando las siguientes ecuaciones:

$$x_n = \frac{\sum_i N_i \cdot x_i}{\sum_i N_i} = \frac{1}{\int \frac{W(x)}{x} dx} \quad (4.133)$$

$$x_w = \frac{\sum_i N_i \cdot x_i^2}{\sum_i N_i \cdot x_i} = \int x \cdot W(x) dx \quad (4.134)$$

$$x_z = \frac{\sum_i N_i \cdot x_i^3}{\sum_i N_i \cdot x_i^2} = \frac{\int x^2 \cdot W(x) dx}{\int x \cdot W(x) dx} \quad (4.135)$$

donde N_i y x_i son respectivamente, el número de moléculas y el grado de polimerización de la especie i .

Si el polímero se considera una especie monodispersa, la elección del tamaño del polímero es arbitraria; se puede tomar la masa molecular promedio en número, en masa u otro. En nuestro análisis se tomó la masa molecular promedio en número [1].

4.3.2.2 Evolución de las distribuciones durante la polimerización

Se trata de obtener unas expresiones teóricas que describan adecuadamente la evolución del tamaño y la distribución de un componente durante su polimerización o formación.

En este trabajo, los componentes que polimerizan son varios sistemas epoxi-amina. Todos estos sistemas epoxi-amina polimerizan mediante reacciones de crecimiento en etapas, pero dependiendo de la naturaleza del grupo amino la polimerización será diferente. Así, si denotamos con B los grupos epoxi y con A los hidrógenos de los grupos amino, tenemos los siguientes casos:

- diepoxi + monoamina $\Rightarrow B_2 + A_2 \longrightarrow$ POLIMERIZACIÓN LINEAL
- diepoxi + diamina $\Rightarrow B_2 + A_4 \longrightarrow$ } POLIMERIZACIÓN CON
- diepoxi + monoamina-diamina $\Rightarrow B_2 + \%A_2 - \%A_4 \longrightarrow$ } ENTRECruzamiento

En todos los sistemas estudiados los grupos epoxi y los grupos amino se mezclaron en proporciones estequiométricas (1:1).

A continuación, se deducen unas expresiones que describen la polimerización en cada uno de estos sistemas, intentando buscar una ecuación general en función de la proporción de monoamina-diamina en el sistema, que describa la polimerización de todos los sistemas en conjunto.

Estas expresiones se deducen considerando que las reacciones epoxi-amina son estequiométricas y que suceden por una policondensación ideal [57], la cual asume:

- *Igual reactividad de funcionalidades*: todos los grupos funcionales de un tipo son igualmente reactivos; y por tanto, todos los grupos amino tienen las mismas probabilidades de reaccionar.
- *No hay efectos de sustitución*
- *No se forman círculos intramoleculares en especies finitas*: la formación de anillos no ocurre apreciablemente; lo cual no es cierto cerca del punto de gel.

Como el componente epoxi-amina será considerado de ambas formas, monodisperso y polidisperso, se estimará, en primer lugar, cómo evoluciona el tamaño de la especie epoxi monodispersa; y en segundo lugar, cómo evoluciona la distribución de la especie epoxi polidispersa, para los diferentes tipos de sistemas epoxi-amina.

4.3.2.2.1 Componentes monodispersos

En el caso de que el sistema epoxi-amina sea considerado una especie monodispersa, es necesario definir un pseudocomponente intermedio a dicho sistema que a conversión cero (antes de la polimerización) tendrá una determinada masa molecular (Mn_0 , calculada como promedio en número) y a medida que avanza la reacción la masa molecular va a ir aumentando ($Mn(p)$) [58,59].

Se busca obtener el aumento de tamaño del componente epoxi con la conversión, dado por $Mn(p)/Mn_0$. A continuación, calcularé $Mn(p)/Mn_0$ para cada uno de los sistemas epoxi-amina estudiados, deduciendo al final una expresión que sea general y válida para los diferentes sistemas epoxi-amina.

SISTEMA EPOXI + MONOAMINA ESTEQUIOMÉTRICO $\Rightarrow B_2 + A_2$ (1:1)

La masa promedio en número de un conjunto de moléculas se calcula mediante:

$$masa = \frac{masa\ total}{n^\circ\ total\ moléculas} \quad (4.136)$$

Cálculo de la masa inicial a conversión cero (Mn_0)

El pseudocomponente intermedio al sistema epoxi-amina tendrá inicialmente, a conversión cero, una masa Mn_0 que vendrá dada por:

$$Mn_0 = \frac{masa\ total}{n^\circ\ total\ moléculas} = \frac{MA_2 \cdot A_2 + MB_2 \cdot B_2}{A_2 + B_2} \quad (4.137)$$

donde A_2 , B_2 son el número de moléculas de monoamina y de diepoxi respectivamente; y, MA_2 , MB_2 son las masas moleculares de la monoamina y del diepoxi.

Puesto que el sistema es estequiométrico, el número de moléculas de monoamina es igual al número de moléculas de diepoxi ($A_2 = B_2$); sustituyendo:

$$Mn_0 = \frac{MA_2 B_2 + MB_2 \cdot B_2}{2B_2} = \boxed{\frac{MA_2 + MB_2}{2}} \quad (4.138)$$

El pseudocomponente tendrá inicialmente una masa molecular igual a la media de las masas moleculares del epoxi y la monoamina.

Cálculo de la masa a cualquier conversión ($Mn(p)$)

$$Mn(p) = \frac{masa\ total}{n^\circ\ total\ moléculas} \quad (4.139)$$

El número de moléculas es igual al número de moléculas inicial menos el número de equivalentes de epoxi o de amina que han reaccionado (cada enlace epoxi-amina disminuye en una unidad las moléculas si no hay círculos intramoleculares), entonces:

$$Mn(p) = \frac{MA_2 \cdot A_2 + MB_2 \cdot B_2}{\underbrace{(A_2 + B_2)}_{\substack{n^\circ \text{ moléculas} \\ \text{iniciales}}} - \underbrace{(2pB_2)}_{\substack{n^\circ \text{ equivalentes que} \\ \text{han reaccionado}}} = \frac{MA_2 \cdot B_2 + MB_2 \cdot B_2}{2B_2 - 2pB_2} = \frac{B_2(MA_2 + MB_2)}{B_2(2 - 2p)} = \frac{MA_2 + MB_2}{2 - 2p} \quad (4.140)$$

Aumento de la masa molecular con la conversión $\left(\frac{Mn(p)}{Mn_0} \right)$

Sustituyendo las expresiones determinadas anteriormente, tenemos:

$$\frac{Mn(p)}{Mn_0} = \frac{\cancel{MA_2 + MB_2}}{2 - 2p} \cdot \frac{2}{\cancel{MA_2 + MB_2}} = \boxed{\frac{1}{1 - p}} \quad (4.141)$$

Esta ecuación da el aumento de tamaño con la conversión para una polimerización monodispersa $B_2 + A_2$ [60]

SISTEMA EPOXI + DIAMINA ESTEQUIOMÉTRICO => $B_2 + A_4$ (1:1)

Cálculo de la masa inicial a conversión cero (Mn_0)

El pseudocomponente intermedio al sistema epoxi-diamina tendrá inicialmente la siguiente masa molecular:

$$Mn_0 = \frac{\text{masa total}}{n^\circ \text{ total moléculas}} = \frac{MA_4 \cdot A_4 + MB_2 \cdot B_2}{A_4 + B_2} \quad (4.142)$$

donde A_4 , B_2 son el número de moléculas de diamina y de diepoxi; y, MA_4 , MB_2 son sus respectivas masas moleculares.

Para una mezcla estequiométrica, el número de moléculas de epoxi es el doble que el de diamina ($B_2 = 2A_4$), sustituyendo:

$$Mn_0 = \frac{MA_4 A_4 + MB_2 \cdot 2A_4}{A_4 + 2A_4} = \frac{A_4 \cdot (MA_4 + 2MB_2)}{A_4 \cdot (3)} = \boxed{\frac{MA_4 + 2MB_2}{3}} \quad (4.143)$$

La ecuación (4.153) da el tamaño a conversión cero del pseudocomponente monodisperso intermedio al sistema diepoxi-diamina.

Cálculo de la masa a cualquier conversión ($Mn(p)$)

$$Mn(p) = \frac{\text{masa total}}{n^\circ \text{ total molec}} = \frac{\text{masa total}}{n^\circ \text{ molec inicial} - n^\circ \text{ molec desaparecidas}} = \frac{MA_4A_4 + MB_2B_2}{A_4 + B_2 - 2pB_2}$$

Puesto que $B_2 = 2A_4$, sustituyendo:

$$Mn(p) = \frac{MA_4A_4 + MB_2 \cdot 2A_4}{A_4 + 2A_4 - 4pA_4} = \frac{A_4 \cdot (MA_4 + 2MB_2)}{A_4 \cdot (3 - 4p)} = \frac{MA_4 + 2MB_2}{3 - 4p} \quad (4.144)$$

Aumento de la masa molecular con la conversión $\left(\frac{Mn(p)}{Mn_0} \right)$

Sustituyendo las expresiones anteriores, tenemos:

$$\frac{Mn(p)}{Mn_0} = \frac{MA_4 + 2MB_2}{3 - 4p} \cdot \frac{3}{MA_4 + 2MB_2} = \boxed{\frac{1}{1 - \frac{4}{3}p}} \quad (4.145)$$

Esta ecuación da el aumento de tamaño con la conversión para una polimerización monodispersa $B_2 + A_4$ [42, 49, 61, 62].

SISTEMAS EPOXI + MONOAMINA-DIAMINA => $B_2 + \%A_2 - \%A_4$ (1:1)

En este caso deduciremos las expresiones generales para los sistemas diepoxi con mezclas de monoamina y diamina en diferentes proporciones, pero manteniendo siempre la relación estequiométrica de grupos epoxi y grupos amino. Se obtendrán unas ecuaciones en función de la proporción de equivalentes de monoamina y de diamina.

En estos sistemas se pueden establecer las siguientes equivalencias: la proporción de equivalentes amino suministrados por la monoamina ($^\circ /_{MA}$) y la proporción de equivalentes amino proporcionados por la diamina ($^\circ /_{DA}$), vienen dadas por:

$$^\circ /_{MA} = \frac{n^\circ \text{ equiv monoamina}}{n^\circ \text{ equiv totales a min o}} = \frac{2 \cdot A_2}{2 \cdot B_2} = \frac{A_2}{B_2} \quad (4.146)$$

||
(n° equiv epoxi)

$$\%_{DA} = \frac{n^{\circ} \text{equiv diamina}}{n^{\circ} \text{equiv totales a min o}} = \frac{4 \cdot A_4}{2 \cdot B_2} = \frac{2A_4}{B_2} \quad (4.147)$$

(n° equiv^{||}epoxi)

Estas relaciones derivan de que cada molécula de diamina tiene 4 equivalentes mientras que las moléculas de monoamina y de diepoxi tienen 2 equivalentes.

Cálculo de la masa inicial a conversión cero (Mn_0)

El pseudocomponente intermedio al sistema epoxi-amina tendrá inicialmente la siguiente masa molecular:

$$Mn_0 = \frac{\text{masa total}}{n^{\circ} \text{ total moléculas}} = \frac{MA_4 \cdot A_4 + MA_2 \cdot A_2 + MB_2 \cdot B_2}{A_4 + A_2 + B_2} \quad (4.148)$$

donde A_4 , A_2 , B_2 son el número de moléculas de diamina, de monoamina y de diepoxi; y, MA_4 , MA_2 y MB_2 son sus respectivas masas moleculares.

A partir de las ecuaciones (4.146) y (4.147) se deriva que el número de moléculas de diamina y el número de moléculas de monoamina, se pueden expresar en función del número de moléculas de epoxi y de la proporción de equivalentes de monoamina y diamina presentes en el sistema, según:

$$A_4 = \frac{B_2}{2} \cdot \%_{DA} \quad (4.149)$$

$$A_2 = B_2 \cdot \%_{MA} \quad (4.150)$$

Sustituyendo en la ecuación (4.148), tenemos:

$$Mn_0 = \frac{\frac{B_2}{2} \cdot \%_{DA} \cdot MA_4 + \%_{MA} \cdot B_2 \cdot MA_2 + B_2 \cdot MB_2}{\frac{B_2}{2} \cdot \%_{DA} + B_2 \cdot \%_{MA} + B_2} = \frac{\%_{DA} \cdot MA_4 + \%_{MA} \cdot MA_2 + MB_2}{\frac{\%_{DA}}{2} + \%_{MA} + 1} \quad (4.151)$$

$$Mn_0 = \frac{\%_{DA} \cdot MA_4 + 2\%_{MA} \cdot MA_2 + 2MB_2}{\%_{DA} + 2\%_{MA} + 2}$$

Puesto que $\alpha_{MA} + \alpha_{DA} = 1$, se puede expresar Mn_0 en función de una sola variable

(α_{MA}), resultando:

$$Mn_0 = \frac{(1 - \alpha_{MA}) \cdot MA_4 + 2\alpha_{MA} \cdot MA_2 + 2MB_2}{(1 - \alpha_{MA}) + 2\alpha_{MA} + 2} \quad (4.152)$$

Haciendo $\alpha_{MA} = 0$ en la ecuación anterior obtendríamos el Mn_0 correspondiente al sistema epoxi-diamina, que coincide con el deducido individualmente (ecuación (4.143)). Del mismo modo, haciendo $\alpha_{MA} = 1$ obtenemos la misma expresión que la ecuación (4.138) correspondiente al Mn_0 del sistema epoxi-monoamina.

La ecuación (4.152) da el tamaño a conversión cero del pseudocomponente monodisperso intermedio al sistema epoxi-amina en función de la proporción de equivalentes monoamina-diamina presentes en el sistema.

Cálculo de la masa a cualquier conversión ($Mn(p)$)

$$Mn(p) = \frac{\text{masa total}}{\text{n}^\circ \text{ total molec}} = \frac{\text{masa total}}{\text{n}^\circ \text{ molec inicial} - \text{n}^\circ \text{ molec desaparecidas}} \quad (4.153)$$

El número de moléculas desaparecidas es igual al número de equivalentes epoxi que han reaccionado ($2pB_2$):

$$Mn(p) = \frac{MA_4 \cdot A_4 + MA_2 \cdot A_2 + MB_2 \cdot B_2}{A_4 + A_2 + B_2 - 2pB_2} \quad (4.154)$$

Introduciendo las equivalencias: $A_4 = \frac{B_2}{2} \cdot \alpha_{DA}$ y $A_2 = B_2 \cdot \alpha_{MA}$ en la ecuación anterior,

tenemos:

$$Mn(p) = \frac{\frac{B_2}{2} \cdot \alpha_{DA} \cdot MA_4 + \alpha_{MA} \cdot B_2 \cdot MA_2 + B_2 \cdot MB_2}{\frac{B_2}{2} \cdot \alpha_{DA} + B_2 \cdot \alpha_{MA} + B_2 - 2pB_2} = \frac{\alpha_{DA} \cdot MA_4 + \alpha_{MA} \cdot MA_2 + MB_2}{\frac{\alpha_{DA}}{2} + \alpha_{MA} + 1 - 2p}$$

$$Mn(p) = \frac{\alpha_{DA} \cdot MA_4 + 2\alpha_{MA} \cdot MA_2 + 2MB_2}{\alpha_{DA} + 2\alpha_{MA} + 2 - 4p} \quad (4.155)$$

Aumento de la masa molecular con la conversión $\left(\frac{Mn(p)}{Mn_0} \right)$

Sustituyendo las expresiones determinadas anteriormente, resulta:

$$\frac{Mn(p)}{Mn_0} = \frac{\cancel{\%_{DA} \cdot MA_4} + 2\cancel{\%_{MA} \cdot MA_2} + 2MB_2}{\%_{DA} + 2\%_{MA} + 2 - 4p} \cdot \frac{\%_{DA} + 2\%_{MA} + 2}{\cancel{\%_{DA} \cdot MA_4} + 2\cancel{\%_{MA} \cdot MA_2} + 2MB_2}$$

$$\frac{Mn(p)}{Mn_0} = \frac{\%_{DA} + 2\%_{MA} + 2}{\%_{DA} + 2\%_{MA} + 2 - 4p} = \frac{1}{1 - \frac{4p}{\%_{DA} + 2\%_{MA} + 2}} \quad (4.156)$$

Puesto que $\%_{MA} + \%_{DA} = 1$, se puede expresar $\frac{Mn(p)}{Mn_0}$ en función de una única variable ($\%_{MA}$):

$$\frac{Mn(p)}{Mn_0} = \frac{1}{1 - \frac{4p}{(1 - \%_{MA}) + 2\%_{MA} + 2}} \quad (4.157)$$

Nuevamente, haciendo $\%_{MA} = 0$ y $\%_{MA} = 1$ en la ecuación (4.157), obtenemos los valores correspondientes a la polimerización del epoxi con diamina (ecuación (4.145)) y con monoamina (ecuación (4.141)) respectivamente.

ANÁLISIS DE LAS ECUACIONES OBTENIDAS

Resumiendo, se han propuesto unas ecuaciones genéricas que estiman: la masa inicial a conversión cero (Mn_0) y el aumento de la masa con la conversión ($Mn(p)/Mn_0$), válidas para mezclas epoxi/monoamina-diamina en cualquier proporción de monoamina y diamina.

Masa inicial a conversión cero (Mn_0)

Está dada por:

$$Mn_0 = \frac{(1 - \%_{MA}) \cdot MA_4 + 2\%_{MA} \cdot MA_2 + 2MB_2}{(1 - \%_{MA}) + 2\%_{MA} + 2} \quad (4.158)$$

Introduciendo en esta ecuación, los valores de las masas moleculares de la diamina MDEA, la monoamina ADM y el epoxi DGEBA, dadas en el *Capítulo 2 (Sección 2.1 – Materiales)*, obtenemos la respectiva Mn_0 en función de la proporción de ADM-MDEA en el sistema, que se representa en la Figura 4.11:

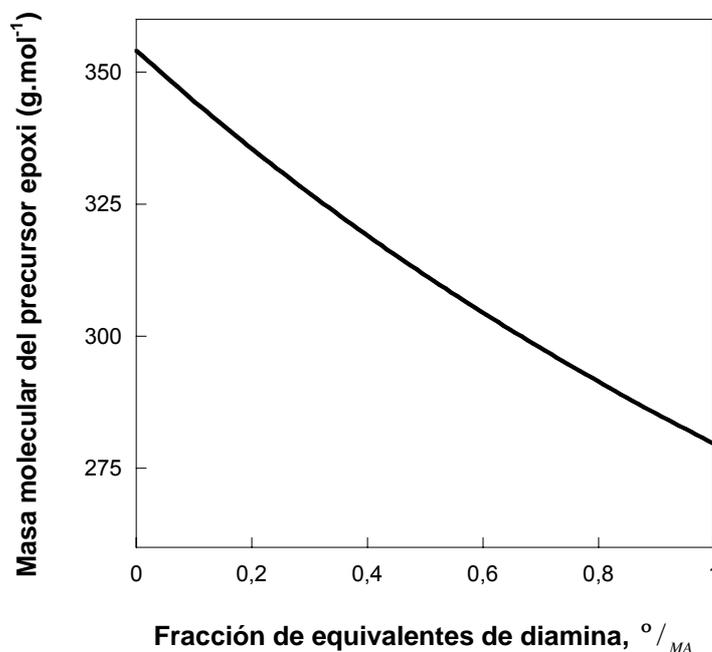


Figura 4.11: Masa molecular del pseudocomponente epoxi/monoamina-diamina a conversión cero como función de la fracción de equivalentes de diamina presentes en el sistema DGEBA/ADM(MA)-MDEA(DA)

Se observa que al aumentar la proporción de monoamina y disminuir la de diamina, (\uparrow MA \downarrow DA), disminuye la masa inicial del pseudocomponente. Esto se debe a que la masa molecular de la monoamina es menor a la de la diamina.

Aumento de la masa molecular con la conversión $\left(\frac{Mn(p)}{Mn_0} \right)$

Está dada por:

$$\frac{Mn(p)}{Mn_0} = \frac{1}{1 - \frac{4p}{(1 - \text{°/MA}) + 2\text{°/MA} + 2}} \quad (4.159)$$

En la Figura 4.12 se representa el aumento de tamaño del pseudocomponente epoxi con la conversión para los cinco sistemas de estudio siguiendo una polimerización ideal.

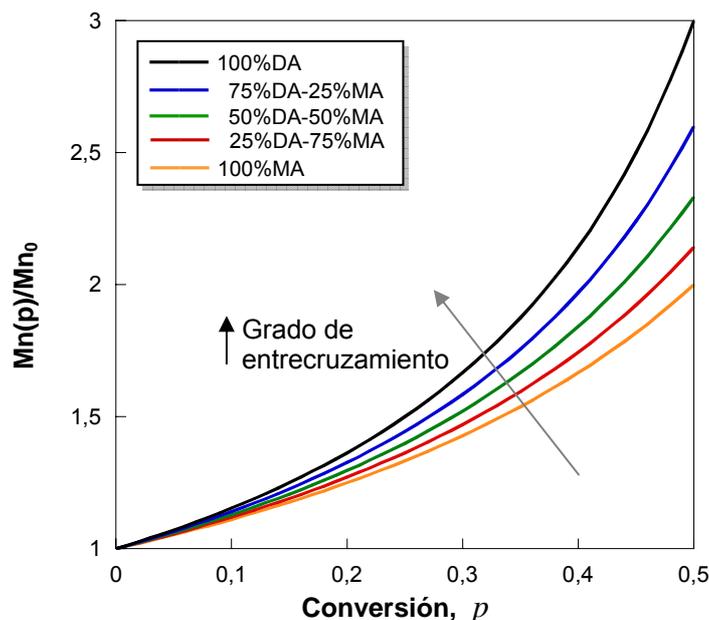


Figura 4.12: Aumento del tamaño del componente epoxi con la conversión para sistemas DGEBA/MA-DA con diferente proporción de monoamina (MA) y diamina (DA)

Se obtiene que cuanto mayor sea el grado de entrecruzamiento del sistema epoxi; es decir, a mayor proporción de diamina en el sistema, mayor es su aumento de tamaño con la conversión.

4.3.2.2.2 Componentes polidispersos: Distribución de Stockmayer

En el caso de que la polidispersidad del componente epoxi-amina sea tenida en cuenta en el análisis termodinámico, se necesita conocer la evolución de la distribución de especies generadas durante su polimerización.

La evolución de la distribución durante la reacción será diferente dependiendo del tipo de polimerización. Así:

- *diepoxi + monoamina* (B_2+A_2) => siguen una polimerización lineal en cadena. La evolución de la distribución puede estimarse aplicando la distribución más probable o de Flory. También es posible deducirla desde la distribución de Stockmayer aplicada al caso de una polimerización lineal.

- *diepoxi + diamina* (B_2+A_4)
 - *diepoxi + monoamina-diamina* ($B_2 + \%A_2 - \%A_4$)
- } Siguen una polimerización en cadena no lineal

La evolución de su distribución puede ser estimada por la distribución de Stockmayer.

A continuación, se deducen las expresiones correspondientes a estos tipos de polimerizaciones utilizando la distribución de Stockmayer.

Se pretende obtener una expresión para la concentración molar de cada especie generada durante la polimerización, denotada por $E_{m,m',n}$, y que sea función de la conversión. En esta expresión, m , m' y n serán respectivamente el número de unidades de diamina, de monoamina y de epoxi presentes en esa especie.

FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE STOCKMAYER

La función de distribución de Stockmayer [63] da la variación con la conversión de la distribución de pesos moleculares para diferentes polímeros en reacción. Ha sido utilizada a partir de los años 60 por diversos autores para describir el estado de pre-gel de polímeros termoestables.

Stockmayer ha presentado una fórmula generalizada de distribución para una variedad de monómeros conteniendo grupos finales del tipo A que pueden reaccionar solamente con una variedad de monómeros conteniendo grupos finales del tipo B [57,64].

En la mezcla original hay:

$A_1, A_2, A_3, \dots, A_i$ moles reactivos con $f_{A_1}, f_{A_2}, f_{A_3}, \dots, f_{A_i}$ funcionalidades del tipo A

$B_1, B_2, B_3, \dots, B_j$ moles reactivos con $f_{B_1}, f_{B_2}, f_{B_3}, \dots, f_{B_j}$ funcionalidades del tipo B

Definiendo:

p_A = conversión de grupos A

p_B = conversión de grupos B

El sistema reacciona hasta que una fracción de grupos A (p_A) y una fracción de grupos B (p_B) se ha consumido; de forma que el número de grupos de A reaccionados tiene que ser igual al número de grupos de B reaccionados. Esto es:

$$p_A \sum_i f_{A_i} A_i = p_B \sum_j f_{B_j} B_j \quad (4.160)$$

$N\{m_i, n_j\}$ representa el número de moles de especies que tienen m_1, m_2, \dots, m_i unidades monoméricas de tipo A , combinadas con n_1, n_2, \dots, n_j unidades de tipo B .

La función para $N\{m_i, n_j\}$ propuesta por Stockmayer es:

$$N\{m_i, n_j\} = \frac{\left[K (\sum_i f_{A_i} m_i - \sum_i m_i)! \cdot (\sum_j f_{B_j} n_j - \sum_j n_j)! \cdot \prod_i \left(\frac{x_i^{m_i}}{m_i!} \right) \cdot \prod_j \left(\frac{y_j^{n_j}}{n_j!} \right) \right]}{\left[(\sum_i f_{A_i} m_i - \sum_i m_i - \sum_j n_j + I)! \cdot (\sum_j f_{B_j} n_j - \sum_j n_j - \sum_i m_i + I)! \right]} \quad (4.161)$$

donde:

$$x_i = \frac{f_{A_i} A_i}{\sum_i f_{A_i} A_i} \left[\frac{p_B (1 - p_A)^{f_{A_i} - 1}}{1 - p_B} \right]$$

$$y_j = \frac{f_{B_j} B_j}{\sum_j f_{B_j} B_j} \left[\frac{p_A (1 - p_B)^{f_{B_j} - 1}}{1 - p_A} \right]$$

$$K = (\sum_i f_{A_i} A_i) \cdot (1 - p_A) \cdot \frac{(1 - p_B)}{p_B} = (\sum_j f_{B_j} B_j) \cdot (1 - p_B) \cdot \frac{(1 - p_A)}{p_A}$$

Cada especie i tiene un peso molecular efectivo, M_i , el cual es menor que el peso molecular original por el término $M_o \frac{f_i}{2}$ donde M_o es el peso molecular del biproducto.

La masa total de las moléculas es:

$$M = \sum_i M_i A_i + \sum_j M_j B_j \quad (4.162)$$

El número de partículas a lo largo de la conversión es:

$$N = \sum_i A_i + \sum_j B_j - p_A \sum_i f_{A_i} A_i \quad (4.163)$$

El peso molecular promedio en número, será:

$$Mn = \frac{M}{N} \quad (4.164)$$

El peso molecular promedio en peso:

$$Mw = \frac{p_B \frac{\sum_i M_i^2 A_i}{\sum_i f_{A_i} A_i} + p_A \frac{\sum_j M_j^2 B_j}{\sum_j f_{B_j} B_j} + \frac{p_A p_B [p_A (f_{A_w} - 1) M b^2 + p_B (f_{B_w} - 1) M a^2 + 2 M a M b]}{1 - p_A p_B (f_{A_w} - 1) (f_{B_w} - 1)}}{p_B \frac{\sum_i M_i A_i}{\sum_i f_{A_i} A_i} + p_A \frac{\sum_j M_j B_j}{\sum_j f_{B_j} B_j}} \quad (4.165)$$

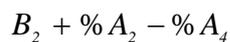
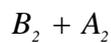
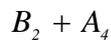
donde:

$$f_{Aw} = \frac{\sum_i f_{A_i}^2 \cdot A_i}{\sum_i f_{A_i} \cdot A_i} \qquad f_{Bw} = \frac{\sum_j f_{B_j}^2 \cdot B_j}{\sum_j f_{B_j} \cdot B_j}$$

$$Ma = \frac{\sum_i M_i f_{A_i} A_i}{\sum_i f_{A_i} A_i} \qquad Mb = \frac{\sum_j M_j f_{B_j} B_j}{\sum_j f_{B_j} B_j}$$

En el punto de gel debe cumplirse: $(p_A p_B)_C = \frac{1}{(f_{Aw} - 1) \cdot (f_{Bw} - 1)}$ (4.166)

A continuación, aplicaré esta ecuación general a los distintos tipos de polimerizaciones que serán utilizadas en este estudio:

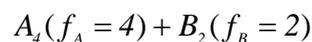


donde *A* representa los hidrógenos de los grupos amino y *B* los grupos epoxi.

En todos los casos, los hidrógenos de los grupos amino se mezclaron en proporción estequiométrica con los grupos epoxi; y por tanto, la conversión de grupos *A* es igual a la conversión de grupos *B* e igual a la conversión total del sistema, llamada *p*, ($p_A = p_B = p$).

SISTEMA DIEPOXI + DIAMINA ESTEQUIOMÉTRICO => $B_2 + A_4$ (1:1)

Se aplica la ecuación de Stockmayer genérica al sistema diepoxi-diamina estequiométrico. En este sistema hay un único tipo de grupos *A*, la diamina (A_4) cuya funcionalidad es 4 ($f_A = 4$) y un único tipo de grupos *B*, el diepoxi (B_2) con funcionalidad 2 ($f_B = 2$):



Puesto que A_4 y B_2 están en proporción estequiométrica: $\sum_i f_{A_i} A_i = \sum_j f_{B_j} B_j$ y

$$p_A = p_B = p.$$

Se define:

m = número de unidades de diamina presentes en la especie

n = número de unidades de epoxi presentes en la especie

Se pretende obtener una expresión para la concentración molar de la especie $E_{m,n}$, con m unidades de diamina y n unidades de diepoxi.

Aplicando la ecuación de Stockmayer, (ecuación (4.161)), a este sistema con $f_A = 4$ y $f_B = 2$ tenemos:

$$N\{m,n\} = \frac{K(f_A m - m)!(f_B n - n)!}{[(f_A m - m - n + 1)!(f_B n - n - m + 1)!]} \cdot \frac{x^m \cdot y^n}{m! \cdot n!} = \frac{K(4m - m)!(2n - n)!}{(4m - m - n + 1)!(2n - n - m + 1)!} \cdot \frac{x^m \cdot y^n}{m! \cdot n!}$$

donde:

$$x = \frac{\sum_i f_{A_i} A_i \left[\frac{p_B (1 - p_A)^{f_{A_i} - 1}}{1 - p_B} \right]}{\sum_i f_{A_i} A_i} = \frac{p \cdot (1 - p)^{4-1}}{(1 - p)} = p \cdot (1 - p)^2$$

$$y = \frac{\sum_j f_{B_j} B_j \left[\frac{p_A (1 - p_B)^{f_{B_j} - 1}}{1 - p_A} \right]}{\sum_j f_{B_j} B_j} = \frac{p \cdot (1 - p)^{2-1}}{(1 - p)} = p$$

$$K = \left(\sum_i f_{A_i} A_i \right) \cdot (1 - p_A) \cdot \frac{(1 - p_B)}{p_B} = 4 \cdot A_4 \cdot \frac{(1 - p)^2}{p} = 2 \cdot B_2 \cdot \frac{(1 - p)^2}{p}$$

Sustituyendo:

$$N\{m,n\} = A_4 \cdot 4 \cdot \frac{(1 - p)^2}{p} \cdot \frac{(3m)! \cdot (n)!}{(3m - n + 1)!(n - m + 1)!} \cdot \frac{(p \cdot (1 - p)^2)^m}{m!} \cdot \frac{p^n}{n!}$$

Reagrupando $(1 - p)$ y p tenemos que el número de moles de la especie m, n viene dado por:

$$N\{m,n\} = A_4 \cdot \frac{4 \cdot (3m)!}{(3m - n + 1)!(n - m + 1)! \cdot m!} \cdot p^{m+n-1} \cdot (1 - p)^{2m+2} \quad (4.167)$$

Finalmente, se puede obtener la expresión para la concentración molar de la especie m, n simplemente por sustituir el número de moles iniciales de diamina (A_4) por su concentración molar inicial, $[A_4]^0$, [43, 44, 46, 47]:

$$E_{m,n} = [A_4]^0 \cdot \frac{4 \cdot (3m)!}{(3m - n + 1)!(n - m + 1)! \cdot m!} \cdot p^{m+n-1} \cdot (1 - p)^{2m+2} \quad (4.168)$$

$E_{m,n}$ incluye a todos los posibles isómeros particulares que pueden ser generados con m unidades de diamina y n unidades de diepoxi y con la asunción de que no hay reacción intramolecular.

El número de posibles unidades de diamina y de epoxi presentes en cualquier molécula oligomérica están relacionados entre sí; de forma que, el número de unidades de epoxi tiene que cumplir:

$$m - 1 \leq n \leq 3m + 1$$

En la Figura 4.13 se muestran los dos monómeros, $E_{0,1}$ (DGEBA) y $E_{1,0}$ (MDEA), y uno de los posibles isómeros, $E_{3,5}$, del sistema DGEBA + MDEA.

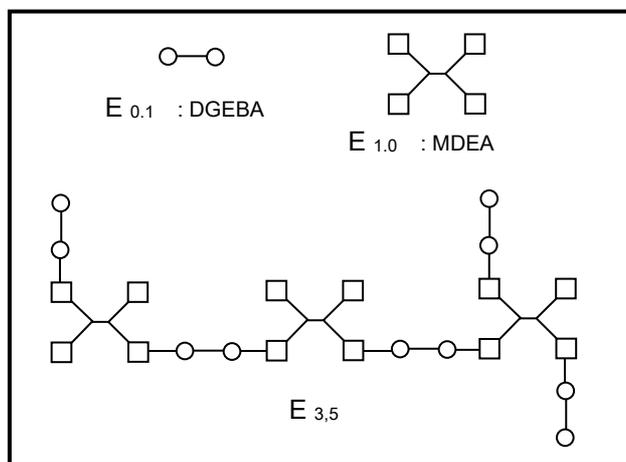


Figura 4.13: Algunas especies presentes en la polimerización de DGEBA y MDEA (B_2+A_4)

En cada molécula $E_{m,n}$ podemos asignar los siguientes términos, [50, 65]:

- número de equivalentes de epoxi no reactivos = $n - m + 1$
- número de equivalentes de H-amino no reactivos = $3m - n + 1$
- número de uniones o enlaces en la especie = $m + n - 1$
- número de equivalentes o grupos finales no reactivos = $2m + 2$

Teniendo en cuenta estas definiciones, podemos establecer el significado de la ecuación obtenida (ecuación (4.168)):

- El primer factor (término con factoriales) - viene del número de isómeros geométricos que puede haber en la especie $E_{m,n}$
- El segundo factor - es la probabilidad de encontrar $m + n - 1$ uniones en el polímero $E_{m,n}$
- El último factor - es la probabilidad de encontrar $2m + 2$ grupos finales no reactivos.

Para obtener la distribución de especies a cada conversión habrá que sumar las expresiones de $E_{m,n}$ de todas las posibles especies m, n , esto es:

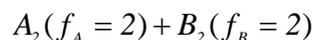
$$E = \sum_{m=1}^Z \sum_{n=m-1}^{3m+1} E_{m,n} + E_{0,1} \quad (4.169)$$

Los límites del sumatorio se establecen teniendo en cuenta que n puede variar desde $m-1$ hasta $3m+1$. La distribución se trunca para un particular valor de m máximo igual a Z . Z suele tomarse tal que la masa molecular promedio en peso de todas las especies consideradas estén de acuerdo con la predicción teórica dada por la ecuación (4.176), con un error menor de 0,5% [50,65]. Típicamente suele tomarse para una polimerización $B_2 + A_4$ un valor de $Z = 50$.

Es necesario añadir el segundo término en la expresión (4.169) para tener en cuenta a la especie 0,1 (monómero epoxi) que no estaba incluida en el sumatorio del primer término.

SISTEMA DIEPOXI + MONOAMINA ESTEQUIOMÉTRICO $\Rightarrow B_2 + A_2$ (1:1)

En este sistema hay un único tipo de grupos A , la monoamina (A_2) cuya funcionalidad es 2 ($f_A = 2$) y un único tipo de grupos B , el diepoxi (B_2) con funcionalidad 2 ($f_B = 2$):



La polimerización de este sistema dará lugar a una condensación lineal no ramificada. Aunque su distribución de pesos moleculares puede calcularse fácilmente desde la distribución más probable o de Flory; en este caso la hemos deducido utilizando la ecuación genérica de Stockmayer aplicada a una polimerización $A_2 + B_2$ estequiométrica.

Como en el sistema anterior, la conversión de grupos A es igual a la de grupos B e igual a la conversión global del sistema (p): $p_A = p_B = p$.

Se pretende obtener una expresión para la concentración molar de la especie genérica $E_{m',n}$ en función de la conversión, donde m' es el número de unidades de monoamina y n es el número de unidades de diepoxi presentes en esa especie.

Aplicando la ecuación de Stockmayer a este sistema donde $f_A = 2$ y $f_B = 2$, tenemos:

$$N\{m',n\} = \frac{K(f_A m' - m')! (f_B n - n)!}{[(f_A m' - m' - n + I)! (f_B n - n - m' + I)!]} \cdot \frac{x^{m'} \cdot y^n}{m'! \cdot n!} = \frac{K(2m' - m')! (2n - n)!}{(2m' - m' - n + I)! (2n - n - m' + I)!} \cdot \frac{x^{m'} \cdot y^n}{m'! \cdot n!}$$

donde:

$$x = \frac{\sum_i f_{A_i} A_i}{\sum_i f_{A_i} A_i} \left[\frac{p_B (1 - p_A)^{f_{A_i} - 1}}{1 - p_B} \right] = \frac{p \cdot (1 - p)^{2-1}}{(1 - p)} = p$$

$$y = \frac{\sum_j f_{B_j} B_j}{\sum_j f_{B_j} B_j} \left[\frac{p_A (1 - p_B)^{f_{B_j} - 1}}{1 - p_A} \right] = \frac{p \cdot (1 - p)^{2-1}}{(1 - p)} = p$$

$$K = \left(\sum_i f_{A_i} A_i \right) \cdot (1 - p_A) \cdot \frac{(1 - p_B)}{p_B} = 2 \cdot A_2 \frac{(1 - p)^2}{p} = 2 \cdot B_2 \frac{(1 - p)^2}{p}$$

Sustituyendo y reordenando llegamos a la ecuación que da el número de moles de la especie m', n :

$$N\{m',n\} = A_2 \cdot 2 \cdot \frac{(1 - p)^2}{p} \cdot \frac{(m')! \cdot (n)!}{(m' - n + I)! \cdot (n - m' + I)!} \cdot \frac{p^{m'}}{m'!} \cdot \frac{p^n}{n!}$$

$$N\{m',n\} = A_2 \cdot 2 \cdot \frac{I}{(m' - n + I)! \cdot (n - m' + I)!} \cdot p^{m'+n-1} \cdot (1 - p)^2 \quad (4.170)$$

Para obtener la expresión de la concentración molar de la especie m', n , simplemente se sustituye el número de moles iniciales de monoamina (A_2) por su concentración molar inicial $[A_2]^o$:

$$E_{m',n} = \frac{2 \cdot [A_2]^o}{(m' - n + I)! \cdot (n - m' + I)!} \cdot p^{m'+n-1} \cdot (1 - p)^2 \quad (4.171)$$

En cualquier molécula $E_{m',n}$ el número de unidades de epoxi (n) tiene que cumplir:

$m' - I \leq n \leq m' + I$. Existen, por tanto, dos casos posibles:

- $n = m'$
- $n \neq m' (n = m' + I \text{ y } n = m' - I)$

Sustituyendo estos casos en la ecuación anterior [56,66], tenemos:

$E_{m',n} = 2 \cdot [A_2]^o \cdot p^{m'+n-1} \cdot (1 - p)^2$	$n = m'$	(4.172)
$E_{m',n} = [A_2]^o \cdot p^{m'+n-1} \cdot (1 - p)^2$	$n \neq m' (n = m' \pm 1)$	

En la Figura 4.14 se muestran los dos monómeros, $E_{0,1}$ (DGEBA) y $E_{1,0}$ (ADM), y uno de los posibles isómeros, $E_{3,4}$, del sistema DGEBA+ADM.

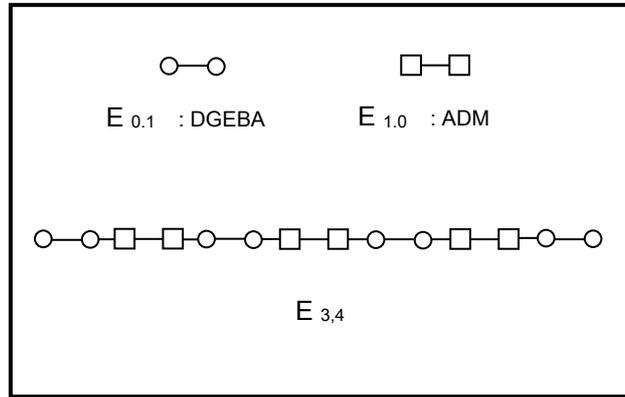


Figura 4.14: Algunas especies presentes en la polimerización de DGEBA y ADM (B_2+A_2)

En cada molécula $E_{m',n}$ podemos asignar los siguientes términos:

- número de equivalentes de epoxi no reactivos = $n - m' + 1$
- número de equivalentes de H-amino no reactivos = $m' - n + 1$
- número de uniones o enlaces en la especie = $m' + n - 1$
- número de equivalentes o grupos finales no reactivos = 2

Del mismo modo que en el caso anterior, podemos establecer el significado de la ecuación (4.172):

- El primer factor - viene del número de isómeros geométricos que puede haber en la especie $E_{m',n}$
- El segundo factor - es la probabilidad de encontrar el número de uniones que hay en el polímero $E_{m',n}$ ($m' + n - 1$)
- El último factor - es la probabilidad de encontrar 2 grupos finales no reactivos.

Para obtener la distribución de especies a cada conversión, habrá que sumar las expresiones de $E_{m',n}$ de todas las posibles especies m',n :

$$E = \sum_{m'=1}^Z \sum_{n=m'-1}^{m'+1} E_{m',n} + E_{0,1} \quad (4.173)$$

Los límites del sumatorio se establecen teniendo en cuenta que n puede variar desde $m' - 1$ hasta $m' + 1$. La distribución se trunca para un m' máximo igual Z' , usualmente comprendido entre $Z' = 30 - 50$.

El segundo término de la ecuación (4.173) se añade para tener en cuenta a la especie 0,1 (monómero epoxi) que no podía ser incluida en el sumatorio del primer término.

SISTEMAS DIEPOXI + MONOAMINA-DIAMINA (1:1) $\Rightarrow B_2 + \% A_2 - \% A_4$ (1:1)

En estos sistemas hay dos tipos de grupos A :

- la monoamina (A_2) con funcionalidad $f_{A_2} = 2$
- la diamina (A_4) con funcionalidad $f_{A_4} = 4$

y un único tipo de grupos B , el diepoxi (B_2) con funcionalidad 2 ($f_B = 2$). Tendremos por tanto:

$$\% A_2(f_{A_2} = 2) - \% A_4(f_{A_4} = 4) + B_2(f_B = 2)$$

La evolución de la distribución de especies va a depender y a ser diferente según la proporción de equivalentes amino procedentes de la monoamina y de la diamina.

Se pretende obtener una ecuación para la concentración molar de la especie genérica $E_{m,m',n}$ en función de la conversión, donde m, m' y n son respectivamente:

m = número de unidades de diamina presentes en la especie.

m' = número de unidades de monoamina presentes en la especie.

n = número de unidades de epoxi presentes en la especie.

Se deducirá una ecuación genérica para $E_{m,m',n}$ que sea función, además de la conversión, de la proporción de monoamina (MA) - diamina (DA) presente en el sistema. A partir de esta expresión se podrá calcular el $E_{m,m',n}$ para sistemas con cualquier relación MA-DA, y en particular para los sistemas de estudio:

- 75%DA-25%MA
- 50%DA-50%MA
- 25%DA-75%MA

En todos los sistemas los grupos amino y epoxi están en proporción estequiométrica:

$$\sum_i f_{A_i} A_i = \sum_j f_{B_j} B_j, \text{ sustituyendo } \Rightarrow (4A_4 + 2A_2 = 2B_2)$$

Por tanto, la conversión de grupos A es igual a la conversión de grupos B e igual a la conversión total del sistema ($p_A = p_B = p$).

Aplicando la ecuación de Stockmayer (ecuación (4.161)) al sistema genérico %A₄ - %A₂ + B₂, resulta:

$$N\{m, m', n\} = \frac{K((4m+2m') - (m+m'))! \cdot (2n-n)!}{\left[((4m+2m') - (m+m') - n + 1)! \cdot (2n - n - (m+m') + 1)! \right]} \cdot \frac{x_{A_4}^m \cdot x_{A_2}^{m'} \cdot y^n}{m! \cdot m'! \cdot n!}$$

$$N\{m, m', n\} = \frac{K(3m+m')! \cdot (n)!}{\left[((3m+m' - n + 1)! \cdot (n - m - m' + 1)! \cdot m! \cdot m'! \cdot n!) \right]} \cdot x_{A_4}^m \cdot x_{A_2}^{m'} \cdot y^n$$

donde

$$x_{A_4} = \frac{f_{A_4} A_4}{\sum_i f_{A_i} A_i} \left[\frac{p_B (1 - p_A)^{f_{A_4} - 1}}{1 - p_B} \right] = \frac{4A_4}{2A_2 + 4A_4} \cdot \frac{p \cdot (1 - p)^{4-1}}{(1 - p)} = \frac{4A_4}{2A_2 + 4A_4} p \cdot (1 - p)^2$$

$$x_{A_2} = \frac{f_{A_2} A_2}{\sum_i f_{A_i} A_i} \left[\frac{p_B (1 - p_A)^{f_{A_2} - 1}}{1 - p_B} \right] = \frac{2A_2}{2A_2 + 4A_4} \cdot \frac{p \cdot (1 - p)^{2-1}}{(1 - p)} = \frac{2A_2}{2A_2 + 4A_4} p$$

$$y = \frac{f_{B_j} B_j}{\sum_j f_{B_j} B_j} \left[\frac{p_A (1 - p_B)^{f_{B_j} - 1}}{1 - p_A} \right] = \frac{p \cdot (1 - p)^{2-1}}{(1 - p)} = p$$

$$K = 2B_2 \frac{(1 - p)^2}{p} = (2A_2 + 4A_4) \frac{(1 - p)^2}{p}$$

Sustituyendo:

$$N\{m, m', n\} = 2B_2 \frac{(1 - p)^2}{p} \frac{(3m + m')!}{\left[((3m + m' - n + 1)! \cdot (n - m - m' + 1)! \cdot m! \cdot m'! \right]} \cdot \left(\frac{4A_4}{2A_2 + 4A_4} \right)^m \cdot (p \cdot (1 - p)^2)^m \cdot \left(\frac{2A_2}{2A_2 + 4A_4} \right)^{m'} \cdot p^{m'} \cdot p^n$$

Reagrupando:

$$N\{m, m', n\} = 2B_2 \cdot \left(\frac{4A_4}{2A_2 + 4A_4} \right)^m \cdot \left(\frac{2A_2}{2A_2 + 4A_4} \right)^{m'} \cdot \frac{(3m + m')! \cdot p^{m+m'+n-1} \cdot (1 - p)^{2m+2}}{(3m + m' - n + 1)! \cdot (n - m - m' + 1)! \cdot m! \cdot m'!} \quad (4.174)$$

Los términos entre los paréntesis representan:

$\frac{4A_4}{2A_2 + 4A_4}$ -> la fracción de equivalentes amino procedentes de la diamina; denotado

anteriormente por $\circ /_{DA}$

$\frac{2A_2}{2A_2 + 4A_4}$ -> la fracción de equivalentes amino procedentes de la monoamina,

denotado anteriormente por $\circ /_{MA}$

Introduciendo estos conceptos en la ecuación anterior, resulta:

$$N\{m, m', n\} = 2B_2 \cdot (\circ/_{DA})^m (\circ/_{MA})^{m'} \frac{(3m + m')!}{(3m + m' - n + 1)! \cdot (n - m - m' + 1)! m! m'!} \cdot p^{m+m'+n-1} (1-p)^{2m+2} \quad (4.175)$$

Sustituyendo el número de moles iniciales de epoxi (B_2) por su concentración molar inicial $[B_2]^\circ$, se obtiene directamente la concentración molar de la especie $E_{m,m',n}$:

$$E_{m,m',n} = \underbrace{2[B_2]^\circ}_{(2[A_2]^\circ + 4[A_4]^\circ)} (\circ/_{DA})^m (\circ/_{MA})^{m'} \frac{(3m + m')!}{(3m + m' - n + 1)! \cdot (n - m - m' + 1)! m! m'!} \cdot p^{m+m'+n-1} (1-p)^{2m+2} \quad (4.176)$$

Esta ecuación genérica es válida para sistemas $B_2 + \% A_4 - \% A_2$ estequiométricos con cualquier proporción de monoamina y diamina.

Aplicando esta ecuación a los sistemas de estudio con mezcla de MA-DA, tenemos:

EPOXI+75%DIAMINA-25%MONOAMINA -> en este caso $\circ/_{DA} = 0.75$ y $\circ/_{MA} = 0.25$

$$E_{m,m',n} = 2[B_2]^\circ (0.75)^m (0.25)^{m'} \frac{(3m + m')!}{(3m + m' - n + 1)! \cdot (n - m - m' + 1)! m! m'!} \cdot p^{m+m'+n-1} (1-p)^{2m+2} \quad (4.177)$$

EPOXI+50%DIAMINA-50%MONOAMINA -> en este caso $\circ/_{DA} = 0.5$ y $\circ/_{MA} = 0.5$

$$E_{m,m',n} = 2[B_2]^\circ (0.5)^m (0.5)^{m'} \frac{(3m + m')!}{(3m + m' - n + 1)! \cdot (n - m - m' + 1)! m! m'!} \cdot p^{m+m'+n-1} (1-p)^{2m+2} \quad (4.178)$$

EPOXI+25%DIAMINA-75%MONOAMINA -> en este caso $\circ/_{DA} = 0.25$ y $\circ/_{MA} = 0.75$

$$E_{m,m',n} = 2[B_2]^\circ (0.25)^m (0.75)^{m'} \frac{(3m + m')!}{(3m + m' - n + 1)! \cdot (n - m - m' + 1)! m! m'!} \cdot p^{m+m'+n-1} (1-p)^{2m+2} \quad (4.179)$$

Aplicando esta ecuación genérica a los sistemas epoxi polimerizados sólo con monoamina (DGEBA/100%MA) y sólo con diamina (DGEBA/100%DA) esta ecuación se simplifica, obteniéndose las ecuaciones deducidas anteriormente (ecuación (4.172) y ecuación (4.168))

$E_{m,m',n}$ incluye a todos los posibles isómeros que se pueden generar con m unidades de diamina, m' unidades de monoamina y n unidades de epoxi presentes.

El número de posibles unidades de diamina, de monoamina y de epoxi existentes en cualquier especie $E_{m,m',n}$ están relacionadas entre si, de forma que el número de unidades de epoxi tiene que cumplir:

$$m + m' - 1 \leq n \leq 3m + m' + 1$$

En la Figura 4.15 se muestran los tres monómeros: $E_{1,0,0}$ (MDEA), $E_{0,1,0}$ (ADM) y $E_{0,0,1}$ (DGEBA), y uno de los posibles isómeros $E_{2,2,4}$ del sistema DGEBA + MDEA-ADM:

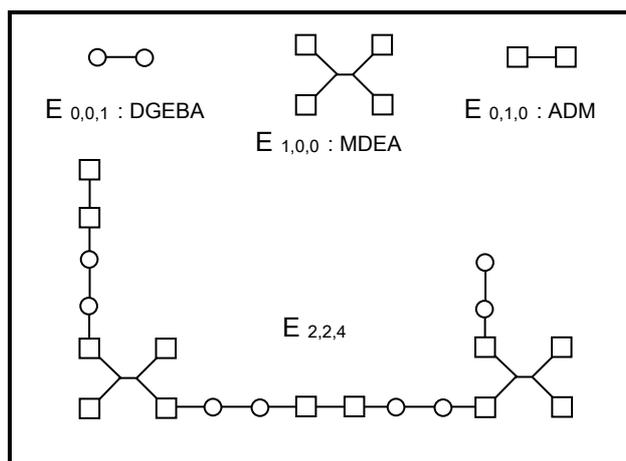


Figura 4.15: Algunas especies presentes en la polimerización de DGEBA con ADM y MDEA en diferentes proporciones ($B_2 + A_4-A_2$)

En cada molécula $E_{m,m',n}$ podemos asignar los siguientes términos:

- número de equivalentes de epoxi no reactivos = $n - m - m' + 1$
- número de equivalentes de H-amino no reactivos = $3m + m' - n + 1$
- número de uniones o enlaces en la especie = $m + m' + n - 1$
- número de equivalentes o grupos finales no reactivos = $2m + 2$

Del mismo modo que en los casos anteriores, se puede establecer el significado de la ecuación obtenida (4.176):

- El primer factor (término con factoriales) - viene del número de isómeros geométricos que puede haber en la especie $E_{m,m',n}$
- El segundo factor - es la probabilidad de encontrar el número de uniones que hay en la especie $E_{m,m',n}$ ($m + m' + n - 1$)
- El último factor - es la probabilidad de encontrar los $2m + 2$ grupos finales que no han reaccionado

Para obtener la concentración total de especies a cada conversión habrá que sumar las expresiones de $E_{m,m',n}$ de todas las posibles especies m, m', n :

$$E = \sum_{m=1}^Z \sum_{m'=1}^{Z'} \sum_{n=m+m'-1}^{3m+m'+1} E_{m,m',n} + \sum_{m'=1}^{Z'} \sum_{n=m'-1}^{m'+1} E_{0,m',n} + \sum_{m=1}^Z \sum_{n=m-1}^{3m+1} E_{m,0,n} + E_{0,0,1} \quad (4.180)$$

Los límites del primer sumatorio se establecen teniendo en cuenta que n puede variar desde $m+m'-1$ hasta $3m+m'+1$. La distribución se trunca para unos valores de m y m' máximos iguales a Z y Z' respectivamente, usualmente comprendidos entre 30-50.

El segundo, tercer y cuarto término de la ecuación (4.180) necesitan ser añadidos para tener en cuenta a aquellas especies que no están incluidas en el primer término. Así:

- El segundo término incluye a todas aquellas especies que tienen en su estructura unidades de monoamina y de epoxi, pero no tienen unidades de diamina.
- El tercer término incluye a aquellas especies que tienen unidades de diamina y epoxi en su estructura pero no tienen unidades de monoamina.
- El cuarto término incluye únicamente a la especie $0,0,1$ que es el monómero epoxi.

ANÁLISIS DE LAS ECUACIONES OBTENIDAS

Resumiendo, se ha deducido la siguiente expresión genérica para la evolución de la distribución de especies con la conversión:

$$E_{m,m',n} = 2[B_2]^o \left(\frac{o}{DA}\right)^m \left(\frac{o}{MA}\right)^{m'} \frac{(3m+m')!}{(3m+m'-n+1)! \cdot (n-m-m'+1)! \cdot m! \cdot m'!} \cdot p^{m+m'+n-1} (1-p)^{2m+2} \quad (4.181)$$

Sustituyendo en la ecuación:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{o}{DA} = 0.75, \quad \frac{o}{MA} = 0.25 \\ \frac{o}{DA} = 0.5, \quad \frac{o}{MA} = 0.5 \\ \frac{o}{DA} = 0.25, \quad \frac{o}{MA} = 0.75 \end{array} \right\} \text{resultan las expresiones para los sistemas} \left\{ \begin{array}{l} \text{DGEBA/75\%DA-25\%MA} \\ \text{DGEBA/50\%DA-50\%MA} \\ \text{DGEBA/25\%DA-75\%MA} \end{array} \right.$$

donde m, m' y n son respectivamente el número de unidades de diamina, monoamina y epoxi presentes en el sistema.

Esta ecuación se simplifica para los sistemas polimerizados sólo con monoamina y sólo con diamina, resultando:

- Sistema diepoxi + diamina $\Rightarrow B_2 + A_4$ (1:1) $\Rightarrow \circ/_{DA} = 1; \circ/_{MA} = 0; m' = 0$

$$E_{m,n} = [A_4]^o \cdot \frac{4 \cdot (3m)!}{(3m - n + 1)! \cdot (n - m + 1)! \cdot m!} \cdot p^{m+n-1} \cdot (1-p)^{2m+2} \quad (4.182)$$

- Sistema diepoxi + monoamina $\Rightarrow B_2 + A_2$ (1:1) $\Rightarrow \circ/_{DA} = 0; \circ/_{MA} = 1; m = 0$

$$E_{m',n} = 2 \cdot [A_2]^o \cdot p^{m'+n-1} \cdot (1-p)^2 \quad n = m' \quad (4.183)$$

$$E_{m',n} = [A_2]^o \cdot p^{m'+n-1} \cdot (1-p)^2 \quad n \neq m' (n = m' \pm 1) \quad (4.184)$$

Para analizar la evolución de las distribuciones con la conversión en los diferentes sistemas de estudio, se han calculado los pesos moleculares promedio en número, peso y zeta, definidos por:

$$Mn(p) = \frac{\sum E_{m,m',n}(p) \cdot M_{m,m',n}}{\sum E_{m,m',n}(p)} \quad (4.185)$$

$$Mw(p) = \frac{\sum E_{m,m',n}(p) \cdot M_{m,m',n}^2}{\sum E_{m,m',n}(p) \cdot M_{m,m',n}} \quad (4.186)$$

$$Mz(p) = \frac{\sum E_{m,m',n}(p) \cdot M_{m,m',n}^3}{\sum E_{m,m',n}(p) \cdot M_{m,m',n}^2} \quad (4.187)$$

donde:

$M_{m,m',n}$ es la masa molecular de la especie m, m', n calculada mediante:

$$M_{m,m',n} = m \cdot M_{DA} + m' \cdot M_{MA} + n \cdot M_{DGEBA} \quad (4.188)$$

M_{DA} , M_{MA} y M_{DGEBA} son las masas moleculares de la diamina MDEA, monoamina ADM y del epoxi DGEBA respectivamente.

El sumatorio debe extenderse a todas las posibles especies m, m', n según lo dispuesto en las ecuaciones (4.169), (4.173) y (4.180) para los diferentes sistemas.

Sustituyendo las correspondientes funciones $E_{m,m',n}$ en las ecuaciones (4.185), (4.186), (4.187), se obtiene la evolución de los pesos moleculares promedio en número, peso y zeta con la conversión para nuestros cinco sistemas de estudio. El resultado se muestra en la Figura 4.16:

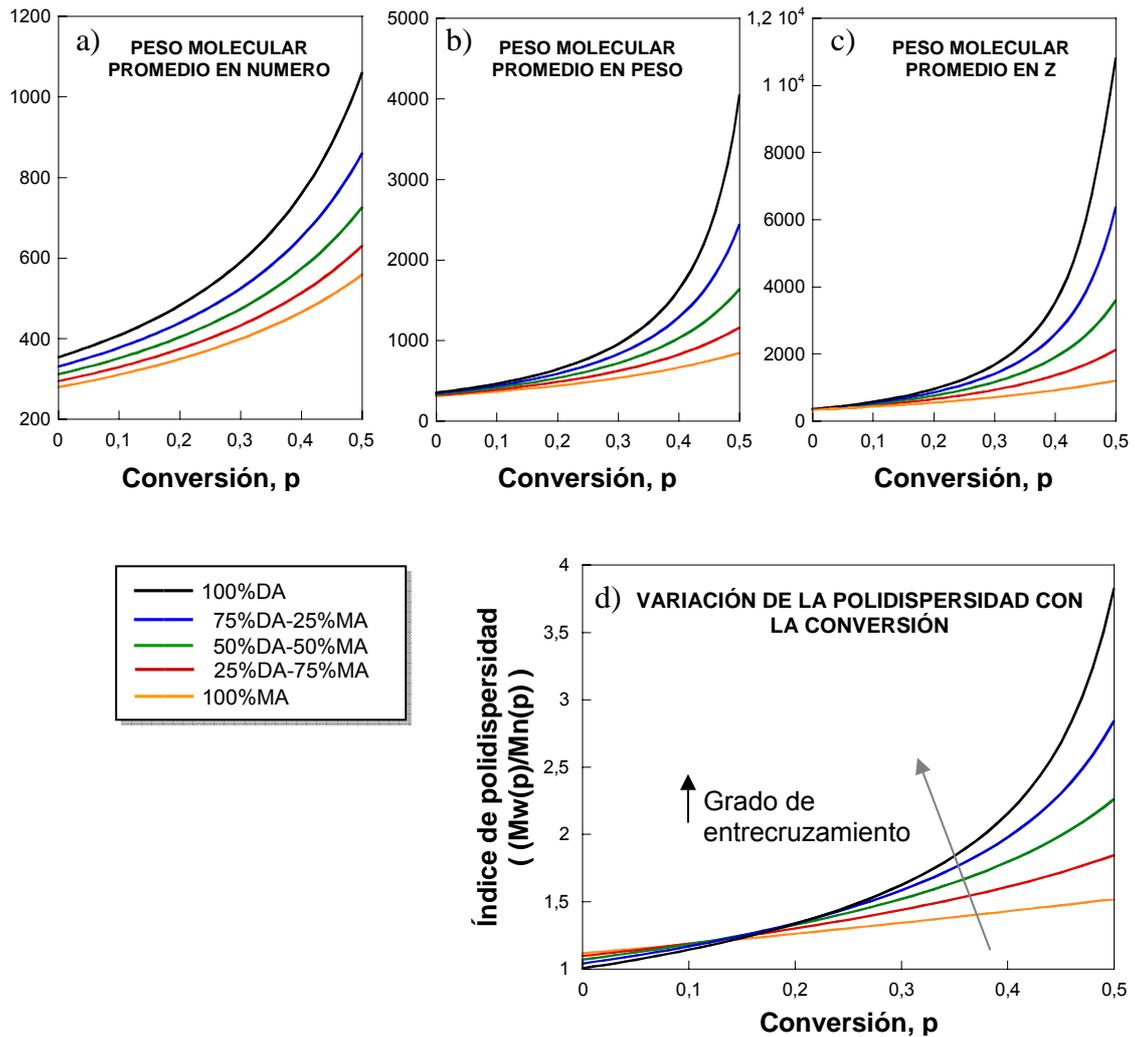


Figura 4.16: Variación con la conversión de los pesos moleculares promedios en número, peso y zeta, y del índice de polidispersidad, para sistemas DGEBA/ADM(MA)-MDEA(DA) con diferente proporción de MA y DA polimerizando según la distribución teórica de Stockmayer

La Figura 4.16 muestra que cuanto mayor es el grado de entrecruzamiento del sistema epoxi; es decir, a mayor relación diamina/monoamina en el sistema, mayor es el

aumento de su tamaño con la conversión. Este resultado coincide con los obtenidos considerando al sistema epoxi-amina como monodisperso (Figura 4.12).

Para estudiar cómo son las distribuciones de pesos moleculares en los diferentes sistemas, se ha calculado el índice de polidispersidad (M_w/M_n) como una medida de la anchura de la distribución (Figura 4.16(d)), obteniéndose que:

- En todos los sistemas el índice de polidispersidad de la distribución aumenta con la conversión; lo que significa que en todos los casos al avanzar la reacción, la distribución se va haciendo cada vez más ancha.
- Cuanto mayor es el grado de entrecruzamiento del sistema (a mayor relación diamina/monoamina en el sistema) mayor es el aumento de la polidispersidad de la distribución con la conversión.

4.4 PROCEDIMIENTO EN EL ANÁLISIS TERMODINÁMICO

El objetivo principal del análisis termodinámico de separación de fases es obtener los diagramas de fases de los sistemas de estudio, antes y durante la reacción.

Para ello, se ha aplicado un modelo termodinámico basado en la teoría de red de Flory-Huggins. En este modelo existe un parámetro semiempírico conocido como parámetro de interacción (χ), que en general, depende de la temperatura y la composición; y para el caso de un sistema reaccionando, puede depender también de la conversión, $\chi(T, \phi, p)$. El análisis termodinámico pasa por determinar el parámetro χ y su dependencia con dichas variables [67].

El parámetro de interacción se determina aplicando el modelo a ciertos datos experimentales, que en este caso fueron las curvas de puntos de nube.

Una vez que el parámetro de interacción es conocido, se introduce en el sistema de ecuaciones del modelo, y de la resolución del mismo se construye el diagrama de fases.

El procedimiento general que se ha seguido en el análisis termodinámico para cualquiera de los sistemas de estudio se esquematiza en la Figura 4.17:

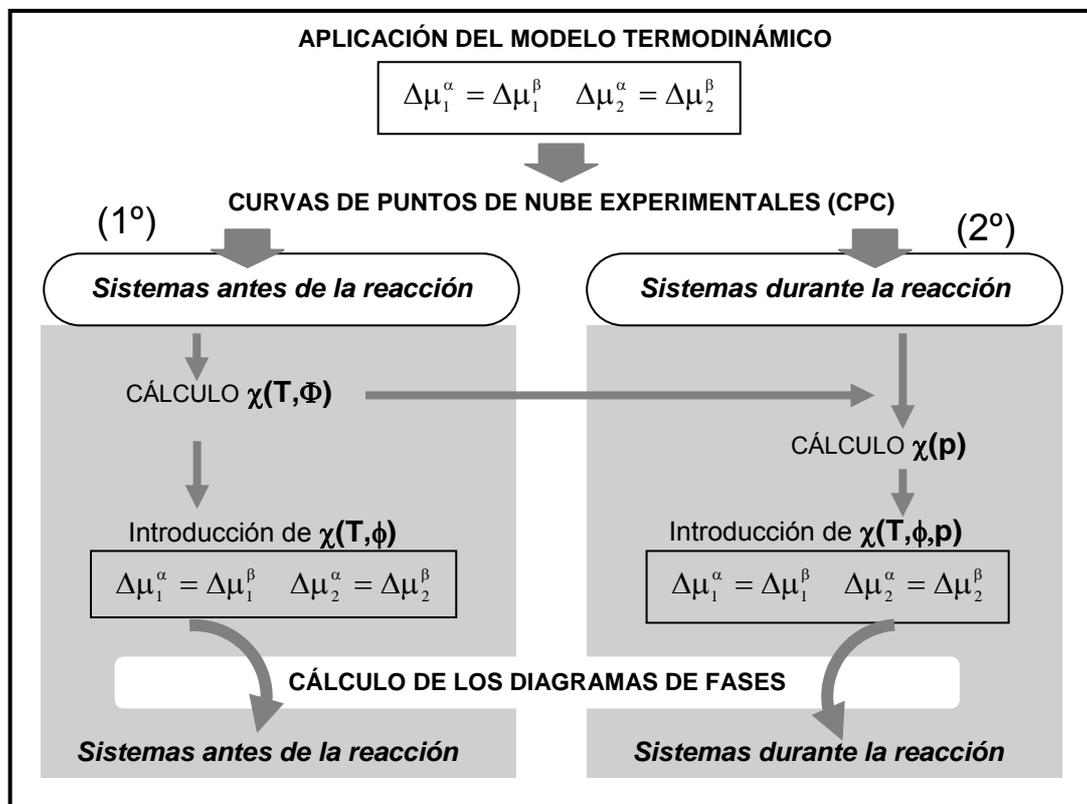


Figura 4.17: Esquema del procedimiento seguido en el análisis termodinámico

El análisis termodinámico de separación de fases se ha realizado aplicando la condición de equilibrio de fases ($\Delta\mu_1^\alpha = \Delta\mu_1^\beta$; $\Delta\mu_2^\alpha = \Delta\mu_2^\beta$) a las curvas de puntos de nube medidas experimentalmente.

La condición de equilibrio de fases se deriva a partir de la expresión para la energía libre de Gibbs de mezcla (ΔG^m) desarrollada en la teoría de Flory-Huggins, tal y como se ha descrito anteriormente (Sección 4.2.2.2).

En líneas generales, el procedimiento seguido en el análisis termodinámico de los sistemas de estudio consistió en dos pasos:

- EN UN PRIMER PASO, el modelo se aplica a las curvas de puntos de nube de los sistemas sin reacción. Del ajuste se determina la dependencia de χ con la temperatura, $\chi(T)$, y si fuera necesario también con la composición, $\chi(T, \phi)$. Conocido $\chi(T, \phi)$, se introduce en el sistema de ecuaciones anterior y de su resolución se pueden construir los diagramas de fases junto con los elementos que definen el proceso de separación de fases.
- EN UN SEGUNDO PASO, el modelo se aplica a las curvas de puntos de nube de los mismos sistemas pero ahora durante la reacción a una determinada temperatura de polimerización. Puesto que la dependencia de χ con la temperatura y la composición ya se conoce del paso anterior, se utiliza en el sistema de ecuaciones y del ajuste se calcula la dependencia de χ con la conversión, $\chi(p)$. Conociendo la dependencia total de χ , $\chi(T, \phi, p)$, se introduce en las ecuaciones del modelo y de la resolución del mismo se construyen los diagramas de fases para los sistemas durante la reacción.

Es importante tener en cuenta que para realizar el análisis termodinámico de separación de fases debemos partir de ciertos datos experimentales, que son las curvas de puntos de nube para los sistemas antes y durante la polimerización [22].

4.5 REFERENCIAS

1. Williams, R. J. J.; Rozenberg, B. A.; Pascault, J. P. en *Advances in Polymer Science, Vol. 128: Polymer Analysis, Polymer Physics*; Springer: Berlin 1997, p. 95-156.
2. Lasheras, J. M.; Carrasquilla, J. F. en *Ciencia de Materiales*; Editorial Donosita, S. A.: San Sebastián 1991; capítulo 7, p. 103.
3. Bonnaud, L.; Bonnet, A.; Pascault, J. P.; Sautereau, H.; Riccardi, C. C.; *Journal of Applied Polymer Science* 2002, 83, 1385-1396.
4. Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Gomes de Azevedo, E. en *Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases*, 3ª edición; Prentice Hall: Madrid 2000; capítulo 8, p. 337.
5. Krause, S. en *Polymer Blends, volumen 1*; Eds.: Paul, D. R., Newman, S.; Academic Press, Inc: San Diego 1978; capítulo 2, p. 15.
6. Bae, Y. C.; Lambert, S. M.; Soane, D. S.; Prausnitz, J. M.; *Macromolecules* 1991, 24, 4403-4407.
7. Pascault, J. P.; Williams, R. J. J. en *Polymer Blends Vol. 1: Formulation*; Eds.: Paul, D. R., Bucknall, C. B.; John Wiley & Sons, Inc: New York 2000; capítulo 13, p. 379-415.
8. Paul, D. R. en *Polymer Blends, volumen 1*; Eds.: Paul, D. R., Newman, S.; Academic Press, Inc: San Diego 1978; capítulo 1, p. 1.
9. Kwei, T. K.; Wang, T. T. en *Polymer Blends, volumen 1*; Eds.: Paul, D. R., Newman, S.; Academic Press, Inc: San Diego 1978; capítulo 4, p. 141.
10. Munk, P. en *Introduction to Macromolecular Science*; John Wiley & Sons, Inc: New York 1989; capítulo 3, p. 217
11. Paul, D. R.; Bucknall, C. B. en *Polymer Blends Vol. 1: Formulation*; Eds.: Paul, D. R., Bucknall, C. B.; John Wiley & Sons, Inc: New York 2000; capítulo 1, p. 1.
12. Sperling, L. H. en *Introduction to Physical Polymer Science*, 2ª edición; John Wiley & Sons, Inc: New York 1992; capítulo 4, p. 122.
13. Ulrich, E. en *Introduction to Polymer Physics*; Springer-Verlag: Berlin 1990; capítulo 13, p. 158.
14. Brydson, J. A. en *Plastics Materials*, 7ª edición; Butterworth-Heinemann: Oxford 1999; capítulo 5, p. 89.
15. Sperling, L. H. en *Introduction to Physical Polymer Science*, 2ª edición; John Wiley & Sons, Inc: New York 1992; capítulo 3, p. 65.
16. Van Krevelen, D. W. en *Properties of Polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*; Elsevier Science Publishers BV.: Amsterdam 1990; capítulo 7, p. 189.
17. Hildebrand, J.; Scott, R. en *The Solubility of Nonelectrolytes*, 3ª edición; Reinhold: New York 1949.
18. Hansen, C. M. en *Solvents Theory and Practice, Advances in Chemistry Series 124*; Ed.: Tess, R. W.; American Chemical Society: Washington DC. 1973; capítulo 4.

19. Du, Y; Xue, Y.; Frisch, H. L. en *Physical Properties of Polymers Handbook*; Ed.: Mark, J. E.; American Institute of Physics: New York 1996; capítulo 16, p. 227.
20. Fried, J. R. en *Polymer Science and Technology*; Prentice Hall PTR, Englewood Cliffs: New Jersey 1995; capítulo 3, p. 81.
21. Bicerano, J. en *Prediction of Polymer Properties*; Marcel Dekker, Inc.: New York 1993; capítulo 5, p. 104.
22. Coleman, M. M.; Graf, J. F.; Painter, P. C. en *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends: practical guides for predicting & designing miscible polymer mixtures*; Technomic Publishing Company, Inc: Lancaster 1991; capítulo 2, p. 49.
23. Flory, P. J.; *Journal of Chemical Physics* 1941, 9, 660-661; 1942, 10, 51-61.
24. Huggins, M. L.; *Journal of Chemical Physics* 1941, 9, 440; *Journal of the American Chemical Society* 1942, 64, 1712-1719.
25. Strobl, G. en *The Physics of Polymers*, 2ª edición; Springer: Berlin 1997; capítulo 3, p. 83.
26. Merfeld, G. D.; Paul, D. R. en *Polymer Blends Vol. 1: Formulation*; Eds.: Paul, D. R., Bucknall, C. B.; John Wiley & Sons, Inc: New York 2000; capítulo 3, p. 55.
27. Coleman, M. M.; Graf, J. F.; Painter, P. C. en *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends: practical guides for predicting & designing miscible polymer mixtures*; Technomic Publishing Company, Inc: Lancaster 1991; capítulo 1, p. 1.
28. Ragone, D. V. en *Thermodynamics of Materials, volume II*; John Wiley & Sons, Inc: New York 1995; capítulo 1, p. 12.
29. Sanchez, I. C. en *Polymer Blends, volumen 1*; Eds.: Paul, D. R., Newman, S.; Academic Press, Inc: San Diego 1978; capítulo 3, p. 115.
30. Lipatov, Y. S.; Nesterov, A. E. en *Polymer Thermodynamics Library, Vol. 1: Thermodynamics of Polymer Blends*; Technomic Publishing Company, Inc: Lancaster 1997; capítulo 1, p. 7.
31. Llorente, M. A; Horta, A. en *Técnicas de Caracterización de Polímeros*; UNED: Madrid 1991; capítulo 8, p. 156.
32. Koningsveld, R.; Staverman, A. J.; *Journal of Polymer Science: Part A-2* 1968, 6, 305-323; 325-347; 349-366.
33. Auad, M. L.; Aranguren, M. I.; Borrajo, J.; *Polymer* 2001, 42, 6503-6513.
34. Borrajo, J.; Riccardi, C. C.; Moschiar, S. M.; Williams, R. J. J. en *Rubber-Toughened Plastics, Advances in Chemistry Series 222*; Ed.: Riew, C.K.; American Chemical Society: Washington DC. 1989; capítulo 14, p. 319.
35. Auad, M. L.; Borrajo, J.; Aranguren, M. I. en *Homolytic and Heterolytic Reactions: Problems and Solutions*; Eds.: Zaikov, G. E., Monakov, Y. B., Jimenez, A.; Nova Science Publishers, Inc: Hauppauge 2004; capítulo 7, p. 175-195.
36. Koningsveld, R.; Kleintjens, L. A.; *Macromolecules* 1971, 4, 5, 637-641.
37. Bae, Y. C.; Shim, J. J.; Soane, D. S.; Prausnitz, J. M.; *Journal of Applied Polymer Science* 1993, 47, 7, 1193-1206.
38. Choi, J. J.; Bae, Y. C.; *Fluid Phase Equilibria* 1999, 157, 213-228.

39. Jaffrennou, B.; Soulé, E. R.; Méchin, F.; Borrajo, J.; Pascault, J. P.; Williams, R. J. J.; *Polymer* 2004, 45, 7185-7192.
40. Schroeder, W. F.; Auad, M. L.; Barcia Vico, M. A.; Borrajo, J.; Aranguren, M. I.; *Polymer* 2005, 46, 2306-2319.
41. Riccardi, C. C.; Borrajo, J.; Meynie, L.; Fenouillot, F.; Pascault, J. P.; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 2004, 42, 1361-1368.
42. Verchère, D.; Sautereau, H.; Pascault, J. P.; Moschiar, S. M.; Riccardi, C. C.; Williams, R. J. J. en *Toughened Plastics I: Science and Engineering, Advances in Chemistry Series 233*; Eds.: Riew, C. K., Kinloch, A. J.; American Chemical Society: Washington DC. 1993; capítulo 14, p. 335.
43. Riccardi, C. C.; Borrajo, J.; Meynie, L.; Fenouillot, F.; Pascault, J. P.; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 2004, 42, 1351-1360.
44. Riccardi, C. C.; Borrajo, J.; Williams, R. J. J.; Girard-Reydet, E.; Sautereau, H.; Pascault, J. P.; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 1996, 34, 349-356.
45. Borrajo, J.; Riccardi, C. C.; Williams, R. J. J.; Cao, Z. Q.; Pascault, J. P.; *Polymer* 1995, 36, 18, 3541-3547.
46. Soulé, E.; García de la Mata, M.; Borrajo, J.; Oyanguren, P. A.; Galante, M. J.; *Journal of Materials Science* 2003, 38, 2809-2814.
47. Larrañaga, M.; Gabilondo, N.; Kortaberria, G.; Serrano, E.; Remiro, P.; Riccardi, C. C.; Mondragón, I.; *Polymer* 2005, 46, 7082-7093.
48. Qian, C.; Mumby, S. J.; Eichinger, B. E.; *Macromolecules* 1991, 24, 1655-1661.
49. Ruseckaite, R. A.; Williams, R. J. J.; *Polymer International* 1993, 30, 11-16.
50. Riccardi, C. C.; Borrajo, J.; Williams, R. J. J.; *Polymer* 1994, 35, 25, 5541-5550.
51. Schroeder, W. F.; Yáñez, M. J.; Aranguren, M. I.; Borrajo, J.; *Journal of Applied Polymer Science* 2006, 100, 4539-4549.
52. Soulé, E. R.; Eliçabe, G. E.; Borrajo, J.; Williams, R. J. J.; *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2007, 46, 7535-7542.
53. Rodriguez, F. en *Principles of Polymer Systems*, 3ª edición; Hemisphere Publishing Corporation: New York 1989; capítulo 6, p. 145.
54. Munk, P. en *Introduction to Macromolecular Science*; John Wiley & Sons, Inc: New York 1989; capítulo 1, p. 82.
55. Oyanguren, P. A.; Riccardi, C. C.; Williams, R. J. J.; Mondragon, I.; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 1998, 36, 1349-1359.
56. Zucchi, I. A.; Galante, M. J.; Borrajo, J.; Williams, R. J. J.; *Macromolecular Chemistry and Physics* 2004, 205, 676-683.
57. Peebles, L. H. en *Molecular Weight Distributions in Polymers*; Interscience Publishers, John Wiley & Sons, Inc.: New York 1971.
58. Painter, P. C.; Coleman, M. M. en *Fundamentals of Polymer Science: An introductory text*, 2ª edición; CRC Press: Boca Raton 1997; capítulo 4, p. 83.

59. Williams, R. J. J.; Borrajo, J.; Adabbo, H. E.; Rojas, A. J. en *Rubber Modified Thermoset Resins, Advances in Chemistry Series 208*; Eds.: Riew, C. K., Gillham, J. K.; American Chemical Society: Washington, DC. 1984; capítulo 13, p. 195-213.
60. Odian, G. en *Principles of Polymerization*, 3ª edición; John Wiley & Sons, Inc: New York 1991; capítulo 2, p. 53.
61. Vázquez, A.; Rojas, A. J.; Adabbo, H. E.; Borrajo, J.; Williams, R. J. J.; *Polymer* 1987, 28, 1156-1164.
62. Moschiar, S. M.; Riccardi, C. C.; Williams, R. J. J.; Verchere, D.; Sautereau, H.; Pascault, J. P.; *Journal of Applied Polymer Science* 1991, 42, 717-735.
63. Stockmayer, W. H.; *Journal of Polymer Science* 1952, 9, 69-71; 1953, 11, 424.
64. Peebles, L. H. en *Polymer Handbook. Volume I*, 4ª edición; Eds.: Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A.; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey 1999; capítulo 2, p. 354.
65. Riccardi, C. C.; Borrajo J.; *Polymer International* 1993, 32, 241-246.
66. Zucchi, I. A.; Galante, M. J.; Borrajo, J.; Williams, R. J. J.; *Macromolecular Symposia* 2003, 198, 295-307.
67. Kamide, K.; Matsuda S.; Shirataki, H.; *European Polymer Journal* 1990, 26, 4, 379-391.

CAPÍTULO 5

**RESULTADOS
TERMODINÁMICOS DE
LA SEPARACIÓN DE FASES**

RESULTADOS TERMODINÁMICOS DE LA SEPARACIÓN DE FASES

5.1	INTRODUCCIÓN	3
5.2	MEZCLA PRECURSOR EPOXI Y POLIESTIRENO (DGEBA + PS)	5
5.2.1	EXPERIMENTAL	6
5.2.1.1	<i>Preparación de las muestras</i>	6
5.2.1.2	<i>Medida de los puntos de nube</i>	6
5.2.1.3	<i>Resultados experimentales</i>	8
5.2.2	APLICACIÓN DEL MODELO TERMODINÁMICO	9
5.2.2.1	<i>Consideraciones y niveles de aproximación</i>	9
5.2.2.2	<i>Procedimiento del análisis termodinámico</i>	15
5.2.3	RESULTADOS	24
5.2.3.1	<i>Condiciones de punto de nube</i>	24
5.2.3.2	<i>Condiciones de separación de fases avanzada</i>	32
5.3	MEZCLAS SISTEMAS EPOXI-AMINA Y POLIESTIRENO ANTES DE LA POLIMERIZACIÓN (DGEBA/%ADM-%MDEA(0) + PS)	43
5.3.1	EXPERIMENTAL	45
5.3.1.1	<i>Preparación de las muestras</i>	45
5.3.1.2	<i>Medida de los puntos de nube</i>	45
5.3.1.3	<i>Resultados experimentales</i>	46
5.3.2	APLICACIÓN DEL MODELO TERMODINÁMICO	49
5.3.2.1	<i>Consideraciones y niveles de aproximación</i>	49
5.3.2.2	<i>Procedimiento del análisis termodinámico</i>	60

5.3.3	RESULTADOS	81
5.3.3.1	<i>Diagramas de fases</i>	82
5.3.3.2	<i>Distribuciones de especies en las fases separadas</i>	89
5.3.3.3	<i>Análisis de la miscibilidad de las diferentes mezclas</i>	97
5.4	MEZCLAS SISTEMAS EPOXI-AMINA Y POLIESTIRENO DURANTE LA POLIMERIZACIÓN (DGEBA/%ADM-%MDEA(p) + PS)	109
5.4.1	EXPERIMENTAL	111
5.4.1.1	<i>Preparación de las muestras</i>	111
5.4.1.2	<i>Medida de los puntos de nube</i>	111
5.4.1.3	<i>Resultados experimentales</i>	115
5.4.2	APLICACIÓN DEL MODELO TERMODINÁMICO	121
5.4.2.1	<i>Consideraciones y niveles de aproximación</i>	121
5.4.2.2	<i>Procedimiento del análisis termodinámico</i>	138
5.4.3	RESULTADOS	152
5.4.3.1	<i>Diagramas de fases</i>	153
5.4.3.2	<i>Distribuciones de especies en las fases separadas</i>	160
5.4.3.3	<i>Efecto de la polimerización sobre la miscibilidad de las mezclas</i>	181
5.5	REFERENCIAS	189

RESULTADOS TERMODINÁMICOS DE LA SEPARACIÓN DE FASES

El objetivo de este capítulo es analizar termodinámicamente la separación de fases en los diferentes sistemas de estudio modificados con poliestireno, utilizando un modelo basado en la teoría de Flory-Huggins.

Este estudio se realizará en tres etapas: primeramente se analizará la mezcla formada por el precursor epoxi y el poliestireno (DGEBA+PS); luego se analizarán las mezclas de los precursores epoxi-amina modificados con poliestireno (DGEBA/%ADM-%MDEA(0)+PS) antes de la polimerización; y finalmente se analizará la separación de fases de los sistemas epoxi-amina modificados con PS anteriores durante la polimerización (DGEBA/%ADM-%MDEA(p)+PS), estudiando la separación de fases inducida por la polimerización (PIPS).

El propósito de este análisis termodinámico es obtener los diagramas de fases de las diferentes mezclas y analizar el efecto de la polidispersidad de los componentes en la separación de fases. Además, se estudiarán las distribuciones de especies en las fases separadas y se analizarán los factores que afectan a la miscibilidad de las mezclas

Este capítulo se divide en varias secciones:

- *INTRODUCCIÓN*: se comenta la importancia de conocer el diagrama de fases de una mezcla y el efecto de la polidispersidad de los componentes en la separación de fases. Además, se describe el procedimiento seguido en la aplicación del modelo de Flory-Huggins a las mezclas de estudio.
- *MEZCLA PRECURSOR EPOXI Y POLIESTIRENO (DGEBA+PS)*: en este apartado se analiza termodinámicamente la separación de fases del precursor epoxi (DGEBA) modificado con diferentes cantidades de PS; analizando las condiciones de puntos de nube y también el avance de la separación de fases.
- *MEZCLAS SISTEMAS EPOXI-AMINA Y POLIESTIRENO ANTES DE LA POLIMERIZACIÓN (DGEBA/%ADM-%MDEA(0)+PS)*: en esta sección se analiza termodinámicamente la separación de fases antes de la polimerización de la mezcla anterior una vez que se han añadido los correspondientes agentes polimerizantes de estudio, los cuales están formados por diferentes proporciones de la monoamina ADM y la diamina MDEA. De esta forma, se estudiará la separación de fases de cinco sistemas diferentes DGEBA/ADM-

MDEA modificados con PS antes de su polimerización, analizando el efecto de la proporción de ambos agentes polimerizantes sobre la miscibilidad de la mezcla.

- *MEZCLAS SISTEMAS EPOXI-AMINA Y POLIESTIRENO DURANTE LA POLIMERIZACIÓN (DGEBA/%ADM-%MDEA(p)+PS):* en este apartado se estudia termodinámicamente la separación de fases de los cinco sistemas anteriores DGEBA/ADM-MDEA modificados con PS, pero ahora durante su polimerización; estudiando de esta forma, la separación de fases inducida por la polimerización (PIPS). Además, se analizará el efecto de la proporción de monoamina-diamina, la proporción de modificador y la temperatura de polimerización sobre la miscibilidad de la mezcla reactiva.

5.1 INTRODUCCIÓN

Para predecir el comportamiento de fases de cualquier mezcla en general, y de una mezcla polimérica en particular, es imprescindible conocer su diagrama de fases.

Los diagramas de fases de las mezclas poliméricas son cualitativamente diferentes al del resto de mezclas monodispersas, debido a la polidispersidad intrínseca que poseen los polímeros [1,2].

Las relaciones termodinámicas para el equilibrio de fases de sistemas polidispersos no son fáciles; sin embargo, es necesario considerarlas para tener una comprensión satisfactoria del comportamiento de fases de sistemas poliméricos polidispersos, necesaria para el desarrollo, producción y procesado de materiales poliméricos.

En este capítulo se pretende estudiar el comportamiento de fases y obtener los diagramas de fases de nuestros sistemas poliméricos formados por diferentes sistemas epoxi modificados con PS, analizando el efecto que tiene la polidispersidad de los componentes en la separación de fases.

Para ello, se analizará termodinámicamente la separación de fases en las mezclas de estudio utilizando un modelo basado en la teoría de red de Flory-Huggins [3,4]. Para estudiar el efecto de la polidispersidad de los componentes, el análisis se realizará en varios niveles de aproximación, aumentando gradualmente el realismo y la complejidad del análisis por considerar la polidispersidad de los componentes.

La aplicación del modelo (basado en la teoría de Flory-Huggins) a cada mezcla de estudio se compone fundamentalmente de las siguientes tres etapas:

1. *Determinación experimental de la curva de puntos de nube de la mezcla*

Implica la determinación de los puntos de nube, o inicio de la separación de fases, para diferentes composiciones de modificador PS en la mezcla.

Los puntos de nube se caracterizan por la aparición de una opalescencia [5] en la mezcla y se determinarán utilizando un aparato de medición de luz transmitida acoplado a un láser de helio-neon que ha sido descrito en la *Sección 2.2.1* del *Capítulo 2* de Experimental. Los puntos de nube para las mezclas sin reacción vienen dados por las temperaturas de puntos de nube, mientras que para las mezclas reaccionando vienen dados por las conversiones de puntos de nube.

2. *Determinación del parámetro de interacción, χ , de la mezcla*

Como se ha descrito anteriormente, el parámetro de interacción es un parámetro que aparece en la teoría de Flory-Huggins y que da idea de la interacción entre

los componentes de la mezcla. Para realizar el análisis es necesario conocerlo, pero no se puede medir experimentalmente, sin embargo, se puede determinar teóricamente aplicando el modelo a la curva de puntos de nube experimental. Para ello, se establece la condición de equilibrio de fases a los puntos de nube experimentales; y, de la resolución del equilibrio de fases y del ajuste con las variables se obtiene el parámetro de interacción de la mezcla y su dependencia con las variables. Para las mezclas sin reacción, χ es dependiente de la temperatura y puede ser también dependiente de la composición, $\chi(T, \phi_2)$. Para las mezclas reaccionando, χ puede depender además de la conversión, $\chi(p)$.

3. *Construcción del diagrama de fases*

Una vez conocido el parámetro de interacción de la mezcla y su dependencia con las variables, se construye el diagrama de fases haciendo un cálculo inverso [6,7]. Así, se introduce el parámetro de interacción en las ecuaciones del equilibrio de fases y se resuelven, obteniéndose la curva de puntos de nube teórica y la curva de sombra que dan respectivamente las composiciones de la fase matriz y la fase emergente. Se determina también la curva espinodal y la localización del punto crítico, introduciendo el χ obtenido en las correspondientes ecuaciones de cálculo. Además de la construcción del diagrama de fases, cuando se tiene en cuenta la polidispersidad de los componentes en el análisis, se pueden determinar teóricamente las distribuciones de especies de ambos componentes en las fases separadas.

Como se ha comentado, este análisis termodinámico de la separación de fases de las mezclas de estudio se dividirá en tres apartados:

- En primer lugar, se analizará la separación de fases en la mezcla del precursor epoxi y el poliestireno (DGEBA+PS).
- En segundo lugar, se añadirá el agente polimerizante a la mezcla anterior y se analizará la separación de fases en varios precursores epoxi-amina modificados con PS antes de la polimerización (DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS).
- En tercer lugar, se analizará la separación de fases de las mezclas anteriores, sistemas epoxi-amina modificados con PS, durante la polimerización a una determinada temperatura (DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS); para lo cual se empleará el parámetro de interacción calculado en el apartado anterior y se determinará su dependencia con la conversión.

5.2 MEZCLA PRECURSOR EPOXI Y POLIESTIRENO (DGEBA+PS)

El objetivo de este apartado es estudiar termodinámicamente la separación de fases en la mezcla formada por el precursor epoxi (DGEBA) y el poliestireno (PS), analizando las condiciones de puntos de nube y el avance de la separación de fases con la temperatura para dos composiciones determinadas de la mezcla. Además, se pretende estudiar el efecto de la polidispersidad del PS en la separación de fases.

El análisis termodinámico se realizará utilizando un modelo basado en la teoría de Flory-Huggins y será llevado a cabo en dos niveles de aproximación diferentes: considerando al PS una especie monodispersa y teniendo en cuenta su polidispersidad. La comparación de los resultados obtenidos en ambos niveles de aproximación, permitirá determinar y analizar el efecto de la polidispersidad del PS en la separación de fases.

Este análisis termodinámico de la separación de fases llevará a la obtención del diagrama de fases de la mezcla DGEBA+PS y permitirá realizar cálculos teóricos de las distribuciones de especies en las fases separadas.

La realización de este estudio comprende los siguientes pasos: en primer lugar, se determinará la curva de puntos de nube experimental de la mezcla DGEBA+PS; a continuación, se le aplicará el modelo termodinámico, y del ajuste se determinará el parámetro de interacción que será utilizado para analizar la separación de fases de la mezcla DGEBA+PS, estimándose el correspondiente diagrama de fases.

Este apartado, basado en el análisis termodinámico de la mezcla DGEBA+PS, se divide en tres secciones:

- *Experimental*

En esta sección se describe la parte experimental del análisis, que implica la determinación experimental de algunos puntos de nube correspondientes a la mezcla DGEBA+PS. Esta descripción incluye: la preparación de las muestras, la medida de los puntos de nube y el análisis de los resultados experimentales obtenidos.

- *Aplicación del modelo termodinámico*

En esta sección se describe cómo se lleva a cabo la aplicación del modelo termodinámico a la mezcla de estudio DGEBA+PS; describiendo, en primer

lugar, las consideraciones y los niveles de aproximación tomados, y en segundo lugar, el procedimiento seguido en el análisis termodinámico.

- **Resultados**

Se exponen y discuten los resultados obtenidos en el análisis termodinámico de separación de fases de la mezcla DGEBA+PS; analizando, en primer lugar, las condiciones de puntos de nube y en segundo lugar, el avance de la separación de fases para dos composiciones iniciales determinadas.

5.2.1 EXPERIMENTAL

5.2.1.1 Preparación de las muestras

Se han preparado mezclas binarias del precursor epoxi, DGEBA, y del modificador poliestireno, PS, en diferentes proporciones (3, 6, 12, 18, y 25% en masa de PS) para la determinación de sus temperaturas de punto de nube.

El procedimiento seguido en la preparación de las mezclas consistió en:

Se coloca el DGEBA en un vial de vidrio de dimensiones 21x50mm; se le añade la cantidad correspondiente de PS y se vierte aproximadamente 1 mL de diclorometano (CH_2CL_2) que actuará como disolvente. Se tapa el vial y se espera unos 30 minutos a temperatura ambiente, agitando de vez en cuando la mezcla hasta conseguir la total disolución de la misma. A continuación, se evapora el disolvente manteniendo la mezcla destapada durante un día a temperatura ambiente y seguida de varias horas a 140 °C.

De esta forma tendríamos preparadas mezclas DGEBA+PS en diferentes proporciones en el rango de 0-25% en masa de PS.

5.2.1.2 Medida de los puntos de nube

La medida de los puntos de nube en las mezclas DGEBA+PS supone la determinación de las temperaturas a las cuales tiene lugar el punto de nube (T_{cp}), que es el momento en el cual aparece por primera vez opalescencia en la mezcla.

Las medidas de las temperaturas de punto de nube de las mezclas DGEBA+PS se realizaron en un aparato de medición de luz transmitida acoplado a un láser de helio-neón (modelo 1135 de JDS Uniphase), que proporciona una radiación de 632.8 nm de

longitud de onda, localizada dentro de la región visible del espectro electromagnético. Este aparato ha sido descrito en la *Sección 2.2.1.1* del *Capítulo 2* de Técnicas Experimentales.

Para realizar estas mediciones se procedió de la siguiente manera:

Cada muestra preparada de DGEBA+PS y contenida en un vial de vidrio, se introdujo en el horno del aparato de luz transmitida y se hizo incidir sobre ella el haz de radiación procedente de la fuente (láser He-Ne). Seguidamente, cada muestra se calentó a 140°C, que fue una temperatura lo suficientemente alta para conseguir la homogeneidad de las mezclas. Las muestras se mantuvieron a esta temperatura durante unos minutos para asegurar el equilibrio térmico y posteriormente se enfriaron a una velocidad de 0.5°C/min, mientras que se hacía un registro continuo de la intensidad de luz transmitida por la muestra en función de la temperatura.

Las mezclas a altas temperaturas fueron homogéneas, y por tanto transparentes, permitiendo la transmisión total de la luz; pero bajando la temperatura llegaron a ser opacas como consecuencia de la separación de fases que se produjo en la mezcla, impidiendo la transmisión de la luz a través de la muestra.

La temperatura de punto de nube, T_{CP} , que es la temperatura a la cual se inicia la opalescencia en la mezcla, se determinó como la temperatura del onset de la caída de luz transmitida, como se observa en la *Figura 5.1*, donde se muestra el ensayo obtenido por una de las muestras de DGEBA+PS analizadas.

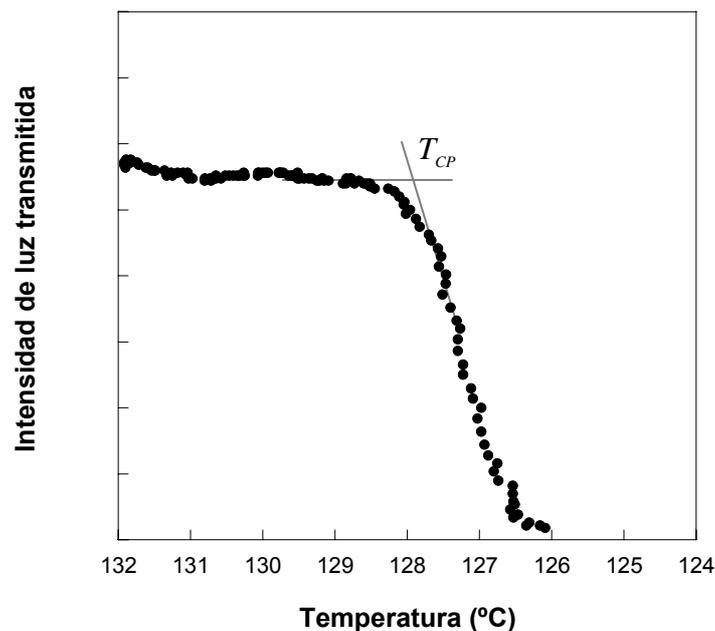


Figura 5.1: Determinación de la temperatura de punto de nube de la mezcla 12%PS+DGEBA

Para que los valores obtenidos de T_{CP} sean válidos se requiere que el equilibrio térmico sea alcanzado a cada temperatura, para lo cual se necesita que la velocidad de enfriamiento utilizada en los ensayos sea baja. En nuestro caso, este requisito se cumple ya que se utiliza una velocidad de $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ que resulta ser baja y adecuada para este fin.

5.2.1.3 Resultados experimentales

La Figura 5.2 muestra las temperaturas de punto de nube obtenidas experimentalmente con el aparato de transmisión de luz para la mezcla DGEBA+PS en diferentes proporciones. Estas temperaturas determinan la curva experimental de puntos de nube de la mezcla DGEBA+PS.

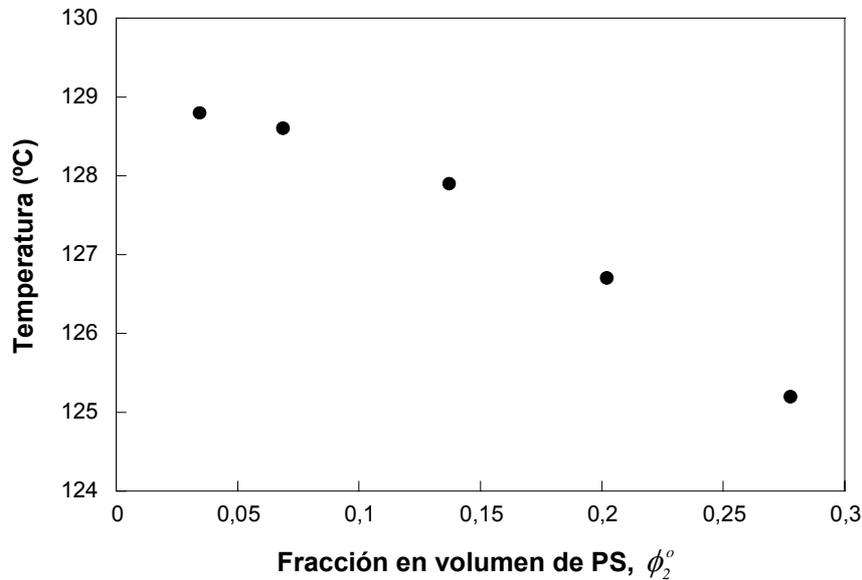


Figura 5.2: Temperaturas de punto de nube experimentales obtenidas para la mezcla DGEBA+PS en diferentes proporciones

Las fracciones en masa de PS (w_2) se expresaron como fracciones en volumen de PS (ϕ_2), mediante la siguiente ecuación:

$$\phi_2 = \frac{w_2 / \rho_2}{w_2 / \rho_2 + (1 - w_2) / \rho_{DGEBA}} \quad (5.1)$$

donde ρ_{DGEBA} y ρ_2 son respectivamente las densidades del DGEBA y del PS, dadas por $\rho_{DGEBA} = 1.20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ y $\rho_2 = 1.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Los valores de los puntos de nube obtenidos experimentalmente para la mezcla DGEBA+PS se recogen en la Tabla 5.1:

Tabla 5.1: Puntos de nube experimentales (ϕ_2^o , T_{CP}) obtenidos para la mezcla DGEBA+PS

ϕ_2^o	T_{CP} ($^{\circ}C$)
0.0344	128.8
0.0687	128.6
0.1371	127.9
0.2021	126.7
0.2778	125.2

Se observa que las temperaturas de punto de nube disminuyeron con la proporción de PS en la mezcla, localizándose entre 130 y 125°C en el rango de composiciones estudiado.

Por encima de la curva de puntos de nube, a temperaturas mayores a T_{CP} , las mezclas DGEBA+PS fueron miscibles; mientras que por debajo, a temperaturas menores a T_{CP} , las mezclas fueron opacas y estuvieron separadas en fases. En consecuencia, la miscibilidad de la mezcla PS+DGEBA aumenta con la temperatura, indicando que el sistema PS+DGEBA se caracteriza por un comportamiento de temperatura crítica superior de disolución, UCST, que originará una curva de separación de fases cóncava en el diagrama de fases [8,9].

5.2.2 APLICACIÓN DEL MODELO TERMODINÁMICO

En este apartado se describirán las consideraciones tomadas y el procedimiento seguido en la aplicación del modelo termodinámico de Flory-Huggins a la mezcla formada por el precursor epoxi y el poliestireno (DGEBA+PS)

5.2.2.1 Consideraciones y niveles de aproximación

Para aplicar el modelo de Flory-Huggins a cualquier sistema es necesario considerar varios aspectos:

- definir los componentes que forman la mezcla
- definir un volumen de referencia
- definir una expresión para el parámetro de interacción, dependiente o no de la composición
- conocer el peso molecular y/o la distribución de pesos moleculares de los componentes

Así:

- *Componentes de la mezcla*

La mezcla DGEBA+PS está formada por dos componentes:

- el precursor epoxi (DGEBA): será considerado el componente 1
- el poliestireno (PS): será considerado el componente 2

- *Volumen de referencia*

El volumen que se tomará como volumen de referencia (V_{ref}) será el del componente más pequeño; es decir, el volumen molar del DGEBA, dado por:

$$V_{ref} = V_{DGEBA} = \frac{M_{DGEBA}}{\rho_{DGEBA}} = \frac{376 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 313.33 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5.2)$$

- *Expresión del parámetro de interacción*

El parámetro de interacción, χ , que para una mezcla no reactiva puede ser función principalmente de la temperatura y la composición, se considerará inicialmente sólo función de la temperatura, siguiendo una relación lineal con el inverso de la temperatura ($\chi(T) = a + b/T$) [10,11].

El ajuste del modelo termodinámico con la curva de puntos de nube experimental, determinará si esta relación $\chi(T)$ es suficiente para describir el comportamiento o si es necesario introducir también la dependencia con la composición.

- *Peso molecular y/o distribución de pesos moleculares de los componentes*

Para analizar el efecto de la polidispersidad de los componentes en el diagrama de fases, el análisis termodinámico se realizará en dos niveles de aproximación diferentes: por un lado, considerando al PS una especie monodispersa, y por otro lado, teniendo en cuenta su polidispersidad. El DGEBA se considerará en todo momento una especie monodispersa debido a su bajo nivel de polidispersidad ($\bar{n} = 0.13$).

A continuación, expondré las consideraciones más importantes de estos dos niveles de aproximación; describiendo, para cada nivel, las características de los componentes de la mezcla (incluyendo el peso molecular y/o la distribución de los pesos moleculares y el volumen molar relativo (r)) y las correspondientes ecuaciones del modelo termodinámico a utilizar.

1º NIVEL DE APROXIMACIÓN: DGEBA MONODISPERSO Y PS MONODISPERSO

- *Características de los componentes*

En este nivel de aproximación ambos componentes, DGEBA y PS, se consideran especies monodispersas con un peso molecular definido por el peso molecular promedio en número.

El volumen molar relativo de cada componente se calcula dividiendo el correspondiente volumen molar por el volumen de referencia.

Se obtiene:

- *Componente 1: DGEBA*

Peso molecular => $376 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\text{Volumen molar relativo} \Rightarrow r_1 = \frac{V_{DGEBA}}{V_{ref}} = 1 \quad (5.3)$$

- *Componente 2: PS*

Peso molecular => $140000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\text{Volumen molar relativo} \Rightarrow r_2 = \frac{V_{PS}}{V_{ref}} = \frac{140000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 1.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}{313.33 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} = 429.63 \quad (5.4)$$

- *Ecuaciones del modelo termodinámico*

La expresión de la energía libre de Gibbs de mezcla por mol de celdas unidad ($\overline{\Delta G^m}$) para la mezcla DGEBA+PS en este nivel de aproximación y con las consideraciones anteriormente citadas, viene dada por:

$$\overline{\Delta G^m} = RT \left(\frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \right) \quad (5.5)$$

Las expresiones para el cálculo de las composiciones de las fases en equilibrio, curva espinodal y punto crítico en este primer nivel de aproximación, se pueden deducir a partir de la expresión anterior (ecuación (5.5)), tal y como se había descrito en el *Capítulo 4* de esta tesis, resultando:

- *Las composiciones de las fases en equilibrio* se calculan aplicando la condición de equilibrio de fases a cada uno de los componentes ($\Delta\mu_1^\alpha = \Delta\mu_1^\beta$ y $\Delta\mu_2^\alpha = \Delta\mu_2^\beta$), llevando a:

$$\frac{1}{r_1} \ln \frac{\phi_1^\beta}{\phi_1^\alpha} - \left[\frac{\phi_1^\beta - \phi_1^\alpha}{r_1} + \frac{\phi_2^\beta - \phi_2^\alpha}{r_2} \right] + \chi (\phi_2^{\beta^2} - \phi_2^{\alpha^2}) = 0 \quad (5.6)$$

$$\frac{1}{r_2} \ln \frac{\phi_2^\beta}{\phi_2^\alpha} - \left[\frac{\phi_1^\beta - \phi_1^\alpha}{r_1} + \frac{\phi_2^\beta - \phi_2^\alpha}{r_2} \right] + \chi (\phi_1^{\beta^2} - \phi_1^{\alpha^2}) = 0 \quad (5.7)$$

donde α y β representa la fase matriz y la fase emergente respectivamente.

- La curva espinodal vendrá dada por:

$$\frac{1}{r_1\phi_1} + \frac{1}{r_2\phi_2} - 2\chi = 0 \quad (5.8)$$

- El punto crítico se obtendrá a partir de:

$$\frac{1}{r_1\phi_1^2} - \frac{1}{r_2\phi_2^2} = 0 \quad (5.9)$$

2º NIVEL DE APROXIMACIÓN: DGEBA MONODISPERSO Y PS POLIDISPERSO

- *Características de los componentes*

En este nivel de aproximación se tiene en cuenta la polidispersidad del PS mientras que el DGEBA se sigue considerando una especie monodispersa.

- *Componente 1: DGEBA*

El DGEBA monodisperso tendrá un peso molecular igual al peso molecular promedio en número

Peso molecular => $376 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Volumen molar relativo => $r_1 = \frac{V_{DGEBA}}{V_{ref}} = 1 \quad (5.10)$

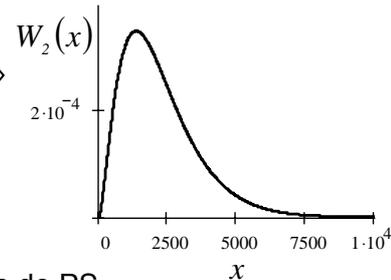
- *Componente 2: PS*

Es necesario conocer la distribución de pesos moleculares del PS. Para eso se le aplica la distribución teórica de Schulz-Zimm [12], que fue descrita en el capítulo anterior. La aplicación de esta distribución a los grados de polimerización promedios en número (x_{n_2}) y en peso (x_{w_2}) de nuestro PS, dados por:

$$x_{n_2} = \frac{Mn_2}{M_{oPS}} = \frac{140000 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}{104 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 1346 \quad (5.11)$$

$$x_{w_2} = \frac{Mw_2}{M_{oPS}} = \frac{230000 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}{104 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 2212 \quad (5.12)$$

lleva a la siguiente distribución de pesos moleculares para nuestro PS:

$$W_2(x) = 2.2536 \cdot 10^{-8} x^{1.5556} \exp(-1.1556 \cdot 10^{-3} x) \quad (5.13)$$


donde:

x es el grado de polimerización de cada especie de PS

$W_2(x)$ es la fracción másica de la especie con grado de polimerización x

La fracción en volumen de cada especie de PS, con un determinado grado de polimerización x , ($\phi_{2,x}$) se puede relacionar con la fracción en volumen total de PS (ϕ_2) a través de la función de distribución de PS, mediante la siguiente expresión:

$$\phi_{2,x} = \phi_2 \cdot W_2(x) \quad (5.14)$$

Asumiendo que el PS sigue esta distribución, se puede calcular el grado de polimerización promedio en zeta de nuestro PS (x_{z_2}), resultando:

$$x_{z_2} = \frac{\sum_x x^2 \cdot W_2(x)}{\sum_x x \cdot W_2(x)} = 3077 \quad (5.15)$$

El sumatorio debe incluir a todas las especies de PS presentes en la distribución. Se aplica el sumatorio desde x igual a 1 hasta 15000, que según la distribución debe ser suficiente para incluir a todas las especies de PS.

El volumen molar relativo de cada especie de PS ($r_{2,x}$) varía con el grado de polimerización de cada especie, mediante la siguiente ecuación:

$$r_{2,x} = x \cdot \frac{V_{oPS}}{V_{ref}} \quad (5.16)$$

donde V_{oPS} es el volumen molar de la unidad monomérica del PS, dado por:

$$V_{oPS} = \frac{M_{oPS}}{\rho_{PS}} = \frac{104 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 100 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5.17)$$

Los volúmenes molares relativos promedio en número (r_{n_2}), peso (r_{w_2}) y zeta (r_{z_2}) del PS se calculan a partir de los respectivos grados de polimerización promedios, resultando:

$$r_{n_2} = x_{n_2} \cdot \frac{V_{oPS}}{V_{ref}} = 429.63 \quad (5.18)$$

$$r_{w_2} = x_{w_2} \cdot \frac{V_{oPS}}{V_{ref}} = 705.82 \quad (5.19)$$

$$r_{z_2} = x_{z_2} \cdot \frac{V_{oPS}}{V_{ref}} = 982.01 \quad (5.20)$$

- *Ecuaciones del modelo termodinámico*

La expresión de la energía libre de Gibbs de mezcla por mol de celdas unidad ($\overline{\Delta G^m}$) para la mezcla DGEBA+PS donde se tiene en cuenta la polidispersidad del componente 2 (PS), vendrá dada por:

$$\overline{\Delta G^m} = RT \left(\frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \sum_x \frac{\phi_{2x}}{r_{2x}} \ln \phi_{2x} + \chi \phi_1 \phi_2 \right) \quad (5.21)$$

De igual manera que en el caso anterior, se pueden deducir, a partir de esta ecuación de $\overline{\Delta G^m}$ (ecuación (5.21)), las expresiones para el cálculo de las composiciones de las fases en equilibrio, la curva espinodal y el punto crítico en este segundo nivel de aproximación.

- *Las composiciones de las fases en equilibrio* se calculan aplicando la condición de equilibrio de fases ($\Delta\mu_1^\alpha = \Delta\mu_1^\beta$ y $\Delta\mu_{2x}^\alpha = \Delta\mu_{2x}^\beta$), llevando a:

$$\frac{1}{r_1} \ln \frac{\phi_1^\beta}{\phi_1^\alpha} - \left[\left(\frac{\phi_1^\beta}{r_1} - \frac{\phi_1^\alpha}{r_1} \right) + \left(\sum_x \frac{\phi_{2x}^\beta}{r_{2x}} - \sum_x \frac{\phi_{2x}^\alpha}{r_{2x}} \right) \right] + \chi (\phi_2^{\beta^2} - \phi_2^{\alpha^2}) = 0 \quad (5.22)$$

$$\sigma_2 - \left[\left(\frac{\phi_1^\beta}{r_1} - \frac{\phi_1^\alpha}{r_1} \right) + \left(\sum_x \frac{\phi_{2x}^\beta}{r_{2x}} - \sum_x \frac{\phi_{2x}^\alpha}{r_{2x}} \right) \right] + \chi (\phi_1^{\beta^2} - \phi_1^{\alpha^2}) = 0 \quad (5.23)$$

donde σ_2 es el factor de separación del PS y determina el grado de fraccionamiento de las moléculas de PS entre las dos fases separadas en equilibrio (α, β). σ_2 viene dado por:

$$\sigma_2 = \frac{1}{r_{2x}} \cdot \ln \frac{\phi_{2x}^\beta}{\phi_{2x}^\alpha} \quad (5.24)$$

σ_2 es un valor constante para las diferentes especies moleculares de PS (x).

La fracción en volumen de cualquier especie de PS en la fase emergente (ϕ_{2x}^β) se puede relacionar con la correspondiente en la fase matriz (ϕ_{2x}^α) a través de σ_2 , siguiendo la ecuación:

$$\phi_{2x}^\beta = \phi_{2x}^\alpha \cdot \exp(\sigma_2 r_{2x}) \quad (5.25)$$

- *La curva espinodal* vendrá dada por:

$$\frac{1}{r_1 \phi_1} + \frac{1}{r_{w_2} \phi_2} - 2\chi = 0 \quad (5.26)$$

- *El punto crítico* se obtendrá a partir de:

$$\frac{1}{r_1 \phi_1^2} - \frac{r_{z_2}}{(r_{w_2} \phi_2)^2} = 0 \quad (5.27)$$

5.2.2.2 Procedimiento del análisis termodinámico

El análisis termodinámico requiere fundamentalmente de dos etapas:

- *Primera etapa: Determinación del parámetro de interacción, χ*
En una primera etapa se determina el parámetro de interacción y su dependencia con la temperatura ($\chi(T)$), para los dos niveles de aproximación considerados en el análisis. Para ello, se aplicará la condición de equilibrio de fases a cada uno de los puntos de nube medidos experimentalmente y que constituyen la curva de puntos de nube experimental.
- *Segunda etapa: Construcción del diagrama de fases*
En una segunda etapa se utiliza el parámetro de interacción calculado anteriormente $\chi(T)$ para analizar las condiciones de punto de nube y las condiciones de separación de fases avanzada, construyendo los diagramas de fases en uno y otro nivel de aproximación, con la curva de puntos de nube, curva de sombra, curva espinodal y curvas de coexistencia.

A continuación describiré detalladamente el procedimiento seguido en estas dos etapas del análisis termodinámico:

DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE INTERACCION, $\chi(T)$

El parámetro de interacción de la mezcla DGEBA+PS se determinará mediante la aplicación de la condición de equilibrio de fases (dada por las ecuaciones (5.6) y (5.7) para la consideración monodispersa del PS; y por las ecuaciones (5.22) y (5.23) para la consideración polidispersa del PS) a cada uno de los puntos de nube medidos experimentalmente (ϕ_2^o, T_{CP}) y que son mostrados en la Figura 5.2 y en la Tabla 5.1.

Además de estas ecuaciones es necesario considerar otras dos ecuaciones que resultan del balance de masas aplicado a las dos fases separadas, dadas por:

$$\phi_1^\alpha = 1 - \phi_2^\alpha \quad (5.28)$$

$$\phi_1^\beta = 1 - \phi_2^\beta \quad (5.29)$$

Por último, como estamos en condiciones de puntos de nube donde solamente se habrá generado una cantidad infinitesimal de fase emergente (β), la composición de PS en la fase matriz en estas condiciones coincidirá con la composición de PS en la mezcla total (ϕ_2^o), esto es:

$$\phi_2^\alpha = \phi_2^o \quad (5.30)$$

Seguidamente, se establecerá para los dos niveles de aproximación considerados, el sistema de ecuaciones a resolver para cada composición inicial de PS que forma la CPC experimental (ϕ_2^o), obteniéndose el valor del χ correspondiente a cada composición ϕ_2^o . Así,

- *Para el primer nivel de aproximación: PS monodisperso*

Cuando el PS se considera una especie monodispersa, las expresiones para el cálculo del equilibrio de fases vienen dadas por las ecuaciones (5.6) y (5.7). Introduciendo y sustituyendo en estas expresiones, las ecuaciones (5.28) y (5.29) correspondientes a los balances de masas y la ecuación (5.30) consecuencia de la condición de punto de nube, se llega al sistema de ecuaciones a resolver para el cálculo de χ y del equilibrio de fases en este nivel de aproximación.

Este sistema de ecuaciones está formado por dos ecuaciones y dos incógnitas (χ y ϕ_2^β) y es resuelto para cada valor de ϕ_2^o de la Tabla 5.1.

- *Para el segundo nivel de aproximación: PS polidisperso*

Cuando la polidispersidad del PS se tiene en cuenta en el análisis, las expresiones para el cálculo del equilibrio de fases vienen dadas por las ecuaciones (5.22) y (5.23). Al igual que en el caso anterior, se sustituye en estas expresiones las ecuaciones (5.28) y (2.29) correspondientes a los balances de masas y la ecuación (5.30) de la condición de punto de nube.

En este caso, será necesario también introducir la función de distribución del PS, $W_2(x)$, (ecuación (5.13)) y expresar la composición de PS en la fase emergente (ϕ_2^β) en función de su factor de separación (σ_2) (ecuación (5.25)). Se deducen las siguientes expresiones:

$$\phi_2^\alpha = \phi_2^o \quad (5.31)$$

$$\phi_2^\beta = \sum_x \phi_2^o W_2(x) \exp(\sigma_2 r_{2x}) \quad (5.32)$$

Además:

$$\sum_x \frac{\phi_{2x}^\alpha}{r_{2x}} = \sum_x \phi_2^o \frac{W_2(x)}{r_{2x}} \quad (5.33)$$

$$\sum_x \frac{\phi_{2x}^\beta}{r_{2x}} = \sum_x \phi_2^o \frac{W_2(x)}{r_{2x}} \exp(\sigma_2 r_{2x}) \quad (5.34)$$

El sumatorio debe incluir a todas las especies de PS presentes en la distribución; se aplica desde x igual a 1 hasta 15000.

Entonces, sustituyendo a mayores las ecuaciones (5.31)-(5.34) en las expresiones del equilibrio de fases, se obtiene el sistema de ecuaciones a resolver para el cálculo del χ y del equilibrio de fases en este segundo nivel de aproximación. Al igual que en el caso anterior, este sistema de ecuaciones está formado por dos ecuaciones y dos incógnitas, que en este caso son: el parámetro de interacción y el factor de separación del PS (χ, σ_2). Este sistema de ecuaciones es numéricamente resuelto para cada composición experimental de punto de nube (ϕ_2^o).

En la siguiente tabla (Tabla 5.2) se muestran los valores del parámetro de interacción obtenidos para cada composición experimental de punto de nube en los dos tratamientos del PS: monodisperso y polidisperso. Se indican además, las temperaturas de puntos de nube correspondientes a cada composición ϕ_2^o experimental.

Tabla 5.2: Valores de χ calculados para los puntos de nube experimentales de la mezcla DGEBA+PS en los dos niveles de aproximación del PS: monodisperso y polidisperso

ϕ_2^o	χ MONODISPERSO	χ POLIDISPERSO	T_{CP} ($^{\circ}C$)
0.0344	0.5501	0.5387	128.8
0.0687	0.5511	0.5441	128.6
0.1371	0.5673	0.5646	127.9
0.2021	0.5910	0.5899	126.7
0.2778	0.6259	0.6255	125.2

A continuación se debe establecer la dependencia del parámetro de interacción con las variables, en este caso con la temperatura, $\chi(T)$. Para ello, se utilizarán las temperaturas de punto de nube obtenidas para cada composición experimental de la mezcla.

Según la teoría de Flory-Huggins, el parámetro de interacción debe seguir una dependencia lineal con el inverso de la temperatura del tipo $\chi = b/T$ o $\chi = a + b/T$.

En la Figura 5.3 se representa el parámetro de interacción obtenido para cada composición experimental por ambos tratamientos del PS (monodisperso y polidisperso) frente al inverso de la correspondiente temperatura de punto de nube.

Además se muestran los ajustes lineales resultantes para los dos niveles de aproximación:

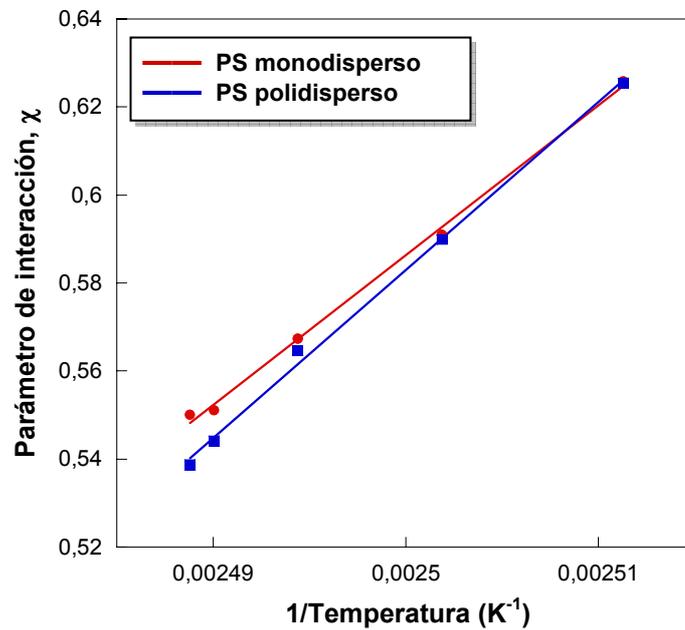


Figura 5.3: Ajuste lineal de los parámetros de interacción calculados frente al inverso de las temperaturas de punto de nube experimentales para los dos niveles de aproximación de PS: monodisperso y polidisperso

La Figura 5.3 muestra que la dependencia del parámetro de interacción con la temperatura, $\chi(T)$, se puede describir para ambos niveles de aproximación mediante una simple relación lineal con el inverso de la temperatura, dadas por:

$$1 \text{ NIVEL: PS MONODISPERSO} \Rightarrow \chi(T) = -7.927 + \frac{3405}{T} \quad (5.35)$$

$$2 \text{ NIVEL: PS POLIDISPERSO} \Rightarrow \chi(T) = -8.959 + \frac{3817}{T} \quad (5.36)$$

El primer término de $\chi(T)$ corresponde a la contribución entrópica, χ_s , mientras que el segundo término corresponde a la contribución entálpica, χ_H .

Comparando las dependencias $\chi(T)$ obtenidas por ambos tratamientos, se observa que cuando la polidispersidad del PS es considerada en el análisis, la contribución entrópica del parámetro de interacción disminuye mientras que la contribución entálpica aumenta.

CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA DE FASES

Una vez que la dependencia del parámetro de interacción $\chi(T)$ de la mezcla DGEBA+PS fue determinada para los dos niveles de aproximación considerados en el análisis, éstas serán utilizadas para construir el diagrama de fases de la mezcla DGEBA+PS en los dos niveles de aproximación del PS (monodisperso y polidisperso) con la curva de puntos de nube, curva de sombra, curva espinodal y punto crítico.

Además de las condiciones de puntos de nube, se analizarán las condiciones donde la separación de fases está avanzando para dos composiciones iniciales determinadas, calculándose las respectivas curvas de coexistencia.

Así:

- *El punto crítico*

El punto crítico se calcula directamente de la ecuación (5.9) para el tratamiento monodisperso del PS y de la ecuación (5.27) para el tratamiento polidisperso, sin necesidad de utilizar el parámetro de interacción, $\chi(T)$. Resolviendo estas ecuaciones se obtiene la composición crítica de PS (ϕ_{2C}) correspondiente a la mezcla DGEBA+PS para los dos niveles de aproximación analizados.

- *La curva espinodal*

La curva espinodal se obtiene introduciendo el parámetro de interacción calculado $\chi(T)$ (ecuación (5.35) o ecuación (5.36) para el PS monodisperso o polidisperso) en la correspondiente expresión de la curva espinodal (ecuación (5.8) para el caso monodisperso o ecuación (5.26) para el caso polidisperso).

De esta forma se tiene una ecuación que relaciona la temperatura espinodal, T_{sp} , con la composición total de la mezcla DGEBA+PS, pudiéndose trazar la correspondiente curva espinodal $T_{sp} - \phi_2^o$ para los dos niveles de aproximación considerados.

- *Composiciones de las fases en equilibrio*

Las composiciones de las fases matriz y emergente ($\phi_2^\alpha, \phi_2^\beta$) en equilibrio correspondientes a la mezcla DGEBA+PS se calculan a partir de las ecuaciones (5.6) y (5.7) para el tratamiento monodisperso, y de las ecuaciones (5.22) y (5.23) para el tratamiento polidisperso, introduciendo el correspondiente parámetro de interacción. De esta forma se relacionan las composiciones de las fases en equilibrio con la temperatura de la mezcla.

En este cálculo es preciso distinguir si se analizan condiciones de punto de nube, es decir, el inicio de la separación de fases, o si se analizan condiciones donde la separación de fases está avanzada. Así:

- *En condiciones de punto de nube*

En estas condiciones se determinarán las curvas que unen las temperaturas de puntos de nube con las composiciones de la fase matriz (curva de puntos de nube, CPC) y las composiciones de la fase emergente (curva de sombra, CS).

En condiciones de punto de nube, las ecuaciones que se utilizan para el cálculo del equilibrio de fases, tanto en el tratamiento monodisperso como en el polidisperso del PS, son iguales a las respectivas que se habían utilizado para determinar el parámetro de interacción, con las mismas consideraciones y aproximaciones, pues estamos al igual que entonces en condiciones donde la fracción en volumen de fase emergente (\bar{V}^β) es despreciable ($\bar{V}^\beta \rightarrow 0$).

Entonces, introduciendo el correspondiente parámetro de interacción, $\chi(T)$, en el respectivo sistema de ecuaciones, se llega a un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas que es resuelto para diferentes composiciones iniciales de PS, ϕ_2^o , en el rango de interés ($\phi_2^o = 0 - 0.3$), pudiéndose construir la curva de puntos de nube y la curva de sombra de la mezcla DGEBA+PS para los dos niveles de aproximación. Así:

- *Para el primer nivel de aproximación: PS monodisperso*

Las dos incógnitas que se obtienen para cada valor de composición inicial ϕ_2^o son: la temperatura de punto de nube (T_{CP}) y la fracción en volumen de PS en la fase emergente (ϕ_2^β).

- *Para el segundo nivel de aproximación: PS polidisperso*

Las dos incógnitas que se obtienen para cada composición inicial ϕ_2^o son: la temperatura de punto de nube (T_{CP}) y el factor de separación del PS (σ_2).

La fracción en volumen de PS en la fase emergente (ϕ_2^β) para cada composición inicial, se calcula a partir del correspondiente valor de σ_2 obtenido, según:

$$\phi_2^\beta = \sum_x \phi_2^o W_2(x) \exp(\sigma_2 r_{2x}) \quad (5.37)$$

La curva de puntos de nube se obtiene representando T_{CP} frente a ϕ_2^o , pues la composición de la fase matriz en condiciones de puntos de nube es igual a la composición total de la mezcla ($\phi_2^\alpha = \phi_2^o$).

La curva de sombra se obtiene representando T_{CP} frente a ϕ_2^β .

- *En condiciones de separación de fases avanzada*

En estas condiciones se pretende determinar cómo evolucionan las composiciones de las fases separadas, matriz (α) y emergente (β), al avanzar la separación de fases (curvas de coexistencia) para dos composiciones iniciales determinadas: mezcla del 2% y 10% en volumen de PS.

El grado de avance de la separación de fases vendrá marcado por la temperatura de la mezcla. Por tanto, se determinarán las curvas de coexistencia dando las composiciones de las fases en equilibrio a diferentes temperaturas.

El tratamiento termodinámico en estas condiciones es similar al de las condiciones de punto de nube: se utilizan las mismas expresiones para el cálculo del equilibrio de fases (ecuaciones (5.6) y (5.7) para el caso del PS monodisperso, y ecuaciones (5.22) y (5.23) para el PS polidisperso), introduciendo igualmente las ecuaciones correspondientes al balance de masas (ecuación (5.28) y (5.29)) y el respectivo parámetro de interacción, $\chi(T)$ (ecuación (5.35) o (5.36)).

La diferencia está en que en estas condiciones la fracción en volumen de fase emergente (\bar{V}^β) deja de ser despreciable ($\bar{V}^\beta \neq 0$), y será necesario utilizarla en el sistema de ecuaciones para relacionar las composiciones de las fases matriz (ϕ_2^α) y emergente (ϕ_2^β) con la composición total de la mezcla (ϕ_2^o). Así:

- *Para el primer nivel de aproximación: PS monodisperso.*

El reparto del PS monodisperso entre las dos fases separadas, α y β , debe satisfacer el siguiente balance:

$$\phi_2^o V = \phi_2^\alpha V^\alpha + \phi_2^\beta V^\beta \quad (5.38)$$

donde V , V^α y V^β son respectivamente el volumen total, el volumen de fase matriz α y el volumen de fase emergente β en la mezcla.

Si se define \bar{V}^β como la fracción en volumen de fase emergente ($\bar{V}^\beta = V^\beta/V$) y se sustituye en la ecuación anterior, reordenando se llega:

$$\phi_2^o = \phi_2^\alpha \frac{V^\alpha}{V} + \phi_2^\beta \frac{V^\beta}{V} = \phi_2^\alpha (1 - \bar{V}^\beta) + \phi_2^\beta \bar{V}^\beta \quad (5.39)$$

Por tanto, la fracción en volumen de PS en la fase matriz para el primer nivel de aproximación vendrá dada por:

$$\phi_2^\alpha = \frac{\phi_2^o - \phi_2^\beta \bar{V}^\beta}{1 - \bar{V}^\beta} \quad (5.40)$$

- *Para el segundo nivel de aproximación: PS polidisperso.*

El fraccionamiento de una especie genérica x de PS polidisperso entre las dos fases separadas, α y β , debe satisfacer el siguiente balance:

$$\phi_{2x}^o V = \phi_{2x}^\alpha V^\alpha + \phi_{2x}^\beta V^\beta \quad (5.41)$$

Reordenando la ecuación anterior e introduciendo la fracción en volumen de fase emergente (\bar{V}^β), se llega a:

$$\frac{\phi_{2x}^o}{\phi_{2x}^\alpha} = (1 - \bar{V}^\beta) + \bar{V}^\beta \frac{\phi_{2x}^\beta}{\phi_{2x}^\alpha} = \bar{V}^\beta \cdot \left[\frac{\phi_{2x}^\beta}{\phi_{2x}^\alpha} - 1 \right] + 1 \quad (5.42)$$

$$\phi_{2x}^\alpha = \frac{\phi_{2x}^o}{\bar{V}^\beta \cdot \left[\frac{\phi_{2x}^\beta}{\phi_{2x}^\alpha} - 1 \right] + 1} \quad (5.43)$$

Introduciendo la ecuación (5.25) en la ecuación anterior, se obtiene:

$$\phi_{2x}^\alpha = \frac{\phi_{2x}^o}{\bar{V}^\beta \cdot [\exp(\sigma_2 r_{2x}) - 1] + 1} \quad (5.44)$$

La fracción en volumen de PS en la fase matriz y en la fase emergente para el segundo nivel de aproximación, vendrán dadas por las siguientes ecuaciones:

$$\phi_2^\alpha = \sum_x \frac{\phi_2^o W_2(x)}{\bar{V}^\beta \cdot [\exp(\sigma_2 r_{2x}) - 1] + 1} \quad (5.45)$$

$$\phi_2^\beta = \sum_x \frac{\phi_2^o W_2(x) \exp(\sigma_2 r_{2x})}{\bar{V}^\beta \cdot [\exp(\sigma_2 r_{2x}) - 1] + 1} \quad (5.46)$$

Además:

$$\sum_x \frac{\phi_{2x}^\alpha}{r_{2x}} = \sum_x \frac{\phi_2^o (W_2(x)/r_{2x})}{\bar{V}^\beta \cdot [\exp(\sigma_2 r_{2x}) - 1] + 1} \quad (5.47)$$

$$\sum_x \frac{\phi_{2x}^\beta}{r_{2x}} = \sum_x \frac{\phi_2^o (W_2(x)/r_{2x}) \exp(\sigma_2 r_{2x})}{\bar{V}^\beta \cdot [\exp(\sigma_2 r_{2x}) - 1] + 1} \quad (5.48)$$

Entonces, introduciendo en las expresiones del equilibrio de fases las ecuaciones que relacionan la composición de las fases separadas con la composición total de la mezcla cuando la separación de fases está avanzada (ecuación (5.40) para el caso del PS monodisperso y ecuaciones (5.45)-(5.48) para el caso del PS polidisperso), se llega a un sistema de dos ecuaciones y dos incógnitas que es resuelto para una composición inicial fijada de PS ($\phi_2^o = 0.02$ y $\phi_2^o = 0.10$) y diferentes temperaturas de la mezcla.

- *Para el primer nivel de aproximación: PS monodisperso*

Las dos incógnitas que se obtienen para cada temperatura de la mezcla a una composición fija ϕ_2^o son: la fracción en volumen de fase emergente (\bar{V}^β) y la fracción en volumen de PS en la fase emergente (ϕ_2^β).

La fracción en volumen de PS en la fase matriz (ϕ_2^α) se calcula a partir de la ecuación (5.40) utilizando los valores obtenidos de ϕ_2^β y \bar{V}^β .

- *Para el segundo nivel de aproximación: PS polidisperso*

En este caso, las dos incógnitas que se resuelven para cada temperatura y a una composición fija ϕ_2^o son: la fracción en volumen de fase emergente (\bar{V}^β) y el factor de separación del PS (σ_2).

La fracción en volumen de PS en la fase matriz (ϕ_2^α) y en la fase emergente (ϕ_2^β) se calculan a partir de las ecuaciones (5.45) y (5.46) respectivamente, utilizando los correspondientes valores obtenidos de σ_2 y \bar{V}^β .

Las curvas de coexistencia se obtienen representando las composiciones de las fases en equilibrio matriz y emergente, ϕ_2^α y ϕ_2^β , frente a la temperatura de la mezcla.

Como nuestro sistema DGEBA+PS presenta un comportamiento UCST, la separación de fases avanzará cuando la temperatura de la mezcla disminuya.

En este análisis se asume que se alcanza el equilibrio de fases a cada temperatura.

5.2.3 RESULTADOS

En este apartado se expondrán y discutirán los resultados obtenidos en el estudio de separación de fases realizado a la mezcla formada por el precursor epoxi y el poliestireno (DGEBA+PS).

Este estudio se ha realizado en dos niveles de aproximación diferentes, considerando al PS una especie monodispersa y teniendo en cuenta su polidispersidad. Se compararán los resultados obtenidos por ambos niveles de aproximación, lo que permitirá conocer y analizar el efecto que la polidispersidad del PS tiene en la separación de fases de la mezcla DGEBA+PS.

Los resultados de este análisis termodinámico comprenden: la obtención del diagrama de fases de la mezcla DGEBA+PS con su curva de puntos de nube, curva de sombra, curva espinodal, punto crítico, curvas de coexistencia y curva de vitrificación; y, el cálculo teórico de las distribuciones de especies del PS en las dos fases separadas.

A continuación se mostrarán los resultados obtenidos en el estudio de la separación de fases de la mezcla DGEBA+PS, analizando dos condiciones diferentes:

- Primero, las condiciones de punto de nube, analizando el inicio de la separación de fases para composiciones menores al 30% de PS.
- Después, las condiciones de separación de fases avanzada, analizando el avance de la separación de fases cuando la temperatura de la mezcla disminuye para dos composiciones determinadas, del 2 y 10% en volumen de PS.

5.2.3.1 Condiciones de punto de nube

En este apartado se estudia la separación de fases de la mezcla DGEBA+PS en condiciones de puntos de nube; mostrando y analizando, en primer lugar, el diagrama de fases obtenido, y en segundo lugar, las distribuciones de especies del PS en las dos fases separadas.

DIAGRAMA DE FASES

El diagrama de fases de la mezcla DGEBA+PS obtenido para el primer y segundo nivel de aproximación (PS monodisperso y PS polidisperso) son mostrados en la Figura 5.4.

En estos diagramas se muestra la curva de puntos de nube teórica, la curva de sombra, la curva espinodal y el punto crítico calculados por el modelo termodinámico; además se incluyen los puntos de nube obtenidos experimentalmente y que definen la curva de puntos de nube experimental.

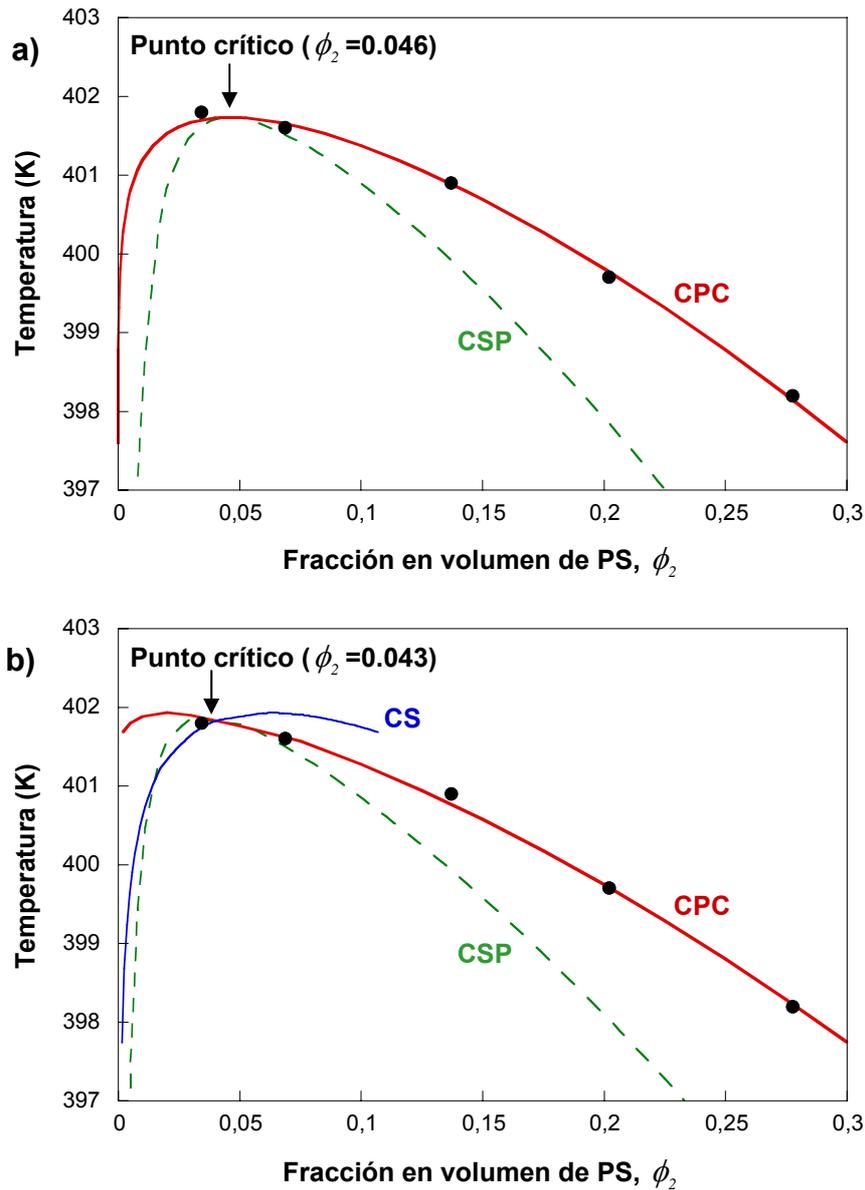


Figura 5.4: Diagrama de fases de la mezcla DGEBA+PS: curva de puntos de nube experimental (●) y calculada, CPC (—); curva de sombra, CS (—); curva espinodal, CSP (---) y localización del punto crítico; obtenido para los dos niveles de aproximación: a) PS monodisperso y b) PS polidisperso

Analizando la Figura 5.4 se observa que, en los dos niveles de aproximación, la curva de puntos de nube calculada por el modelo termodinámico (CPC) ajusta muy bien a la curva de puntos de nube medida experimentalmente. Por tanto, se puede concluir que una simple relación lineal del parámetro de interacción con el inverso de la temperatura, $\chi(T)$, es suficiente para describir la separación de fases de la mezcla DGEBA+PS, y que no es necesario incluir la dependencia del parámetro de interacción con la composición.

A continuación, se analizará el efecto de la polidispersidad del PS en el diagrama de fases de la mezcla DGEBA+PS [13].

Para ello, se observarán las principales diferencias que existen entre el diagrama de fases obtenido considerando al PS una especie monodispersa (Figura 5.4(a)) y el obtenido teniendo en cuenta su polidispersidad (Figura 5.4(b)), estableciéndose que:

- *Cuando el PS es considerado un componente monodisperso*, las composiciones de ambas fases en equilibrio, matriz (ϕ_2^α) y emergente (ϕ_2^β), están localizadas sobre la misma curva, curva de puntos de nube, que en este caso será una curva binodal. Además se obtiene que el punto crítico de la mezcla coincide exactamente con el máximo de la curva de puntos de nube, conocido como punto umbral.

Estas dos circunstancias son características y se cumplen siempre que los dos componentes de la mezcla son monodispersos.

- *Cuando se tiene en cuenta la polidispersidad del PS*, las posibles composiciones de la fase emergente en condiciones de punto de nube no se localizan sobre la curva de puntos de nube, como sucedía en el tratamiento monodisperso del PS, sino que definen otra nueva curva, que es la llamada curva de sombra. En este caso, la curva de puntos de nube no sería una curva binodal.

Además, cuando se considera la polidispersidad del PS, el punto crítico no coincide con el máximo de la curva de puntos de nube o punto umbral, sino que el punto umbral se desplaza hacia composiciones más bajas de modificador.

Para ver más claramente el efecto de la polidispersidad del PS en el diagrama de fases, se representa en una misma gráfica (Figura 5.5) la curva de puntos de nube, la curva de sombra, el punto crítico y el punto umbral obtenidos para los dos niveles de aproximación del PS (monodisperso y polidisperso). Se muestran también los puntos de nube experimentales.

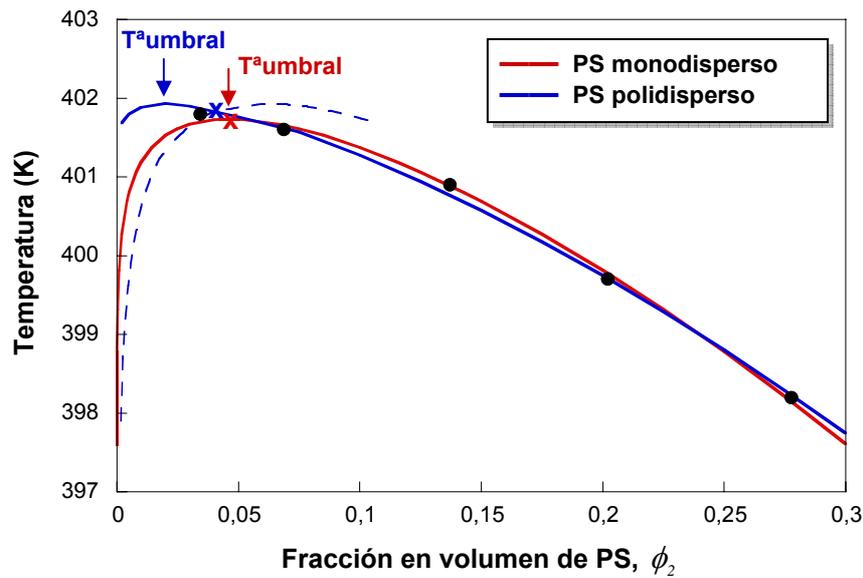


Figura 5.5: Comparación del diagrama de fases de la mezcla DGEBA+PS obtenido para los dos niveles de aproximación (PS monodisperso y PS polidisperso) con los respectivos: curva de puntos de nube (—), curva de sombra (---), punto crítico (x) y punto umbral

La Figura 5.5 muestra que la polidispersidad del PS provoca la aparición de la curva de sombra y que el punto crítico no coincide con el máximo de la curva de puntos de nube (punto umbral), desplazándose el máximo hacia composiciones de modificador más bajas (entre el 2 y el 3% en volumen de PS) y hacia valores de temperatura ligeramente más altos. Por otro lado, se observa que la polidispersidad del PS prácticamente no afecta a la localización del punto crítico, localizándose muy próximo en ambos tratamientos, entorno al 4.5% en volumen de PS ($\phi_{2c} = 0.046$ y 0.043 para el tratamiento monodisperso y polidisperso del PS respectivamente).

A la vista de los resultados se puede decir que aunque la polidispersidad de los componentes deba ser considerada en el análisis para un ajuste exacto de la curva de puntos de nube experimental, la consideración monodispersa de los componentes da una aproximación razonable del proceso de separación de fases.

Para completar el diagrama de fases de la mezcla DGEBA+PS se calculó su curva de vitrificación, que es la curva de transformación líquido-sólido que separa la zona donde la mezcla DGEBA+PS es líquida de la zona donde la mezcla es vítrea (sólida) [14]. La curva de vitrificación vendrá determinada por la temperatura de transición vítrea (T_g)

de la mezcla DGEBA+PS para diferentes composiciones. Para calcularla se aplicó la ecuación teórica de Couchman [15], que viene dada por:

$$\ln Tg = \frac{(1 - w_2)\Delta C_{p1} \ln Tg_1 + w_2\Delta C_{p2} \ln Tg_2}{(1 - w_2)\Delta C_{p1} + w_2\Delta C_{p2}} \quad (5.49)$$

donde:

los subíndices 1 y 2 representan a los dos componentes de la mezcla, DGEBA y PS respectivamente

w_2 es la fracción en masa del PS

Tg_1 , ΔC_{p1} y Tg_2 , ΔC_{p2} son respectivamente, la temperatura de transición vítrea y el correspondiente cambio de calor específico a la Tg de los componentes puros: 1 (DGEBA) y 2 (PS)

Tg es la temperatura de transición vítrea de la mezcla

Las transiciones vítreas de los dos componentes, DGEBA y PS, se determinaron en un calorímetro diferencial de barrido (Perkin Elmer, DSC-7). Los ensayos resultantes se mostraron en la *Sección 2.1 del Capítulo 2* de Materiales. Los valores de Tg y ΔC_p obtenidos para ambos componentes se indican en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3: Valores de Tg y ΔC_p obtenidos para los componentes de la mezcla DGEBA+PS

COMPONENTES	TRANSICIÓN VÍTREA	
	Temperatura Tg	Cambio en el calor específico
PS	$Tg = 100.11^\circ C (373.11 K)$	$\Delta C_p = 0.288 J/g^\circ C$
DGEBA	$Tg = -18.83^\circ C (254.17 K)$	$\Delta C_p = 0.701 J/g^\circ C$

Entonces, aplicando la ecuación de Couchman (ecuación (5.49)) a los valores de Tg y ΔC_p del PS y del DGEBA puros, se estimó la temperatura de transición vítrea de la mezcla (Tg) para diferentes composiciones en masa de PS (w_2).

Las fracciones en masa de PS (w_2) se expresaron como fracciones en volumen de PS (ϕ_2) utilizando la ecuación (5.1).

De esta forma, se determinó la curva de vitrificación $Tg - \phi_2$ correspondiente a la mezcla DGEBA+PS; que es trazada en la Figura 5.6 junto con la curva de separación de fases líquido-líquido (curva de puntos de nube) obtenida para el tratamiento polidisperso del PS.

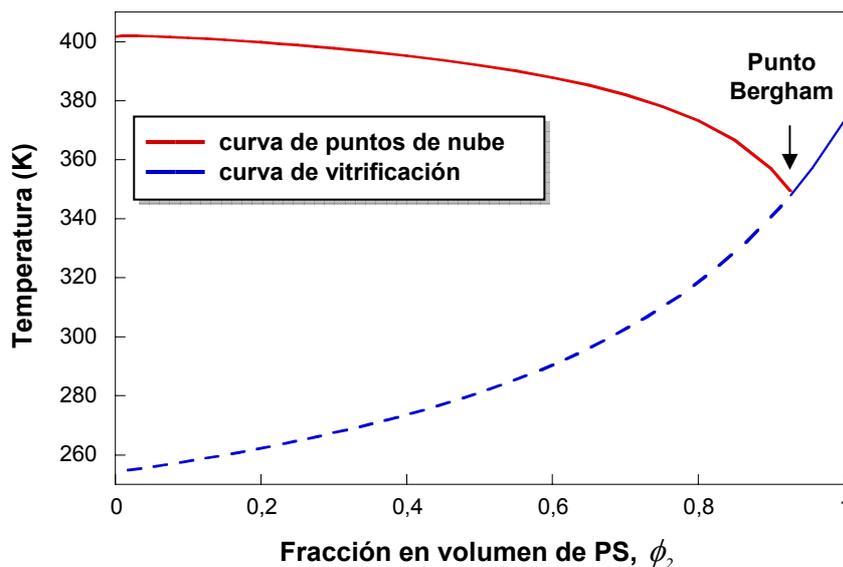


Figura 5.6: Curva de puntos de nube y curva de vitrificación calculadas para la mezcla DGEBA+PS. Se indica la posición del correspondiente punto Bergham

La Figura 5.6 muestra que el punto Bergham, punto de intersección de la curva de puntos de nube y la curva de vitrificación, se localiza a una fracción en volumen de PS próxima a 0.93. Por tanto, en el rango de composiciones estudiadas (0-30%PS), la separación de fases de la mezcla DGEBA+PS ocurrirá antes que su vitrificación. Para composiciones de modificador PS mayores al punto Bergham, la separación de fases quedará impedida por la vitrificación de la mezcla homogénea.

DISTRIBUCIONES DE ESPECIES EN LAS FASES SEPARADAS

Cuando la polidispersidad del PS es considerada en el análisis termodinámico, el modelo permite calcular las distribuciones de especies teóricas del PS en las dos fases separadas, considerando que se ha alcanzado el equilibrio termodinámico en las mismas [11,16].

A continuación, se determinarán y analizarán las distribuciones de especies termodinámicas del PS en las dos fases separadas, matriz y emergente, en condiciones de punto de nube para diferentes composiciones de la mezcla DGEBA+PS.

La distribución de pesos moleculares del PS en la fase matriz ($W_2^\alpha(x)$) y en la fase emergente ($W_2^\beta(x)$) en condiciones de punto de nube, vienen dadas por:

$$W_2^\alpha(x) = \frac{\phi_{2x}^\alpha}{\phi_2^\alpha} = \frac{\phi_2^o W_2(x)}{\sum_x \phi_2^o W_2(x)} = W_2(x) \quad (5.50)$$

$$W_2^\beta(x) = \frac{\phi_{2x}^\beta}{\phi_2^\beta} = \frac{\phi_2^o W_2(x) \exp(\sigma_2 r_{2x})}{\sum_x \phi_2^o W_2(x) \exp(\sigma_2 r_{2x})} = \frac{W_2(x) \exp(\sigma_2 r_{2x})}{\sum_x W_2(x) \exp(\sigma_2 r_{2x})} \quad (5.51)$$

donde:

ϕ_{2x}^α y ϕ_{2x}^β son las fracciones en volumen de una especie genérica x de PS en la fase matriz α y en la fase emergente β respectivamente

ϕ_2^α y ϕ_2^β son las fracciones en volumen del PS en la fase matriz α y en la fase emergente β respectivamente

$W_2(x)$ es la función de distribución de pesos moleculares del PS en la mezcla total

r_{2x} es el volumen molar relativo de una especie genérica x de PS, definido por la ecuación (5.16)

σ_2 es el factor de separación del PS; σ_2 había sido determinado para diferentes composiciones iniciales de la mezcla (ϕ_2^o) al resolver el sistema de ecuaciones para el cálculo del equilibrio de fases

Entonces, aplicando la ecuación (5.50) y sustituyendo en la ecuación (5.51) el valor de σ_2 correspondiente a diferentes composiciones iniciales de la mezcla (ϕ_2^o), se determinan, para esas composiciones, las distribuciones de especies del PS en la fase matriz y en la fase emergente en condiciones de punto de nube.

En la Figura 5.7 se muestran las distribuciones de pesos moleculares del PS obtenidas en la fase matriz y en la fase emergente para diferentes composiciones iniciales.

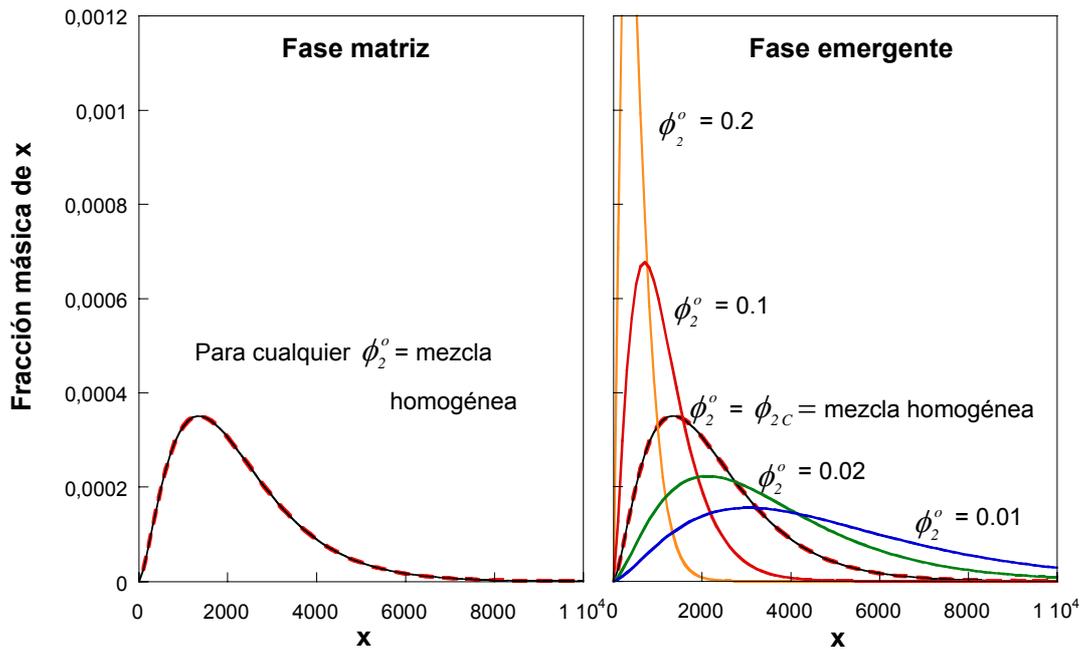


Figura 5.7: Distribuciones de especies del PS calculadas en la fase matriz y emergente en condiciones de punto de nube para varias fracciones en volumen de PS (ϕ_2^o) en la mezcla DGEBA+PS

A la vista de la Figura 5.7, se puede decir que:

- La distribución de PS en la fase matriz es la misma para cualquier composición inicial de la mezcla y, como muestra la ecuación (5.50), coincide con la distribución del PS en la mezcla total y homogénea. Este hecho se explica porque en condiciones de punto de nube el volumen de fase emergente es despreciable frente al volumen de la fase matriz; y por tanto, solamente una fracción diferencial de PS habrá migrado a la fase emergente sin alterar la distribución de PS presente en la fase matriz.
- La distribución de PS en la fase emergente, por el contrario, es diferente para cada composición inicial de la mezcla. Así:
 - Para la composición crítica ($\phi_2^o = \phi_{2c} = 0.043$), como la fase matriz y la fase emergente tienen la misma composición, entonces la distribución de PS en la fase emergente será igual a la distribución en la fase matriz, y por tanto igual también a la de la mezcla homogénea.

En el punto crítico se produce una inversión en la naturaleza de las fases separadas, entonces:

- Para composiciones iniciales de PS menores que el punto crítico ($\phi_2^o < \phi_{2c}$), la fase emergente es la fase más rica en PS y mostrará una distribución de PS ancha, rica en las moléculas de PS de mayor peso molecular. Para estas composiciones, los pesos moleculares promedio del PS presente en la fase emergente son mayores que los del PS presente en la fase matriz.
- Para composiciones iniciales de PS mayores que el punto crítico ($\phi_2^o > \phi_{2c}$), la fase emergente es la fase más pobre en PS, y por tanto, las especies más pequeñas de PS serán las que migren preferentemente a esta fase, llevando a una distribución de PS estrecha y rica en las especies de PS de menor peso molecular. Para estas composiciones, el PS presente en la fase emergente tiene unos pesos moleculares promedio menores que el presente en la fase matriz.

En conclusión, cuando la mezcla DGEBA+PS se separa en fases, la distribución de especies del PS en la fase matriz será en general diferente a la de la fase emergente (excepto para la composición crítica). Esto es consecuencia del fraccionamiento molecular que sufre el PS entre las dos fases separadas, causada por su polidispersidad. La polidispersidad del PS hace que la fase rica en el otro componente, DGEBA, disuelva preferentemente a las especies de PS de menor peso molecular, haciendo que las características moleculares del PS en la fase matriz y en la fase emergente sean diferentes.

5.2.3.2 Condiciones de separación de fases avanzada

En este apartado se estudia termodinámicamente el avance de la separación de fases para dos composiciones determinadas de la mezcla DGEBA+PS, 2% y 10% en volumen de PS, correspondiendo respectivamente a una composición menor y otra mayor que el punto crítico; el cual se localiza, como vimos, entorno al 4-5% en volumen de PS.

En primer lugar se analizará el diagrama de fases obteniéndose las curvas de coexistencia; estas curvas marcan las trayectorias que siguen en el diagrama de fases las composiciones de las fases separadas al avanzar la separación. En segundo lugar se analizará la evolución de la fracción en volumen de fase emergente; y finalmente se estudiará la evolución de la distribución de PS en las dos fases separadas. Todos estos cálculos se realizarán para las dos composiciones de estudio.

EVOLUCIÓN DEL DIAGRAMA DE FASES

En la siguiente figura, Figura 5.8, se representa el diagrama de fases de la mezcla DGEBA+PS junto con las curvas de coexistencia obtenidas para las dos composiciones iniciales de estudio ($\phi_2^o = 0.02$ y $\phi_2^o = 0.10$) en los dos niveles de aproximación analizados: considerando al PS una especie monodispersa (Figura 5.8(a)) y teniendo en cuenta su polidispersidad (Figura 5.8(b)).

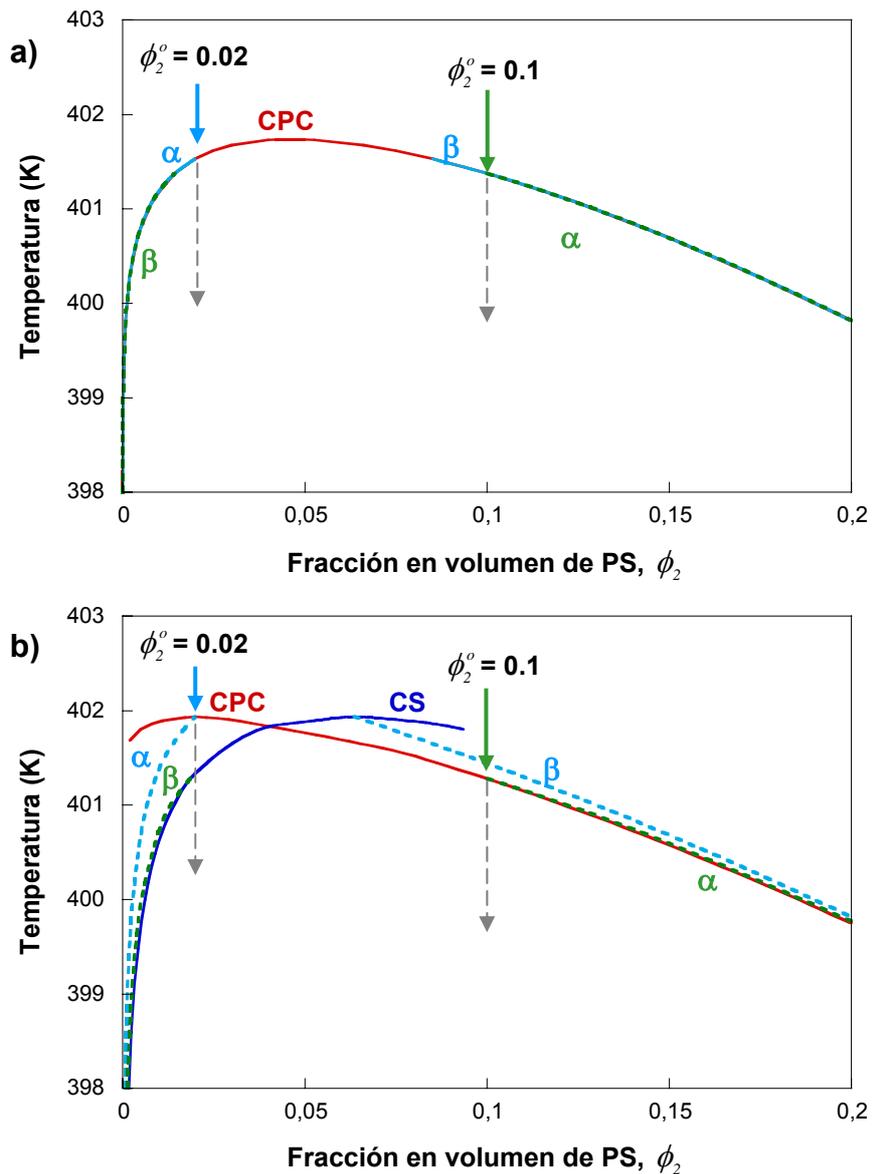


Figura 5.8: Curvas de coexistencia (líneas de puntos) correspondientes a dos composiciones de la mezcla DGEBA+PS: $\phi_2^o = 0.02$ y $\phi_2^o = 0.1$, junto con las respectivas curvas de puntos de nube (CPC) y de sombra (CS), calculadas para dos niveles de aproximación: a) PS monodisperso y b) PS polidisperso. α y β representan respectivamente las fases matriz y emergente

Las curvas de coexistencia dan para una determinada composición inicial (ϕ_2^o), las composiciones de las dos fases en equilibrio (ϕ_2^α , ϕ_2^β) a diferentes temperaturas o grados de avance de la separación de fases.

Como la mezcla DGEBA+PS presente un comportamiento UCST, al disminuir la temperatura de la mezcla, disminuye la miscibilidad aumentando la separación de fases. Por tanto, la evolución de la composición de la fase matriz y la fase emergente al avanzar la separación de fases vendrá dada por la evolución de las curvas de coexistencia al disminuir la temperatura.

Comparando las curvas de coexistencia obtenidas en los dos niveles de aproximación del PS, se observa que:

- *Cuando el PS es considerado un componente monodisperso* (Figura 5.8(a)), las curvas de coexistencia de las dos composiciones iniciales de estudio siguieron la misma trayectoria, localizándose sobre la curva de puntos de nube.
- *Cuando se tiene en cuenta la polidispersidad del PS* (Figura 5.8(b)), las curvas de coexistencia de las dos composiciones iniciales siguieron trayectorias diferentes, localizándose, en ambos casos, entre la curva de puntos de nube y la curva de sombra.

Por tanto, la polidispersidad del PS afecta al diagrama de fases en condiciones de separación macrofase, provocando que las curvas de coexistencia difieran de unas composiciones a otras y no coincidan con la curva de puntos de nube, localizándose entre la curva de puntos de nube y la curva de sombra.

Cuando los dos componentes que forman una mezcla son monodispersos, existe una única curva, la curva binodal o curva de puntos de nube, sobre la cual caen todas las posibles composiciones de la fase matriz y la fase emergente en equilibrio, tanto en condiciones de punto de nube como en condiciones de separación macrofase. Sin embargo, cuando alguno de los componentes de la mezcla es polidisperso, las composiciones de las fases en equilibrio caerán sobre varias curvas: sobre la curva de puntos de nube y la curva de sombra, para condiciones de punto de nube; y sobre las curvas de coexistencia, para condiciones de separación macrofase.

Analizando la evolución con la separación de fases de la composición de la fase matriz y la fase emergente para las dos mezclas DGEBA+PS de estudio ($\phi_2^o = 0.02$ y $\phi_2^o = 0.10$) (Figura 5.8), se observa que a medida que la separación de fases avanza, al disminuir la temperatura, las fases se van a ir purificando, enriqueciéndose en PS la

fase más rica en PS y en epoxi la fase más rica en epoxi. Esto es consecuencia de la disminución de miscibilidad que se produce en las mezclas al disminuir su temperatura, y que lleva a un aumento en la purificación de las fases.

Es importante aclarar que los valores obtenidos de las composiciones de las fases separadas a diferentes temperaturas, son los que corresponderían a las fases que alcanzan el equilibrio termodinámico a cada temperatura, y en las cuales no hay límites difusionales de ninguna de las especies hacia una y otra fase. La transferencia de especies entre las fases puede ser impedida por la vitrificación de alguna de las fases; sin embargo, en el intervalo de temperaturas analizadas, todavía no se produce la vitrificación de ninguno de los componentes de esta mezcla, PS y DGEBA.

EVOLUCIÓN DE LA FRACCIÓN EN VOLUMEN DE FASE EMERGENTE

A continuación se analizará la evolución con la separación de fases de la fracción en volumen de fase emergente para las dos composiciones iniciales de estudio: $\phi_2^o = 0.02$ y $\phi_2^o = 0.10$.

Los valores de fracción en volumen de fase emergente (\bar{V}^β) se habían obtenido resolviendo el sistema de ecuaciones para el cálculo del equilibrio de fases a diferentes temperaturas, fijando la composición inicial de la mezcla.

En la Figura 5.9 se representa la evolución de la fracción en volumen de fase emergente con el avance de la separación de fases para las dos composiciones de estudio.

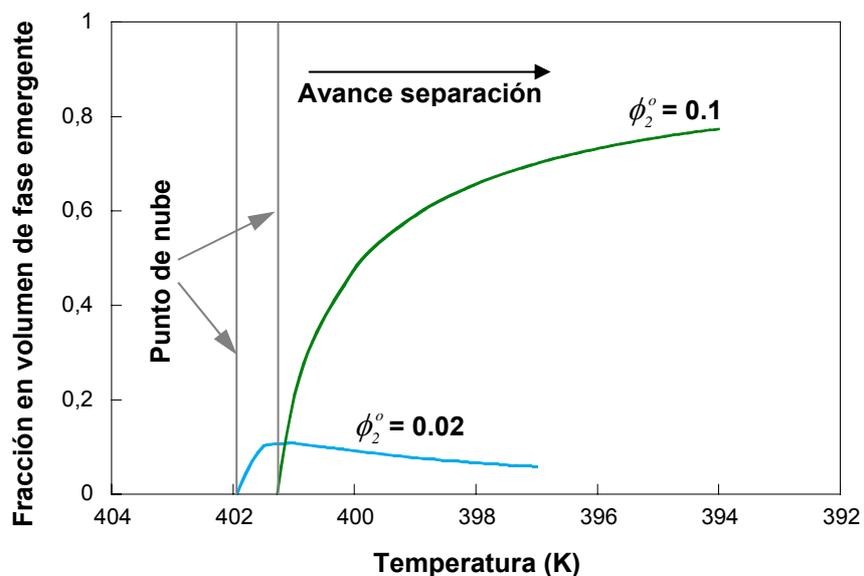


Figura 5.9: Evolución con la temperatura de la fracción en volumen de fase emergente para dos composiciones iniciales de la mezcla PS+DGEBA: $\phi_2^o = 0.02$ y 0.1

La Figura 5.9 muestra para ambas composiciones, que la mayor variación en el volumen de la fase emergente se produce en las proximidades del punto crítico. Así, se observa que el volumen de fase emergente sufre un rápido incremento en el rango de temperaturas próximo al punto crítico y luego sólo varía ligeramente, tendiendo a un valor casi constante a bajas temperaturas. En el caso de la composición del 10% de PS el valor de la fracción en volumen de fase emergente que se llega a alcanzar es considerablemente mayor que el alcanzado para la composición del 2% en PS.

Esta diferencia en el valor alcanzado de \bar{V}^β por ambas composiciones se debe a que la fase emergente para la mezcla del 2% es la fase más rica en PS, mientras que para la mezcla del 10% es la fase más rica en epoxi; como a estas composiciones el volumen de epoxi es mucho mayor al volumen de PS en la mezcla, es razonable que el volumen de la fase rica en epoxi sea mayor al volumen de la fase rica en PS cuando la separación de fases es macroscópica. Además, como al avanzar la separación de fases, las fases tienden a purificarse (según lo visto en las curvas de coexistencia), la fracción en volumen de fase emergente tenderá al valor correspondiente a la purificación total de esta fase, que para la mezcla de $\phi_2^o = 0.10$ será 0.9 y para la mezcla de $\phi_2^o = 0.02$ será 0.02.

En el caso de la mezcla del 2% de PS, la fracción en volumen de fase emergente disminuye ligeramente al avanzar la separación de fases después de pasar por un máximo inicial. Esta disminución se puede explicar porque la fase emergente, aunque es la fase más rica en PS, contiene al inicio de la separación de fases una gran cantidad del otro componente, DGEBA, como se observa en la curva de sombra del diagrama de fases (Figura 5.8, la fracción en volumen de DGEBA en la fase emergente en condiciones de puntos de nube es próxima a 0.94 para la mezcla de $\phi_2^o = 0.02$). Entonces, al avanzar la separación de fases e irse purificando las mismas, en la fase emergente correspondiente a la mezcla del 2% se producirá, además de la incorporación de nuevas moléculas de PS, la salida en mayor medida de moléculas de epoxi que inicialmente se habían incorporado a esta fase.

Nuevamente estos resultados corresponden a una situación de equilibrio termodinámico, en el cual no hay ningún tipo de restricción a la difusión de las moléculas entre una y otra fase.

EVOLUCIÓN DE LAS DISTRIBUCIONES DE ESPECIES EN LAS FASES SEPARADAS

A continuación, se determinará y analizará la evolución con el avance de la separación de fases de la distribución de PS en las fases matriz y emergente para las dos composiciones iniciales de estudio: $\phi_2^o = 0.02$ y $\phi_2^o = 0.10$.

La distribución de pesos moleculares del PS en la fase matriz ($W_2^\alpha(x)$) y en la fase emergente ($W_2^\beta(x)$) en condiciones donde la separación de fases está avanzada, vienen dadas por:

$$W_2^\alpha(x) = \frac{\phi_{2x}^\alpha}{\phi_2^\alpha} = \frac{\frac{\phi_2^o W_2(x)}{\bar{V}^\beta \cdot [\exp(\sigma_2 r_{2x}) - 1] + 1}}{\sum_x \frac{\phi_2^o W_2(x)}{\bar{V}^\beta \cdot [\exp(\sigma_2 r_{2x}) - 1] + 1}} = \frac{\frac{W_2(x)}{\bar{V}^\beta \cdot [\exp(\sigma_2 r_{2x}) - 1] + 1}}{\sum_x \frac{W_2(x)}{\bar{V}^\beta \cdot [\exp(\sigma_2 r_{2x}) - 1] + 1}} \quad (5.52)$$

$$W_2^\beta(x) = \frac{\phi_{2x}^\beta}{\phi_2^\beta} = \frac{\frac{\phi_2^o W_2(x) \exp(\sigma_2 r_{2x})}{\bar{V}^\beta \cdot [\exp(\sigma_2 r_{2x}) - 1] + 1}}{\sum_x \frac{\phi_2^o W_2(x) \exp(\sigma_2 r_{2x})}{\bar{V}^\beta \cdot [\exp(\sigma_2 r_{2x}) - 1] + 1}} = \frac{\frac{W_2(x) \exp(\sigma_2 r_{2x})}{\bar{V}^\beta \cdot [\exp(\sigma_2 r_{2x}) - 1] + 1}}{\sum_x \frac{W_2(x) \exp(\sigma_2 r_{2x})}{\bar{V}^\beta \cdot [\exp(\sigma_2 r_{2x}) - 1] + 1}} \quad (5.53)$$

donde:

ϕ_{2x}^α y ϕ_{2x}^β son las fracciones en volumen de una especie genérica x de PS en la fase matriz α y en la fase emergente β respectivamente

ϕ_2^α y ϕ_2^β son las fracciones en volumen de PS en la fase matriz α y en la fase emergente β respectivamente

$W_2(x)$ es la función de distribución de pesos moleculares de PS en la mezcla total

r_{2x} es el volumen molar relativo de una especie genérica x de PS, definido por la ecuación (5.16)

σ_2 es el factor de separación del PS; σ_2 varía además de con la temperatura, con la composición de la mezcla

\bar{V}^β es la fracción en volumen de fase emergente

Entonces, sustituyendo en las ecuaciones (5.52) y (5.53) los valores de σ_2 y \bar{V}^β obtenidos para las dos composiciones iniciales de estudio ($\phi_2^o = 0.02$ y $\phi_2^o = 0.10$) y diferentes temperaturas de la mezcla, se determinan respectivamente la distribución de pesos moleculares del PS en la fase matriz y en la fase emergente para cada una de esas temperaturas y composiciones analizadas.

En la Figura 5.10 se muestran las distribuciones de pesos moleculares del PS obtenidas en la fase matriz y en la fase emergente a diferentes temperaturas, para la composición de 2% de PS (Figura 5.10(a)) y para la composición del 10% de PS (Figura 5.10(b)). Para comparar se muestra además la distribución de PS en la mezcla total y homogénea.

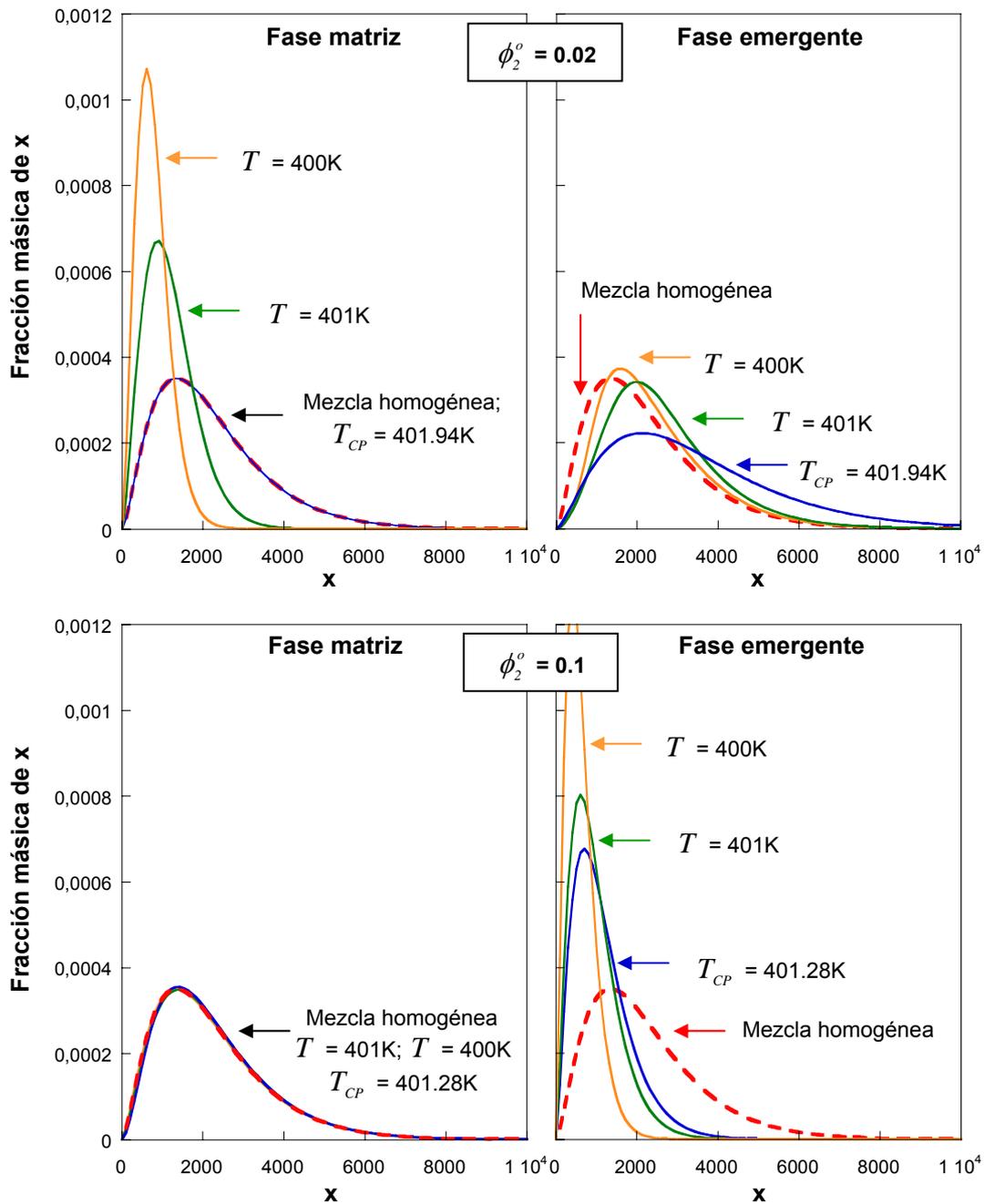


Figura 5.10: Distribuciones de especies del PS calculadas en la fase matriz y en la fase emergente a diferentes temperaturas de equilibrio para dos composiciones iniciales de la mezcla DGEBA+PS: $\phi_2^o = 0.02$ y $\phi_2^o = 0.1$

Nuevamente se observa que en condiciones de puntos de nube (T_{CP}), la distribución de PS en la fase matriz es igual a la de la mezcla homogénea, mientras que la de la fase emergente es diferente.

La Figura 5.10 permite conocer cómo evoluciona termodinámicamente la distribución del PS en la fase matriz y en la fase emergente cuando la separación de fases progresa (al disminuir la temperatura de la mezcla) para las dos composiciones de estudio (2 y 10% de PS).

Se observan, para ambas composiciones, que al avanzar la separación de fases:

- *La distribución de PS en la fase más rica en epoxi* (es decir, la fase matriz para $\phi_2^o = 0.02$ y la fase emergente para $\phi_2^o = 0.10$) se hace cada vez más estrecha, conteniendo cada vez mayor proporción de moléculas pequeñas a medida que la separación de fases avanza. Esta tendencia se puede explicar porque al disminuir la temperatura y hacerse la mezcla más inmisible, esta fase cada vez tendrá menor capacidad por disolver a las moléculas más pesadas de PS, pudiendo disolver solamente a las moléculas más pequeñas.
- *La distribución de PS en la fase más rica en PS* (es decir, la fase emergente para $\phi_2^o = 0.02$ y la fase matriz para $\phi_2^o = 0.10$) se va a ir igualando a la distribución de PS en la mezcla homogénea a medida que la separación de fases avanza. Esta tendencia se puede explicar por la incorporación de moléculas cada vez más pequeñas de PS procedentes de la fase más rica en epoxi.

Para la mezcla del 10% de PS, la distribución de PS en la fase matriz es igual a la distribución de la mezcla homogénea en condiciones de punto de nube, y prácticamente no varía al avanzar la separación de fases debido a que la proporción de PS presente en la fase emergente para esta composición es despreciable.

La evolución de la distribución de PS en las fases separadas se puede estudiar también analizando la variación con la separación de fases de los promedios de sus correspondientes masas moleculares.

Así, en la Figura 5.11 se muestra la variación con la temperatura (o con el avance de la separación) de la masa molecular promedio en peso (M_w) del PS presente en la fase matriz (α) y en la fase emergente (β) para las dos composiciones de estudio: 2% y 10% en volumen de PS.

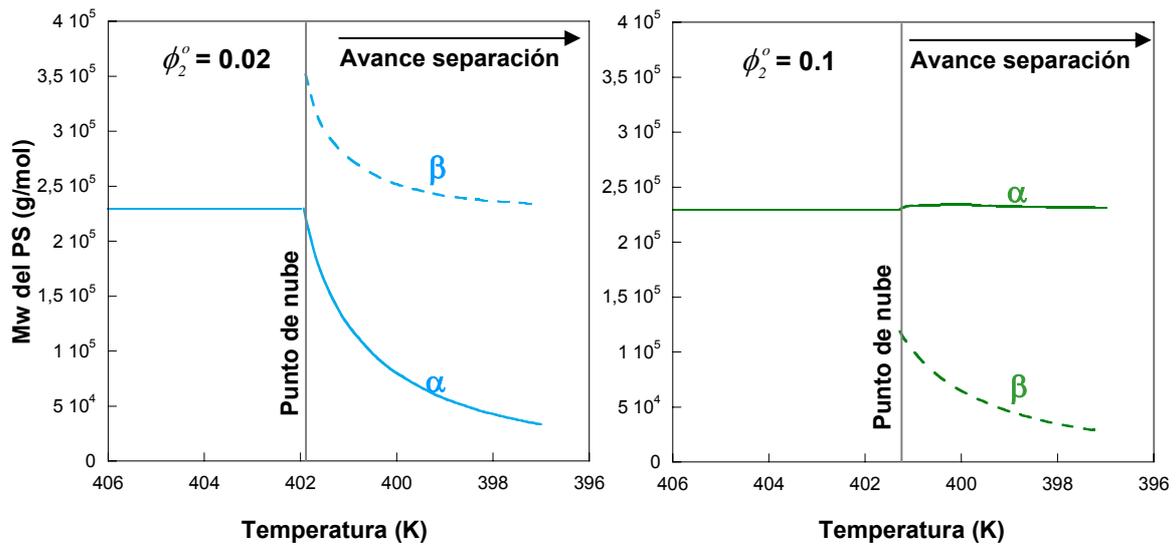


Figura 5.11: Evolución de la masa molecular promedio en peso (M_w) del PS presente en la fase matriz (α) y en la fase emergente (β) en función de la temperatura, para dos composiciones iniciales de la mezcla PS+DGEBA: $\phi_2^o = 0.02$ y $\phi_2^o = 0.1$

Se observa que teóricamente la masa molecular promedio en peso (M_w) del PS en la fase matriz y en la fase emergente evolucionan de diferente manera para la mezcla del 2% y para la mezcla del 10% en volumen de PS. Este hecho se debe a que la naturaleza de las fases separadas está invertida en estas dos composiciones.

La Figura 5.11 muestra que al avanzar la separación de fases:

- La masa molecular promedio en peso del PS presente en la fase rica en epoxi (fase α para la mezcla del 2% PS y fase β para la mezcla del 10%PS) disminuye, indicando que cada vez contiene menor proporción de moléculas pesadas de PS.
- La masa molecular promedio en peso del PS presente en la fase rica en PS (fase β para la mezcla del 2% PS y fase α para la mezcla del 10%PS) tiende a igualarse a la de la mezcla homogénea ($230000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) debido a la purificación a la que tienden las fases.

Conclusiones

Se ha estudiado termodinámicamente la separación de fases en la mezcla formada por el precursor epoxi y el poliestireno (DGEBA+PS) utilizando un modelo basado en la teoría de Flory-Huggins.

Se han analizado termodinámicamente tanto las condiciones de punto de nube, para composiciones menores al 30% de PS, como el avance de la separación de fases a medida que la temperatura de la mezcla disminuye, para dos composiciones de la mezcla, 2% y 10% en volumen de PS, correspondiendo respectivamente a una composición menor y otra mayor que el punto crítico.

Este estudio se ha realizado para dos niveles de aproximación diferentes: considerando al PS una especie monodispersa y teniendo en cuenta su polidispersidad. La comparación de los resultados obtenidos por ambos niveles, permitió conocer y analizar el efecto de la polidispersidad del PS en la separación de fases.

Se ha obtenido que:

- La mezcla DGEBA+PS presenta un comportamiento de temperatura crítica superior de disolución (UCST), indicando que la miscibilidad de la mezcla aumenta con la temperatura.
- Una simple relación lineal del parámetro de interacción con el inverso de la temperatura, $\chi(T)$, fue capaz de reproducir adecuadamente la curva de puntos de nube obtenida experimentalmente, sin necesidad de considerar la dependencia con la composición.
- El diagrama de fases obtenido localizó la composición crítica de la mezcla DGEBA+PS al 4.3 y 4.6% en volumen de PS, para el tratamiento mono y polidisperso del PS respectivamente.
- La polidispersidad del PS afectó al diagrama de fases de la mezcla DGEBA+PS, haciendo que:
 - La temperatura umbral se desplace a composiciones más bajas de PS (entre el 2% y el 3% en volumen) y a valores ligeramente más altos de temperaturas; haciendo que el sistema sea más incompatible que el esperado por asumir al PS como una especie monodispersa.
 - La curva que da las composiciones de la fase emergente en condiciones de punto de nube no coincida con la curva de puntos de nube, generándose una nueva curva conocida como curva de sombra (CS).

- Las curvas de coexistencia, que dan las composiciones de las fases en equilibrio a diferentes grados de separación de fases para una composición determinada, tampoco coincidan con la curva de puntos de nube.
- Se han estudiado teóricamente las distribuciones de PS en las fases separadas para diferentes composiciones y grados de separación de fases, obteniéndose que:
 - Las distribuciones en la fase matriz y en la fase emergente fueron diferentes, indicando que se produce un fraccionamiento de las moléculas de PS entre ambas fases separadas.
 - En condiciones de puntos de nube, la distribución de PS en la fase matriz fue siempre igual a la de la mezcla homogénea independientemente de la composición inicial, mientras que en la fase emergente la distribución de PS fue diferente para cada composición inicial de la mezcla.
 - A medida que la separación de fases avanza, la distribución de PS en la fase más rica en PS se fue igualando a la distribución en la mezcla homogénea, mientras que la distribución en la fase más rica en epoxi fue cada vez más estrecha con moléculas más pequeñas. Esto es consecuencia de la purificación a la que tienden las fases.

5.3 MEZCLAS SISTEMAS EPOXI-AMINA Y POLIESTIRENO ANTES DE LA POLIMERIZACIÓN (DGEBA/%ADM-%MDEA(0) + PS)

El objetivo de este apartado es estudiar termodinámicamente la separación de fases en mezclas formadas por nuestro poliestireno (PS) y por los precursores de los diferentes sistemas epoxi-amina de estudio (DGEBA/%ADM-%MDEA(0)).

Todos los precursores epoxi-amina analizados fueron estequiométricos, conteniendo el mismo número de equivalentes de hidrógenos amino que de grupos epoxi, y se diferenciaron solamente en la naturaleza de los grupos amino, los cuales fueron proporcionados por la monoamina ADM y la diamina MDEA en diferentes proporciones. El precursor epoxi fue en todos los sistemas el DGEBA.

El análisis termodinámico se realizará utilizando un modelo basado en la teoría de Flory-Huggins y será llevado a cabo en tres niveles de aproximación diferentes, aumentando el realismo del análisis por tener en cuenta la polidispersidad de los componentes. Así, en el primer nivel de aproximación, ambos componentes, precursor epoxi-amina y PS, se considerarán monodispersos; en el segundo nivel de aproximación, se tendrá en cuenta solamente la polidispersidad del PS; y en el tercer nivel de aproximación, se considerará la polidispersidad de los dos componentes, precursor epoxi-amina y PS. La comparación de los resultados obtenidos en los tres niveles de aproximación, permitirá determinar y analizar el efecto de la polidispersidad de los componentes en la separación de fases.

La realización de este estudio comprende varias etapas:

En primer lugar, se determinarán las curvas de puntos de nube experimentales de varias mezclas DGEBA/%MDEA-%ADM(0)+PS, concretamente de cinco, en las cuales los precursores amina serán: 100%ADM, 75%ADM-25%MDEA, 50%ADM-50%MDEA, 25%ADM-75%MDEA y 100%MDEA, expresados como porcentaje de equivalentes de hidrógeno amino. A continuación, se aplicará el modelo termodinámico a las curvas de puntos de nube obtenidas: primero individualmente, determinando el parámetro de interacción correspondiente a cada mezcla; y después globalmente, buscando un parámetro de interacción general, dependiente de la proporción de ADM-MDEA en el sistema, que sea capaz de describir adecuadamente el comportamiento de fases de todas las mezclas juntas. Finalmente, una vez que el parámetro de interacción general es obtenido, será utilizado para analizar la separación de fases de todas las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS de estudio a conversión cero.

Este análisis termodinámico de separación de fases llevará a la obtención del diagrama de fases de cualquier mezcla DGEBA/%ADM-%MDEA+PS sin polimerización, y permitirá realizar cálculos teóricos de las distribuciones de especies en las fases separadas. Además, se podrá estudiar la variación de miscibilidad del PS en los diferentes precursores epoxi-amina, por considerar los aspectos entálpicos y entrópicos que favorecen el mezclado.

Este apartado, basado en el análisis de la separación de fases de diferentes mezclas DGEBA/ADM-MDEA+PS sin polimerización, se divide en tres secciones:

- *Experimental*

En esta sección se describe la parte experimental del análisis, que implica la determinación experimental de las curvas de puntos de nube de cinco mezclas DGEBA/%ADM-%MDEA(0)+PS. Esta descripción incluye la preparación de las muestras, la medida de los puntos de nube y el análisis de los resultados experimentales obtenidos.

- *Aplicación del modelo termodinámico*

En esta sección se describe cómo se lleva a cabo la aplicación del modelo termodinámico a las mezclas DGEBA/%ADM-%MDEA+PS de estudio sin polimerización; describiendo, en primer lugar, las consideraciones y los niveles de aproximación tomados, y en segundo lugar, el procedimiento seguido en el análisis termodinámico, que implica la determinación de un parámetro de interacción general que describa el comportamiento de fases de todas las mezclas DGEBA/%ADM-%MDEA+PS de estudio en conjunto.

- *Resultados*

Se exponen y discuten los resultados obtenidos en el análisis termodinámico de separación de fases de las mezclas sin polimerización DGEBA/%ADM-%MDEA+PS. Estos resultados incluyen la construcción de los diagramas de fases, el cálculo de las distribuciones de especies de los componentes en las fases separadas y el análisis de la miscibilidad en las diferentes mezclas.

Es importante y útil hacer este estudio donde se analiza la miscibilidad del modificador en los precursores de los sistemas epoxi-amina de estudio, porque nos permitirá seleccionar una temperatura que sea válida para llevar a cabo la polimerización de estas mezclas, y además porque se determinarán los parámetros de interacción de estas mezclas sin reacción, que serán utilizados en un estudio posterior donde se analizará la separación de fases de estas mismas mezclas pero durante su polimerización.

5.3.1 EXPERIMENTAL

5.3.1.1 Preparación de las muestras

Se han preparado muestras sin polimerizar de los cinco sistemas de estudio DGEBA/%MDEA-%ADM estequiométricos modificados con diferentes cantidades de poliestireno (3, 6, 9, 12, 15 y 20% en masa de PS), para la determinación de sus temperaturas de punto de nube a conversión cero.

El procedimiento seguido en la preparación de las muestras consistió en:

Se coloca el DGEBA en un vial de vidrio de dimensiones 21x50mm, se le añade la cantidad correspondiente de PS y se vierte sobre la mezcla aproximadamente 1 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) que actuará como disolvente. Se tapa el vial y se espera unos 30 minutos, agitando de vez en cuando la mezcla hasta conseguir la total disolución de la misma. A continuación, se evapora el disolvente manteniendo la mezcla destapada durante un día a temperatura ambiente y seguida de varias horas a 140°C. Una vez evaporado el disolvente, la mezcla DGEBA+PS se saca del horno a 120°C y se le añaden rápidamente las cantidades correspondientes, primero de MDEA y luego de ADM a temperatura ambiente, agitando posteriormente la mezcla durante unos dos minutos.

Procediendo de esta forma, tendríamos preparadas muestras sin polimerizar de los diferentes sistemas DGEBA/ADM-MDEA (1:1) de estudio modificados con varias proporciones de PS en el rango de 0 a 20% en masa de PS.

Para evitar y minimizar la posibilidad de reacción química en las mezclas, las muestras se enfriaron en hielo inmediatamente después de haberse preparado y a continuación se midieron sus puntos de nube.

5.3.1.2 Medida de los puntos de nube

La medida de los puntos de nube para las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0) + PS sin reacción (a conversión cero), supone la determinación de las temperaturas a las cuales tiene lugar el punto de nube (T_{CP}).

Las temperaturas de punto de nube se determinaron en un aparato de medición de luz transmitida acoplado a un láser de helio-neón (modelo 1135 de JDS Uniphase), descrito en la *Sección 2.2.1.1* del *Capítulo 2* de Técnicas Experimentales.

En la determinación de las temperaturas de punto de nube de estas mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS, es muy importante y necesario evitar y minimizar la posible reacción química entre los sistemas epoxi-amina, para que las temperaturas de punto de nube obtenidos sean las correspondientes a las mezclas sin ninguna polimerización. Este requisito implica que la determinación de los puntos de nube se realice evitando la exposición prolongada de las muestras a altas temperaturas.

Este requisito se ha tenido en cuenta para la medida de las temperaturas de puntos de nube en el aparato de transmisión de luz. Así, cada una de las muestras se calentó solamente unos 10°C por encima de su temperatura de punto de nube, enfriándose a continuación a una velocidad de 0.5°C/min mientras se hacía un registro continuado de la intensidad de luz transmitida por la muestra en función de la temperatura. La baja velocidad de enfriamiento utilizada (0.5°C/min) es necesaria para asegurarse de que la mezcla alcanza el equilibrio térmico a cada temperatura.

Bajando la temperatura de las muestras, se produce en un determinado momento la caída de la intensidad de luz transmitida por la muestra, debido a la opalescencia que se produce en ellas como consecuencia de la separación de fases que tiene lugar.

La temperatura de punto de nube, T_{CP} , se determinó como la temperatura del onset de la disminución de luz transmitida, tal y como se había reflejado en la Figura 5.1 (Sección 5.2.1.2).

5.3.1.3 Resultados experimentales

La Figura 5.12 muestra las temperaturas de punto de nube obtenidas experimentalmente con el aparato de transmisión de luz para los cinco sistemas epoxi-amina de estudio (DGEBA mezclado con: 100%ADM, 75%ADM-25%MDEA, 50%ADM-50%MDEA, 25%ADM-75%MDEA, 100%MDEA) sin reacción modificados con diferentes cantidades de PS. Las temperaturas de punto de nube obtenidas para un determinado sistema epoxi-amina modificado con diferentes proporciones de PS, determinan la curva experimental de puntos de nube de dicha mezcla.

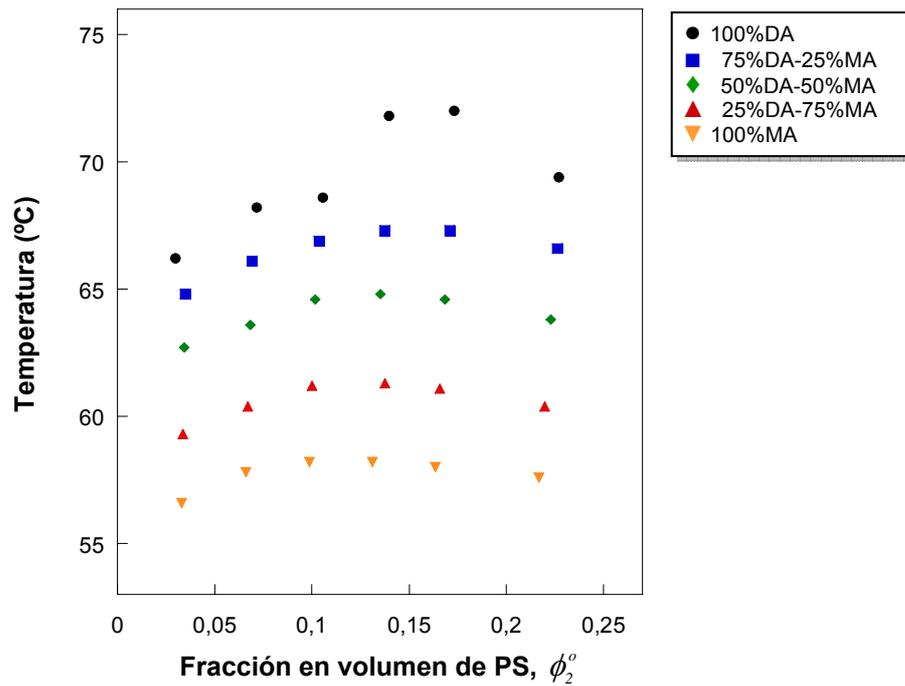


Figura 5.12: Temperaturas de punto de nube experimentales obtenidas para cinco precursores DGEBA/ADM-MDEA(1:1) modificados con diferentes cantidades de PS. Los precursores DGEBA/MDEA-ADM se diferenciaron en la proporción de equivalentes de ADM(MA) y MDEA(DA)

La proporción de modificador en las mezclas se expresó como fracción en volumen de PS (ϕ_2). Para ello, se asumió que el volumen total de la mezcla no cambia durante el mezclado y se aplicó la siguiente ecuación, que transforma las fracciones en masa de PS (w_2) en fracciones en volumen (ϕ_2):

$$\phi_2 = \frac{\frac{w_2}{\rho_2}}{\frac{w_2}{\rho_2} + (1 - w_2) \cdot \left[\frac{Peq_{DGEBA} + \circ/_{MA} \frac{Peq_{MA} + \circ/_{DA} Peq_{DA}}{\rho_{DGEBA} \rho_{MA} \rho_{DA}}}{Peq_{DGEBA} + \circ/_{MA} Peq_{MA} + \circ/_{DA} Peq_{DA}} \right]} \quad (5.54)$$

donde:

ρ_2 , ρ_{DGEBA} , ρ_{MA} , ρ_{DA} son las densidades del PS, del DGEBA, de la monoamina ADM y de la diamina MDEA respectivamente

Peq_{DGEBA} , Peq_{MA} , Peq_{DA} son los pesos equivalentes del DGEBA, de la monoamina ADM y de la diamina MDEA respectivamente

ϕ_{MA}^o , ϕ_{DA}^o son las fracciones en número de equivalentes amino procedentes respectivamente de la monoamina y de la diamina; se cumple que $\phi_{MA}^o + \phi_{DA}^o = 1$

Entonces, sustituyendo en la ecuación (5.54) los valores de las densidades y pesos equivalentes de los materiales (dados en la Sección 2.1 del Capítulo 2 de Materiales) y las fracciones de equivalentes procedentes de la monoamina y diamina (ϕ_{MA}^o y ϕ_{DA}^o) correspondientes a cada uno de los sistemas, se determinaron las fracciones en volumen de PS (ϕ_2) presentes en las mezclas preparadas.

En la Tabla 5.4, se recogen los valores de los puntos de nube experimentales ($T_{CP} - \phi_2^o$) obtenidos para los cinco sistemas DGEBA/%ADM-%MDEA modificados con PS antes de polimerizar.

Tabla 5.4: Puntos de nube experimentales (ϕ_2^o , T_{CP}) obtenidos para varias mezclas DGEBA/%ADM(MA)-%MDEA(DA)+PS sin reacción

100%MA		75%MA-25%DA		50%MA-50%DA		25%MA-75%DA		100%DA	
ϕ_2^o	T_{CP}	ϕ_2^o	T_{CP}	ϕ_2^o	T_{CP}	ϕ_2^o	T_{CP}	ϕ_2^o	T_{CP}
	(°C)		(°C)		(°C)		(°C)		(°C)
0.0331	56.6	0.0337	59.3	0.0343	62.7	0.0349	64.8	0.0300	66.2
0.0660	57.8	0.0671	60.4	0.0682	63.6	0.0694	66.1	0.0717	68.2
0.0987	58.2	0.1003	61.2	0.1019	64.6	0.1037	66.9	0.1058	68.6
0.1312	58.2	0.1332	61.3	0.1353	64.8	0.1375	67.3	0.1398	71.8
0.1635	58.0	0.1659	61.1	0.1684	64.6	0.1710	67.3	0.1732	72.0
0.2168	57.6	0.2198	60.4	0.2229	63.8	0.2262	66.6	0.2272	69.4

Los cinco sistemas analizados DGEBA/%ADM-%MDEA(0) modificados con PS mostraron un comportamiento de temperatura crítica superior de disolución (UCST), ya que en todos los casos, la miscibilidad de las mezclas aumentó con la temperatura, obteniéndose mezclas homogéneas a temperaturas mayores que las respectivas temperaturas de puntos de nube, y mezclas inmiscibles a temperaturas inferiores.

Analizando el efecto de la composición del precursor epoxi-amina sobre la miscibilidad con el PS, se observa que existe una tendencia para la localización de la curva de puntos de nube en función de la proporción de monoamina-diamina en el sistema. Así, al aumentar la proporción de monoamina ADM (o disminuir la de diamina) la curva de puntos de nube se movió hacia temperaturas más bajas, desplazándose en un intervalo de temperaturas que va desde 65-75°C para el sistema epoxi sólo con diamina, hasta 55-59°C para el sistema sólo con monoamina, para el rango de

composiciones estudiadas. Por tanto, se puede concluir que la monoamina ADM aumenta la miscibilidad del PS en el precursor epoxi-amina DGEBA/ADM-MDEA(0).

Comparando la localización de las curvas de puntos de nube obtenidas para estas mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0) + PS con la obtenida para la mezcla binaria DGEBA + PS (localizada a 125-130°C (Figura 5.2)), se obtiene que la introducción en el sistema de alguno de los agentes polimerizantes de estudio, ya sea la monoamina ADM o la diamina MDEA, aumenta en gran medida la miscibilidad del sistema con el PS, ya que desplaza la curva de puntos de nube a temperaturas un mínimo de 50°C más bajas.

5.3.2 APLICACIÓN DEL MODELO TERMODINÁMICO

En este apartado se describirán las consideraciones tomadas y el procedimiento seguido en la aplicación del modelo termodinámico de Flory-Huggins a las mezclas formadas por los precursores de cinco sistemas epoxi-amina diferentes modificados con poliestireno (DGEBA/%ADM-%MDEA(0) + PS).

5.3.2.1 Consideraciones y niveles de aproximación

La aplicación del modelo termodinámico basado en la teoría de Flory Huggins a las mezclas de estudio, requiere considerar y definir varios aspectos en las mezclas, que son:

- definir los componentes que forman las mezclas
- definir un volumen de referencia
- definir una expresión para el parámetro de interacción dependiente de los variables
- conocer el peso molecular y/o la distribución de pesos moleculares de los componentes (según el nivel de aproximación considerado)

Así:

- *Componentes de la mezcla*

Cada una de las mezclas analizadas, las cuales están formadas por los precursores de diferentes sistemas epoxi-amina modificados con PS (DGEBA/%ADM-%MDEA + PS), se considerará una mezcla formada por dos componentes:

- Componente 1: formado por el precursor epoxi-amina (DGEBA/%MDEA-%ADM(0))
- Componente 2: formado por el modificador poliestireno (PS)

- *Volumen de referencia*

El volumen que se tomará como volumen de referencia (V_{ref}) para el análisis de las cinco mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS será el volumen molar de la unidad constitutiva del poliestireno; es decir, el volumen molar del monómero de PS, dado por:

$$V_{ref} = V_{oPS} = \frac{M_{oPS}}{\rho_{PS}} = \frac{104 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 100 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5.55)$$

- *Expresión del parámetro de interacción*

El parámetro de interacción, χ , de estas mezclas se considerará dependiente de la temperatura y la composición, $\chi(T, \phi_2)$.

Es necesario introducir la dependencia del parámetro de interacción con la composición porque un parámetro de interacción dependiente únicamente de la temperatura, $\chi(T)$, localizaría los puntos críticos de las mezclas en el rango de $\phi_{2c} = 0.035-0.045$ (aplicando las ecuaciones (5.9) y (5.27) a los diferentes sistemas).

Este rango de composiciones se encuentra muy alejado de las composiciones umbrales obtenidas experimentalmente (Figura 5.12), lo que significa que se produciría un mal ajuste de las curvas de puntos de nube experimentales considerando únicamente la dependencia de χ con la temperatura, $\chi(T)$.

Es necesario proponer una expresión para el parámetro de interacción dependiente de la temperatura y la composición, $\chi(T, \phi_2)$ [17,18]. En nuestro caso, se utilizará una expresión para $\chi(T, \phi_2)$ que ha sido citada y utilizada en numerosas ocasiones en la literatura para describir el comportamiento de fases de mezclas poliméricas [16,19-22]. Esta expresión está definida por el producto de dos términos: uno dependiente de la temperatura, $D(T)$ y otro dependiente de la composición, $B(\phi_2)$, dados por:

$$\chi(T, \phi_2) = D(T) \cdot B(\phi_2) \quad (5.56)$$

$$D(T) = a + \frac{b}{T} \quad (5.57)$$

$$B(\phi_2) = \frac{1}{1 - c\phi_2} \quad (5.58)$$

donde a , b y c son parámetros ajustables del modelo, que son fijos para cada una de las cinco mezclas analizadas.

- *Peso molecular y/o distribución de pesos moleculares de los componentes*

Este análisis termodinámico se realizará en tres niveles de aproximación diferentes, aumentando progresivamente el realismo y la complejidad del análisis por tener en cuenta la polidispersidad de los componentes. Así:

- 1º NIVEL DE APROXIMACIÓN: Se consideran a los dos componentes, precursor epoxi-amina y PS, monodispersos
- 2º NIVEL DE APROXIMACIÓN: Se considera al precursor epoxi-amina monodisperso y se tiene en cuenta la polidispersidad del PS
- 3º NIVEL DE APROXIMACIÓN: Se tiene en cuenta la polidispersidad de los dos componentes, precursor epoxi-amina y PS

A continuación, expondré las consideraciones más importantes de estos tres niveles de aproximación; describiendo, para cada nivel, las características de los componentes de la mezcla (incluyendo los pesos moleculares y/o las distribuciones de pesos moleculares y los volúmenes molares relativos) y las correspondientes ecuaciones del modelo termodinámico a utilizar:

1º NIVEL: PRECURSOR EPOXI-AMINA MONODISPERSO Y PS MONODISPERSO

- *Características de los componentes*

En este nivel de aproximación se consideran a los dos componentes del sistema, precursor epoxi-amina y poliestireno, especies monodispersas, con un peso molecular definido por el peso molecular promedio en número.

El volumen molar relativo de cada componente se calcula dividiendo el correspondiente volumen molar por el volumen de referencia.

Así:

- *Componente 1: precursor epoxi-amina DGEBA/%ADM(MA)-%MDEA(DA)(0)*

Se define un pseudocomponente intermedio al sistema estequiométrico epoxi-amina [23]. Este pseudocomponente será diferente para cada uno de los cinco sistemas epoxi-amina de estudio, y estará caracterizado por una masa molecular (M_1), un volumen molar (V_1) y un volumen molar relativo (r_1) dados por las siguientes expresiones, que serán función de la proporción de monoamina y diamina en el sistema:

- El peso molecular del pseudocomponente epoxi-amina (M_1) será:

$$M_1 = \frac{\circ/_{MA} \frac{M_{MA}}{2} + \circ/_{DA} \frac{M_{DA}}{4} + \frac{M_{DGEBA}}{2}}{\circ/_{MA} \frac{1}{2} + \circ/_{DA} \frac{1}{4} + \frac{1}{2}} \quad (5.59)$$

- El volumen molar del pseudocomponente epoxi-amina (V_l) será:

$$V_l = \frac{\frac{\circ/_{MA}}{2} \frac{M_{MA}}{\rho_{MA}} + \frac{\circ/_{DA}}{4} \frac{M_{DA}}{\rho_{DA}} + \frac{M_{DGEBA}}{2\rho_{DGEBA}}}{\frac{\circ/_{MA}}{2} + \frac{\circ/_{DA}}{4} + \frac{1}{2}} \quad (5.60)$$

- El volumen molar relativo del pseudocomponente epoxi-amina (r_l) se calculará:

$$r_l = \frac{V_l}{V_{ref}} = \frac{V_l}{100\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}} \quad (5.61)$$

donde:

M_{DGEBA} , M_{MA} , M_{DA} son las masas moleculares del epoxi DGEBA, de la monoamina ADM y de la diamina MDEA respectivamente

ρ_{DGEBA} , ρ_{MA} , ρ_{DA} , son las densidades del epoxi DGEBA, de la monoamina ADM y de la diamina MDEA respectivamente

$\circ/_{MA}$ y $\circ/_{DA}$ son las fracciones de equivalentes amino procedentes de la monoamina y la diamina respectivamente, ($\circ/_{MA} = 1 - \circ/_{DA}$).

Sustituyendo en las ecuaciones (5.59), (5.60) y (5.61) los valores de los pesos moleculares y densidades de las diferentes especies que forman el sistema epoxi-amina (dados en la *Sección 2.1* del *Capítulo 2* de Materiales), e introduciendo, para cada uno de los sistemas, la proporción de equivalentes procedentes de la monoamina y la diamina ($\circ/_{MA}$, $\circ/_{DA}$), se obtienen las características moleculares del pseudocomponente intermedio a cada uno de los cinco sistemas epoxi-amina de estudio: con su peso molecular, volumen molar y volumen molar relativo, cuyos valores son recogidos en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5: *Parámetros moleculares de los pseudocomponentes epoxi-amina monodispersos*

Proporción de MA - DA	Parámetros característicos del pseudocomponente epoxi-amina		
	M_l ($g \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_l ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	r_l
100%MA	279.6	242.8	2.428
75%MA-25%DA	294.5	251.3	2.513
50%MA-50%DA	311.6	261.1	2.611
25%MA-75%DA	331.2	272.4	2.724
100%DA	354.2	285.6	2.856

- **Componente 2: PS:**

Peso molecular $\Rightarrow 140\,000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\text{Volumen molar relativo} \Rightarrow r_2 = \frac{V_{PS}}{V_{ref}} = \frac{140\,000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 1.04\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}{100\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} = 1346 \quad (5.62)$$

- **Ecuaciones del modelo termodinámico**

La expresión de Flory-Huggins para la energía libre de Gibbs de mezcla por mol de celdas unidad ($\overline{\Delta G^m}$) para una mezcla binaria (precursor epoxi-amina y PS), donde los componentes son considerados monodispersos y el parámetro de interacción es considerado dependiente de la temperatura y la composición, vendrá dada por:

$$\overline{\Delta G^m} = RT \left(\frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 + g(T, \phi_2) \phi_1 \phi_2 \right) \quad (5.63)$$

Las expresiones para el cálculo de las composiciones de las fases en equilibrio, curva espinodal y punto crítico en este nivel de aproximación se pueden derivar a partir de la expresión de $\overline{\Delta G^m}$ anterior (ecuación (5.63)) y utilizando las ecuaciones que definen nuestro parámetro de interacción (ecuación (5.56)-(5.58)), tal y como se había descrito en el *Capítulo 4* de esta tesis, resultando:

- **Las composiciones de las fases en equilibrio** se calculan aplicando la condición de equilibrio de fases a cada uno de los componentes ($\Delta\mu_1^\alpha = \Delta\mu_1^\beta$ y $\Delta\mu_2^\alpha = \Delta\mu_2^\beta$), llevando a:

$$\frac{1}{r_1} \ln \frac{\phi_1^\beta}{\phi_1^\alpha} - \left[\frac{\phi_1^\beta - \phi_1^\alpha}{r_1} + \frac{\phi_2^\beta - \phi_2^\alpha}{r_2} \right] + D(T) \cdot \left(\frac{\phi_2^{\beta^2}}{1 - c\phi_2^\beta} - \frac{\phi_2^{\alpha^2}}{1 - c\phi_2^\alpha} \right) = 0 \quad (5.64)$$

$$\frac{1}{r_2} \ln \frac{\phi_2^\beta}{\phi_2^\alpha} - \left[\frac{\phi_1^\beta - \phi_1^\alpha}{r_1} + \frac{\phi_2^\beta - \phi_2^\alpha}{r_2} \right] + D(T) \cdot \left[\frac{1}{c} \ln \left(\frac{1 - c\phi_2^\beta}{1 - c\phi_2^\alpha} \right) - \left(\frac{\phi_2^\beta \phi_1^\beta}{1 - c\phi_2^\beta} - \frac{\phi_2^\alpha \phi_1^\alpha}{1 - c\phi_2^\alpha} \right) \right] = 0 \quad (5.65)$$

- **La curva espinodal** vendrá dada por:

$$\frac{1}{r_1 \phi_1} + \frac{1}{r_2 \phi_2} - D(T) \cdot \left(\frac{2}{1 - c\phi_2} + \frac{c\phi_2}{(1 - c\phi_2)^2} \right) = 0 \quad (5.66)$$

- **El punto crítico** se obtendrá a partir de:

$$\frac{1}{r_1 \phi_1^2} - \frac{1}{r_2 \phi_2^2} - D(T) \cdot \left(\frac{3c}{(1 - c\phi_2)^2} + \frac{2c^2 \phi_2}{(1 - c\phi_2)^3} \right) = 0 \quad (5.67)$$

2º NIVEL: PRECURSOR EPOXI-AMINA MONODISPERSO Y PS POLIDISPERSO

- *Características de los componentes*

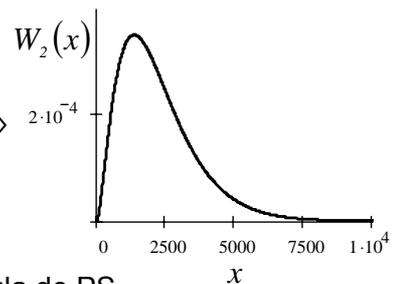
En este nivel de aproximación se tiene en cuenta la polidispersidad del PS mientras que el precursor epoxi-amina se sigue considerando una especie monodispersa.

- *Componente 1: precursor epoxi-amina DGEBA/%ADM(MA)-%MDEA(DA)(0)*

El componente 1 vendrá definido por un pseudocomponente intermedio al respectivo sistema estequiométrico epoxi-amina, cuyas características moleculares (peso molecular, volumen molar y volumen molar relativo) han sido descritas y definidas en el nivel de aproximación anterior (primer nivel de aproximación).

- *Componente 2: PS*

Es necesario conocer la distribución de pesos moleculares del PS. Para eso se aplicará nuevamente la distribución de Schulz-Zimm [12] a los grados de polimerización promedio en número (x_{n_2}) y en peso (x_{w_2}) de nuestro PS ($x_{n_2} = 1346$, $x_{w_2} = 2212$), resultando:

$$W_2(x) = 2.2536 \cdot 10^{-8} x^{1.5556} \exp(-1.1556 \cdot 10^{-3} x) \quad (5.68)$$


donde:

x es el grado de polimerización de una molécula de PS

$W_2(x)$ es la fracción másica de especies con grado de polimerización x

La fracción en volumen de cada especie de PS con un determinado grado de polimerización x ($\phi_{2,x}$), vendrá dada por:

$$\phi_{2,x} = \phi_2 \cdot W_2(x) \quad (5.69)$$

Asumiendo que el PS sigue esta distribución, se puede calcular el grado de polimerización promedio en zeta de nuestro PS (x_{z_2}), resultando:

$$x_{z_2} = \frac{\sum_x x^2 \cdot W_2(x)}{\sum_x x \cdot W_2(x)} = 3077 \quad (5.70)$$

El sumatorio debe incluir a todas las especies de PS presentes en la distribución; se aplica el sumatorio desde x igual a 1 hasta 15000.

El volumen molar relativo de cada especie de PS ($r_{2,x}$) varía con el grado de polimerización del PS mediante la siguiente fórmula:

$$r_{2x} = x \cdot \frac{V_{oPS}}{V_{ref}} = x \quad (5.71)$$

Como en el análisis de estas mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS, el volumen que se toma como referencia es el volumen molar del monómero de PS (V_{oPS}), el volumen molar relativo de las especies de PS coincidirá exactamente con su grado de polimerización.

Del mismo modo, los volúmenes molares relativos promedio en número (r_{n_2}), peso (r_{w_2}) y zeta (r_{z_2}) del PS coinciden con los respectivos grados de polimerización promedio (x_{n_2} , x_{w_2} , x_{z_2}), dados por:

$$r_{n_2} = x_{n_2} = 1346 \quad (5.72) \quad r_{w_2} = x_{w_2} = 2212 \quad (5.73) \quad r_{z_2} = x_{z_2} = 3077 \quad (5.74)$$

- *Ecuaciones del modelo termodinámico*

La expresión de Flory-Huggins para la energía libre de Gibbs de mezcla por mol de celdas unidad ($\overline{\Delta G^m}$) para la mezcla binaria del precursor epoxi-amina y el PS, donde se tiene en cuenta la polidispersidad del PS y el parámetro de interacción es considerado dependiente de la temperatura y la composición, vendrá dada por:

$$\overline{\Delta G^m} = RT \left(\frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \sum_x \frac{\phi_{2x}}{r_{2x}} \ln \phi_{2x} + g(T, \phi_2) \phi_1 \phi_2 \right) \quad (5.75)$$

De mismo modo que en el caso anterior, se derivan las ecuaciones para el cálculo de las composiciones de las fases en equilibrio, curva espinodal y punto crítico en este nivel de aproximación, utilizando esta expresión de $\overline{\Delta G^m}$ (ecuación (5.75)) y el parámetro de interacción definido anteriormente (ecuaciones (5.56)-(5.58)), resultando:

- *Las composiciones de las fases en equilibrio* se calculan aplicando la condición de equilibrio de fases ($\Delta\mu_1^\alpha = \Delta\mu_1^\beta$ y $\Delta\mu_{2x}^\alpha = \Delta\mu_{2x}^\beta$):

$$\frac{1}{r_1} \ln \frac{\phi_1^\beta}{\phi_1^\alpha} - \left[\left(\frac{\phi_1^\beta}{r_1} - \frac{\phi_1^\alpha}{r_1} \right) + \left(\sum_x \frac{\phi_{2x}^\beta}{r_{2x}} - \sum_x \frac{\phi_{2x}^\alpha}{r_{2x}} \right) \right] + D(T) \cdot \left(\frac{\phi_2^{\beta^2}}{1 - c\phi_2^\beta} - \frac{\phi_2^{\alpha^2}}{1 - c\phi_2^\alpha} \right) = 0 \quad (5.76)$$

$$\sigma_2 - \left[\left(\frac{\phi_1^\beta}{r_1} - \frac{\phi_1^\alpha}{r_1} \right) + \left(\sum_x \frac{\phi_{2x}^\beta}{r_{2x}} - \sum_x \frac{\phi_{2x}^\alpha}{r_{2x}} \right) \right] + D(T) \cdot \left[\frac{1}{c} \ln \left(\frac{1 - c\phi_2^\beta}{1 - c\phi_2^\alpha} \right) - \left(\frac{\phi_2^\beta \phi_1^\beta}{1 - c\phi_2^\beta} - \frac{\phi_2^\alpha \phi_1^\alpha}{1 - c\phi_2^\alpha} \right) \right] = 0 \quad (5.77)$$

donde σ_2 es el factor de separación del PS entre las dos fases separadas en equilibrio (α, β). σ_2 es un valor constante para las diferentes especies moleculares de PS (x) y vendrá dado por:

$$\sigma_2 = \frac{1}{r_{2x}} \cdot \ln \frac{\phi_{2x}^\beta}{\phi_{2x}^\alpha} \quad (5.78)$$

desde la ecuación (5.78) se deduce que:

$$\phi_{2x}^\beta = \phi_{2x}^\alpha \cdot \exp(\sigma_2 r_{2x}) \quad (5.79)$$

- La curva espinodal vendrá dada por:

$$\frac{1}{r_1 \phi_1} + \frac{1}{r_{w_2} \phi_2} - D(T) \cdot \left(\frac{2}{1 - c \phi_2} + \frac{c \phi_2}{(1 - c \phi_2)^2} \right) = 0 \quad (5.80)$$

- El punto crítico se obtendrá desde:

$$\frac{1}{r_1 \phi_1^2} - \frac{r_{z_2}}{(r_{w_2} \phi_2)^2} - D(T) \cdot \left(\frac{3c}{(1 - c \phi_2)^2} + \frac{2c^2 \phi_2}{(1 - c \phi_2)^3} \right) = 0 \quad (5.81)$$

3º NIVEL: PRECURSOR EPOXI-AMINA POLIDISPERSO Y PS POLIDISPERSO

- *Características de los componentes*

En este nivel de aproximación se tiene en cuenta la polidispersidad de los dos componentes del sistema: precursor epoxi-amina y PS.

- *Componente 1: precursor epoxi-amina DGEBA/%ADM(MA)-%MDEA(DA)(0)*

El componente 1 está formado por tres especies de diferentes tamaños: el DGEBA, la diamina MDEA y la monoamina ADM, cuyos volúmenes molares vienen dados por:

$$V_{DGEBA} = \frac{M_{DGEBA}}{\rho_{DGEBA}} = \frac{376 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 313.33 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5.82)$$

$$V_{MA} = \frac{M_{MA}}{\rho_{MA}} = \frac{183.26 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.064 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 172.24 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5.83)$$

$$V_{DA} = \frac{M_{DA}}{\rho_{DA}} = \frac{310.49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.35 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 229.99 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5.84)$$

donde V_{DGEBA} , V_{MA} , V_{DA} son respectivamente el volumen molar del DGEBA, de la monoamina ADM y de la diamina MDEA.

Los volúmenes molares relativos de estas tres especies (r_{DGEBA} , r_{MA} , r_{DA}) se calculan dividiendo el respectivo volumen molar por el volumen de referencia, resultando:

$$r_{DGEBA} = \frac{V_{DGEBA}}{V_{ref}} = \frac{313.33 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{100 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} = 3.13 \quad (5.85)$$

$$r_{MA} = \frac{V_{MA}}{V_{ref}} = \frac{172.24 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{100 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.72 \quad (5.86)$$

$$r_{DA} = \frac{V_{DA}}{V_{ref}} = \frac{229.99 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{100 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.30 \quad (5.87)$$

La fracción en volumen del componente epoxi-amina (ϕ_I) será la suma de las fracciones en volumen de las especies que lo componen:

$$\phi_I = \phi_{DGEBA} + \phi_{MA} + \phi_{DA} \quad (5.88)$$

donde ϕ_{DGEBA} , ϕ_{MA} , ϕ_{DA} son respectivamente la fracción en volumen del DGEBA, de la monoamina ADM y de la diamina MDEA en la mezcla.

Las tres especies están mezcladas en diferentes proporciones dependiendo del sistema epoxi-amina en cuestión, en función de la proporción de equivalentes de monoamina ($^{\circ}/_{MA}$) y diamina ($^{\circ}/_{DA}$); además, las especies están mezcladas manteniendo los grupos amino y los grupos epoxi en proporción estequiométrica. Así, por ejemplo, para el sistema DGEBA/50%ADM-50%MDEA, por cada cuatro moléculas de DGEBA, habrá dos moléculas de monoamina y una de diamina.

Atendiendo a estas consideraciones, la fracción en volumen de cada especie, vendrá dada por:

$$\phi_{DGEBA} = \phi_I \cdot \left[\frac{\frac{V_{DGEBA}}{2}}{\frac{V_{DGEBA}}{2} + \frac{V_{MA}}{2} \cdot ^{\circ}/_{MA} + \frac{V_{DA}}{4} \cdot ^{\circ}/_{DA}} \right] \quad (5.89)$$

$$\phi_{MA} = \phi_I \cdot \left[\frac{\frac{V_{MA}}{2} \cdot ^{\circ}/_{MA}}{\frac{V_{DGEBA}}{2} + \frac{V_{MA}}{2} \cdot ^{\circ}/_{MA} + \frac{V_{DA}}{4} \cdot ^{\circ}/_{DA}} \right] \quad (5.90)$$

$$\phi_{DA} = \phi_I \cdot \left[\frac{\frac{V_{DA}}{4} \cdot ^{\circ}/_{DA}}{\frac{V_{DGEBA}}{2} + \frac{V_{MA}}{2} \cdot ^{\circ}/_{MA} + \frac{V_{DA}}{4} \cdot ^{\circ}/_{DA}} \right] \quad (5.91)$$

Los volúmenes molares relativos promedio en número (r_{n_I}), peso (r_{w_I}) y zeta (r_{z_I}) del componente epoxi-amina también serán diferentes dependiendo del sistema epoxi-amina en cuestión, y vendrán dados por:

$$r_{n_i} = \frac{\frac{r_{DGEBA}}{2} + \frac{r_{MA}}{2} \circ /_{MA} + \frac{r_{DA}}{4} \circ /_{DA}}{\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \circ /_{MA} + \frac{1}{4} \circ /_{DA}} \quad (5.92)$$

$$r_{w_j} = \frac{\frac{r_{DGEBA}^2}{2} + \frac{r_{MA}^2}{2} \circ /_{MA} + \frac{r_{DA}^2}{4} \circ /_{DA}}{\frac{r_{DGEBA}}{2} + \frac{r_{MA}}{2} \circ /_{MA} + \frac{r_{DA}}{4} \circ /_{DA}} \quad (5.93)$$

$$r_{z_l} = \frac{\frac{r_{DGEBA}^3}{2} + \frac{r_{MA}^3}{2} \circ /_{MA} + \frac{r_{DA}^3}{4} \circ /_{DA}}{\frac{r_{DGEBA}^2}{2} + \frac{r_{MA}^2}{2} \circ /_{MA} + \frac{r_{DA}^2}{4} \circ /_{DA}} \quad (5.94)$$

En la Tabla 5.6 se recogen los valores obtenidos de los volúmenes molares relativos promedio en número, peso y zeta correspondientes a cada uno de los cinco precursores epoxi-amina de estudio.

Tabla 5.6: Promedios de los volúmenes molares relativos de los precursores epoxi-amina

Proporción de MA - DA	Volúmenes molares relativos promedios del sistema epoxi-amina		
	número r_{n_i}	peso r_{w_j}	zeta r_{z_l}
100%MA	2.428	2.633	2.806
75%MA-25%DA	2.513	2.696	2.843
50%MA-50%DA	2.611	2.763	2.880
25%MA-75%DA	2.724	2.834	2.918
100%DA	2.856	2.910	2.956

- **Componente 2: PS**

El componente PS estará caracterizado por una distribución de especies de diferentes pesos moleculares, cuya función de distribución junto con sus volúmenes molares relativos promedio en número, peso y zeta, han sido definidos anteriormente en el segundo nivel de aproximación.

• **Ecuaciones del modelo termodinámico**

La expresión de la energía libre de Gibbs de mezcla por mol de celdas unidad ($\overline{\Delta G^m}$) para una mezcla polidispersa de los dos componentes, precursor epoxi-amina y PS, donde el parámetro de interacción es función de la temperatura y la composición, vendrá dada por:

$$\overline{\Delta G^m} = RT \left(\sum_y \frac{\phi_{1y}}{r_{1y}} \ln \phi_{1y} + \sum_x \frac{\phi_{2x}}{r_{2x}} \ln \phi_{2x} + g(T, \phi_2) \phi_1 \phi_2 \right) \quad (5.95)$$

A partir de esta expresión de $\overline{\Delta G^m}$ (ecuación (5.95)) y utilizando el parámetro de interacción definido anteriormente (ecuación (5.56)-(5.58)), se derivan, como se ha descrito en el *Capítulo 4*, las ecuaciones para el cálculo de las composiciones de las fases en equilibrio, curva espinodal y punto crítico en este nivel de aproximación.

Así:

- *Las composiciones de las fases en equilibrio* se calculan aplicando la condición de equilibrio de fases a cada uno de los componentes ($\Delta\mu_{1y}^\alpha = \Delta\mu_{1y}^\beta$ y $\Delta\mu_{2x}^\alpha = \Delta\mu_{2x}^\beta$), resultando:

$$\sigma_1 - \left[\left(\sum_y \frac{\phi_{1y}^\beta}{r_{1y}} - \sum_y \frac{\phi_{1y}^\alpha}{r_{1y}} \right) + \left(\sum_x \frac{\phi_{2x}^\beta}{r_{2x}} - \sum_x \frac{\phi_{2x}^\alpha}{r_{2x}} \right) \right] + D(T) \cdot \left(\frac{\phi_2^{\beta^2}}{1 - c\phi_2^\beta} - \frac{\phi_2^{\alpha^2}}{1 - c\phi_2^\alpha} \right) = 0 \quad (5.96)$$

$$\sigma_2 - \left[\left(\sum_y \frac{\phi_{1y}^\beta}{r_{1y}} - \sum_y \frac{\phi_{1y}^\alpha}{r_{1y}} \right) + \left(\sum_x \frac{\phi_{2x}^\beta}{r_{2x}} - \sum_x \frac{\phi_{2x}^\alpha}{r_{2x}} \right) \right] + D(T) \cdot \left[\frac{1}{c} \ln \left(\frac{1 - c\phi_2^\beta}{1 - c\phi_2^\alpha} \right) - \left(\frac{\phi_2^\beta \phi_1^\beta}{1 - c\phi_2^\beta} - \frac{\phi_2^\alpha \phi_1^\alpha}{1 - c\phi_2^\alpha} \right) \right] = 0 \quad (5.97)$$

donde σ_1 y σ_2 son los factores de separación del precursor epoxi-amina y del PS respectivamente entre las dos fases en equilibrio (α, β), definidos por:

$$\sigma_1 = \frac{1}{r_{1y}} \cdot \ln \frac{\phi_{1y}^\beta}{\phi_{1y}^\alpha} \quad (5.98) \quad \text{y por tanto,} \quad \phi_{1y}^\beta = \phi_{1y}^\alpha \cdot \exp(\sigma_1 r_{1y}) \quad (5.99)$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{r_{2x}} \cdot \ln \frac{\phi_{2x}^\beta}{\phi_{2x}^\alpha} \quad (5.100) \quad \text{y por tanto,} \quad \phi_{2x}^\beta = \phi_{2x}^\alpha \cdot \exp(\sigma_2 r_{2x}) \quad (5.101)$$

El factor de separación de cada componente se considerará constante para las diferentes especies moleculares que lo forman. En el caso del componente epoxi-amina, se hace la aproximación de que las tres especies que lo constituyen (DGEBA, ADM y MDEA) tienen la misma naturaleza y se les aplica el mismo factor de separación, haciendo que la diferencia de fraccionamiento de estas especies entre las dos fases separadas, venga determinada únicamente por la diferencia de su tamaño.

- *La curva espinodal* vendrá dada por:

$$\frac{1}{r_{w_1} \phi_1} + \frac{1}{r_{w_2} \phi_2} - D(T) \cdot \left(\frac{2}{1 - c\phi_2} + \frac{c\phi_2}{(1 - c\phi_2)^2} \right) = 0 \quad (5.102)$$

- *El punto crítico* estará definido por:

$$\frac{r_{z_1}}{(r_{w_1} \phi_1)^2} - \frac{r_{z_2}}{(r_{w_2} \phi_2)^2} - D(T) \cdot \left(\frac{3c}{(1 - c\phi_2)^2} + \frac{2c^2 \phi_2}{(1 - c\phi_2)^3} \right) = 0 \quad (5.103)$$

5.3.2.2 Procedimiento del análisis termodinámico

El análisis termodinámico requiere fundamentalmente de dos etapas:

1. *Primera etapa: Determinación del parámetro de interacción, χ*

En una primera etapa se determina, para cada nivel de aproximación, el parámetro de interacción de las mezclas de estudio y su dependencia con las variables, lo que supone la aplicación del modelo termodinámico a las curvas de puntos de nube experimentales de las mezclas.

La determinación de χ se realizará en dos pasos:

- *En un primer paso*, el modelo se aplicará individualmente a la CPC de cada una de las mezclas (precursor epoxi-amina+PS) obteniéndose, para cada mezcla, el correspondiente parámetro de interacción, $\chi(T, \phi_2)$.
- *En un segundo paso*, se buscará una ecuación general para el parámetro de interacción $\chi(T, \phi_2)$, dependiente también de la proporción de monoamina-diamina en el sistema, que sea capaz de describir adecuadamente el comportamiento de fases de todas las mezclas de estudio. De esta forma, con un único parámetro de interacción se podría describir la separación de fases de cualquiera de los sistemas precursor epoxi-amina+PS de estudio.

2. *Segunda etapa: Construcción del diagrama de fases*

En una segunda etapa, se utilizará el parámetro de interacción general calculado en la etapa anterior para construir los diagramas de fases de todas las mezclas precursor epoxi-amina+PS de estudio, con la curva de puntos de nube, curva de sombra, curva espinodal y punto crítico, para los tres niveles de aproximación considerados en el análisis.

A continuación describiré detalladamente el procedimiento seguido en cada una de estas etapas del análisis termodinámico.

DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE INTERACCIÓN, χ

Como se ha mencionado, el parámetro de interacción se obtendrá en dos pasos:

- En un primer paso, se determinarán individualmente los χ de las cinco mezclas de estudio: precursor epoxi-amina y poliestireno.
- En un segundo paso, se propondrá una ecuación general para χ que describa el comportamiento de fases de todas las mezclas de estudio: precursor epoxi-amina y poliestireno.

Seguidamente se describen estos dos pasos que serán realizados en los tres niveles de aproximación considerados:

- *OBTENCIÓN DE LOS χ INDIVIDUALES PARA CADA MEZCLA DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS*

El parámetro de interacción de cada una de las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS se determinará mediante la aplicación de la condición de equilibrio de fases (dada por las ecuaciones (5.64)-(5.65) o (5.76)-(5.77) o (5.96)-(5.97) según el nivel de aproximación considerado) a cada uno de los puntos de nube que determinan la correspondiente curva de puntos de nube experimental, y que son mostrados en el Figura 5.12 y en la Tabla 5.4.

Además de estas dos ecuaciones, es necesario considerar otras dos ecuaciones que resultan del balance de masas aplicado a las dos fases separadas, dadas por:

$$\phi_1^\alpha = 1 - \phi_2^\alpha \quad (5.104)$$

$$\phi_1^\beta = 1 - \phi_2^\beta \quad (5.105)$$

Por último, como estamos en condiciones de punto de nube, la composición de la fase matriz será igual a la composición total de la mezcla, ya que solamente se habrá generado una cantidad infinitesimal de fase emergente. Por tanto:

$$\phi_2^\alpha = \phi_2^o \quad (5.106)$$

A continuación se describirá detalladamente el procedimiento seguido en el cálculo de los χ individuales de las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0) para cada nivel de aproximación.

El procedimiento de cálculo seguido en el primer y segundo nivel de aproximación fue diferente al seguido en el tercer nivel de aproximación, debido a que en éste último el procedimiento seguido por los otros dos niveles se hizo muy laborioso y lento, siendo necesario la utilización de otra estrategia para resolverlo.

- *PRIMER NIVEL: precursor epoxi-amina monodisperso y PS monodisperso*

Las expresiones para el cálculo del equilibrio de fases cuando los dos componentes son considerados monodispersos, vienen dadas por las ecuaciones (5.64) y (5.65). Introduciendo y sustituyendo en estas expresiones, las ecuaciones (5.104) y (5.105) correspondientes a los dos balances de masas, la ecuación (5.106) consecuencia de la condición de puntos de nube y la ecuación (5.61) que define el volumen molar relativo del precursor epoxi-amina para cada uno de los sistemas, se llega a un sistema de dos ecuaciones y tres incógnitas (ϕ_2^β , c y $D(T)$) que no puede ser resuelto individualmente para cada punto de nube experimental, pero que sin embargo puede ser resuelto globalmente para todos los puntos de nube en conjunto.

Así, se introduce la expresión de $D(T)$, dada por la ecuación (5.57), en las dos ecuaciones de cálculo y se aplican ambas ecuaciones a todos los puntos de nube que forman cada CPC (ϕ_2^o , T_{CP}). Como la CPC de cada mezcla, precursor epoxi-amina+PS, está formada por seis puntos de nube (ϕ_2^o , T_{CP}), tendremos para cada mezcla un sistema de doce ecuaciones. En cuanto al número de incógnitas, por un lado tendremos las seis composiciones de la fase emergente, ϕ_2^β (una por cada punto de nube ϕ_2^o), y por otro lado tendremos los tres parámetros de ajuste del parámetro de interacción (a , b y c), que son comunes para todos los puntos de nube de una mezcla. Por tanto, se llega a un sistema de ecuaciones formado por doce ecuaciones y nueve incógnitas que puede ser resuelto matemáticamente.

Entonces, introduciendo en el sistema de ecuaciones todos los puntos de nube (ϕ_2^o , T_{CP}) que forman la CPC de una mezcla precursor epoxi-amina+PS (dados por la Figura 5.12 y la Tabla 5.2) y resolviéndolo en el programa informático Mathcad 11, se obtienen directamente los parámetros a , b y c que definen el parámetro de interacción de dicha mezcla, junto con las correspondientes composiciones de la fase emergente, ϕ_2^β .

De este modo se procede con cada una de las cinco mezclas sin reacción DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS en el primer nivel de aproximación, obteniéndose los correspondientes parámetros de interacción.

- *SEGUNDO NIVEL: precursor epoxi-amina monodisperso y PS polidisperso*

En este nivel de aproximación, donde se tiene en cuenta la polidispersidad del PS y el precursor epoxi-amina es considerado monodisperso, las expresiones para el cálculo del equilibrio de fases vienen dadas por las ecuaciones (5.76) y (5.77). Al igual que en el caso anterior, se introducen en estas expresiones las ecuaciones (5.104) y (5.105) correspondientes a los balances de masas, la ecuación (5.106) de la condición de punto de nube y la ecuación (5.61) que define el volumen molar relativo correspondiente al precursor epoxi-amina en cuestión.

En este caso, será necesario introducir también las siguientes expresiones que resultan de expresar la composición de PS en la fase emergente, ϕ_2^β , en función del factor de separación σ_2 y de utilizar la función de distribución del PS:

$$\phi_2^\beta = \sum_x \phi_2^o W_2(x) \exp(\sigma_2 r_{2x}) \quad (5.107)$$

$$\sum_x \frac{\phi_{2x}^\alpha}{r_{2x}} = \sum_x \phi_2^o \frac{W_2(x)}{r_{2x}} \quad (5.108)$$

$$\sum_x \frac{\phi_{2x}^\beta}{r_{2x}} = \sum_x \phi_2^o \frac{W_2(x)}{r_{2x}} \exp(\sigma_2 r_{2x}) \quad (5.109)$$

Del mismo modo que el primer nivel de aproximación, se llega a un sistema de ecuaciones que no puede ser resuelto independientemente para cada punto de nube particular. Para solucionar este problema, se procede de la misma forma que en el caso anterior, resolviendo el sistema de ecuaciones conjuntamente para todos los puntos de nube que definen cada CPC (ϕ_2^o, T_{CP}).

Así, aplicando las dos ecuaciones de cálculo a todos los puntos de nube experimentales de una CPC y resolviendo el sistema de ecuaciones en conjunto, se obtienen los parámetros de ajuste del χ (a, b y c) correspondiente a la mezcla en cuestión, y en este caso, los factores de separación del PS (σ_2) para cada uno de los puntos de nube que forman la CPC.

De este modo, se calculan directamente los parámetros de interacción de las cinco mezclas de estudio DGEBA/%ADM-%MDEA+PS sin reacción en este segundo nivel de aproximación.

- **TERCER NIVEL: precursor epoxi-amina polidisperso y PS polidisperso**

En este nivel de aproximación, donde se tiene en cuenta la polidispersidad de ambos componentes, las expresiones para el cálculo del equilibrio de fases vienen dadas por las ecuaciones (5.96) y (5.97). Estas expresiones son modificadas introduciendo la ecuación (5.104) correspondiente al balance de masas en la fase matriz y la ecuación (5.106) que resulta de la condición de punto de nube. A mayores se debe sumar otra ecuación que resulta del balance de masas aplicado a la fase emergente (ecuación 5.105).

En este nivel de aproximación será necesario también expresar las composiciones de los dos componentes en la fase emergente (ϕ_1^β , ϕ_2^β) en función de los respectivos factores de separación (σ_1 , σ_2), mediante las ecuaciones (5.99) y (5.101). Así, se pueden establecer las siguientes expresiones:

$$\phi_2^\beta = \sum_x \phi_2^o W_2(x) \exp(\sigma_2 r_{2x}) \quad (5.110)$$

$$\phi_1^\beta = \sum_y \phi_{1y}^o \exp(\sigma_1 r_{1y}) = \phi_{DGEBA}^o \exp(\sigma_1 r_{DGEBA}) + \phi_{MA}^o \exp(\sigma_1 r_{MA}) + \phi_{DA}^o \exp(\sigma_1 r_{DA}) \quad (5.111)$$

$$\sum_x \frac{\phi_{2x}^\alpha}{r_{2x}} = \sum_x \phi_2^o \frac{W_2(x)}{r_{2x}} \quad (5.112)$$

$$\sum_x \frac{\phi_{2x}^\beta}{r_{2x}} = \sum_x \phi_2^o \frac{W_2(x)}{r_{2x}} \exp(\sigma_2 r_{2x}) \quad (5.113)$$

$$\sum_y \frac{\phi_{1y}^\alpha}{r_{1y}} = \frac{\phi_{DGEBA}^o}{r_{DGEBA}} + \frac{\phi_{MA}^o}{r_{MA}} + \frac{\phi_{DA}^o}{r_{DA}} \quad (5.114)$$

$$\sum_y \frac{\phi_{1y}^\beta}{r_{1y}} = \frac{\phi_{DGEBA}^o \exp(\sigma_1 r_{DGEBA})}{r_{DGEBA}} + \frac{\phi_{MA}^o \exp(\sigma_1 r_{MA})}{r_{MA}} + \frac{\phi_{DA}^o \exp(\sigma_1 r_{DA})}{r_{DA}} \quad (5.115)$$

donde ϕ_{DGEBA}^o , ϕ_{MA}^o , ϕ_{DA}^o son las fracciones en volumen iniciales del epoxi DGEBA, de la monoamina ADM y de la diamina MDEA en la mezcla total, definidas por las ecuaciones (5.89)-(5.91); y, r_{DGEBA} , r_{MA} , r_{DA} son los respectivos volúmenes molares relativos, definidos por las ecuaciones (5.85)-(5.87).

Entonces, sustituyendo las ecuaciones (5.110)-(5.115) en las expresiones del equilibrio de fases y del balance de masas para la fase emergente, se obtiene un sistema de tres ecuaciones y cuatro incógnitas (σ_1 , σ_2 , $D(T)$ y c) que, al igual que

en los dos niveles de aproximación anteriores, no puede ser resuelto individualmente para cada punto de nube particular.

En este tercer nivel de aproximación, sin embargo, no resulta factible obtener los parámetros de interacción siguiendo el procedimiento de cálculo utilizado en los otros dos niveles de aproximación, basado en la resolución global del sistema de ecuaciones; debido a que en este caso, tenemos un mayor número de incógnitas (por cada punto de nube tenemos además del σ_2 , el σ_1 correspondiente) y el cálculo se hace muy largo en el tiempo, obteniéndose en muchas ocasiones soluciones erróneas.

Por este motivo, se buscó otra estrategia para resolver el problema y obtener los parámetros de interacción de las diferentes mezclas en este tercer nivel de aproximación.

La estrategia seguida consiste en utilizar la posición del punto umbral obtenido en la curva de puntos de nube experimental, para determinar primero el valor del parámetro c . Una vez que se conoce el valor de c , el sistema de ecuaciones ya puede ser resuelto individualmente para cada punto de nube experimental. Esta estrategia se basa en que el valor del parámetro c determina la posición de la CPC teórica en el eje de las composiciones; entonces, habrá un valor de c que haga coincidir el máximo de la CPC teórica con el máximo de la CPC experimental, y este valor de c será seleccionado [22].

Por tanto, la determinación de los parámetros de interacción para este nivel de aproximación se realiza en dos pasos: en un primer paso, se determina el parámetro c , que define la dependencia de χ con la composición; y en un segundo paso, se determinan los parámetros a y b , que definen la dependencia de χ con la temperatura.

A continuación describiré cómo se ha determinado el parámetro de interacción siguiendo estos dos pasos para una de las mezclas de estudio, concretamente la mezcla DGEBA/100%MDEA+PS. El procedimiento de cálculo para el resto de mezclas fue análogo.

1. *Determinación de la dependencia de χ con la composición*

En esta primera etapa se pretende determinar el valor del parámetro c . Para eso, se fijarán varios valores de c , y para cada valor de c se calculará la curva de puntos de nube expresada en términos de $D(T)$. Como las mezclas de estudio DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS presentan un comportamiento UCST, los valores de mínimo $D(T)$ serán valores de máxima temperatura en la CPC. Entonces, se seleccionará como valor de c aquel que localice el mínimo de $D(T)$ a la composición del punto umbral experimental.

Primeramente, se estimará el orden de magnitud que puede tomar el parámetro c . Para ello, se resuelve el sistema de ecuaciones formado por la expresión del punto crítico (ecuación (5.103)) y la expresión de la curva espinodal (ecuación (5.102)) aplicada al punto crítico, obteniéndose para diferentes composiciones críticas de PS (ϕ_{2c}) el correspondiente valor de c . En la Figura 5.13 se muestran los valores obtenidos de $c - \phi_{2c}$ para la mezcla DGEBA/100%MDEA(0)+PS.

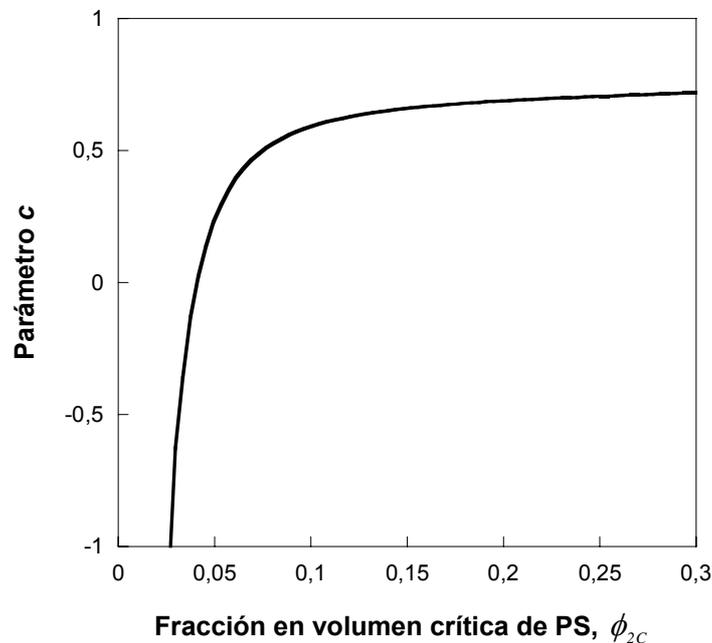


Figura 5.13: Valores de c calculados para diferentes composiciones críticas de PS en la mezcla DGEBA/100%MDEA(0)+PS

La Figura 5.13 muestra que el valor de c aumenta con la composición crítica de PS, variando mucho para ϕ_{2c} menores a 0.1 y poco (0.6-0.8) para ϕ_{2c} mayores a 0.1. Además se observa que si el parámetro de interacción de la mezcla DGEBA/100%MDEA(0)+PS fuera independiente de la composición (es decir, para $c = 0$), la composición crítica de la mezcla se localizaría a una fracción en volumen de PS igual a 0.041.

Entonces, se fijan valores de c entre 0 y 0.8, y para cada valor de c se resuelve el sistema de ecuaciones formado por las ecuaciones del equilibrio de fases (5.96)-(5.97) y el balance de masas en la fase emergente (5.105), obteniéndose el valor de $D(T)$ para diferentes composiciones iniciales ϕ_2 . De este modo, se construye la curva $D(T)-\phi_2$ correspondiente a cada valor de c fijado.

En la Figura 5.14 se muestran las curvas $D(T)-\phi_2$ obtenidas para algunos de los valores de c utilizados correspondientes a la mezclas DGEBA/100%MDEA(0)+PS.

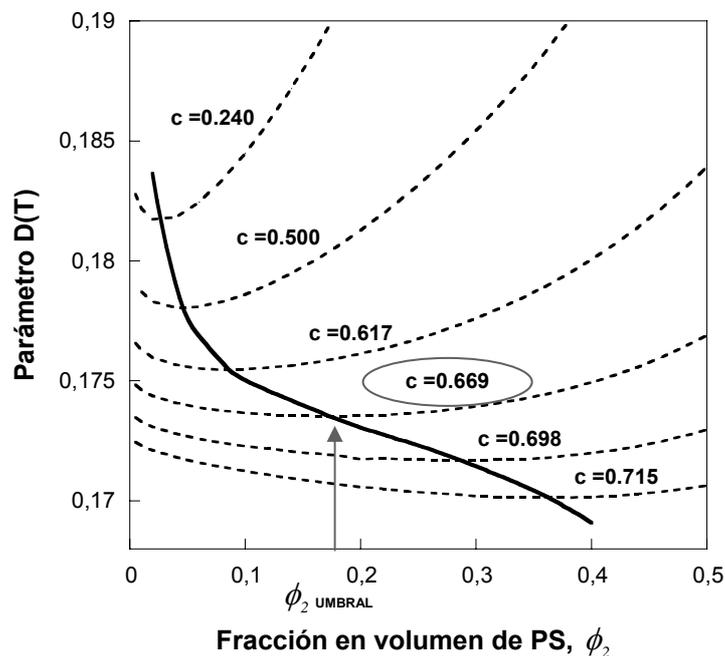


Figura 5.14: Curvas $D(T)$ -composición correspondientes a la mezcla polidispersa DGEBA/100%MDEA+PS calculadas para diferentes valores de c (líneas punteadas). La línea continua une los puntos mínimos de las curvas obtenidas

La línea continúa de la Figura 5.14 une los puntos mínimos de las curvas $D(T)$ - ϕ_2 obtenidas para diferentes valores de c , que corresponderán a los respectivos puntos umbrales. Se observa que aumentando el valor del parámetro c , el punto umbral de la mezcla se desplazaría hacia composiciones mayores de PS.

El punto umbral experimental para la mezcla sin reacción DGEBA/100%MDEA(0)+PS se obtuvo a la composición del 17.3% en volumen de PS ($\phi_2^o=0.173$), como se muestra en la Figura 5.12 y en la Tabla 5.4. Entonces, observando la Figura 5.14, se tiene que el valor de c que localiza el mínimo de $D(T)$ a la misma composición que el punto umbral experimental ($\phi_2^o=0.173$) es 0.669. De este modo, este valor de c fue seleccionado ($c=0.669$), determinando que la composición crítica de la mezcla se localice a la fracción en volumen de PS de $\phi_{2c} = 0.163$ (ver Figura 5.13).

Como el valor de c obtenido es diferente a cero, se tiene que para describir el comportamiento de fases de esta mezcla es necesario incluir en el análisis la dependencia del parámetro de interacción con la composición además de con la temperatura.

2. *Determinación de la dependencia de χ con la temperatura, $D(T)$*

Una vez que se conoce el parámetro c , el sistema ecuaciones para el cálculo del equilibrio de fases pasa a estar formado por tres ecuaciones y tres incógnitas ($D(T)$, σ_1 , σ_2) y podrá ser resuelto individualmente para cada punto de nube particular.

Entonces, se resuelve numéricamente el sistema de ecuaciones para cada composición experimental de punto de nube (Tabla 5.4), obteniéndose los correspondientes valores de $D(T)$, σ_1 y σ_2 .

La dependencia de χ con la temperatura, $D(T)$, debe seguir una relación del tipo $D(T) = a + b/T$. Los parámetros de ajuste a y b se determinarán, por tanto, a partir del ajuste lineal de los valores de $D(T)$ calculados para las diferentes composiciones experimentales frente al inverso de las correspondientes temperaturas de punto de nube. El ajuste obtenido se muestra en la Figura 5.15:

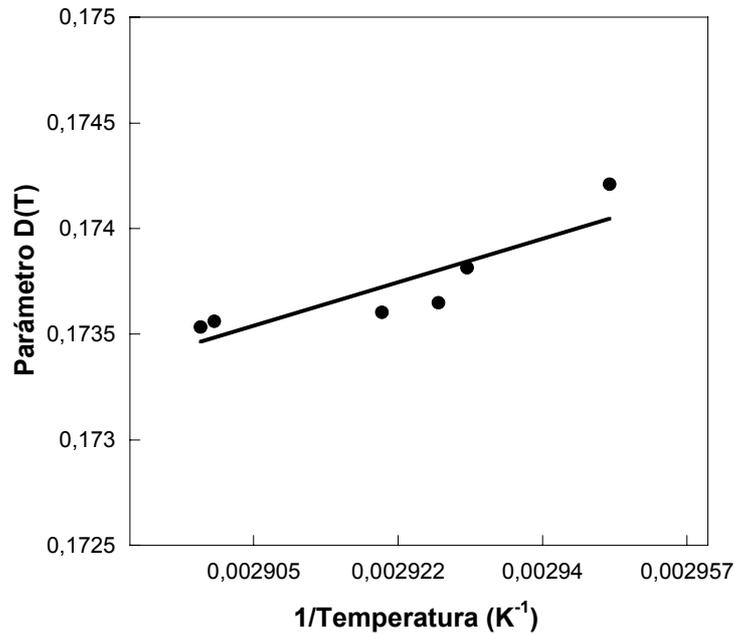


Figura 5.15: Ajuste lineal de los valores de $D(T)$ calculados frente al inverso de las temperaturas de punto de nube para la mezcla polidispersa DGEBA/100%MDEA(0)+PS

El ajuste de los puntos llevo a la siguiente relación para la dependencia de χ con la temperatura, $D(T)$, correspondiente a la mezcla polidispersa DGEBA/100%MDEA(0)+PS:

$$D(T) = 0.1394 + \frac{11.753}{T} \quad (5.116)$$

En la Tabla 5.7 se muestran los parámetros de interacción obtenidos para cada una de las mezclas de estudio DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS sin reacción tratadas individualmente, para los tres niveles de aproximación en que se realiza el análisis.

Tabla 5.7: Parámetros de interacción calculados individualmente para las mezclas DGEBA/%ADM(MA)-%MDEA(DA)+PS sin reacción en diferentes niveles de aproximación

Proporción de MA - DA	Parámetro de interacción, $\chi = (a + b/T) \cdot I / (1 - c\phi_2)$		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
<i>a) Primer nivel: componentes epoxi-amina y PS monodispersos</i>			
100%MA	-0.0427	83.945	0.626
75%MA-25%DA	0.0022	67.283	0.629
50%MA-50%DA	0.0027	65.240	0.631
25%MA-75%DA	0.0223	56.159	0.644
100%DA	0.0804	33.680	0.651
<i>b) Segundo nivel: componente epoxi-amina monodisperso y componente PS polidisperso</i>			
100%MA	0.1262	26.937	0.673
75%MA-25%DA	0.1360	21.526	0.674
50%MA-50%DA	0.1307	20.991	0.675
25%MA-75%DA	0.1278	19.361	0.679
100%DA	0.1423	11.592	0.683
<i>c) Tercer nivel: componentes epoxi-amina y PS polidispersos</i>			
100%MA	0.0568	45.478	0.607
75%MA-25%DA	0.0718	39.164	0.626
50%MA-50%DA	0.0858	33.203	0.634
25%MA-75%DA	0.0937	28.998	0.652
100%DA	0.1394	11.753	0.669

Se observa que los valores de *a*, *b* y *c* correspondientes a cada una de las mezclas son bastante diferentes dependiendo del nivel de aproximación considerado en el análisis. Esto significa que el valor del parámetro de interacción obtenido para una mezcla va a depender, en gran medida, de que se tenga en cuenta o no la polidispersidad de los componentes.

Por otra parte, se observan tendencias en los valores obtenidos de los parámetros *a*, *b* y *c* en función de la proporción de monoamina-diamina en el sistema epoxi.

Así, en general, al aumentar la proporción de monoamina ADM en el sistema (o disminuir la de diamina MDEA), los valores de los parámetros *a* y *c* disminuyeron mientras que el del parámetro *b* aumentó.

A continuación se analizará el significado de la variación de cada uno de estos parámetros de ajuste de χ [20]:

- El término $\frac{a}{1 - c\phi_2}$ se relaciona con el exceso de la contribución entrópica a la energía libre de Gibbs de mezcla causado por la asociación de moléculas de solvente. El parámetro *a* proporciona una corrección a la asunción de mezcla al azar. La progresiva disminución del parámetro *a* con la relación de

monoamina/diamina en el sistema, significa que al aumentar la proporción de monoamina en el sistema (o disminuir la de diamina) se produce una menor asociación de las moléculas de solvente.

- El término $\frac{b}{1-c\phi_2}$ se relaciona con la contribución entálpica a la energía libre de Gibbs de mezcla. El parámetro b es una medida de la diferencia entre los parámetros de solubilidad de ambos componentes. El aumento del parámetro b con la relación de monoamina/diamina en el sistema, significa que al aumentar la proporción de monoamina en el sistema aumenta la diferencia entre los parámetros de solubilidad del PS y del precursor epoxi-amina.
- El valor del parámetro c fue positivo para todas las mezclas, localizándose entre 0.6 y 0.7 en todos los casos. Esto significa que al aumentar la proporción de PS en cualquiera de las mezclas, aumenta el valor de su parámetro de interacción. La disminución del parámetro c con el aumento de la relación de monoamina/diamina en el sistema, indica que el aumento del χ con la proporción de PS en la mezcla es menor cuando aumenta la proporción de monoamina en el sistema.

- *OBTENCIÓN DE UNA ECUACIÓN GENERAL DE χ VÁLIDA PARA TODAS LAS MEZCLAS DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS*

En un segundo paso para la determinación del parámetro de interacción, se intentará buscar una ecuación general para χ dependiente también de la proporción de monoamina-diamina en el sistema, y que sea capaz de describir adecuadamente las curvas de puntos de nube experimentales obtenidas para las cinco mezclas DGEBA/ADM(MA)-MDEA(DA)(0)+PS de estudio [14].

La ecuación general de χ buscada tendrá la siguiente forma:

$$\chi(T, \phi_2, \phi_{MA}) = \left(a(\phi_{MA}) + \frac{b(\phi_{MA})}{T} \right) \cdot \frac{1}{1 - c(\phi_{MA})\phi_2} \quad (5.117)$$

donde ϕ_{MA} representa la fracción de equivalentes amino procedentes de la monoamina ADM.

De esta manera, se mantiene la forma del parámetro de interacción, dependiente de la temperatura y composición, propuesta anteriormente (ecuación (5.56)-(5-58)); pero

ahora los parámetros de ajuste a , b y c no son constantes, sino que van a depender de la proporción de monoamina (o diamina) en el sistema.

Nuestro propósito será, por tanto, buscar unas expresiones para a , b y c que sean función de la proporción de equivalentes de monoamina ($^{\circ}/_{MA}$) y que den lugar a un parámetro de interacción genérico, válido para describir el comportamiento de fases de todas las mezclas con diferentes proporciones de monoamina-diamina.

Para ello, una alternativa sería tomar como expresiones de a , b y c , aquellas ecuaciones que resulten de ajustar los valores de a , b y c obtenidos en el análisis individual de las mezclas, en función de la proporción de monoamina en el sistema. Sin embargo, en este trabajo vamos a intentar buscar para la χ general, ecuaciones que sean función del χ de las mezclas cuyos grupos amino son proporcionados sólo por la monoamina o la diamina (es decir, PS+DGBEA/100%MDEA y PS+DGEBA/100%ADM), que llamaremos en adelante mezclas puras, y que contengan el menor número de parámetros de ajuste.

Nuevamente, esta ecuación genérica de χ será buscada para los tres niveles de aproximación considerados en el análisis. Así:

El procedimiento seguido y la forma propuesta para las expresiones de a , b y c fueron similares en los dos primeros niveles de aproximación; y consistió en tomar para $c(^{\circ}/_{MA})$ y $a(^{\circ}/_{MA})$ las sumas ponderadas de los valores correspondientes a las mezclas puras, mientras que para $b(^{\circ}/_{MA})$ se tomó el ajuste resultante de los valores b de los sistemas individuales en función de la proporción de monoamina en el sistema.

Para el tercer nivel de aproximación, la forma propuesta del χ general fue diferente, ya que se encontró una ecuación que es función solamente del χ de las mezclas puras y de ciertos parámetros moleculares de los sistemas epoxi-amina, sin contener ningún parámetro de ajuste.

A continuación, describiré detalladamente el procedimiento de obtención y la forma propuesta del parámetro de interacción general de las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS para los tres niveles de aproximación considerados en el análisis:

- *PRIMER NIVEL: precursor epoxi-amina monodisperso y PS monodisperso*

En el primer nivel de aproximación, donde los dos componentes del sistema son considerados monodispersos, los parámetros de interacción que se habían obtenido individualmente para las mezclas puras (χ_{MA} , χ_{DA}), venían dados, como muestra la Tabla 5.7, por las siguientes ecuaciones:

$$\chi_{MA}(T, \phi_2) = \left(a_{MA} + \frac{b_{MA}}{T} \right) \cdot \frac{1}{1 - c_{MA}\phi_2} = \left(-0.0427 + \frac{83.945}{T} \right) \cdot \frac{1}{1 - 0.626\phi_2} \quad (5.118)$$

$$\chi_{DA}(T, \phi_2) = \left(a_{DA} + \frac{b_{DA}}{T} \right) \cdot \frac{1}{1 - c_{DA}\phi_2} = \left(0.0804 + \frac{33.680}{T} \right) \cdot \frac{1}{1 - 0.651\phi_2} \quad (5.119)$$

donde los subíndices *MA* y *DA* representan a las mezclas puras: PS+DGEBA/100%ADM(MA) y PS+DGEBA/100%MDEA(DA) respectivamente.

La ecuación general de χ para este nivel de aproximación consiste en tomar como expresiones de $c(^{\circ}/_{MA})$ y $a(^{\circ}/_{MA})$ las sumas ponderadas de los valores de *a* y *c* correspondientes a las mezclas puras (PS+DGEBA/100%ADM y PS+DGEBA/100%MDEA), es decir:

$$a(^{\circ}/_{MA}) = a_{MA} (^{\circ}/_{MA}) + a_{DA} (^{\circ}/_{DA}) = -0.0427 (^{\circ}/_{MA}) + 0.0804 (1 - ^{\circ}/_{MA}) \quad (5.120)$$

$$c(^{\circ}/_{MA}) = c_{MA} (^{\circ}/_{MA}) + c_{DA} (^{\circ}/_{DA}) = 0.626 (^{\circ}/_{MA}) + 0.651 (1 - ^{\circ}/_{MA}) \quad (5.121)$$

En cuanto a la expresión para $b(^{\circ}/_{MA})$, se tomará el ajuste resultante de los valores recalculados de *b* obtenidos para las diferentes mezclas en función de la proporción de monoamina en el sistema.

Para ello, se recalculan los valores de *b* de cada una de las diferentes mezclas precursor epoxi-amina+PS utilizando los nuevos valores de *a* y *c*, dados por las ecuaciones (5.120) y (5.121); y se determina la ecuación polinómica de segundo grado que mejor ajusta los nuevos valores de *b* en función de la proporción de equivalentes de monoamina ($^{\circ}/_{MA}$) y que además haga que el valor de *b* para las mezclas puras ($^{\circ}/_{MA} = 0$ y 1) coincida con el calculado en el análisis individual de las mezclas ($b(^{\circ}/_{MA} = 0) = b_{DA} = 33.680$ y $b(^{\circ}/_{MA} = 1) = b_{MA} = 83.945$).

En la Figura 5.16 se muestra este ajuste:

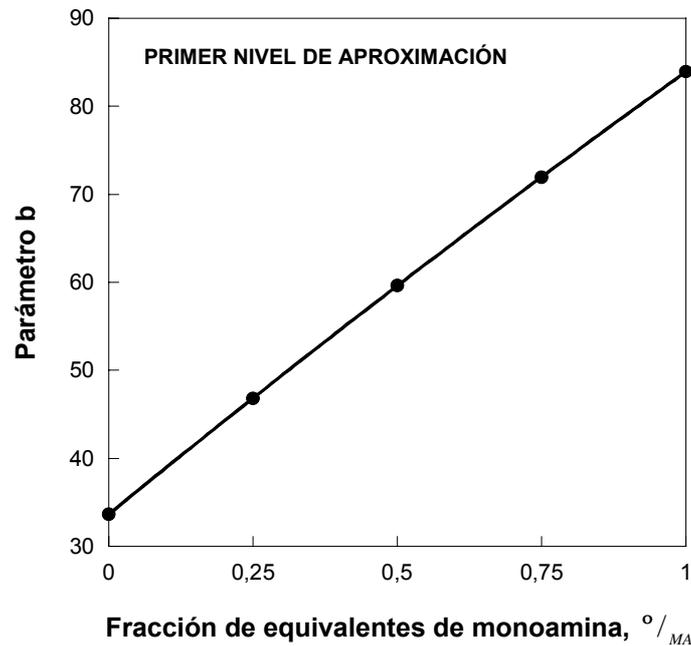


Figura 5.16: Ajuste de los valores del parámetro b calculados para el primer nivel de aproximación (los dos componentes son considerados monodispersos) en función de la proporción de equivalentes de monoamina en la mezcla DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS

La expresión obtenida para $b(^{\circ}/_{MA})$ fue la siguiente:

$$b(^{\circ}/_{MA}) = 33.680 + 53.535(^{\circ}/_{MA}) - 3.270(^{\circ}/_{MA})^2 \quad (5.122)$$

De este modo, el parámetro de interacción general propuesto para las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS en el primer nivel de aproximación, viene dado por:

$$\chi = \left[(a_{DA} (^{\circ}/_{DA}) + a_{MA} (^{\circ}/_{MA})) + \frac{(b_{DA} + 53.535 (^{\circ}/_{MA}) - 3.270 (^{\circ}/_{MA})^2)}{T} \right] \cdot \frac{1}{1 - (c_{DA} (^{\circ}/_{DA}) + c_{MA} (^{\circ}/_{MA}))\phi_2} \quad (5.123)$$

- **SEGUNDO NIVEL:** precursor epoxi-amina monodisperso y PS polidisperso.

En el segundo nivel de aproximación, donde se tiene en cuenta la polidispersidad del PS y el precursor epoxi-amina es considerado monodisperso, los parámetros de interacción que se habían calculado individualmente para las mezclas puras (χ_{MA} , χ_{DA}), venían dados, según la Tabla 5.7, por:

$$\chi_{MA}(T, \phi_2) = \left(a_{MA} + \frac{b_{MA}}{T} \right) \cdot \frac{1}{1 - c_{MA}\phi_2} = \left(0.1262 + \frac{26.937}{T} \right) \cdot \frac{1}{1 - 0.673\phi_2} \quad (5.124)$$

$$\chi_{DA}(T, \phi_2) = \left(a_{DA} + \frac{b_{DA}}{T} \right) \cdot \frac{1}{1 - c_{DA}\phi_2} = \left(0.1423 + \frac{11.592}{T} \right) \cdot \frac{1}{1 - 0.683\phi_2} \quad (5.125)$$

La ecuación general de χ para este nivel de aproximación se obtiene de forma similar al primer nivel de aproximación. Así, $a^{(\circ/_{MA})}$ y $c^{(\circ/_{MA})}$ se toman como las sumas ponderadas de los valores de a y c correspondientes a las mezclas puras:

$$a^{(\circ/_{MA})} = a_{MA}^{(\circ/_{MA})} + a_{DA}^{(\circ/_{DA})} = 0.1262^{(\circ/_{MA})} + 0.1423(1 - \circ/_{MA}) \quad (5.126)$$

$$c^{(\circ/_{MA})} = c_{MA}^{(\circ/_{MA})} + c_{DA}^{(\circ/_{DA})} = 0.673^{(\circ/_{MA})} + 0.683(1 - \circ/_{MA}) \quad (5.127)$$

y para $b^{(\circ/_{MA})}$ se toma la ecuación polinómica de segundo grado que mejor ajusta los valores de b de los sistemas individuales recalculados en función de la proporción de equivalentes de monoamina en el sistema, y que además reproduce los valores de b correspondientes a las mezclas puras que se habían obtenido en el análisis individual ($b_{MA} = 26.937$ y $b_{DA} = 11.592$). En la Figura 5.17 se muestra este ajuste de $b^{(\circ/_{MA})}$:

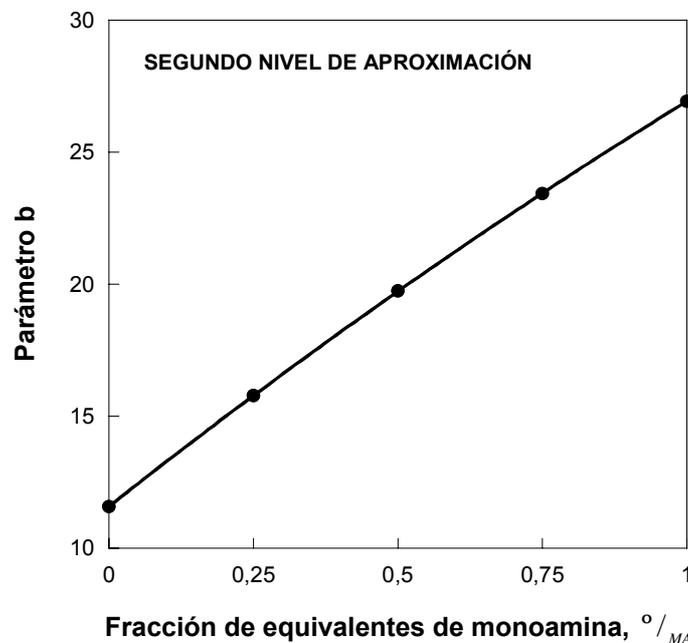


Figura 5.17: Ajuste de los valores del parámetro b calculados para el segundo nivel de aproximación (se considera la polidispersidad del PS) en función de la proporción de equivalentes de monoamina en la mezcla DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS

La expresión obtenida para $b(^{\circ}/_{MA})$ viene dada por:

$$b(^{\circ}/_{MA}) = 11.592 + 17.251(^{\circ}/_{MA}) - 1.906(^{\circ}/_{MA})^2 \quad (5.128)$$

De este modo, el parámetro de interacción general propuesto para las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS en el segundo nivel de aproximación, viene dado:

$$\chi = \frac{\left[(a_{DA} (^{\circ}/_{DA}) + a_{MA} (^{\circ}/_{MA})) + \frac{(b_{DA} + 17.251(^{\circ}/_{MA}) - 1.906(^{\circ}/_{MA})^2)}{T} \right]}{1 - (c_{DA} (^{\circ}/_{DA}) + c_{MA} (^{\circ}/_{MA}))\phi_2} \quad (5.129)$$

- **TERCER NIVEL: precursor epoxi-amina polidisperso y PS polidisperso**

Los parámetros de interacción que se habían obtenido individualmente para las mezclas puras (χ_{MA} , χ_{DA}) en el tercer nivel de aproximación, donde se tiene en cuenta la polidispersidad de los dos componentes, venían dados, según la Tabla 5.7, por las siguientes ecuaciones:

$$\chi_{MA}(T, \phi_2) = \left(a_{MA} + \frac{b_{MA}}{T} \right) \cdot \frac{1}{1 - c_{MA}\phi_2} = \left(0.0568 + \frac{45.478}{T} \right) \cdot \frac{1}{1 - 0.607\phi_2} \quad (5.130)$$

$$\chi_{DA}(T, \phi_2) = \left(a_{DA} + \frac{b_{DA}}{T} \right) \cdot \frac{1}{1 - c_{DA}\phi_2} = \left(0.1394 + \frac{11.753}{T} \right) \cdot \frac{1}{1 - 0.669\phi_2} \quad (5.131)$$

Para este nivel de aproximación que es el más realista, la forma general de parámetro de interacción χ propuesta es diferente a la de los otros dos niveles. En este caso, afortunadamente se encontró una ecuación general válida para χ que no utiliza ningún parámetro de ajuste y que es función solamente del χ de las mezclas puras (DGEBA/100%MDEA+PS y DGEBA/100%ADM+PS) y de un parámetro molecular del sistema, que es el volumen molar de los diferentes precursores epoxi-amina.

El volumen molar del precursor epoxi-amina de estudio (V_1) varía en función de la proporción de monoamina-diamina en el sistema, mediante la ecuación:

$$V_1(^{\circ}/_{MA}) = \frac{{}^{\circ}/_{MA} \frac{M_{MA}}{2\rho_{MA}} + (1-{}^{\circ}/_{MA}) \frac{M_{DA}}{4\rho_{DA}} + \frac{M_{DGEBA}}{2\rho_{DGEBA}}}{{}^{\circ}/_{MA} \frac{1}{2} + (1-{}^{\circ}/_{MA}) \frac{1}{4} + \frac{1}{2}} \quad (5.132)$$

donde M_{DGEBA} , M_{MA} , M_{DA} y ρ_{DGEBA} , ρ_{MA} , ρ_{DA} son respectivamente las masas moleculares y las densidades de la monoamina ADM, la diamina MDEA y el epoxi DGEBA. En la Figura 5.18 se muestra la variación del volumen molar del precursor epoxi-amina en función de la proporción de monoamina en el sistema.

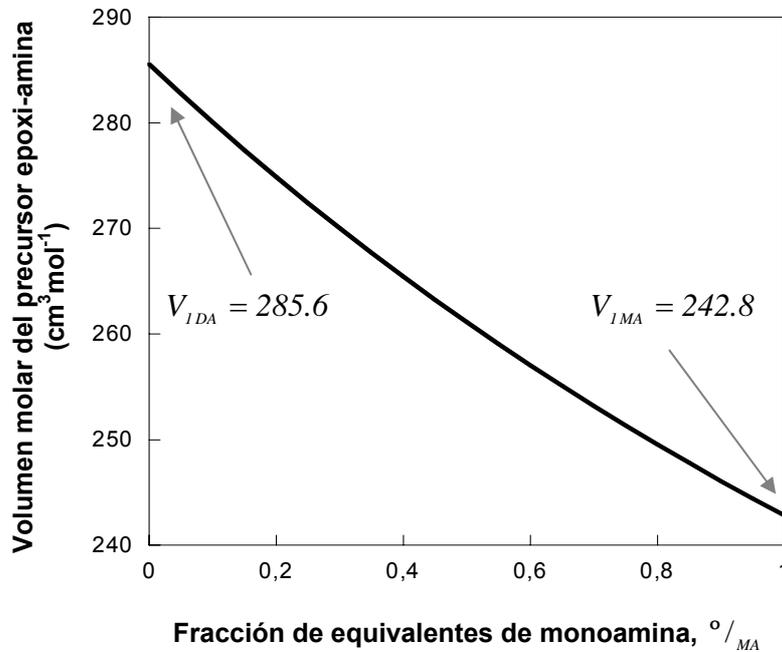


Figura 5.18: Variación del volumen molar del precursor epoxi-amina estequiométrico DGEBA/ADM-MDEA en función de la fracción de equivalentes de monoamina ($^{\circ}/_{MA}$) en el sistema

Se observa que el volumen molar del precursor epoxi disminuye con la proporción de monoamina presente en el mismo, desde el volumen correspondiente al sistema sólo con diamina DGEBA/100%MDEA ($V_{IDA} = 285.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) hasta el volumen correspondiente al sistema sólo con monoamina DGEBA/100%ADM ($V_{IMA} = 242.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

La ecuación general de χ que se encontró y se propone para este nivel de aproximación, y que ajusta convenientemente los datos experimentales de puntos de nube, viene dada por:

$$a({}^{\circ}/_{MA}) = \frac{{}^{\circ}/_{MA} \cdot a_{MA} \cdot V_{IMA} + (1 - {}^{\circ}/_{MA}) \cdot a_{DA} \cdot V_{IDA}}{V_I({}^{\circ}/_{MA})} \quad (5.133)$$

$$b({}^{\circ}/_{MA}) = \frac{{}^{\circ}/_{MA} \cdot b_{MA} \cdot V_{IMA} + (1 - {}^{\circ}/_{MA}) \cdot b_{DA} \cdot V_{IDA}}{V_I({}^{\circ}/_{MA})} \quad (5.134)$$

$$c({}^{\circ}/_{MA}) = \left(\frac{{}^{\circ}/_{MA} \cdot c_{MA}}{V_{IMA}} + \frac{(1 - {}^{\circ}/_{MA}) \cdot c_{DA}}{V_{IDA}} \right) \cdot V_I({}^{\circ}/_{MA}) \quad (5.135)$$

Vemos que esta ecuación general de χ solamente es función de los valores de a , b y c correspondientes a las mezclas puras (PS+DGEBA/100%ADM(MA) y PS+DGEBA/100%MDEA(DA)) y de la relación entre los volúmenes molares del precursor epoxi-amina en cuestión ($V_I({}^{\circ}/_{MA})$), que depende de la proporción de monoamina-diamina en el sistema, y el de los precursores epoxi-amina puras formados sólo por la monoamina y la diamina (V_{IMA} y V_{IDA}). Por tanto, en esta ecuación general de χ no interviene ningún parámetro de ajuste.

Estas expresiones toman como valor de cada parámetro, el obtenido por la suma ponderada de los parámetros correspondientes a las mezclas puras, pero corregidos por la diferencia de volumen molar.

Haciendo ${}^{\circ}/_{MA}$ igual a cero y uno en estas ecuaciones del χ general ((5.133), (5.134) y (5.135)), se obtiene el χ calculado individualmente para las mezclas puras: PS+DGEBA/100%MDEA y PS+DGEBA/100%ADM respectivamente.

CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA DE FASES

Una vez que la ecuación general del parámetro de interacción $\chi(T, \phi_2, {}^{\circ}/_{MA})$ de las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS fue determinada para los tres niveles de aproximación considerados en el análisis, éstas serán utilizadas para construir los diagramas de fases de las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS sin polimerización en los tres niveles de aproximación, con la curva de puntos de nube, curva de sombra, curva espínodal y punto crítico.

Así:

- *Punto crítico*

El punto crítico de cada una de las mezclas precursor epoxi-amina+PS analizadas, se calcula introduciendo la expresión general de $\chi(T, \phi_2, {}^{\circ}/_{MA})$ (dada por la ecuación

(5.123) o la ecuación (5.129) o las ecuaciones (5.133)-(5.135), dependiendo del nivel de aproximación considerado) en la expresión del punto crítico (ecuación (5.67) o (5.81) o (5.103)) y en la expresión de la curva espinodal aplicada al punto crítico (ecuación (5.66) o (5.80) o (5.102)). Resolviendo estas dos ecuaciones para los cinco sistemas de estudio, por hacer $\phi_2^o/_{MA} = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ y 1 , se obtienen los puntos críticos (ϕ_{2C}, T_C) de las cinco mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS para los tres niveles de aproximación analizados.

- *Curva espinodal*

La curva espinodal de cada una de las cinco mezclas precursor epoxi-amina+PS analizadas se obtiene, para los tres niveles de aproximación, introduciendo la respectiva expresión de $\chi(T, \phi_2, \phi_2^o/_{MA})$ (ecuación (5.123) o ecuación (5.129) o ecuaciones (5.133)-(5.135)), en la expresión de la curva espinodal (ecuación (5.66) o ecuación (5.80) o ecuación (5.102)), obteniéndose una ecuación que relaciona la temperatura espinodal (T_{SP}) con la composición total de la mezcla. Aplicando esta ecuación a los cinco sistemas de estudio, por hacer $\phi_2^o/_{MA} = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ y 1 , se pueden trazar las curvas espinodales $T_{SP} - \phi_2$ de las cinco mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS para los tres niveles de aproximación considerados.

- *Composiciones de las fases en equilibrio*

En el estudio de estas mezclas solamente se analizarán las condiciones de punto de nube (el inicio de la separación), lo que nos permitirá construir la curva de puntos de nube ($T_{CP} - \phi_2^\alpha$) y la curva de sombra ($T_{CP} - \phi_2^\beta$).

Las composiciones de las fases matriz y emergente ($\phi_2^\alpha, \phi_2^\beta$) en condiciones de punto de nube para las cinco mezclas precursor epoxi-amina+PS se calculan para cada uno de los tres niveles de aproximación, utilizando el mismo sistema de ecuaciones que se había utilizado para determinar el parámetro de interacción, con las mismas consideraciones y aproximaciones, ya que estamos al igual que entonces en condiciones de puntos de nube.

Introduciendo en este sistema de ecuaciones, la correspondiente expresión general de $\chi(T, \phi_2, \phi_2^o/_{MA})$ y resolviéndolo para cada uno de los cinco sistemas de estudio (por hacer, $\phi_2^o/_{MA} = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ y 1) y a diferentes composiciones iniciales de PS (ϕ_2^o) en el rango de interés ($\phi_2^o = 0 - 0.3$), se relacionan, para cada una de las mezclas, las

composiciones de las fases en equilibrio con la temperatura de la mezcla, pudiéndose construir la correspondiente curva de puntos de nube y la curva de sombra.

Así:

- *Para el primer nivel: precursor epoxi-amina monodisperso y PS monodisperso*
Se resuelve para diferentes composiciones iniciales, ϕ_2^o , el sistema de ecuaciones que está formado por dos ecuaciones y dos incógnitas, que son: la temperatura de punto de nube (T_{CP}) y la fracción en volumen de PS en la fase emergente (ϕ_2^β).

- *Para el segundo nivel: precursor epoxi-amina monodisperso y PS polidisperso*
Se resuelve para diferentes, ϕ_2^o , el sistema de ecuaciones que está formado también por dos ecuaciones y dos incógnitas, que en este caso son: la temperatura de punto de nube (T_{CP}) y el factor de separación del PS (σ_2).
La composición de PS en la fase emergente (ϕ_2^β) para cada composición inicial ϕ_2^o , se calcula a partir del correspondiente valor obtenido de σ_2 , mediante:

$$\phi_2^\beta = \sum_x \phi_2^o W_2(x) \exp(\sigma_2 r_{2x}) \quad (5.136)$$

- *Para el tercer nivel: precursor epoxi-amina y PS polidisperso*
Se resuelve para diferentes composiciones iniciales, ϕ_2^o , el sistema de ecuaciones, que en este caso está formado por tres ecuaciones y tres incógnitas, que son: la temperatura de punto de nube (T_{CP}) y los factores de separación del PS (σ_2) y del precursor epoxi-amina (σ_1).
La composición de PS en la fase emergente (ϕ_2^β) se calcula a partir del valor de σ_2 , del mismo modo que el descrito en el nivel anterior.

Finalmente, la curva de puntos de nube se construye representando T_{CP} frente a ϕ_2^o , pues en condiciones de punto de nube $\phi_2^\alpha = \phi_2^o$; y la curva de sombra se obtiene representando T_{CP} frente a ϕ_2^β .

5.3.3 RESULTADOS

En este apartado se expondrán y discutirán los resultados obtenidos en el estudio de la separación de fases realizado a varias mezclas sin polimerización, formadas por los precursores de los cinco sistemas epoxi-amina de estudio y el poliestireno (DGEBA/%MDEA-%ADM(0)+PS). Las mezclas se diferenciaron solamente en la proporción de equivalentes de monoamina ADM y diamina MDEA presentes en el sistema.

En este análisis termodinámico se propuso una ecuación general para el parámetro de interacción χ , que es función también de la proporción de monoamina-diamina en el sistema, y que fue utilizada para analizar la separación de fases de todas las mezclas precursor epoxi-amina+PS.

Este estudio se ha realizado en tres niveles de aproximación diferentes aumentando el realismo del análisis por considerar la polidispersidad de los componentes. Se compararán los resultados obtenidos por los tres niveles de aproximación, lo que permitirá conocer y analizar el efecto de la polidispersidad de los componentes en la separación de fases.

Los resultados de este estudio termodinámico aplicado solamente a las condiciones de punto de nube comprenden:

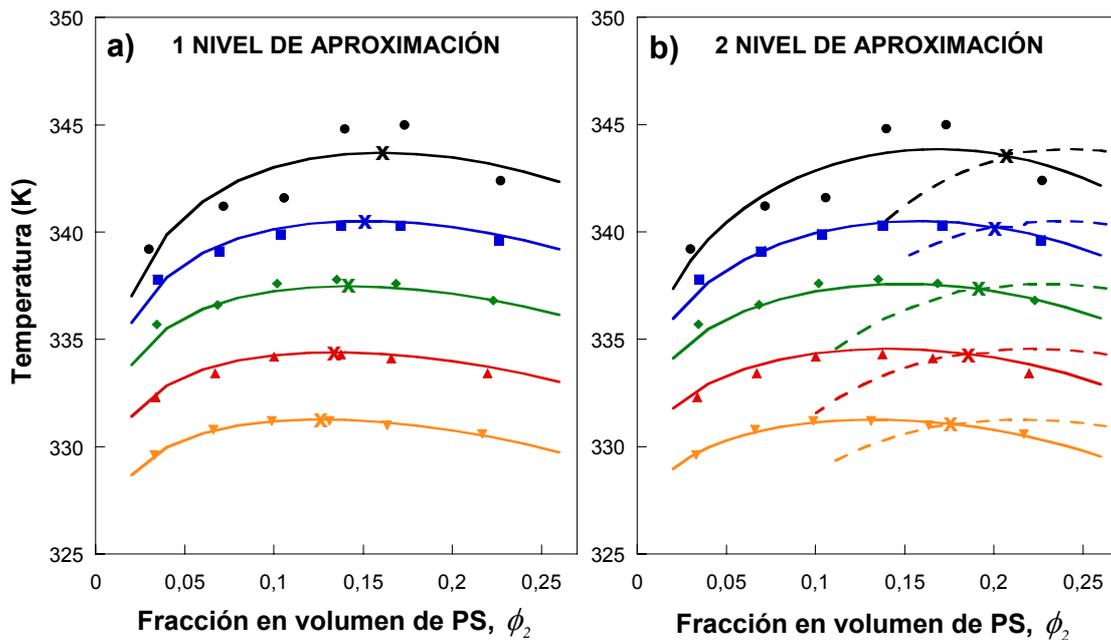
- La obtención de los diagramas de fases de las cinco mezclas de estudio DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS sin polimerización, con su curva de puntos de nube, curva de sombra, curva espinodal, punto crítico y curva de vitrificación.
- El cálculo teórico de las distribuciones de especies de ambos componentes (precursor epoxi-amina y PS) en las dos fases separadas para las diferentes mezclas de estudio.
- El análisis de la variación de miscibilidad del PS en los diferentes precursores, por considerar las contribuciones entrópica y entálpica a la energía libre de Gibbs y mediante la utilización de los parámetros de solubilidad.

A continuación, se mostrarán los resultados obtenidos en el estudio termodinámico de separación de fases de las cinco mezclas DGEBA/ADM-MDEA+PS antes de la polimerización; centrándome en primer lugar en los diagramas de fases obtenidos, luego en las distribuciones de especies calculadas para las fases separadas, y finalmente, analizando la diferencia de miscibilidad del PS en los diferentes precursores epoxi-amina.

5.3.3.1 Diagramas de fases

Los diagramas de fases de las cinco mezclas de estudio epoxi-amina+PS sin polimerización, se estimaron para los tres niveles de aproximación utilizando la ecuación general de parámetro de interacción $\chi(T, \phi_2, \phi_{MA})$ propuesta para cada nivel y haciendo al ϕ_{MA} igual a 0, 0.25, 0.5, 0.75 y 1.

En la Figura 5.19 se muestran las curvas de puntos de nube de las cinco mezclas de estudio DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS calculadas por el modelo termodinámico en los tres niveles de aproximación en que se realizó el análisis. Se muestran además, las correspondientes curvas de sombra y puntos críticos, junto con los puntos de nube medidos experimentalmente y que definen las curvas de puntos de nube experimentales.



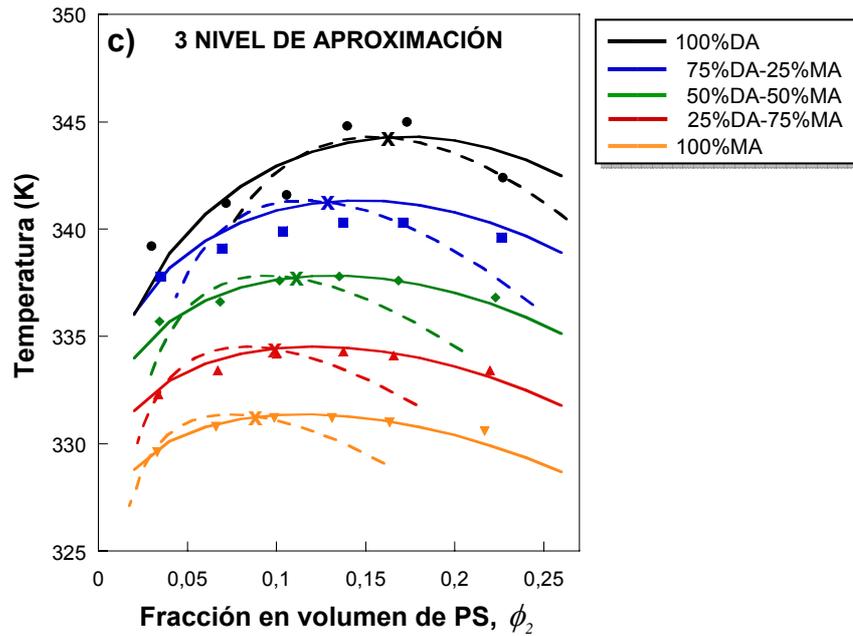


Figura 5.19: Diagramas de fases obtenidos para cinco precursores DGEBA/ADM-MDEA modificados con PS: curva de puntos de nube experimental (símbolos) y calculada (—), curva de sombra (---) y localización del punto crítico (X); calculados para tres niveles de aproximación: a) sistema epoxi y PS monodispersos, b) sistema epoxi monodisperso y PS polidisperso, c) sistema epoxi y PS polidispersos. Los precursores DGEBA/ADM-MDEA se diferenciaron en la proporción de equivalentes de ADM(MA) y MDEA(DA)

La validez de las ecuaciones generales de χ propuestas para los tres niveles de aproximación, se puede examinar comparando las curvas de puntos de nube calculadas teóricamente utilizando el respectivo χ general, con las medidas experimentalmente.

De esta forma, analizando la Figura 5.19, se observa que para los tres niveles de aproximación, las curvas de puntos de nube predichas teóricamente por el modelo utilizando el parámetro de interacción general $\chi(T, \phi_2, \circ /_{MA})$, coinciden y ajustan muy bien a las curvas de puntos de nube experimentales de todas las mezclas analizadas, lo que verifica la validez de los parámetros de interacción generales $\chi(T, \phi_2, \circ /_{MA})$ utilizados en los tres niveles de aproximación.

Esta coincidencia tiene un mayor significado para el tercer nivel de aproximación, ya que en la ecuación general de χ utilizada para este nivel no intervienen, para nada, las curvas de puntos de nube de los sistemas con mezcla de monoamina-diamina ni

tampoco ningún parámetro de ajuste, como si ocurre en los otros dos niveles de aproximación. En el χ general de este nivel solamente intervienen el χ de las mezclas puras (DGEBA/100%MDEA+PS, DGEBA/100%ADM+PS) y los volúmenes molares de los sistemas epoxi-amina resultando sorprendente, por tanto, el gran ajuste logrado en este tercer nivel de aproximación entre las CPC teóricas y las CPC experimentales para los sistemas con mezcla de monoamina y diamina.

El haber conseguido un parámetro de interacción general válido para todas las mezclas de estudio y que es función de la proporción de monoamina-diamina en el sistema, es importante y es de gran utilidad porque permite predecir y construir el diagrama de fases de cualquier mezcla precursor DGEBA/ADM-MDEA(1:1) y PS, con cualquier relación de monoamina ADM y diamina MDEA en el sistema.

A continuación, se describirán y analizarán las semejanzas y diferencias que existen entre los diagramas de fases correspondientes a los tres niveles de aproximación considerados en el análisis; permitiendo, con ello, conocer el efecto que la polidispersidad de los componentes tiene en el diagrama de fases.

Se observa (Figura 5.19) que las principales diferencias entre los diagramas de fases obtenidos por los diferentes niveles de aproximación, se encuentran en la localización del punto crítico y en la existencia o no de la curva de sombra y su respectiva localización en el diagrama de fases. Así:

- *En el primer nivel de aproximación*, donde los dos componentes son considerados monodispersos, los puntos críticos de las mezclas coinciden con los máximos de las curvas de puntos de nube (puntos umbrales); localizándose para las cinco mezclas, a fracciones en volumen de PS comprendidas entre 0.12 y 0.17. Además, en este nivel de aproximación no aparece ninguna curva de sombra, ya que las composiciones de la fase emergente caen sobre la misma curva que las composiciones de la fase matriz, sobre la curva de puntos de nube, que en este caso se trata de una curva binodal.
- *En los otros dos niveles de aproximación*, donde se tiene en cuenta la polidispersidad de algún componente de la mezcla, se observa que el punto crítico no coincide con el máximo de la CPC y que las composiciones de la fase emergente tampoco caen sobre la curva de puntos de nube, generándose una nueva curva, que es la conocida curva de sombra. Así:

- *En el segundo nivel de aproximación*, donde solamente se tiene en cuenta la polidispersidad del PS, los puntos críticos de las mezclas se localizan a composiciones de PS mayores que los máximos de las CPC, causando que la curva de sombra de cada mezcla se desplace hacia la derecha de la curva de puntos de nube. Los puntos críticos de las cinco mezclas de estudio se encuentran, en este caso, a ϕ_2 comprendidas ente 0.17 y 0.21.
- *En el tercer nivel de aproximación*, el más completo, donde se tiene en cuenta la polidispersidad de los dos componentes, los puntos críticos de las mezclas se localizan a composiciones de PS ligeramente menores que los máximos de las CPC, haciendo que la curva de sombra de cada mezcla se desplace en parte hacia la izquierda de la curva de puntos de nube. Los puntos críticos de las cinco mezclas de estudio se encuentran en este nivel de aproximación a ϕ_2 comprendidas entre 0.09 y 0.17.

En cuanto a las semejanzas existentes entre los diagramas de fases obtenidos por los tres niveles de aproximación, se tiene que en todos ellos al aumentar la proporción de monoamina ADM en el sistema epoxi, o disminuir la de diamina MDEA, el punto crítico de la mezcla DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS se desplaza ligeramente hacia composiciones de PS más bajas.

Una vez que se ha observado y estudiado el efecto de la polidispersidad de los componentes sobre los diagramas de fases de las mezclas de estudio, me centraré y utilizaré de aquí en adelante, solamente el nivel de aproximación más completo que es el tercero, donde se tiene en cuenta la polidispersidad de los dos componentes.

En este nivel de aproximación, los puntos críticos de todas las mezclas se localizan a composiciones de PS menores que los puntos umbrales de la CPC, disminuyendo con la proporción de monoamina, desde $\phi_{2c} = 0.163$ para la mezcla sólo con diamina (DGEBA/100%MDEA+PS) hasta $\phi_{2c} = 0.090$ para la mezcla sólo con monoamina (DGEBA/100%ADM+PS).

La separación de fases de una mezcla se define en el diagrama de fases por varios elementos, que son: la curva de puntos de nube, la curva de sombra, el punto crítico y la curva espinodal. En la Figura 5.20 se muestran todos estos elementos obtenidos para una de las cinco mezclas, concretamente la mezcla DGEBA/50%MDEA-50%MDEA(0)+PS, calculados para el tercer nivel de aproximación utilizando el χ general correspondiente.

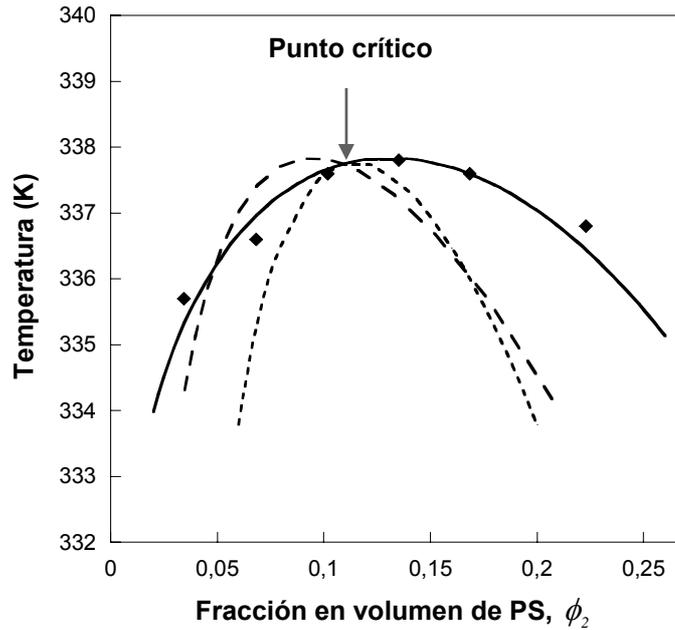


Figura 5.20: Diagrama de fases obtenido para la mezcla polidispersa del precursor DGEBA/50%ADM-50%MDEA modificado con PS: curva de puntos de nube experimental (♦) y calculada (—), curva de sombra (---), curva espinodal (.....) y localización del punto crítico

Los diagramas de fases de las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS se completaron finalmente, con el trazado de sus respectivas curvas de vitrificación (curva de transformación líquido-sólido).

La curva de vitrificación de cada mezcla precursor epoxi-amina+PS vendrá definida por la temperatura de transición vítrea (T_g) de dicha mezcla sin polimerizar a diferentes composiciones de modificador (ϕ_2). Para trazarlas, la curva de vitrificación de cada mezcla se estimó teóricamente usando la ecuación de Couchman [15], que viene dada por:

$$\ln T_g = \frac{(1 - w_2)\Delta C_{p1} \ln T_{g1} + w_2\Delta C_{p2} \ln T_{g2}}{(1 - w_2)\Delta C_{p1} + w_2\Delta C_{p2}} \quad (5.137)$$

donde:

los subíndices 1 y 2 representan a los dos componentes de la mezcla; precursor epoxi-amina (1) y PS (2)

w_2 es la fracción en masa del PS

T_{g1} , ΔC_{p1} y T_{g2} , ΔC_{p2} son respectivamente, la temperatura de transición vítrea y el correspondiente cambio de calor específico a la T_g de los componentes puros: 1 (precursor epoxi-amina) y 2 (PS)

T_g es la temperatura de transición vítrea de la mezcla

Por tanto, para calcular las curvas de vitrificación se necesitan medir las transiciones vítreas (T_g y ΔC_p) de los dos componentes puros que forman cada mezcla. Estas mediciones se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido (Perkin Elmer, DSC7) descrito en la *Sección 2.2.2.1* del *Capítulo 2* de Técnicas Experimentales. Las consideraciones tomadas y el procedimiento seguido para la medida de las transiciones vítreas en el DSC, fueron descritas previamente en el *Capítulo 3* de esta tesis (*Sección 3.2.3* y *3.5.2*).

La curva de vitrificación solamente se calculó para dos de las mezclas: DGEBA/100%MDEA+PS y DGEBA/75%MDEA-25%ADM+PS. Para el resto de mezclas, esta curva no se calculó debido a que no se consiguieron observar en el DSC las transiciones vítreas de los correspondientes precursores epoxi-amina, probablemente debido a que se localizan a temperaturas más bajas que el rango de medida de nuestro DSC.

En la Figura 5.21 se muestran las transiciones vítreas obtenidas en el DSC para los componentes que forman las dos mezclas: DGEBA/100%MDEA+PS y DGEBA/75%MDEA-25%ADM+PS, indicando los valores de T_g y ΔC_p correspondientes.

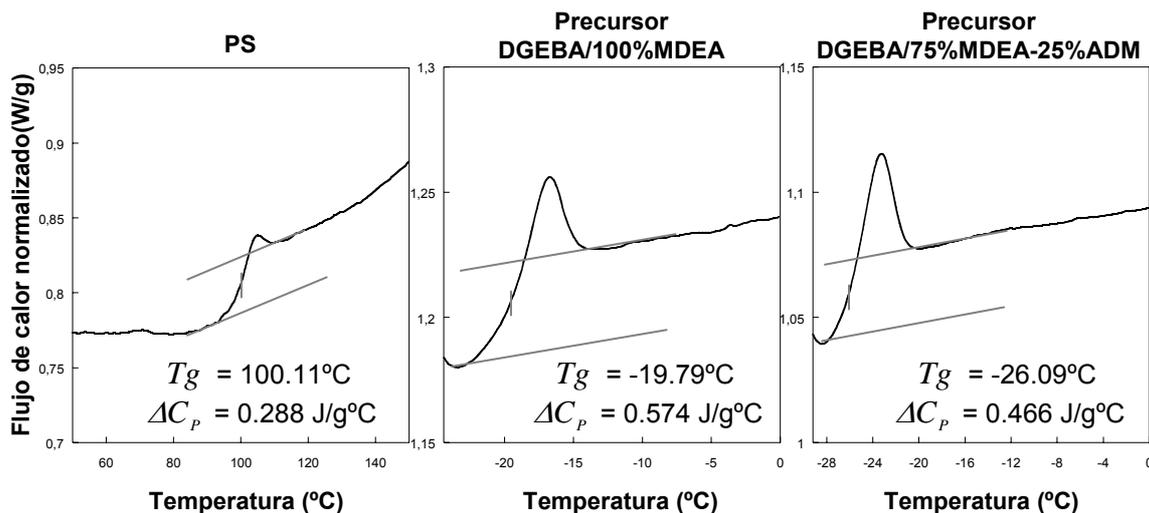


Figura 5.21: Transiciones vítreas observadas por DSC para el PS y para los precursores de los sistemas epoxi-amina estequiométricos DGEBA/100%MDEA y DGEBA/75%MDEA-25%ADM

Entonces, aplicando la ecuación de Couchman (ecuación 5.137) a los valores obtenidos de T_g , en grados kelvin, y ΔC_p de los dos componentes (precursor epoxi-amina y PS) que forman cada una de las mezclas, se estimaron las temperaturas de transición vítrea de ambas mezclas a diferentes composiciones en masa de PS (w_2). Las fracciones en masa de PS (w_2) se expresaron como fracciones en volumen de PS (ϕ_2) utilizando la ecuación (5.54).

De esta forma, se determinan las curvas de vitrificación $T_g - \phi_2$ correspondientes a las mezclas DGEBA/100%MDEA(0)+PS y DGEBA/75%MDEA-25%ADM(0)+PS; que son representadas en la Figura 5.22 junto con las correspondientes curvas de puntos de nube obtenidas para el tercer nivel de aproximación.

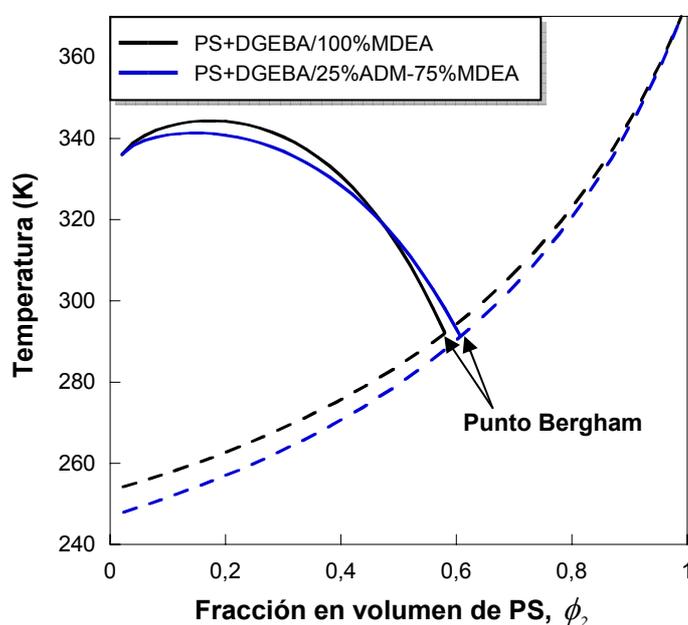


Figura 5.22: Curvas de puntos de nube (—) y curvas de vitrificación (---) calculadas para las mezclas sin reacción: DGEBA/100%MDEA(1:1)+PS y DGEBA/75%MDEA-25%ADM(1:1)+PS. Se indica la posición de los correspondientes puntos Bergham

La Figura 5.22 muestra que el punto Bergham de las mezclas se localiza a una fracción en volumen de PS próxima a 0.61 para la mezcla DGEBA/100%MDEA(0)+PS y próxima a 0.58 para la mezcla DGEBA/75%MDEA-25%ADM(0)+PS. Esto significa que en el rango de composiciones de estudio (0-30%PS), la separación de fases en estas mezclas, precursor epoxi-amina+PS ocurrirá antes que su vitrificación. Además, para composiciones de modificador PS mayores al punto Bergham, la separación de fases quedará impedida por la vitrificación de la mezcla homogénea.

5.3.3.2 Distribuciones de especies en las fases separadas

Cuando tiene lugar una separación de fases, cada una de las especies que forman los componentes de la mezcla se van a distribuir entre las dos fases separadas, pero no lo van a hacer todas en igual proporción, produciéndose un fraccionamiento de las mismas y haciendo que las distribuciones de especies en las dos fases separadas sean diferentes.

En este apartado se pretende calcular y explicar para las diferentes mezclas precursor epoxi-amina+PS de estudio, cómo serían termodinámicamente las distribuciones de especies de los componentes de la mezcla en las dos fases separadas al inicio de la separación de fases.

Para hacer este estudio es necesario considerar en el análisis la polidispersidad de los dos componentes; por eso, estos cálculos se realizarán aplicando el tercer nivel de aproximación.

Entonces, se calcularon teóricamente las distribuciones de especies de los dos componentes de las mezclas (precursor epoxi-amina y PS) en las dos fases separadas (matriz y emergente) en condiciones de punto de nube, para las diferentes mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS de estudio y para diferentes composiciones de modificador PS. Los resultados obtenidos podrán ser analizados en función de la proporción de monoamina-diamina en la mezcla y de la proporción de modificador PS. En líneas generales, para las condiciones de puntos de nube, se obtuvo que:

- *Las distribuciones de especies de ambos componentes en la fase matriz* fueron iguales a la respectiva distribución en la mezcla total y homogénea, para cualquier composición de PS y cualquier relación de monoamina-diamina en el sistema. Este comportamiento se explica porque en estas condiciones (condiciones de puntos de nube), el volumen de fase emergente generado es despreciable frente al volumen de la fase matriz, haciendo que la cantidad de especies de cada componente que migra a la fase emergente también sea despreciable para la cantidad presente en la fase matriz.
- *Las distribuciones de especies de ambos componentes en la fase emergente*, por el contrario, fueron diferentes dependiendo de la proporción de PS y también de la proporción de monoamina-diamina en el sistema.

A continuación, analizaré detalladamente cómo varían las distribuciones de especies de los dos componentes, PS y precursor epoxi-amina, en función de la proporción de PS en la mezcla y de la relación de monoamina-diamina en el precursor epoxi.

DISTRIBUCIONES DE ESPECIES DEL PS

La distribución de pesos moleculares del PS en la fase matriz ($W_2^\alpha(x)$) y en la fase emergente ($W_2^\beta(x)$) en condiciones de puntos de nube, vienen dadas por:

$$W_2^\alpha(x) = \frac{\phi_{2x}^\alpha}{\phi_2^\alpha} = \frac{\phi_2^o W_2(x)}{\phi_2^o} = W_2(x) \quad (5.138)$$

$$W_2^\beta(x) = \frac{\phi_{2x}^\beta}{\phi_2^\beta} = \frac{\phi_2^o W_2(x) \exp(\sigma_2 r_{2x})}{\sum_x \phi_2^o W_2(x) \exp(\sigma_2 r_{2x})} = \frac{W_2(x) \exp(\sigma_2 r_{2x})}{\sum_x W_2(x) \exp(\sigma_2 r_{2x})} \quad (5.139)$$

Como se comentó anteriormente, se obtiene que al inicio de la separación de fases, la distribución de PS en la fase matriz (ecuación (5.138)) coincide con la distribución de PS en la mezcla homogénea ($W_2(x)$), independientemente del precursor epoxi-amina y de la proporción de PS en la mezcla.

Por el contrario, la distribución de PS en la fase emergente va a ser diferente para cada mezcla, ya que depende del valor del factor de separación del PS (σ_2), el cual varía para cada composición de PS (ϕ_2^o) en la mezcla y para cada precursor epoxi-amina de estudio. σ_2 se había determinado para cada una de las mezclas resolviendo las ecuaciones del equilibrio de fases.

Entonces, sustituyendo en la ecuación (5.139) el valor de σ_2 obtenido para diferentes composiciones iniciales ϕ_2^o y para diferentes proporciones de monoamina-diamina ($^o/_{MA} - ^o/_{DA}$) en el sistema, se determina para cada mezcla (ϕ_2^o y $^o/_{MA} - ^o/_{DA}$) la correspondiente distribución de especies del PS en la fase emergente en condiciones de punto de nube.

En la Figura 5.23 se muestran algunas de las distribuciones de PS obtenidas en la fase emergente para diferentes mezclas (ϕ_2^o y $^o/_{MA} - ^o/_{DA}$): en la Figura 5.23(a) para diferentes composiciones iniciales de PS manteniendo fija la proporción de monoamina-diamina en el sistema epoxi, y en la Figura 5.23(b) para diferentes proporciones de monoamina-diamina en el sistema a una composición de PS fija.

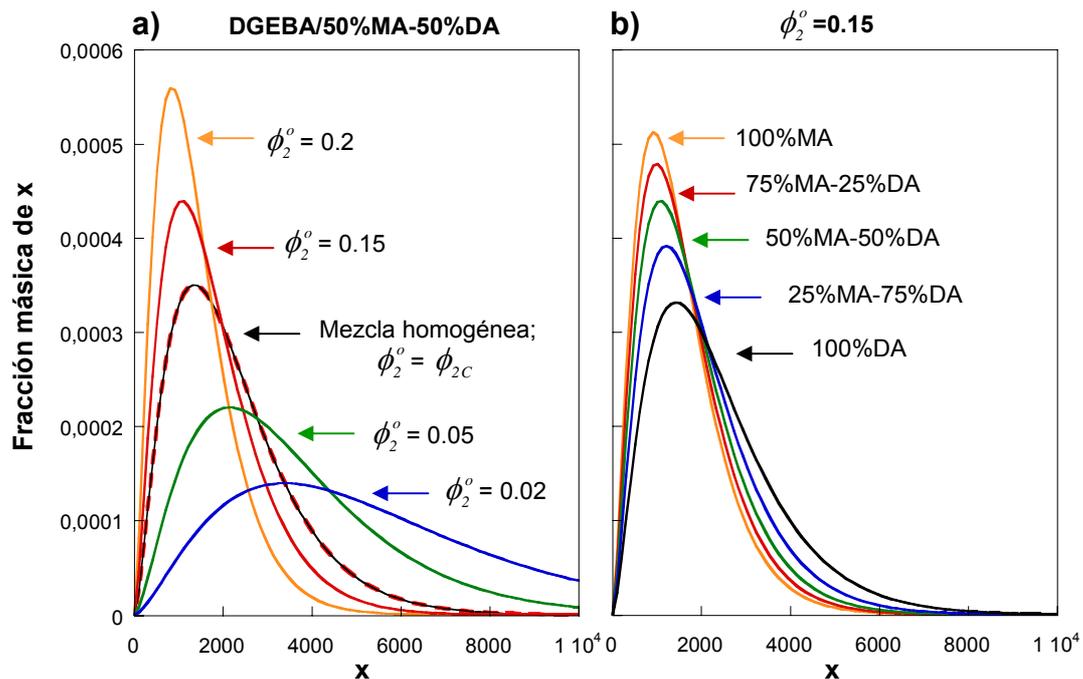


Figura 5.23: Distribuciones de especies del PS calculadas en la fase emergente en condiciones de puntos de nube para mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS: a) para diferentes fracciones en volumen de PS (ϕ_2^o) manteniendo fijo el sistema epoxi-amina (DGEBA/50%ADM-50%MDEA); b) para diferentes proporciones de monoamina ADM(MA)-diamina MDEA(DA) en el sistema a una composición de PS fija ($\phi_2^o = 0.15$)

A continuación se analizarán las distribuciones de PS obtenidas en la fase emergente (mostradas en la Figura 5.23), analizando primero el efecto de la proporción de PS en la mezcla, y luego el efecto de la proporción de monoamina-diamina en el sistema. Así:

- **Efecto de la proporción de PS**

La Figura 5.23(a) muestra que al aumentar la proporción de modificador PS en la mezcla, la distribución de especies del PS en la fase emergente se hace cada vez más estrecha y más rica en especies de menor peso molecular.

Esta tendencia se atribuye, como en el caso de la mezcla DGEBA+PS, a un cambio en la naturaleza de la fase emergente, que pasa de ser la fase más rica en PS para composiciones de modificador menores al punto crítico, a ser la fase más rica en componente epoxi-amina para composiciones de PS mayores al punto crítico. Por tanto, al aumentar la proporción de PS en la mezcla, la fase emergente se vuelve cada vez más rica en el componente epoxi-amina, y en consecuencia, cada vez tendrá menor capacidad por disolver a las moléculas

más pesadas de PS, haciendo que la distribución de PS en esta fase se vuelve más estrecha y contenga menor proporción de moléculas pesadas.

- *Efecto de la proporción de monoamina-diamina*

La Figura 5.23(b) muestra que al aumentar la proporción de monoamina ADM en el sistema y disminuir la de diamina MDEA, la distribución de especies del PS en la fase emergente se modifica ligeramente, haciéndose también menos dispersa y más rica en las especies de menor peso molecular.

Esta tendencia se puede atribuir a la variación que experimenta la composición crítica de la mezcla DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS con la proporción de monoamina-diamina en el sistema, la cual se desplaza hacia composiciones de PS ligeramente más bajas cuando aumenta la relación de monoamina/diamina en el sistema. Esto provoca que para cualquier composición de PS fija en la mezcla, la fase emergente se vuelva progresivamente más pobre en PS al aumentar la relación de monoamina/diamina en el sistema, haciendo que su distribución de PS tenga una menor proporción de moléculas pesadas.

DISTRIBUCIONES DE ESPECIES DEL PRECURSOR EPOXI-AMINA

Las distribuciones de especies del otro componente de la mezcla (precursor epoxi-amina) se estudiarán, primeramente, en términos de la relación estequiométrica (r_s) de grupos amino a grupos epoxi, y será analizada en cada fase separada en condiciones de puntos de nube.

Los precursores epoxi-amina de estudio están formados, en general, por tres especies de diferentes tamaños: DGEBA, ADM y MDEA, que siempre son mezclados en proporciones estequiométricas de grupos amino y grupos epoxi; es decir, la relación estequiométrica en la mezcla total es $r_s = 1$ para todas las mezclas DGEBA/ADM-MDEA+PS analizadas.

La relación estequiométrica en la fase matriz (r_s^α) y en la fase emergente (r_s^β) se calculan dividiendo el número de equivalentes de hidrógenos amino entre el número de equivalentes de grupos epoxi presentes en la respectiva fase, mediante las siguientes ecuaciones:

$$r_s^\alpha = \frac{\text{equiv a mino } \alpha}{\text{equiv epoxi } \alpha} = \frac{2[ADM]^\alpha + 4[MDEA]^\alpha}{2[DGEBA]^\alpha} = \frac{2[ADM]^\circ + 4[MDEA]^\circ}{2[DGEBA]^\circ} = 1 \quad (5.140)$$

$$r_s^\beta = \frac{\text{equiv a mino } \beta}{\text{equiv epoxi } \beta} = \frac{2[ADM]^\beta + 4[MDEA]^\beta}{2[DGEBA]^\beta} = \frac{^\circ/_{MA} \exp(\sigma_1 r_{MA}) + ^\circ/_{DA} \exp(\sigma_1 r_{DA})}{\exp(\sigma_1 r_{DGEBA})} \quad (5.141)$$

Estas relaciones derivan de que en la mezcla estequiométrica se cumple:

$$2[DGEBA]^\circ = 2[ADM]^\circ + 4[MDEA]^\circ \quad (5.142)$$

donde

$[DGEBA]^\circ$, $[ADM]^\circ$ y $[MDEA]^\circ$ son las concentraciones molares del DGEBA, ADM y MDEA en la mezcla total

r_{DGEBA} , r_{MA} , r_{DA} son los volúmenes molares relativos del DGEBA, ADM y MDEA respectivamente, definidos por las ecuaciones (5.85), (5.86) y (5.87)

σ_1 es el factor de separación del precursor epoxi-amina, que ha sido calculado en la resolución del sistema de ecuaciones del equilibrio de fases para diferentes composiciones de PS y diferentes proporciones de ADM-MDEA en la mezcla.

Entonces, aplicando la ecuación (5.140) y sustituyendo en la ecuación (5.141) la proporción de monoamina-diamina presente en cada sistema ($^\circ/_{MA}$, $^\circ/_{DA}$) y el valor de σ_1 obtenido para diferentes composiciones iniciales de PS y para diferentes proporciones de monoamina-diamina en el sistema, se calcula para cada mezcla (ϕ_2 , $^\circ/_{MA} - ^\circ/_{DA}$) la relación estequiométrica en la fase matriz y en la fase emergente en condiciones de punto de nube.

En la Figura 5.24 se representa la relación estequiométrica obtenida en la fase matriz y en la fase emergente en condiciones de punto de nube en función de la proporción de PS en la mezcla para las cinco mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS de estudio.

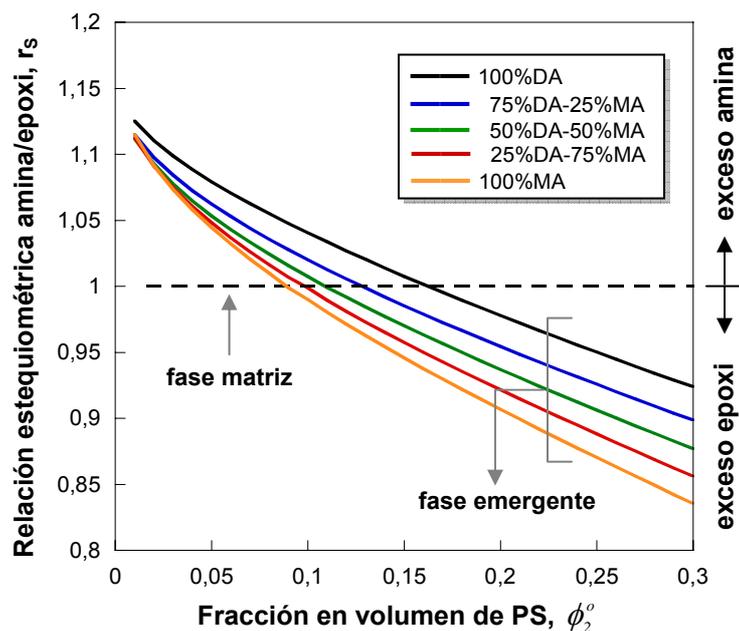


Figura 5.24: Relación de equivalentes amina/epoxi presentes en la fase matriz y emergente en condiciones de punto de nube en función de la composición de PS en la mezcla para cinco precursores DGEBA/ADM(MA)-MDEA(DA)

La Figura 5.24 muestra que en condiciones de puntos de nube:

- El componente epoxi-amina en la fase matriz se mantiene siempre estequiométrico (como muestra la ecuación (5.140)), conteniendo el mismo número de equivalentes amino que de equivalentes epoxi, independientemente de la mezcla en cuestión ($\phi_2^o, \phi_{MA}^o - \phi_{DA}^o$). Esta circunstancia se debe, como se ha comentado anteriormente, a que la composición de la fase matriz coincide con la de la mezcla homogénea en condiciones de puntos de nube.
- El componente epoxi-amina en la fase emergente, por el contrario, muestra en general una falta de estequiometría, cuyo valor va a depender principalmente de la proporción de PS en la mezcla pero también de la proporción de monoamina-diamina en el sistema.

Se observa que en todos los sistemas epoxi-amina+PS analizados, la fase emergente muestra un exceso de equivalentes amino para composiciones de PS menores al punto crítico ($\phi_2^o < \phi_{2c}^o$) y un exceso de equivalentes epoxi para composiciones de PS mayores al punto crítico ($\phi_2^o > \phi_{2c}^o$), manteniéndose

estequiométrica para composiciones de PS iguales a la composición crítica ($\phi_2^o = \phi_{2C}$). Además se observa que la pérdida de estequiometría es mayor cuanto mayor sea la diferencia entre la composición de PS en la mezcla total y la composición crítica correspondiente ($|\phi_2^o - \phi_{2C}|$).

Esta tendencia observada se puede explicar a partir de las diferencias de tamaño que existen entre las especies que constituyen el precursor epoxi-amina, y teniendo en cuenta que el modificador es siempre más compatible con las especies más pequeñas del otro componente.

En nuestro caso, el volumen molar de la monoamina ADM es menor que el de la diamina MDEA y éste menor que el del DGEBA ($V_{ADM} < V_{MDEA} < V_{DGEBA}$). Entonces, para $\phi_2^o < \phi_{2C}$, como la fase emergente es la fase rica en PS, esta fase disolverá preferentemente a las especies más pequeñas del precursor epoxi-amina, y por tanto contendrá mayor cantidad de moléculas de ADM y MDEA que moléculas de DGEBA, llevando a un exceso de grupos amino en esta fase. Por el contrario, para $\phi_2^o > \phi_{2C}$ la fase emergente es la fase rica en epoxi-amina, y por tanto contendrá preferentemente a las moléculas de epoxi-amina más grandes, es decir, al DGEBA, llevando a un exceso de grupos epoxi en esta fase.

La distribución de especies del precursor epoxi-amina en las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS se estudiará, además de en términos de la relación estequiométrica, en términos de la proporción de monoamina-diamina presente en el sistema.

Al igual que ocurría con la relación estequiométrica, cuando se produce la separación de fases en las mezclas es posible y probable que ocurra también una variación en la proporción de monoamina-diamina presente en las fases separadas con relación a la inicial, para el caso de los sistemas con mezcla de monoamina y diamina.

Por ello, a continuación se analizará la proporción de equivalentes de monoamina (ADM)-diamina (MDEA) presentes en las dos fases separadas en condiciones de punto de nube para los sistemas con mezcla de monoamina-diamina.

La fracción de equivalentes amino procedentes de la monoamina en la fase matriz ($(^o/_{MA})^\alpha$) y en la fase emergente ($(^o/_{MA})^\beta$) en condiciones de puntos de nube, vienen dadas por:

$$\left(\frac{\circ}{MA}\right)^\alpha = \frac{\text{equiv monoamina } \alpha}{\text{equiv amina } \alpha} = \frac{2[ADM]^\alpha}{2[ADM]^\alpha + 4[MDEA]^\alpha} = \frac{\frac{\circ}{MA}}{\frac{\circ}{MA} + \frac{\circ}{DA}} = \frac{\circ}{MA} \quad (5.143)$$

$$\left(\frac{\circ}{MA}\right)^\beta = \frac{\text{equiv monoamina } \beta}{\text{equiv amina } \beta} = \frac{2[ADM]^\beta}{2[ADM]^\beta + 4[MDEA]^\beta} = \frac{\frac{\circ}{MA} \exp(\sigma_I r_{MA})}{\frac{\circ}{MA} \exp(\sigma_I r_{MA}) + \frac{\circ}{DA} \exp(\sigma_I r_{DA})} \quad (5.144)$$

Entonces, introduciendo en las ecuaciones (5.143) y (5.144) la proporción de monoamina-diamina presente en los sistemas epoxi ($\frac{\circ}{MA} - \frac{\circ}{DA}$) y el valor de σ_I obtenido para diferentes fracciones de PS y para diferentes proporciones de monoamina-diamina, se calculan las proporciones de equivalentes de monoamina en las fases matriz y emergente en condiciones de punto de nube para cada mezcla (ϕ_2^o , $\frac{\circ}{MA} - \frac{\circ}{DA}$) correspondiente a DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS.

En la Figura 5.25 se muestra la fracción de equivalentes de monoamina en la fase matriz ($\left(\frac{\circ}{MA}\right)^\alpha$) y en la fase emergente ($\left(\frac{\circ}{MA}\right)^\beta$) como función de la proporción de PS en la mezcla para una de las mezclas epoxi/monoamina-diamina+PS de estudio, concretamente DGEBA/75%ADM-25%MDEA(0)+PS, donde el $\frac{\circ}{MA}$ en la mezcla total y homogénea es 0.75.

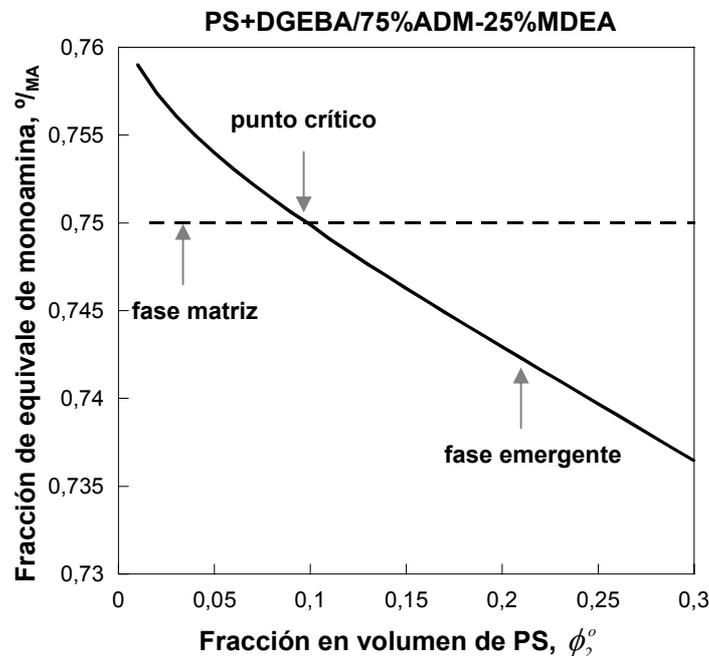


Figura 5.25: Fracción de equivalentes de monoamina presente en las dos fases separadas en condiciones de punto de nube para la mezcla sin reacción DGEBA/75%ADM-25%MDEA+PS en función de la proporción de PS en la mezcla

La Figura 5.25 muestra que en condiciones de puntos de nube:

- *La proporción de monoamina-diamina en la fase matriz* no se ve alterada, manteniéndose lógicamente igual a la presente en la mezcla homogénea, es decir ϕ_{MA}^o es igual 0.75 para cualquier composición de PS en la mezcla.
- *La proporción de monoamina-diamina en la fase emergente*, por el contrario, presenta una ligera variación con relación a la proporción inicial de ADM-MDEA en el sistema, que será función de la composición de PS en la mezcla; mostrando un exceso de monoamina para composiciones iniciales de PS menores al punto crítico ($\phi_2^o < \phi_{2C}$) y un exceso de diamina para composiciones de PS mayores al punto crítico ($\phi_2^o > \phi_{2C}$). Esta tendencia se explica porque el tamaño de la monoamina ADM es menor que el de la diamina MDEA ($V_{ADM} < V_{MDEA}$). Entonces, para composiciones iniciales de PS menores que el punto crítico, la fase emergente que es la fase más rica en PS disolverá más fácilmente a la monoamina que a la diamina. Por el contrario, para composiciones iniciales de PS mayores que el punto crítico, donde la fase emergente es la fase más rica en el sistema epoxi-amina, mostrará un aumento de la proporción de diamina con respecto a la de la mezcla inicial.

5.3.3.3 Análisis de la miscibilidad de las diferentes mezclas

En este apartado se pretende analizar la diferencia de miscibilidad observada en las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS de estudio en función de la proporción de monoamina (ADM) – diamina (MDEA) presente en el precursor. Además, se comparará y analizará la miscibilidad de estas mezclas con relación a la miscibilidad de la mezcla libre de agente polimerizante (DGEBA+PS).

ANÁLISIS DE LA MISCIBILIDAD EN LAS MEZCLAS EPOXI/MONOAMINA-DIAMINA+PS

Como se comentó anteriormente, al aumentar en el precursor DGEBA/ADM-MDEA la proporción de monoamina ADM y disminuir la de diamina (MDEA), aumenta la miscibilidad del precursor con el poliestireno, ya que la curva de puntos de nube de la mezcla DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS se desplazó hacia temperaturas más bajas al aumentar la relación de monoamina/diamina en el sistema.

A continuación, se analizará y explicará esta variación observada en la miscibilidad de las mezclas sin reacción DGEBA/%ADM-%MDEA+PS en función de la proporción de monoamina ADM - diamina MDEA presente en el sistema.

La miscibilidad de cada mezcla DGEBA/MDEA-ADM(0)+PS vendrá determinada por la contribución a la energía libre de mezcla (ΔG^m) de los factores entálpicos, definidos por el parámetro de interacción, y de los factores entrópicos, definidos principalmente por el volumen de los componentes.

Por tanto, se analizará como afecta la proporción de monoamina (ADM)-diamina (MDEA) en la mezcla a estos dos factores: por un lado, al parámetro de interacción, y por otro, al volumen de los componentes.

Para estudiar el efecto de la relación de monoamina-diamina sobre el parámetro de interacción de las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS sin polimerización, se representa en la siguiente figura (Figura 5.26) la variación del parámetro de interacción con la proporción de equivalentes de monoamina en el sistema ($^{\circ}/_{MA}$) y con la composición de PS (ϕ_2) para una temperatura intermedia a las CPC de los sistemas.

Este cálculo se realiza utilizando la ecuación general del parámetro de interacción ($\chi(T, \phi_2, ^{\circ}/_{MA})$) propuesta para las mezclas de estudio en el nivel de aproximación más completo (tercer nivel) donde se tiene en cuenta la polidispersidad de los componentes, y que viene dada por las ecuaciones (5.133)-(5.135).

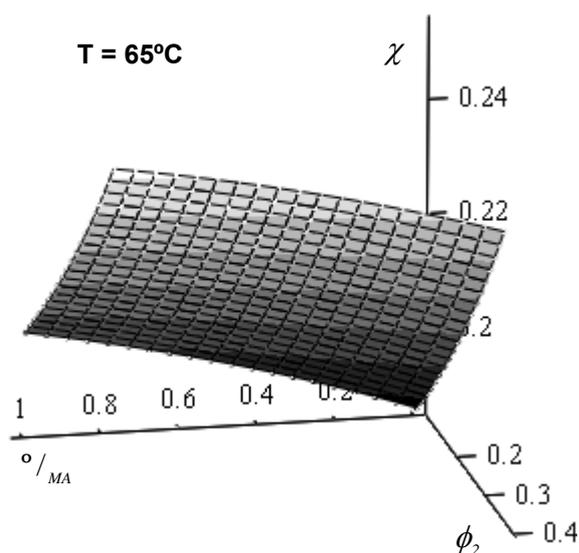


Figura 5.26: Variación del parámetro de interacción, χ , de la mezcla polidispersa DGEBA/ADM-MDEA+PS sin reacción en función de la fracción en volumen de PS (ϕ_2) y de la fracción de equivalentes de monoamina ($^{\circ}/_{MA}$) para una temperatura fija de la mezcla (65°C)

La Figura 5.26 muestra que el valor del parámetro de interacción correspondiente a las mezclas de estudio, precursor epoxi-amina+PS, aumenta cuando aumenta la proporción de monoamina ADM presente en el precursor, para cualquier composición de PS de la mezcla en el intervalo de composiciones analizadas ($\phi_2=0-0.3$).

Un aumento en el valor del parámetro de interacción lleva a un incremento de la entalpía de mezcla, con el consecuente aumento de la energía libre de mezcla ΔG^m (como se observa en la expresión de $\overline{\Delta G^m}$, dada por la ecuación (5.95)). Esta variación contribuiría a disminuir la miscibilidad de la mezcla, contrariamente a la tendencia observada. Por consiguiente, el aumento de miscibilidad que se produce en la mezcla precursor epoxi-amina y PS con el aumento de la proporción de monoamina en el sistema, no puede ser atribuida a la variación del parámetro de interacción y debe ser explicada solamente por la diferencia de tamaño de los componentes.

Entonces, analizando el volumen molar del precursor DGEBA/ADM-MDEA en función de la proporción de monoamina ADM – diamina MDEA que tenga (dado por la ecuación (5.132) y mostrado en la Figura 5.18), se observa que el volumen del precursor epoxi-amina disminuye cuando aumenta la proporción de monoamina en el sistema.

Una disminución en el tamaño de alguno de los componentes de la mezcla causa un aumento en la entropía de mezcla, lo que disminuye la energía libre de mezcla llevando a un aumento de la miscibilidad del sistema.

En consecuencia, la variación en la miscibilidad de las diferentes mezclas DGEBA/ADM-MDEA+PS sin polimerización, se debe atribuir principalmente a los factores entrópicos que prevalecen sobre los entálpicos y que justifican que la miscibilidad de la mezcla aumente con la proporción de monoamina en el sistema.

Parámetros de solubilidad

Para predecir qué mezclas son más o menos miscibles, una primera aproximación es a partir de la teoría de los parámetros de solubilidad [24,25].

A continuación se aplicará la teoría de los parámetros de solubilidad a las mezclas de estudio, DGEBA/ADM-MDEA+PS sin polimerización, para comprobar si esta teoría es capaz de predecir la tendencia observada en la miscibilidad.

Como se comentó en el capítulo anterior de esta tesis (*Sección 4.2.1*), la diferencia entre los parámetros de solubilidad (δ) de los componentes de una mezcla se relaciona con la entalpía de mezcla (ΔH^m) mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta H^m = V(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad (5.145)$$

Esta teoría predice que la mezcla más miscible será aquella en la que la diferencia entre los parámetros de solubilidad de sus componentes sea menor. Por tanto, conociendo los parámetros de solubilidad de los componentes de varias mezclas, se puede estimar a priori qué mezcla sería más miscible. Sin embargo, es importante tener en cuenta que esta aproximación es muy limitante y que a veces no coincide con la evidencia experimental.

En este estudio se aplicará la teoría de los parámetros de solubilidad solamente a las mezclas puras, donde los grupos amino son proporcionados sólo por la monoamina y sólo por la diamina (DGEBA/100%MDEA+PS y DGEBA/100%ADM+PS).

Para aplicar esta teoría, es necesario determinar los parámetros de solubilidad de los componentes que forman ambas mezclas; los cuales serán calculados utilizando un método de contribución de grupos, concretamente el método de Hoftyzer y Van Krevelen (1976), que ha sido descrito en el capítulo anterior.

En este método, el parámetro de solubilidad (δ) está formado por tres componentes: δd , δp y δh , que son respectivamente las contribuciones al δ de las fuerzas de dispersión, fuerzas polares y fuerzas de enlace de hidrógeno.

La diferencia entre los parámetros de solubilidad de los dos componentes de una mezcla (Δ), vendrá dada por:

$$\Delta^2 (J \cdot cm^{-3}) = (\delta_1 - \delta_2)^2 = (\delta v_1 - \delta v_2)^2 + (\delta h_1 - \delta h_2)^2 \quad (5.146)$$

$$\text{donde: } \delta v = (\delta d^2 + \delta p^2)^{1/2} \quad (5.147)$$

Las mezclas a analizar, DGEBA/MDEA(0)+PS y DGEBA/ADM(0)+PS, se consideran formadas por dos componentes: por el PS (común a las dos mezclas) y por el precursor epoxi-amina (diferente en ambas mezclas).

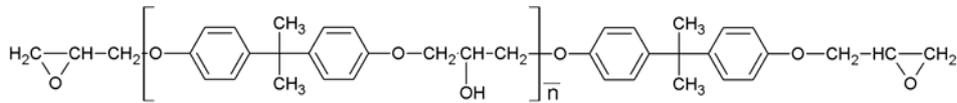
Las componentes del parámetro de solubilidad correspondientes al PS presentan unos valores, según Van Krevelen [26], de $\delta h = 5 (J \cdot cm^{-3})^{1/2}$ y $\delta v = 18 (J \cdot cm^{-3})^{1/2}$. Por tanto, la diferencia de los parámetros de solubilidad de los componentes que forman las dos mezclas de estudio al cuadrado, vendrá dada por:

$$\Delta^2 (J \cdot cm^{-3}) = (\delta v_1 - 18)^2 + (\delta h_1 - 5)^2 \quad (5.148)$$

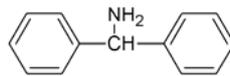
Las componentes del parámetro de solubilidad (δd , δp y δh) correspondientes a los dos precursores epoxi-amina de estas mezclas (DGEBA/ADM y DGEBA/MDEA) se calcularon utilizando los valores de contribución de grupos propuestos por Hoftyzer y Van Krevelen y mostrados en la Tabla 4.2. Estos cálculos se describen en la Figura 5.27.

PSEUDOCOMPONENTE DGEBA/ADM(1:1)

➤ **CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS A F_{di}^2 , F_{pi}^2 y E_{hi}**



Grupos	F_{di}	F_{pi}^2	E_{hi}
2 fenilo	2 x 1270	2 x 12100	0
4 -O-	4 x 100	4 x 160000	4 x 3000
2 anillo	2 x 190	-	-
4 -CH ₂ -	4 x 270	0	0
2 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	2 x 80	0	0
1 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	-70	0	0
2 -CH ₃	2 x 420	0	0
Suma:	5330	664200	12000



Grupos	F_{di}	F_{pi}^2	E_{hi}
2 fenilo	2 x 1430	2 x 12100	0
1 -NH ₂	280	-	8400
1 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	80	0	0
Suma:	3220	24200	8400

➤ **VALORES DE F_{di} , F_{pi}^2 y E_{hi} PARA EL PSEUDOCOMPONENTE DGEBA/ADM (1:1)**

$$\sum F_{di} = \frac{5330 + 3220}{2} = 4275 \qquad \sum F_{pi}^2 = \frac{664200 + 24200}{2} = 344200$$

$$\sum E_{hi} = \frac{12000 + 8400}{2} = 10200$$

➤ **VOLUMEN MOLAR DEL PSEUDOCOMPONENTE DGEBA/ADM (1:1)**

$$V = \frac{M_{DGEBA}/\rho_{DGEBA} + M_{ADM}/\rho_{ADM}}{2} = 242.78 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

➤ **COMPONENTES DE δ DEL DGEBA/ADM (1:1) (J.cm⁻³)^{1/2}**

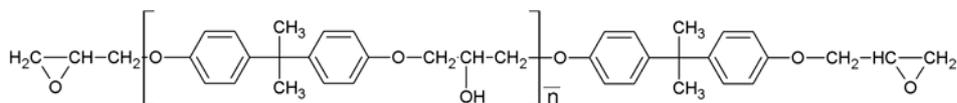
$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} = 17.61$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} = 2.42$$

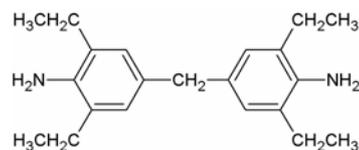
$$\delta_h = \sqrt{\frac{\sum E_{hi}}{V}} = 6.48$$

PSEUDOCOMPONENTE DGEBA/MDEA(1:1)

➤ **CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS A F_{di} , F_{pi}^2 y E_{hi}**



Grupos	F_{di}	F_{pi}^2	E_{hi}
2 fenilo	2 x 1270	2 x 12100	0
4 -O-	4 x 100	4 x 160000	4 x 3000
2 anillo	2 x 190	-	-
4 -CH ₂ -	4 x 270	0	0
2 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	2 x 80	0	0
1 $\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	-70	0	0
2 -CH ₃	2 x 420	0	0
Suma:	5330	664200	12000



Grupos	F_{di}	F_{pi}^2	E_{hi}
2 fenilo	2 x 1270	2 x 12100	0
2 -NH ₂	2 x 280	-	2 x 8400
5 -CH ₂ -	5 x 270	0	0
4 -CH ₃	4 x 420	0	0
Suma:	6130	24200	16800

➤ **VALORES DE F_{di} , F_{pi}^2 y E_{hi} PARA EL PSEUDOCOMPONENTE DGEBA/MDEA (1:1)**

$$\sum F_{di} = \frac{2 \cdot 5330 + 6130}{3} = 5596.67 \quad \sum F_{pi}^2 = \frac{2 \cdot 664200 + 24200}{3} = 450866.67$$

$$\sum E_{hi} = \frac{2 \cdot 12000 + 16800}{3} = 13600$$

➤ **VOLUMEN MOLAR DEL PSEUDOCOMPONENTE DGEBA/MDEA (1:1)**

$$V = \frac{2 \cdot M_{DGEBA} / \rho_{DGEBA} + M_{MDEA} / \rho_{MDEA}}{3} = 285.55 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

➤ **COMPONENTES DE δ DEL DGEBA/MDEA (1:1) ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$)^{1/2}**

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} = 19.60$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} = 2.35$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} = 6.90$$

Figura 5.27: Parámetros de solubilidad calculados por el método de contribución de grupos de Hoftzyer y Van Krevelen para los precursores DGEBA/ADM (1:1) y DGEBA/MDEA (1:1)

Las componentes del parámetro de solubilidad obtenidas para el precursor DGEBA/MDEA fueron: $\delta d = 19.60 (J \cdot cm^{-3})^{1/2}$, $\delta p = 2.35 (J \cdot cm^{-3})^{1/2}$ y $\delta h = 6.90 (J \cdot cm^{-3})^{1/2}$; y para el precursor DGEBA/ADM fueron: $\delta d = 17.61 (J \cdot cm^{-3})^{1/2}$, $\delta p = 2.42 (J \cdot cm^{-3})^{1/2}$ y $\delta h = 6.48 (J \cdot cm^{-3})^{1/2}$.

Entonces, sustituyendo los correspondientes valores de las componentes de δ en la ecuación (5.148), se obtiene que la diferencia entre los parámetros de solubilidad de los componentes de la mezcla al cuadrado (Δ^2) es igual a $6.64 J \cdot cm^{-3}$ para la mezcla DGEBA/MDEA+PS, e igual a $2.24 J \cdot cm^{-3}$ para la mezcla DGEBA/ADM+PS.

Se obtiene por tanto, que la diferencia entre los parámetros de solubilidad del PS y del precursor epoxi-amina es menor cuando el precursor está formado por la monoamina ADM que cuando está formado por la diamina MDEA. En consecuencia, la teoría de los parámetros de solubilidad es capaz de predecir la mayor miscibilidad observada del PS en el precursor con monoamina (DGEBA/ADM) que en el precursor con diamina (DGEBA/MDEA).

ANÁLISIS DE LA MISCIBILIDAD EN LAS MEZCLAS CON Y SIN AGENTE POLIMERIZANTE: EPOXI-AMINA+PS Y EPOXI+PS

A continuación se analizará y comparará la miscibilidad de las mezclas precursor epoxi-amina+PS estudiadas en este apartado (Sección 5.3) con la miscibilidad de la mezcla precursor epoxi+PS libre de agente polimerizante, cuya separación de fases ya había sido estudiada en el apartado anterior de este capítulo (Sección 5.2).

Observando las curvas de puntos de nube de estas mezclas, se obtiene que la introducción en el sistema del agente polimerizante (monoamina ADM o diamina MDEA), aumenta en gran medida la miscibilidad del PS en la mezcla, ya que desplaza la curva de puntos de nube de la mezcla DGEBA+PS a temperaturas sobre 60°C más bajas.

Para explicar este aumento de miscibilidad que se produce en la mezcla al añadir el agente polimerizante (ADM y/o MDEA), se analizarán nuevamente dos factores: el parámetro de interacción de las mezclas, determinante de la contribución entálpica; y el tamaño relativo de los componentes, determinante de la contribución entrópica.

Para analizar la variación del parámetro de interacción (χ) de las mezclas con y sin agente polimerizante, se comparará el parámetro de interacción obtenido para la mezcla sin amina (DGEBA+PS), dado por la ecuación (5.36), con los parámetros de interacción obtenidos para las mezclas con amina correspondientes solamente a las mezclas puras (DGEBA/100%MDEA(0)+PS y DGEBA/100%ADM(0)+PS), dados por las ecuación (5.133)-(5.135) por hacer ϕ_{MA} igual a 0 y 1.

Para poder comparar estos valores del parámetro de interacción es necesario modificarlos, ya que el volumen tomado de referencia en el análisis fue diferente para unas mezclas y para otras. Así, para mezcla DGEBA+PS se tomó como volumen de referencia el volumen molar del precursor epoxi ($V_{ref} = 313.33 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), mientras que para el resto de mezclas DGEBA/ADM-MDEA+PS se tomó el volumen molar del monómero de PS ($V_{ref} = 100 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). La modificación de χ consistió en dividir el parámetro de interacción de cada mezcla por el respectivo volumen de referencia, definiendo un nuevo parámetro de interacción relativo, apto para la comparación y denotado por $\bar{\chi}$ ($\bar{\chi}(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}) = \chi/V_{ref}$) [7].

En la Figura 5.28 se compara el parámetro de interacción relativo ($\bar{\chi}$) de la mezcla sin amina DGEBA+PS con los correspondientes $\bar{\chi}$ de las mezclas con agente polimerizante DGEBA/100%MDEA(0)+PS y DGEBA/100%ADM(0)+PS, para diferentes temperaturas en el rango donde aparecen las respectivas curvas de puntos de nube.

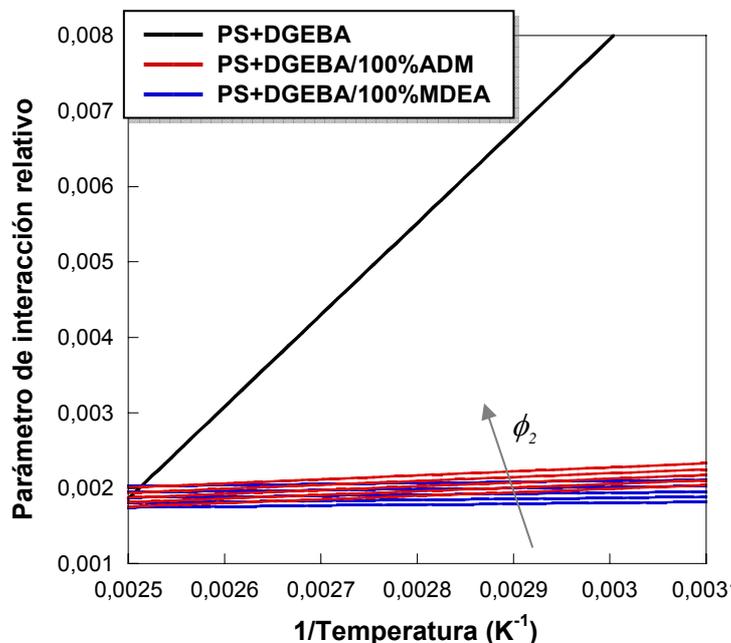


Figura 5.28: Variación del parámetro de interacción relativo ($\bar{\chi} = \chi/V_{ref}$) en función del inverso de la temperatura para las mezclas: DGEBA+PS, DGEBA/100%MDEA+PS y DGEBA/100%ADM+PS, en el rango de fracciones en volumen de PS entre 0.01 y 0.3

El parámetro de interacción de la mezcla con monoamina y de la mezcla con diamina es función de la temperatura y la composición, $\chi(T, \phi_2)$, y por tanto habrá diferentes relaciones $\chi(T)$ en función de la composición de PS en la mezcla. Sin embargo, el parámetro de interacción correspondiente a la mezcla DGEBA+PS depende solamente de la temperatura, y en consecuencia existirá una única relación $\chi(T)$ independientemente de la composición de PS en la mezcla.

La Figura 5.28 muestra que, para la mayor parte del rango de temperaturas y composiciones de interés, la introducción en la mezcla DGEBA+PS del agente polimerizante de estudio, bien sea la ADM o la MDEA, causa una disminución en el valor del parámetro de interacción de la mezcla.

Una disminución del parámetro de interacción provoca una disminución de la energía libre de Gibbs de mezcla (ΔG^m), lo que favorece una mayor miscibilidad de los componentes de la mezcla. Por tanto, atendiendo al parámetro de interacción, se justifica el aumento de miscibilidad que se produce en la mezcla DGEBA+PS al añadir el agente polimerizante.

En cuanto a los factores entrópicos que afectan a la miscibilidad, éstos vendrán determinados principalmente por el tamaño de los componentes de la mezcla. Si comparamos el volumen molar del precursor epoxi: DGEBA ($V_{DGEBA} = 313.33 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), con el volumen molar de los precursores epoxi-amina: DGEBA/100%ADM ($V_{IMA} = 242.78 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) y DGEBA/100%MDEA ($V_{IDA} = 285.55 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), se observa que al añadir cualquiera de los agentes polimerizantes (ADM o MDEA) al DGEBA, disminuye el volumen promedio de este componente.

Esta disminución de tamaño produce un aumento en la entropía de mezcla, disminuyendo la energía libre de Gibbs y favoreciendo la miscibilidad de la mezcla.

En consecuencia, el aumento de miscibilidad que se produce en cualquiera de las mezclas DGEBA/ADM-MDEA+PS con respecto a la mezcla libre de amina DGEBA+PS, se debe atribuir a ambos factores: tanto a la disminución del parámetro de interacción como al aumento de la entropía de mezcla causado por la disminución de tamaño del componente epoxi.

Conclusiones

Se ha estudiado termodinámicamente la separación de fases de nuestro PS en los precursores de los diferentes sistemas epoxi-amina de estudio (DGEBA/ADM-MDEA (1:1)), utilizando un modelo basado en la teoría de Flory-Huggins y analizando solamente las condiciones de punto de nube de las mezclas. Los precursores epoxi-amina analizados se diferenciaron solamente en la naturaleza de los grupos amino, los cuales fueron proporcionados por la monoamina ADM y la diamina MDEA en diferentes proporciones.

Este estudio se ha realizado en tres niveles de aproximación diferentes: (a) considerando a los dos componentes, precursor epoxi-amina y PS, monodispersos, (b) teniendo en cuenta solamente la polidispersidad del PS y (c) considerando la polidispersidad de los dos componentes. La comparación de los resultados obtenidos por los tres niveles permitió conocer y analizar el efecto de la polidispersidad de los componentes en la separación de fases.

El análisis termodinámico fue llevado a cabo con la búsqueda de una ecuación general para el parámetro de interacción de las mezclas, χ , que fuera válida para describir el comportamiento de fases de todas las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS analizadas.

Se ha obtenido que:

- Todas las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS mostraron un comportamiento de temperatura crítica superior de disolución (UCST), donde la miscibilidad de la mezcla aumenta con la temperatura.
- Al aumentar la proporción de monoamina ADM (o disminuir la de diamina MDEA) en el precursor epoxi-amina, la curva de puntos de nube de la mezcla se desplazó hacia temperaturas menores, aumentando con ello, la miscibilidad del PS en el precursor epoxi-amina.
- En todas las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS analizadas, fue necesario considerar al parámetro de interacción dependiente, además de la temperatura, de la composición, $\chi(T, \phi_2)$.
- Para cada nivel de aproximación considerado, se propuso una ecuación general de χ dependiente también de la proporción de monoamina ADM - diamina MDEA en el sistema, $\chi(T, \phi_2, \phi_{MA})$, que fue capaz de ajustar adecuadamente las curvas de puntos de nube experimentales de todas las mezclas DGEBA/ADM-

MDEA(0)+PS analizadas. Este χ general permitirá predecir la curva de puntos de nube y el comportamiento de fases para mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS con cualquier relación de monoamina ADM y diamina MDEA en el sistema.

La ecuación propuesta del χ general es especialmente importante para el nivel de aproximación más completo (tercer nivel), ya que en esta ecuación intervienen solamente el χ de las mezclas puras (PS+DGEBA/100%MDEA y PS+DGEBA/100%ADM) y la relación de los volúmenes molares de los precursores epoxi-amina, obteniéndose sin hacer ningún ajuste experimental y sin usar las CPC de sistemas con mezcla de monoamina-diamina.

Se han construido los diagramas de fases de las cinco mezclas de estudio DGEBA/ADM-MDEA+PS sin polimerización en los tres niveles de aproximación considerados, utilizando el correspondiente χ general, resultando que:

- En todos los casos, la curva de puntos de nube obtenida teóricamente ajustó bien a la curva de puntos de nube experimental, indicando la validez de la ecuación general de χ propuesta.
- El punto crítico de la mezcla se desplazó ligeramente hacia composiciones de modificador más bajas cuando aumentó la relación de monoamina/diamina (ADM/MDEA) en el sistema.
- La polidispersidad de los componentes afectó al diagrama de fases principalmente en la localización del punto crítico, alejándolo del punto umbral, y en la aparición de la curva de sombra, la cual se puede localizar a la izquierda o a la derecha de la curva de puntos de nube dependiendo de la polidispersidad y del tamaño relativo de los componentes.
- En el nivel de aproximación más completo, donde se tiene en cuenta la polidispersidad de los dos componentes, los puntos críticos de todas las mezclas se localizaron entre el 9 y el 16% en volumen de PS, encontrándose a composiciones de PS menores que el punto umbral, y haciendo que las curvas de sombra de las mezclas se desplacen también en parte a la izquierda de las curvas de puntos de nube.

Se han calculado y analizado termodinámicamente las distribuciones de especies de los dos componentes de las mezclas (PS y precursor epoxi-amina) en las dos fases separadas en condiciones de puntos de nube, considerando en el análisis la polidispersidad de ambos componentes, obteniéndose que:

- En la fase matriz, las distribuciones de especies fueron siempre iguales a las de la mezcla homogénea.
- En la fase emergente, por el contrario, las distribuciones de especies variaron para cada composición de modificador y para cada precursor epoxi/monoamina-diamina. Así:
 - La distribución del PS en la fase emergente fue cada vez más estrecha conteniendo una menor proporción de moléculas pesadas cuando la proporción de PS o la proporción de monoamina ADM aumentaron en el sistema. Esto es consecuencia de una fase emergente cada vez más pobre en PS.
 - El precursor epoxi-amina en la fase emergente perdió la estequiometría y varió la proporción inicial de equivalentes de monoamina-diamina para los sistemas con mezcla de ADM y MDEA. Así:
 - para $\phi_{PS}^o < \phi_{PS\ crítico}$ la fase emergente tuvo un exceso de grupos amino con una proporción de monoamina mayor que la que había inicialmente
 - para $\phi_{PS}^o > \phi_{PS\ crítico}$ la fase emergente tuvo un exceso de grupos epoxi y una proporción mayor de diamina que inicialmente.

Estas tendencias se explicaron por el tamaño diferente de los componentes que constituyen el precursor epoxi-amina.

Se ha analizado la diferencia de miscibilidad observada en las mezclas de estudio:

- El aumento de miscibilidad de las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS con la proporción de monoamina ADM debe ser atribuida solamente a factores entrópicos, causados por la disminución del tamaño del precursor epoxi-amina cuando aumenta la proporción de monoamina ADM, y no a factores entálpicos, ya que el χ de la mezcla aumenta con la proporción de monoamina jugando en contra de la miscibilidad de la mezcla.
- La teoría de los parámetros de solubilidad fue capaz de predecir la mayor miscibilidad del PS en el precursor con monoamina ADM que en el precursor con diamina MDEA.
- La adición del agente polimerizante (ADM o MDEA) a la mezcla DGEBA+PS aumentó su miscibilidad, desplazando la CPC a temperaturas sobre 60°C más bajas. Este aumento de miscibilidad fue atribuido tanto a factores entálpicos (disminución de χ) como a factores entrópicos (disminución del tamaño del componente epoxi).

5.4 MEZCLAS SISTEMAS EPOXI-AMINA Y POLIESTIRENO DURANTE LA POLIMERIZACIÓN (DGEBA/%ADM-%MDEA(p) + PS)

El objetivo de este apartado es estudiar termodinámicamente la separación de fases durante la polimerización (proceso de PIPS) en las mezclas de estudio formadas por cinco sistemas diferentes epoxi-amina en reacción modificados con poliestireno (DGEBA/%ADM-%MDEA(p)+PS) [27,28].

Los cinco sistemas epoxi-amina a analizar por el proceso de PIPS, serán los mismos que se habían analizado en el apartado anterior donde se estudiaba la separación de fases antes de la polimerización; es decir, el DGEBA polimerizado con las siguientes proporciones estequiométricas de monoamina ADM y diamina MDEA: 100%ADM, 75%ADM-25%MDEA, 50%ADM-50%MDEA, 25%ADM-75%MDEA y 100%MDEA expresadas en porcentaje de equivalentes amino.

El análisis termodinámico se realizará nuevamente utilizando un modelo basado en la teoría de Flory-Huggins y será aplicado a las cinco mezclas en reacción, en los mismos tres niveles de aproximación en que se había realizado el análisis de las mezclas sin polimerización. De esta forma se aumenta el realismo del análisis por tener en cuenta la polidispersidad de los componentes, lo que permitirá determinar y evaluar el efecto que la polidispersidad de los componentes tiene en la separación de fases.

El procedimiento a seguir en este estudio comprenderá varias etapas:

En primer lugar, se determinarán las curvas de puntos de nube experimentales de las cinco mezclas de estudio DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS durante la polimerización a 100°C. En el caso de la mezcla polimerizando sólo con diamina (DGEBA/MDEA(p)+PS) se determinarán también las curvas de puntos de nube durante la polimerización a otras temperaturas, a fin de determinar el efecto de la temperatura de polimerización sobre la miscibilidad de la mezcla.

A continuación, se aplicará el modelo termodinámico a las curvas de puntos de nube obtenidas experimentalmente, utilizando los parámetros de interacción que se habían calculado en el apartado anterior para las mezclas sin polimerización, $\chi(T, \phi_2)$; y determinándose, a partir del ajuste, los parámetros de interacción correspondientes a las cinco mezclas de estudio reaccionando, $\chi(T, \phi_2, p)$.

Finalmente, una vez que se conocen los parámetros de interacción de las mezclas, $\chi(T, \phi_2, p)$, éstos serán utilizados para analizar el comportamiento de fases de las cinco mezclas de estudio y construir los correspondientes diagramas de fases.

Este análisis termodinámico de separación de fases de las mezclas DGEBA/ADM-MDEA+PS durante la polimerización, permitirá obtener los diagramas de fases conversión-composición de dichas mezclas a las temperaturas de polimerización analizadas; y además, permitirá calcular las distribuciones de especies teóricas de los componentes de las mezclas en las dos fases separadas, así como analizar los factores que influyen en la separación de fases.

Este apartado, basado en el análisis de la separación de fases inducida por la polimerización de varias mezclas DGEBA/ADM-MDEA+PS en reacción, se divide en tres secciones:

- *Experimental*

En esta sección se describe la parte experimental del análisis, que implica la determinación experimental de las curvas de puntos de nube de cinco mezclas DGEBA/%ADM-%MDEA(p)+PS durante su polimerización. Esta descripción incluye la preparación de las muestras, la medida de los puntos de nube y el análisis de los resultados experimentales obtenidos.

- *Aplicación del modelo termodinámico*

En esta sección se describe cómo se lleva a cabo la aplicación del modelo termodinámico a las mezclas DGEBA/%ADM-%MDEA+PS de estudio durante su polimerización; describiendo, en primer lugar, las consideraciones y los niveles de aproximación tomados, y en segundo lugar, el procedimiento seguido en el análisis termodinámico.

- *Resultados*

Se exponen y discuten los resultados obtenidos en el análisis termodinámico de la separación de fases inducida por la polimerización de las mezclas de estudio DGEBA/%ADM-%MDEA(p)+PS. Estos resultados incluyen la obtención de los diagramas de fases, el cálculo y análisis de las distribuciones de especies en las fases separadas y el análisis del efecto de la polimerización sobre la miscibilidad de las mezclas.

5.4.1 EXPERIMENTAL

5.4.1.1 Preparación de las muestras

Se han preparado muestras de los cinco sistemas de estudio DGEBA/MDEA-ADM estequiométricos modificados con diferentes cantidades de poliestireno (3, 6, 9, 12, 15, 20 y 25% en masa de PS), para la determinación de sus conversiones de punto de nube durante la polimerización a una determinada temperatura.

Para realizar estas determinaciones es necesario que las muestras preparadas estén sin polimerizar y que la polimerización sea llevada a cabo durante la determinación de los puntos de nube en el mismo aparato de medida. Por tanto, el procedimiento seguido en la preparación de estas muestras es idéntico al descrito en el apartado anterior (*Sección 5.3.1.1*), donde se analizaba la separación de fases de las mezclas DGEBA/ADM-MDEA+PS sin polimerizar; consistiendo en:

Se coloca el DGEBA en un vial de vidrio de dimensiones 21x50mm, se le añade la cantidad correspondiente de PS y se vierte aproximadamente 1 mL de diclorometano (CH_2CL_2) que actuará como disolvente. Se tapa el vial y se espera unos 30 minutos, agitando de vez en cuando la mezcla hasta conseguir la total disolución de la misma. A continuación, se evapora el disolvente manteniendo la mezcla destapada durante un día a temperatura ambiente y seguida de varias horas a 140°C. Una vez evaporado el disolvente, la mezcla DGEBA+PS se saca del horno a 120°C y se le añaden rápidamente las cantidades correspondientes, primero de MDEA y luego de ADM a temperatura ambiente, agitando posteriormente la mezcla durante unos dos minutos.

Procediendo de la forma descrita, tendríamos preparadas muestras sin polimerizar de las diferentes mezclas DGEBA/%ADM-%MDEA+PS de estudio.

Para evitar y minimizar la posibilidad de reacción química en las muestras previa a la determinación de los puntos de nube, la medición de los mismos se hizo inmediatamente después de haberse preparado las muestras.

5.4.1.2 Medida de los puntos de nube

Se pretende determinar los puntos de nube de las diferentes mezclas de estudio DGEBA/%ADM-%MDEA+PS durante la polimerización a una determinada temperatura de reacción.

La temperatura seleccionada para la polimerización debe elegirse cuidadosamente, en función de los diagramas de fases que presentan las mezclas sin polimerizar y que son mostrados en la Figura 5.19. Como las mezclas DGEBA/ADM-MDEA+PS presentan un comportamiento UCST, la temperatura de polimerización seleccionada debe cumplir:

- Por un lado, la temperatura debe ser lo suficientemente alta para asegurar la miscibilidad completa del modificador PS en la mezcla de precursores epoxi-amina al inicio de la reacción. Observando la Figura 5.19, se tiene que para cumplir este requisito la temperatura de polimerización debe ser superior a 80°C.
- Por otro lado, la temperatura no debe ser muy elevada para que la separación de fases tenga lugar y ocurra antes que la gelificación de la mezcla, y además para evitar una velocidad de reacción alta que podría llevar a una supersaturación de la mezcla, existiendo una fase en la zona donde deberían existir dos, lo que generaría puntos de nube no representativos.

Atendiendo a estas consideraciones, se ha seleccionado como temperatura de polimerización de las mezclas la temperatura de 100°C. Además, para una de las mezclas, concretamente la mezcla donde los grupos amino son proporcionados sólo por la diamina (DGEBA/100%MDEA+PS), se estudiará la separación de fases durante la polimerización a otras dos temperaturas además de a 100°C, a 120°C y a 140°C, con objeto de analizar el efecto de la temperatura de reacción sobre la separación de fases de la mezcla.

La medida de los puntos de nube para las mezclas DGEBA/ADM-MDEA + PS polimerizando a una determinada temperatura de reacción, supone la determinación de la conversión a la cual tiene lugar el punto de nube (p_{CP}).

La determinación de la conversión de punto de nube de cada mezcla se ha realizado en dos etapas:

- En una primera etapa, se determina el tiempo de punto de nube (t_{CP}) en un aparato de medición de luz transmitida.
- En una segunda etapa, se calcula la conversión de punto de nube (p_{CP}) a partir de las medidas del calor residual y total de la reacción, determinados en un calorímetro diferencial de barrido, una vez que se conoce el tiempo de punto de nube.

A continuación, se describen más detalladamente cada una de estas etapas:

1. *Determinación del tiempo de punto de nube (t_{CP})*

Los tiempos de punto de nube de las mezclas polimerizando se determinaron en un aparato de medición de luz transmitida acoplado a un láser de helio-neón (modelo 1135 de JDS Uniphase), descrito en la *Sección 2.2.1.1* del *Capítulo 2* de Técnicas Experimentales.

Para realizar estas mediciones, cada uno de los viales con muestra recién preparada se introdujo en el horno del aparato de luz transmitida que se encontraba a la temperatura de polimerización, y se mantuvo a esta temperatura al tiempo que era atravesado por el haz de radiación procedente de la fuente de helio-neon, haciéndose un registro continuo de la intensidad de luz transmitida por la muestra en función del tiempo. Durante este tiempo está teniendo lugar la polimerización del sistema epoxi-amina presente en la mezcla.

Inicialmente la muestra transmite mucha luz como consecuencia de su homogeneidad, pero en un determinado momento se produce una caída en la intensidad de luz transmitida por la muestra, como consecuencia de que ha tenido lugar una separación de fases.

El tiempo de punto de nube, t_{CP} , se toma como el tiempo particular del onset de la disminución de luz transmitida, tal y como muestra la Figura 5.29:

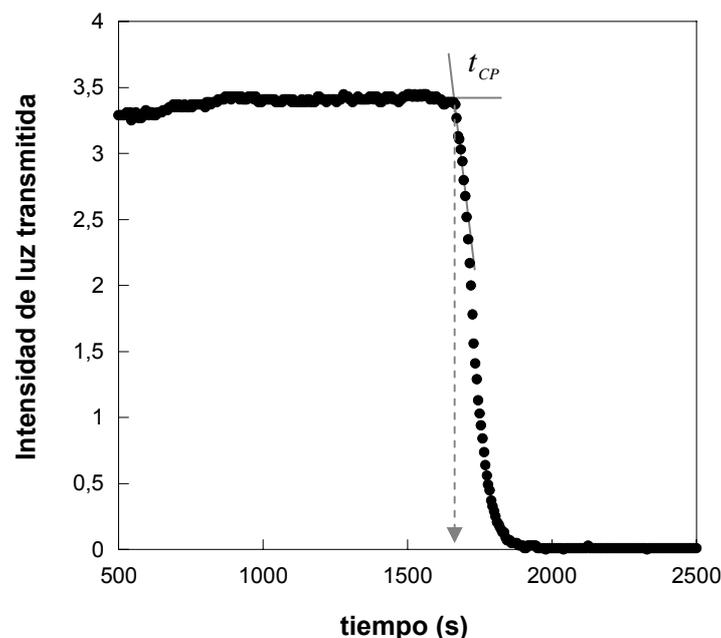


Figura 5.29: Determinación del tiempo de punto de nube, t_{CP} , para el sistema DGEBA/100%MDEA(1:1) modificado con un 3% en peso de PS polimerizando a 140°C

2. Determinación de la conversión de punto de nube (p_{CP})

Una vez que se conoce el tiempo de punto de nube de cada mezcla reaccionando, t_{CP} , la correspondiente conversión de punto de nube se puede obtener a partir de la medida del calor residual de la reacción epoxi-amina en la mezcla después de la separación de fases, mediante la siguiente ecuación [22,25,29]:

$$p_{CP} = 1 - \frac{\Delta H_{RESIDUAL}}{\Delta H_{TOTAL}} \quad (5.149)$$

donde:

ΔH_{TOTAL} es el calor total de la reacción epoxi-amina en cuestión. ΔH_{TOTAL} había sido calculado previamente para los diferentes sistemas DGEBA/ADM-MDEA en un calorímetro diferencial de barrido. El procedimiento de cálculo y los resultados obtenidos se mostraron y analizaron en la *Sección 3.3 del Capítulo 3* (Tabla 3.4).

$\Delta H_{RESIDUAL}$ es el calor residual de la reacción epoxi-amina una vez que ha tenido lugar la separación de fases en la mezcla.

Los calores residuales, al igual que los calores totales, se determinaron en un calorímetro diferencial de barrido, DSC7 de Perkin Elmer (descrito en el *Capítulo 2, Sección 2.2.2.1 de Técnicas Experimentales*).

Para determinar el calor residual de cada mezcla después de la separación de fases, se procedió de la siguiente manera:

Se introdujo una muestra de la mezcla sin polimerizar en el DSC y se hizo una polimerización parcial de la misma a la temperatura de polimerización hasta un tiempo igual al tiempo de punto de nube (t_{CP}). En ese momento, se enfrió la muestra y se sometió a dos barridos sucesivos de temperatura desde 30°C hasta 330°C a una velocidad de 10°C/min en el DSC. $\Delta H_{RESIDUAL}$ se determinó por integración del pico de la exoterma normalizada obtenida en el primer barrido y restada del segundo, siguiendo el procedimiento de cálculo descrito en la *Sección 3.3*.

Una vez conocidos los valores de los calores residuales de las mezclas de estudio, se calcularon las respectivas conversiones de punto de nube (p_{CP}) por sustituir en la ecuación (5.149) los valores de $\Delta H_{RESIDUAL}$ y ΔH_{TOTAL} correspondientes a cada mezcla.

En la Figura 5.30 se muestra una comparación del calor total y de los calores residuales a varias temperaturas obtenidos por DSC para una de las mezclas de estudio:

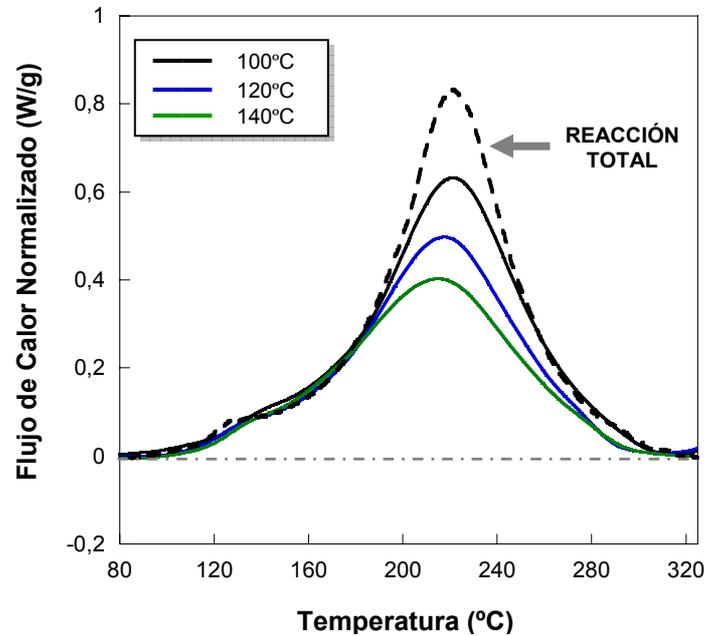


Figura 5.30: Exotermas de reacción obtenidas por DSC para la mezcla 15%PS+DGEBA/100%MDEA correspondientes a la reacción total y a las reacciones residuales después de la separación de fases para tres temperaturas de polimerización diferentes

5.4.1.3 Resultados experimentales

A continuación se muestran y analizan las curvas de puntos de nube (CPC) obtenidas experimentalmente para las cinco mezclas DGEBA/ADM-MDEA+PS durante su polimerización a las temperaturas de estudio. Se analizarán las CPC experimentales expresadas, en primer lugar, en términos de tiempo de punto de nube frente a composición de PS en la mezcla ($t_{CP} - \phi_2$), y luego en términos de conversión de punto de nube frente a composición de PS en la mezcla ($p_{CP} - \phi_2$).

En la Figura 5.31 se muestran los tiempos de punto de nube obtenidos experimentalmente con el aparato de transmisión de luz para las diferentes mezclas de estudio DGEBA/ADM-MDEA+PS durante su polimerización en función de la fracción en volumen de PS en la mezcla ($t_{CP} - \phi_2$). En la Figura 5.31(a) para las cinco

mezclas DGEBA/%ADM-%MDEA+PS polimerizando a la misma temperatura, a 100°C; y en la Figura 5.31(b) para una de las mezclas (DGEBA/100%MDEA+PS) polimerizando a tres temperaturas de curado diferentes: 100, 120 y 140°C.

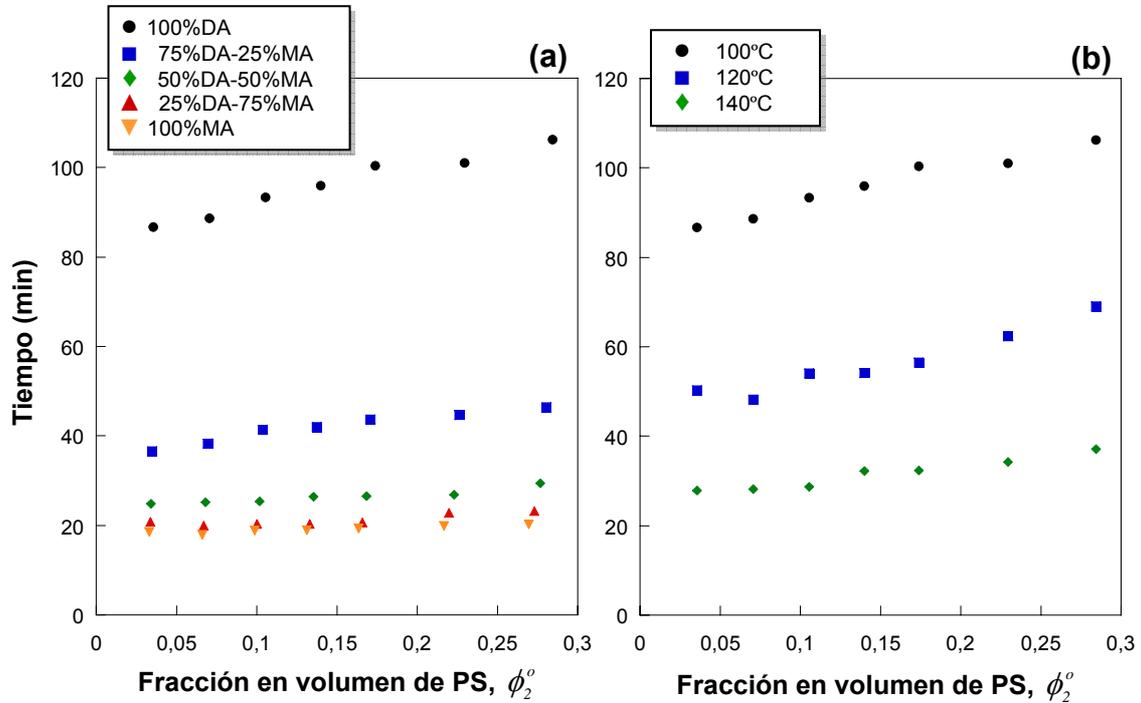


Figura 5.31: Tiempos de punto de nube obtenidos para las mezclas DGEBA/MDEA-ADM+PS reaccionando en función de la proporción de PS en la mezcla: a) para diferentes proporciones de monoamina ADM (MA) - diamina MDEA (DA) en el sistema epoxi polimerizado a 100°C; b) para el sistema DGEBA/100%MDEA polimerizado a diferentes temperaturas

Para expresar las fracciones en masa del modificador PS en la mezcla total (w_2) como fracciones en volumen (ϕ_2), se asumió que el volumen total de la mezcla no cambia durante el mezclado y se aplicó la siguiente ecuación:

$$\phi_2 = \frac{\frac{w_2}{\rho_2}}{\frac{w_2}{\rho_2} + (1 - w_2) \cdot \frac{Peq_{DGEBA} + \frac{\rho_{DGEBA}}{\rho_{MA}} \frac{Peq_{MA}}{\rho_{DA}} + \frac{\rho_{DGEBA}}{\rho_{DA}} \frac{Peq_{DA}}{\rho_{DA}}}{Peq_{DGEBA} + \frac{\rho_{DGEBA}}{\rho_{MA}} Peq_{MA} + \frac{\rho_{DGEBA}}{\rho_{DA}} Peq_{DA}}} \quad (5.150)$$

donde:

Peq_{DGEBA} , Peq_{MA} , Peq_{DA} son los pesos equivalentes del DGEBA, de la monoamina ADM y de la diamina MDEA respectivamente.

ρ_2 , ρ_{DGEBA} , ρ_{MA} , ρ_{DA} son las densidades del PS, del DGEBA, de la monoamina ADM y de la diamina MDEA respectivamente.

$^{\circ}/_{MA}$, $^{\circ}/_{DA}$ son las fracciones en número de equivalentes amino procedentes de la monoamina y la diamina respectivamente.

Entonces, sustituyendo en la ecuación (5.150) los valores de las densidades y pesos equivalentes de los componentes de la mezcla (dados en la *Sección 2.1* del *Capítulo 2* de *Materiales*) y la fracción de equivalentes de la monoamina y la diamina ($^{\circ}/_{MA}$ y $^{\circ}/_{DA}$) correspondientes a cada sistema epoxi-amina, se expresaron las fracciones en masa de PS (w_2) como fracciones en volumen de PS (ϕ_2).

Analizando los tiempos de punto de nube obtenidos para las diferentes mezclas en función de la cantidad de PS, de la proporción de monoamina-diamina y de la temperatura de polimerización (Figura 5.31), se observa que:

- Al aumentar la proporción de modificador PS en cualquiera de los sistemas epoxi-amina, se produce en general un aumento del tiempo de punto de nube.
- Al aumentar la proporción de diamina en el sistema epoxi-amina (Figura 5.31(a)), el tiempo de punto de nube también se ve incrementado para cualquier composición de PS. Este aumento del t_{CP} con la proporción de diamina no es lineal, sino que es exponencial, produciéndose los mayores aumentos de t_{CP} en las mezclas con mayores proporciones de diamina.
- Al aumentar la temperatura de polimerización en la mezcla DGEBA/100%MDEA+PS (Figura 5.31(b)), se produce una disminución del tiempo de punto de nube para cualquier composición de PS.

Las curvas de puntos de nube expresadas en términos de tiempo de punto de nube, no son muy útiles, ya que los t_{CP} dependen también de la velocidad de polimerización, la cual varía para cada sistema epoxi-amina y para cada temperatura de polimerización, haciendo que las tendencias observadas en los tiempos de puntos de nube (t_{CP}) no sean equivalentes ni aplicables a las conversiones de punto de nube (p_{CP}). Por este motivo, es necesario expresar las curvas de puntos de nube en términos de conversiones de puntos de nube (p_{CP}).

En la Tabla 5.8 se muestran los puntos de nube ($p_{CP}-\phi_2$) obtenidos experimentalmente para las diferentes mezclas DGEBA/ADM-MDEA+PS de estudio

durante la polimerización a las temperaturas de estudio, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado anterior. Se muestran también los correspondientes valores de t_{CP} , $\Delta H_{RESIDUAL}$ y ΔH_{TOTAL} .

Tabla 5.8: Puntos de nube experimentales obtenidos para varias mezclas DGEBA/%ADM(MA)-%MDEA(DA)+PS reaccionando a determinadas temperaturas

%PS	t_{CP} (min)	$\Delta H_{RESIDUAL}$ (kJ/eq _{epoxi})	ϕ_2^o	p_{CP}
Sistema DGEBA/100%ADM+PS a 100°C ($\Delta H_{TOTAL} = 106.09$ kJ/eq_{epoxi})				
3%	18.50	70.44	0.0331	0.336
6%	17.83	75.83	0.0660	0.285
9%	18.83	77.34	0.0987	0.271
12%	18.93	77.64	0.1312	0.268
15%	19.33	78.20	0.1635	0.263
20%	19.91	79.55	0.2168	0.250
25%	20.23	80.16	0.2696	0.244
Sistema DGEBA/75%ADM-25%MDEA+PS a 100°C ($\Delta H_{TOTAL} = 106.07$ kJ/eq_{epoxi})				
3%	20.83	76.62	0.0337	0.278
6%	19.96	82.62	0.0671	0.221
9%	20.42	85.36	0.1003	0.195
12%	20.37	85.11	0.1332	0.198
15%	20.75	83.90	0.1659	0.209
20%	22.83	82.91	0.2198	0.218
25%	23.29	83.62	0.2730	0.212
Sistema DGEBA/50%ADM-50%MDEA+PS a 100°C ($\Delta H_{TOTAL} = 106.06$ kJ/eq_{epoxi})				
3%	24.92	81.74	0.0343	0.229
6%	25.25	88.42	0.0682	0.166
9%	25.37	90.14	0.1019	0.150
12%	26.41	89.96	0.1353	0.152
15%	26.58	89.16	0.1684	0.159
20%	26.92	88.83	0.2229	0.163
25%	29.42	87.43	0.2766	0.176
Sistema DGEBA/25%ADM-75%MDEA+PS a 100°C ($\Delta H_{TOTAL} = 106.04$ kJ/eq_{epoxi})				
3%	36.66	87.78	0.0349	0.172
6%	38.33	92.64	0.0694	0.126
9%	41.42	94.44	0.1036	0.109
12%	42.00	94.35	0.1375	0.110
15%	43.75	93.35	0.1710	0.120
20%	44.67	91.22	0.2262	0.140
25%	46.50	89.38	0.2804	0.157

%PS	t_{CP} (min)	$\Delta H_{RESIDUAL}$ (kJ/eq _{epoxi})	ϕ_2^o	p_{CP}
<i>Sistema DGEBA/100%MDEA+PS ($\Delta H_{TOTAL} = 106.02$ kJ/eq_{epoxi})</i>				
<i>polimerizado a 100°C</i>				
3%	83.67	91.82	0.0356	0.134
6%	88.58	95.95	0.0707	0.095
9%	93.33	97.42	0.1055	0.081
12%	96.00	97.42	0.1399	0.081
15%	100.33	95.73	0.1739	0.097
20%	101.00	92.03	0.2297	0.132
25%	106.23	89.94	0.2844	0.152
<i>polimerizado a 120°C</i>				
3%	50.33	73.88	0.0356	0.303
6%	48.18	80.29	0.0707	0.243
9%	54.08	81.74	0.1055	0.229
12%	54.17	80.92	0.1399	0.237
15%	56.50	78.40	0.1739	0.260
20%	62.42	75.65	0.2297	0.286
25%	69.08	74.28	0.2844	0.299
<i>polimerizado a 140°C</i>				
3%	27.92	58.55	0.0356	0.448
6%	28.25	67.74	0.0707	0.361
9%	28.75	70.66	0.1055	0.333
12%	32.25	70.47	0.1399	0.335
15%	32.42	66.97	0.1739	0.368
20%	34.25	61.06	0.2297	0.424
25%	37.08	56.76	0.2844	0.465

En la Figura 5.32 se muestran las curvas de puntos de nube experimentales, expresadas en términos de conversión de punto de nube frente a composición de modificador en la mezcla ($p_{CP} - \phi_2$), obtenidas para las cinco mezclas de estudio DGEBA/ADM-MDEA+PS durante su polimerización a las temperaturas de análisis. En la Figura 5.32(a) para las cinco mezclas DGEBA/%ADM-%MDEA+PS polimerizadas todas a 100°C; y en la Figura 5.32(b) para una de las mezclas (DGEBA/100%MDEA+PS) polimerizada a tres temperaturas diferentes: 100, 120 y 140°C.

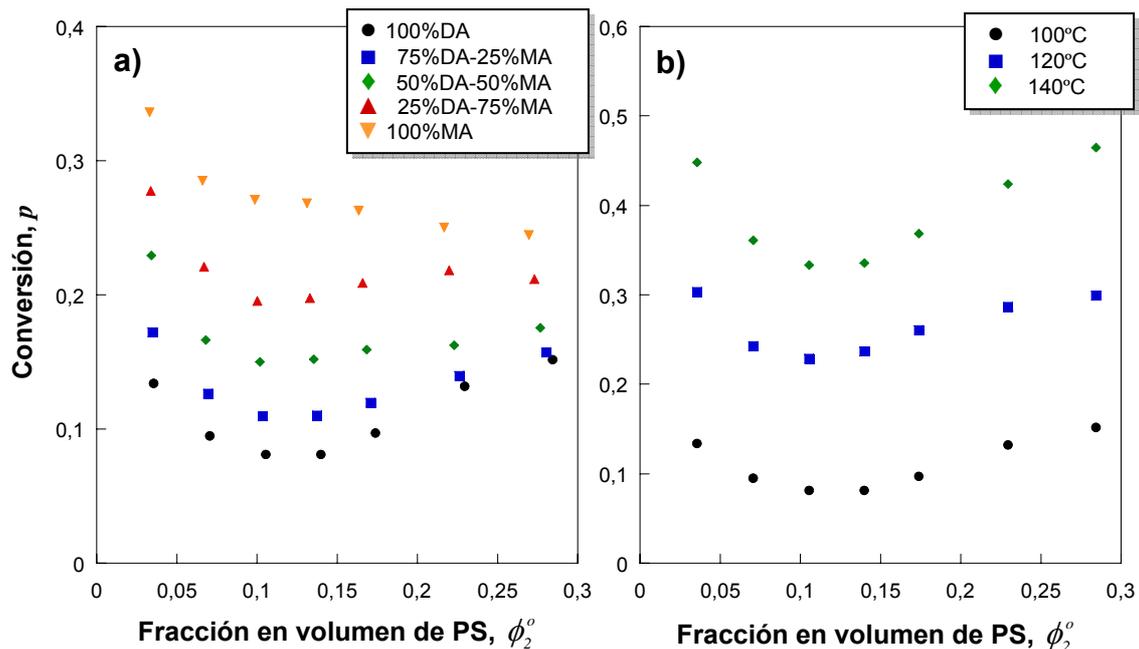


Figura 5.32: Conversiones de punto de nube obtenidas experimentalmente para las mezclas DGEBA/MDEA-ADM+PS reaccionando en función de la proporción de PS en la mezcla: a) para diferentes proporciones de monoamina ADM (MA) y diamina MDEA (DA) en el sistema epoxi polimerizado a 100°C; b) para el sistema DGEBA/100%MDEA polimerizado a diferentes temperaturas

La Figura 5.32 muestra que las curvas de puntos de nube ($p_{CP} - \phi_2$) obtenidas experimentalmente para todas las mezclas DGEBA/ADM-MDEA+PS en reacción analizadas muestran una forma convexa, localizándose el mínimo de la CPC o conversión umbral a composiciones de PS similares en prácticamente todas las mezclas analizadas, entre el 10 y el 15% en volumen de PS.

- Analizando el efecto de la temperatura de curado sobre la separación de fases de la mezcla DGEBA/100%MDEA+PS polimerizando (Figura 5.32(b)), se observa que al aumentar la temperatura de curado se produce un aumento de la conversión de punto de nube, aumentando con ello la miscibilidad de la mezcla. Por tanto, se observa nuevamente un comportamiento de temperatura crítica superior de disolución para la mezcla DGEBA/100%MDEA+PS (este caso polimerizando), ya que un aumento de la temperatura de polimerización causa un aumento de la miscibilidad de la mezcla.

- Analizando el efecto de la proporción de monoamina ADM – diamina MDEA presente en el sistema epoxi sobre la separación de fases de la mezcla DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS polimerizando (Figura 5.32(a)), también se observa una tendencia. Así, al aumentar la proporción de monoamina en el sistema, la CPC de la mezcla se desplaza gradualmente hacia conversiones mayores, desde p_{CP} entorno a 0.1 para el sistema polimerizado sólo con diamina (DGEBA/MDEA(p)+PS), hasta p_{CP} entorno a 0.3 para el sistema polimerizado sólo con monoamina (DGEBA/ADM(p)+PS), cuando el sistema está reaccionando a 100°C. Esto significa que al aumentar la proporción de monoamina y disminuir la de diamina en el sistema epoxi-amina, aumenta la miscibilidad de la mezcla DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS en reacción; al igual que se había observado para los precursores de dicha mezcla antes de la reacción (DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS).

5.4.2 APLICACIÓN DEL MODELO TERMODINÁMICO

En este apartado se describirán las consideraciones tomadas y el procedimiento seguido en la aplicación de un modelo termodinámico basado en la teoría de Flory-Huggins al estudio de la separación de fases durante la polimerización (proceso de PIPS) de varias mezclas de estudio, las cuales están formadas por cinco sistemas epoxi-amina diferentes en reacción modificados con poliestireno (DGEBA/%ADM-%MDEA(p) + PS).

5.4.2.1 Consideraciones y niveles de aproximación

Para aplicar el modelo termodinámico basado en la teoría de Flory Huggins a las mezclas de estudio (DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS), se necesita primeramente considerar y definir varios aspectos en cada una de las mezclas, que son:

- definir los componentes que forman la mezcla
- definir un volumen de referencia
- definir una expresión para el parámetro de interacción dependiente de las variables
- conocer el peso molecular y/o la distribución de pesos moleculares de los componentes (según el nivel de aproximación considerado)

Algunos de estos parámetros serán comunes a los definidos en el apartado anterior (Sección 5.3), donde se analizaba la separación de fases de estas mismas mezclas pero antes de su polimerización. Así:

- *Componentes de las mezclas*

Cada mezcla de estudio, las cuales están constituidas por diferentes sistemas epoxi-amina en formación modificados con PS (DGEBA/%ADM-%MDEA(p)+PS), se considerará una mezcla formada por dos componentes:

- Componente 1: sistema epoxi-amina en formación (DGEBA/%MDEA-%ADM(p))
- Componente 2: poliestireno (PS)

Estas mezclas se caracterizan porque el componente 1 varía con la conversión aumentando continuamente de tamaño, mientras que el componente 2 permanece constante a lo largo de la reacción.

- *Volumen de referencia*

El volumen que se tomará como volumen de referencia (V_{ref}) para el análisis de las mezclas DGEBA/%ADM-%MDEA(p)+PS polimerizando será el mismo que se había tomado para las mezclas sin polimerizar; es decir, el volumen molar de la unidad constitutiva del poliestireno, dado por:

$$V_{ref} = V_{oPS} = \frac{M_{oPS}}{\rho_{PS}} = \frac{104 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 100 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad (5.151)$$

- *Expresión del parámetro de interacción, χ*

El parámetro de interacción, χ , de cada mezcla DGEBA/ADM-MDEA+PS reaccionando, se considerará dependiente de la temperatura, composición y conversión, $\chi(T, \phi_2, p)$.

Los parámetros de interacción para las mezclas DGEBA/ADM-MDEA+PS sin polimerización fueron determinados anteriormente (Sección 5.3), y resultaron ser dependientes de la temperatura y la composición, $\chi(T, \phi_2)$. Durante la polimerización de las mezclas, estos parámetros de interacción se pueden ver afectados también por otra variable, la conversión [30-32]. Por tanto, es necesario considerar a los χ de las mezclas DGEBA/%ADM-%MDEA(p)+PS dependientes de tres variables $\chi(T, \phi_2, p)$.

Se necesita proponer una expresión para el parámetro de interacción dependiente de la temperatura, composición y conversión, $\chi(T, \phi_2, p)$. Para ello, se utilizará la misma

expresión que la propuesta para las mezclas sin polimerizar, $\chi(T, \phi_2)$, donde χ es definido por el producto de dos términos: uno dependiente de la temperatura, $D(T)$, y otro dependiente de la composición, $B(\phi_2)$; y para introducir la dependencia de χ con la conversión, se considerarán a los parámetros ajustables de χ dependientes de la conversión. Así:

$$\chi(T, \phi_2, p) = D(T, p) \cdot B(\phi_2, p) \quad (5.152)$$

$$D(T, p) = a(p) + \frac{b(p)}{T} \quad (5.153)$$

$$B(\phi_2, p) = \frac{1}{1 - c(p)\phi_2} \quad (5.154)$$

donde $a(p)$, $b(p)$ y $c(p)$ son los parámetros ajustables de χ que pueden ser función o no de la conversión y que serán característicos para cada una de las cinco mezclas de estudio.

Estos tres parámetros deben cumplir que para una conversión igual a cero ($p = 0$) devuelvan los valores de a , b y c correspondientes al $\chi(T, \phi_2)$ de la mezcla en cuestión sin polimerización. De esta forma, el parámetro de interacción de cada mezcla reaccionando $\chi(T, \phi_2, p)$ coincidiría en el límite de conversión, a $p = 0$, con el parámetro de interacción calculado para la mezcla sin reacción.

- *Peso molecular y/o distribución de pesos moleculares de los componentes*

Al igual que en el análisis de las mezclas sin polimerización, este análisis termodinámico se realizará en tres niveles de aproximación diferentes, aumentando progresivamente el realismo y la complejidad del análisis por tener en cuenta la polidispersidad de los componentes. Así, de igual modo se tiene:

- 1° NIVEL DE APROXIMACIÓN: Se consideran a los dos componentes, sistema epoxi-amina en formación y PS, monodispersos
- 2° NIVEL DE APROXIMACIÓN: Se considera al sistema epoxi-amina en formación monodisperso y se tiene en cuenta la polidispersidad del PS.
- 3° NIVEL DE APROXIMACIÓN: Se tiene en cuenta la polidispersidad de los dos componentes, sistema epoxi-amina en formación y PS.

A continuación, expondré las consideraciones más importantes de estos tres niveles de aproximación; describiendo, para cada nivel, las características de los componentes de la mezcla (incluyendo los pesos moleculares y/o las distribuciones de

pesos moleculares y los volúmenes molares relativos) y las correspondientes ecuaciones del modelo termodinámico a utilizar:

1º NIVEL: SISTEMA EPOXI-AMINA MONODISPERSO Y PS MONODISPERSO

- *Características de los componentes*

En este nivel de aproximación se consideran a los dos componentes de la mezcla, sistema epoxi-amina en reacción y poliestireno, especies monodispersas, con un peso molecular definido por el peso molecular promedio en número, que en el caso del sistema epoxi-amina aumentará con la conversión.

El volumen molar relativo de cada componente se calcula dividiendo el correspondiente volumen molar por el volumen de referencia.

Así:

- *Componente 1: sistema epoxi-amina en reacción DGEBA/%ADM(MA)-%MDEA(DA)(p)*

El sistema epoxi-amina estará definido por una única especie monodispersa (pseudocomponente intermedio al correspondiente sistema epoxi-amina) que será diferente para cada uno de los sistemas epoxi-amina en cuestión y cuyo tamaño aumentará con el avance de la reacción.

El aumento de tamaño del componente epoxi-amina con la conversión

($M_1(p)/M_1(0)$) vendrá dado para los cinco sistemas epoxi-amina de estudio por

la siguiente ecuación genérica, que ha sido deducida en el capítulo anterior (*Sección 4.3.2.2.1 del Capítulo 4*) y que es función de la proporción de monoamina-diamina en el sistema:

$$\frac{M_1(p)}{M_1(0)} = \frac{V_1(p)}{V_1(0)} = \frac{1}{1 - \frac{4p}{\%_{DA} + 2\%_{MA} + 2}} \quad (5.155)$$

donde:

$\%_{MA}$ y $\%_{DA}$ son las fracciones en número de equivalentes de la monoamina y de la diamina respectivamente presentes en un determinado sistema epoxi-amina.

$M_1(p)$ y $V_1(p)$ son respectivamente el peso molecular y el volumen molar del pseudocomponente epoxi-amina en función de la conversión de reacción.

$M_1(0)$ y $V_1(0)$ son respectivamente el peso molecular y el volumen molar del pseudocomponente epoxi-amina a conversión cero; es decir, del

precursor epoxi-amina. $M_I(0)$ y $V_I(0)$ ya se habían definido en el apartado anterior de este capítulo (Sección 5.3.2.1), mediante:

$$M_I(0) = \frac{\frac{\circ/_{MA}}{2} M_{MA} + \frac{\circ/_{DA}}{4} M_{DA} + \frac{M_{DGEBA}}{2}}{\frac{\circ/_{MA}}{2} + \frac{\circ/_{DA}}{4} + \frac{1}{2}} \quad (5.156)$$

$$V_I(0) = \frac{\frac{\circ/_{MA}}{2\rho_{MA}} M_{MA} + \frac{\circ/_{DA}}{4\rho_{DA}} M_{DA} + \frac{M_{DGEBA}}{2\rho_{DGEBA}}}{\frac{\circ/_{MA}}{2} + \frac{\circ/_{DA}}{4} + \frac{1}{2}} \quad (5.157)$$

donde M_{DGEBA} , M_{MA} , M_{DA} , son los pesos moleculares del epoxi DGEBA, de la monoamina ADM y de la diamina MDEA respectivamente; y, ρ_{DGEBA} , ρ_{MA} , ρ_{DA} son las correspondientes densidades, cuyos valores se muestran en el *Capítulo 2*, en la sección de Materiales.

Sustituyendo en la ecuación (5.155) la proporción de equivalentes de monoamina y diamina ($\circ/_{MA}$ y $\circ/_{DA}$) presentes en cada uno de los sistemas, se obtiene el aumento de tamaño del pseudocomponente epoxi-amina en función de la conversión para los cinco sistemas epoxi-amina de estudio. Este cálculo se muestra en la Figura 5.33

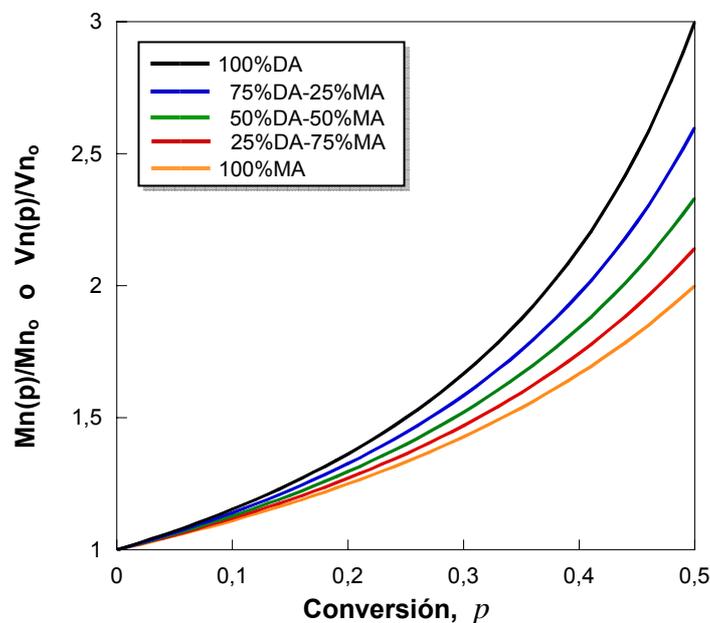


Figura 5.33: Aumento del tamaño del pseudocomponente monodisperso epoxi-amina con la conversión para cinco sistemas DGEBA/ADM-MDEA con diferentes proporciones de monoamina ADM(MA) y diamina MDEA(DA)

Se observa que cuanto mayor es la proporción de diamina en el sistema epoxi/monoamina-diamina, mayor es el aumento de su tamaño con la conversión; esto es causado por el aumento producido en el grado de entrecruzamiento del sistema epoxi.

El volumen molar relativo del pseudocomponente epoxi-amina en reacción (r_1) también será función de la conversión y vendrá dado por:

$$r_1(p) = \frac{V_1(p)}{V_{ref}} = \frac{1}{1 - \frac{4p}{\phi_{DA} + 2\phi_{MA} + 2}} \cdot \frac{V_1(0)}{V_{ref}} \quad (5.158)$$

Sustituyendo en la ecuación (5.158), la proporción de monoamina-diamina presente en cada uno de los sistemas y el respectivo volumen molar a conversión cero ($V_1(0)$), se obtienen las expresiones de $r_1(p)$ correspondientes a los cinco sistemas epoxi-amina de estudio.

- *Componente 2: PS*

El poliestireno estará definido por una única especie que permanece constante durante la polimerización y que se caracteriza por:

Peso molecular => $140000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\text{Volumen molar relativo} \Rightarrow r_2 = \frac{V_{PS}}{V_{ref}} = \frac{140000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 1.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}{100 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} = 1346 \quad (5.159)$$

• *Ecuaciones del modelo termodinámico*

La expresión de Flory-Huggins para la energía libre de Gibbs de mezcla por mol de celdas unidad ($\overline{\Delta G^m}$) para una mezcla binaria de un sistema epoxi-amina en reacción y el PS, donde los componentes son considerados monodispersos y el parámetro de interacción es considerado dependiente de la temperatura, composición y conversión, vendrá dada por:

$$\overline{\Delta G^m} = RT \left(\frac{\phi_1}{r_1(p)} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 + g(T, \phi_2, p) \phi_1 \phi_2 \right) \quad (5.160)$$

Las expresiones para el cálculo de las composiciones de las fases en equilibrio, curva espinodal y punto crítico en este nivel de aproximación se pueden derivar a partir de la expresión de $\overline{\Delta G^m}$ (ecuación (5.160)) utilizando las ecuaciones que definen nuestro

parámetro de interacción (ecuaciones (5.152)-(5.154)), tal y como se había descrito en el *Capítulo 4* de esta tesis, resultando:

- *Las composiciones de las fases en equilibrio* vendrán dadas por:

$$\frac{I}{r_1(p)} \ln \frac{\phi_1^\beta}{\phi_1^\alpha} - \left[\frac{\phi_1^\beta - \phi_1^\alpha}{r_1(p)} + \frac{\phi_2^\beta - \phi_2^\alpha}{r_2} \right] + D(T, p) \cdot \left(\frac{\phi_2^{\beta^2}}{1 - c(p)\phi_2^\beta} - \frac{\phi_2^{\alpha^2}}{1 - c(p)\phi_2^\alpha} \right) = 0 \quad (5.161)$$

$$\frac{I}{r_2} \ln \frac{\phi_2^\beta}{\phi_2^\alpha} - \left[\frac{\phi_1^\beta - \phi_1^\alpha}{r_1(p)} + \frac{\phi_2^\beta - \phi_2^\alpha}{r_2} \right] + D(T, p) \cdot \left[\frac{I}{c(p)} \ln \left(\frac{1 - c(p)\phi_2^\beta}{1 - c(p)\phi_2^\alpha} \right) - \left(\frac{\phi_2^\beta \phi_1^\beta}{1 - c(p)\phi_2^\beta} - \frac{\phi_2^\alpha \phi_1^\alpha}{1 - c(p)\phi_2^\alpha} \right) \right] = 0 \quad (5.162)$$

- *La curva espinodal* se calculará mediante:

$$\frac{I}{r_1(p)\phi_1} + \frac{I}{r_2\phi_2} - D(T, p) \cdot \left(\frac{2}{1 - c(p)\phi_2} + \frac{c(p)\phi_2}{(1 - c(p)\phi_2)^2} \right) = 0 \quad (5.163)$$

- *El punto crítico* estará definido por:

$$\frac{I}{r_1(p)\phi_1^2} - \frac{I}{r_2\phi_2^2} - D(T, p) \cdot \left(\frac{3c(p)}{(1 - c(p)\phi_2)^2} + \frac{2c(p)^2\phi_2}{(1 - c(p)\phi_2)^3} \right) = 0 \quad (3.164)$$

La dependencia del parámetro de interacción con la temperatura y la composición, $\chi(T, \phi_2)$, correspondiente a estas mezclas DGEBA/%ADM-%MDEA+PS sin polimerización ha sido determinada en el apartado anterior de este capítulo (*Sección 5.3*); obteniendo, en este nivel de aproximación (primer nivel), la siguiente ecuación general de $\chi(T, \phi_2, \text{°/}_{MA})$ válida para todas las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS analizadas:

$$\chi = \left[\left(-0.0427(\text{°/}_{MA}) + 0.0804(\text{°/}_{DA}) \right) + \frac{(33.680 + 53.535(\text{°/}_{MA}) - 3.270(\text{°/}_{MA})^2)}{T} \right] \cdot \frac{I}{1 - (0.626(\text{°/}_{MA}) + 0.651(\text{°/}_{DA}))\phi_2} \quad (5.165)$$

Sustituyendo en la ecuación (5.165) la proporción de monoamina-diamina presente en cada uno de los sistema epoxi-amina de estudio, se obtienen los parámetros de interacción $\chi(T, \phi_2)$ de cada una de las mezclas individuales DGEBA/ADM-MDEA+PS analizadas en este nivel de aproximación; y cuyos valores son mostrados en la *Tabla 5.9*.

Tabla 5.9: Parámetros de interacción obtenidos para mezclas DGEBA/ADM(MA)-MDEA(DA)+PS sin reacción en el primer nivel de aproximación

Proporción de MA - DA	Parámetro de interacción $\chi = (a + b/T) \cdot 1/(1 - c\phi_2)$ a $p=0$		
	1° NIVEL DE APROXIMACIÓN		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
100%MA	-0.0427	83.945	0.626
75%MA-25%DA	-0.0119	71.992	0.632
50%MA-50%DA	0.0189	59.630	0.638
25%MA-75%DA	0.0497	46.860	0.645
100%DA	0.0804	33.680	0.651

2° NIVEL: SISTEMA EPOXI-AMINA MONODISPERSO Y PS POLIDISPERSO

- *Características de los componentes*

En este nivel de aproximación se tiene en cuenta la polidispersidad del PS mientras que el sistema epoxi-amina en reacción se sigue considerando una especie monodispersa.

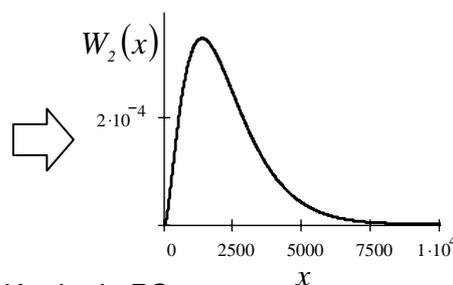
- *Componente 1: sistema epoxi-amina en reacción DGEBA/%ADM(MA)-%MDEA(DA)(p)*

El componente 1 vendrá definido por un pseudocomponente intermedio al respectivo sistema estequiométrico epoxi-amina, cuyo tamaño aumenta con el avance de la reacción. El aumento de su peso molecular, volumen molar y volumen molar relativo han sido descritos y definidos en el nivel de aproximación anterior (primer nivel de aproximación) para los diferentes sistemas epoxi-amina de estudio.

- *Componente 2: PS*

Es necesario conocer la distribución de pesos moleculares del PS. Para eso se aplicará nuevamente la distribución teórica de Schulz-Zimm [12], descrita en el *Capítulo 4 (Sección 4.3.2.1)*, a los grados de polimerización promedios en número (x_{n_2}) y en peso (x_{w_2}) de nuestro PS ($x_{n_2} = 1346$, $x_{w_2} = 2212$), resultando:

$$W_2(x) = 2.2536 \cdot 10^{-8} x^{1.5556} \exp(-1.1556 \cdot 10^{-3} x) \quad (5.166)$$



donde:

x es el grado de polimerización de una molécula de PS

$W_2(x)$ es la fracción másica de especies con grado de polimerización x

La fracción en volumen de cada especie de PS con un determinado grado de polimerización x ($\phi_{2,x}$), vendrá dada por:

$$\phi_{2,x} = \phi_2 \cdot W_2(x) \quad (5.167)$$

Asumiendo que el PS sigue esta distribución, se puede calcular el grado de polimerización promedio en zeta de nuestro PS (x_{z_2}), resultando:

$$x_{z_2} = \frac{\sum_x x^2 \cdot W_2(x)}{\sum_x x \cdot W_2(x)} = 3077 \quad (5.168)$$

El sumatorio debe incluir a todas las especies de PS presentes en la distribución; se aplica el sumatorio desde x igual a 1 hasta 15000.

El volumen molar relativo de cada especie de PS ($r_{2,x}$) varía con el grado de polimerización del PS mediante la siguiente fórmula:

$$r_{2,x} = x \cdot \frac{V_{oPS}}{V_{ref}} = x \quad (5.169)$$

Como en el análisis de las mezclas DGEBA/ADM-MDEA+PS reaccionando (al igual que sin reacción), el volumen que se toma como referencia es el volumen molar del monómero de PS (V_{oPS}), el volumen molar relativo de las especies de PS coincidirá exactamente con su grado de polimerización.

Del mismo modo, los volúmenes molares relativos promedio en número (r_{n_2}), peso (r_{w_2}) y zeta (r_{z_2}) del PS coinciden con los respectivos grados de polimerización promedio ($x_{n_2}, x_{w_2}, x_{z_2}$), dados por:

$$r_{n_2} = x_{n_2} = 1346 \quad (5.170) \quad r_{w_2} = x_{w_2} = 2212 \quad (5.171) \quad r_{z_2} = x_{z_2} = 3077 \quad (5.172)$$

- *Ecuaciones del modelo termodinámico*

La expresión para la energía libre de Gibbs de mezcla por mol de celdas unidad ($\overline{\Delta G^m}$) para la mezcla binaria del sistema epoxi-amina en reacción y el PS, donde se tiene en cuenta la polidispersidad del PS y el parámetro de interacción es considerado dependiente de la temperatura, composición y conversión, vendrá dada por:

$$\overline{\Delta G^m} = RT \left(\frac{\phi_1}{r_1(p)} \ln \phi_1 + \sum_x \frac{\phi_{2,x}}{r_{2,x}} \ln \phi_{2,x} + g(T, \phi_2, p) \phi_1 \phi_2 \right) \quad (5.173)$$

De mismo modo que en el caso anterior, se derivan las ecuaciones para el cálculo de las composiciones de las fases en equilibrio, curva espinodal y punto crítico en este

nivel de aproximación, utilizando esta expresión de $\overline{\Delta G^m}$ (ecuación (5.173)) y el parámetro de interacción definido anteriormente (ecuaciones (5.152)-(5.154)), resultando:

- Las composiciones de las fases en equilibrio vendrán dadas por:

$$\frac{1}{r_1(p)} \ln \frac{\phi_1^\beta}{\phi_1^\alpha} - \left[\left(\frac{\phi_1^\beta - \phi_1^\alpha}{r_1(p)} \right) + \left(\sum_x \frac{\phi_{2x}^\beta}{r_{2x}} - \sum_x \frac{\phi_{2x}^\alpha}{r_{2x}} \right) \right] + D(T, p) \cdot \left(\frac{\phi_2^{\beta^2}}{1-c(p)\phi_2^\beta} - \frac{\phi_2^{\alpha^2}}{1-c(p)\phi_2^\alpha} \right) = 0 \quad (5.174)$$

$$\sigma_2 - \left[\left(\frac{\phi_1^\beta - \phi_1^\alpha}{r_1(p)} \right) + \left(\sum_x \frac{\phi_{2x}^\beta}{r_{2x}} - \sum_x \frac{\phi_{2x}^\alpha}{r_{2x}} \right) \right] + D(T, p) \cdot \left[\frac{1}{c(p)} \ln \left(\frac{1-c(p)\phi_2^\beta}{1-c(p)\phi_2^\alpha} \right) - \left(\frac{\phi_2^\beta \phi_1^\beta}{1-c(p)\phi_2^\beta} - \frac{\phi_2^\alpha \phi_1^\alpha}{1-c(p)\phi_2^\alpha} \right) \right] = 0 \quad (5.175)$$

donde σ_2 es el factor de separación del PS entre las dos fases separadas en equilibrio (α y β); σ_2 es un valor constante para las diferentes especies moleculares de PS (x), dado por:

$$\sigma_2 = \frac{1}{r_{2x}} \cdot \ln \frac{\phi_{2x}^\beta}{\phi_{2x}^\alpha} \quad (5.176) \quad \text{y por tanto,} \quad \phi_{2x}^\beta = \phi_{2x}^\alpha \cdot \exp(\sigma_2 r_{2x}) \quad (5.177)$$

- La curva espinodal se calculará mediante:

$$\frac{1}{r_1(p)\phi_1} + \frac{1}{r_{w_2}\phi_2} - D(T, p) \cdot \left(\frac{2}{1-c(p)\phi_2} + \frac{c(p)\phi_2}{(1-c(p)\phi_2)^2} \right) = 0 \quad (5.178)$$

- El punto crítico estará definido por:

$$\frac{1}{r_1(p)\phi_1^2} - \frac{r_{z_2}}{(r_{w_2}\phi_2)^2} - D(T, p) \cdot \left(\frac{3c(p)}{(1-c(p)\phi_2)^2} + \frac{2c(p)^2\phi_2}{(1-c(p)\phi_2)^3} \right) = 0 \quad (5.179)$$

La dependencia del parámetro de interacción con la temperatura y la composición, $\chi(T, \phi_2)$, correspondiente a estas mezclas DGEBA/%ADM-%MDEA+PS sin polimerización, ha sido determinada en el apartado anterior de este capítulo para este nivel de aproximación (segundo nivel), resultando la siguiente ecuación general de $\chi(T, \phi_2, \text{°/}_{MA})$ válida para todas las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS analizadas:

$$\chi = \left[\left(0.1262(\text{°/}_{MA}) + 0.1423(\text{°/}_{DA}) \right) + \frac{(11.592 + 17.251(\text{°/}_{MA}) - 1.906(\text{°/}_{MA})^2)}{T} \right] \cdot \frac{1}{1 - (0.673(\text{°/}_{MA}) + 0.683(\text{°/}_{DA}))\phi_2} \quad (5.180)$$

Sustituyendo en la ecuación (5.180) la proporción de monoamina y diamina presente en cada uno de los sistemas epoxi, se obtienen los $\chi(T, \phi_2)$ correspondientes a cada

una de las cinco mezclas individuales DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS de estudio, cuyos valores son recogidos en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10: *Parámetros de interacción obtenidos para mezclas DGEBA/ADM(MA)-MDEA(DA)+PS sin reacción en el segundo nivel de aproximación*

Proporción de MA - DA	Parámetro de interacción $\chi = (a + b/T) \cdot I / (1 - c\phi_2)$ a $p = 0$		
	2º NIVEL DE APROXIMACIÓN		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
100%MA	0.1262	26.937	0.673
75%MA-25%DA	0.1302	23.458	0.675
50%MA-50%DA	0.1342	19.741	0.678
25%MA-75%DA	0.1383	15.785	0.680
100%DA	0.1423	11.592	0.683

3º NIVEL: SISTEMA EPOXI-AMINA POLIDISPERSO Y PS POLIDISPERSO

- *Características de los componentes*

En este nivel de aproximación se tiene en cuenta la polidispersidad de los dos componentes del sistema: sistema epoxi-amina en reacción y PS

- *Componente 1: sistema epoxi-amina en reacción DGEBA/%ADM(MA)-%MDEA(DA)(p)*

El componente 1 estará caracterizado por una distribución de especies de diferentes tamaños, que incluyen a los monómeros (ADM, MDEA y DGEBA) y a las especies oligoméricas epoxi-amina de diferentes pesos moleculares. Esta distribución variará al avanzar la reacción aumentando el tamaño de las especies que la forman.

La distribución de especies epoxi-amina será simulada por la ecuación de Stockmayer [7,22,33-36], considerando una polimerización ideal entre los grupos epoxi y los grupos amino, en la cual todos los hidrógenos amino tienen igual probabilidad de reaccionar y no hay formación de círculos intramoleculares en las especies finitas. Una discrepancia importante de esta distribución es causada por el hecho de que la diamina MDEA es menos reactiva que la monoamina ADM; sin embargo, se obviará la influencia de este efecto en la distribución de especies. La ecuación de Stockmayer ha sido explicada y aplicada a la polimerización de los cinco sistemas epoxi-amina de estudio (DGEBA/%ADM-%MDEA) en el capítulo anterior (Sección 4.3.2.2.2), obteniéndose una ecuación genérica válida para los cinco sistemas, que da la concentración molar de la especie $E_{m,m',n}$ en función de la conversión, mediante:

$$E_{m,m',n}(p) = \underbrace{2[B_2]^\circ}_{\text{II}} \left(\frac{\circ}{DA} \right)^m \left(\frac{\circ}{MA} \right)^{m'} \frac{(3m+m')!}{(3m+m'-n+1)!(n-m-m'+1)!m!m'} \cdot p^{m+m'+n-1} (1-p)^{2m+2} \quad (5.181)$$

$$\left(2[A_2]^\circ + 4[A_4]^\circ \right)$$

donde:

m, m' y n son respectivamente el número de unidades de diamina MDEA, de monoamina ADM y de epoxi DGEBA presentes en la especie epoxi-amina.

$E_{m,m',n}$ es la concentración molar de la especie epoxi-amina formada por m unidades de diamina MDEA, m' unidades de monoamina ADM y n unidades de epoxi DGEBA en la mezcla total a la conversión p .

$\frac{\circ}{MA}$ y $\frac{\circ}{DA}$ son las fracciones en número de los equivalentes amino proporcionados por la monoamina y por la diamina respectivamente en un determinado sistema epoxi-amina.

$[B_2]^\circ$ es la concentración molar inicial del epoxi DGEBA en la mezcla total. Como la mezcla es estequiométrica, se cumple que $2[B_2]^\circ = 2[A_2]^\circ + 4[A_4]^\circ$, siendo $[A_2]^\circ$ y $[A_4]^\circ$ las concentraciones molares iniciales de la monoamina y diamina respectivamente en la mezcla total.

$[B_2]^\circ$ se puede expresar en función de la fracción en volumen de PS en la mezcla (ϕ_2), mediante:

$$[B_2]^\circ = (1 - \phi_2) \cdot \frac{\frac{M_{DGEBA}}{2} + \frac{\circ}{MA} \frac{M_{MA}}{2} + \frac{\circ}{DA} \frac{M_{DA}}{4}}{\frac{M_{DGEBA}}{2 \cdot \rho_{DGEBA}} + \frac{\circ}{MA} \frac{M_{MA}}{2 \cdot \rho_{MA}} + \frac{\circ}{DA} \frac{M_{DA}}{4 \cdot \rho_{DA}}} \cdot \frac{1}{M_{DGEBA}} \quad (5.182)$$

donde

M_{DGEBA} , M_{MA} , M_{DA} y ρ_{DGEBA} , ρ_{MA} , ρ_{DA} son respectivamente los pesos moleculares y las densidades del epoxi DGEBA, de la monoamina ADM y de la diamina MDEA, que son dados en la **Sección 2.1** de Materiales.

Esta ecuación de $E_{m,m',n}$ en función de la conversión es una ecuación genérica, válida para los diferentes sistemas DGEBA/%ADM-%MDEA de estudio, que puede ser obtenida para un sistema concreto sustituyendo en ella la particular proporción de monoamina-diamina en el sistema ($\frac{\circ}{MA}$, $\frac{\circ}{DA}$).

En el caso de los sistemas epoxi polimerizados sólo con monoamina (DGEBA/ADM) o con diamina (DGEBA/MDEA), la ecuación (5.181) se simplifica en gran medida, resultando:

- Sistema epoxi/diamina (1:1):

$$E_{m,n}(p) = \underbrace{4[A_4]^o}_{\parallel} \cdot \frac{(3m)!}{(3m-n+1)! \cdot (n-m+1)! \cdot m!} \cdot p^{m+n-1} \cdot (1-p)^{2m+2} \quad (5.183)$$

$$2[B_2]^o$$

- Sistema epoxi/monoamina (1:1):

$$E_{m',n}(p) = 2 \cdot [A_2]^o \cdot p^{m'+n-1} \cdot (1-p)^2 \quad \text{para} \quad n = m' \quad (3.184)$$

$$E_{m',n}(p) = [A_2]^o \cdot p^{m'+n-1} \cdot (1-p)^2 \quad \text{para} \quad n \neq m' (n = m' \pm 1) \quad (5.185)$$

$$\text{siendo } [B_2]^o = [A_2]^o$$

La fracción en volumen de cada especie m, m', n en la mezcla, $\phi_{m,m',n}$, vendrá dada por:

$$\phi_{m,m',n}(p) = E_{m,m',n}(p) \cdot V_{m,m',n} \quad (5.186)$$

donde:

$V_{m,m',n}$ es el volumen molar de la especie m, m', n calculado mediante:

$$V_{m,m',n} = m \frac{M_{DA}}{\rho_{DA}} + m' \frac{M_{MA}}{\rho_{MA}} + n \frac{M_{DGEBA}}{\rho_{DGEBA}} \quad (5.187)$$

siendo M_{DGEBA} , M_{MA} , M_{DA} y ρ_{DGEBA} , ρ_{MA} , ρ_{DA} las masas moleculares y las densidades del epoxi DGEBA, de la monoamina ADM y de la diamina MDEA respectivamente.

La fracción en volumen total del componente epoxi-amina en la mezcla, ϕ_I , vendrá dada por la suma de las fracciones en volumen de todas las posibles especies que constituyen dicho componente ($\phi_{m,m',n}$). Así:

$$\phi_I = \sum_m \sum_{m'} \sum_n \phi_{m,m',n}(p) = \sum_{m=1}^Z \sum_{m'=1}^{Z'} \sum_{n=m+m'-1}^{3m+m'+1} \phi_{m,m',n} + \sum_{m'=1}^{Z'} \sum_{n=m'-1}^{m'+1} \phi_{0,m',n} + \sum_{m=1}^Z \sum_{n=m-1}^{3m+1} \phi_{m,0,n} + \phi_{0,0,1} \quad (5.188)$$

donde:

Los límites de los sumatorios y los términos de esta ecuación han sido comentados y explicados en la Sección 4.3.2.2.2 del Capítulo 4.

Esta ecuación se simplifica para el caso del sistema epoxi polimerizado sólo con diamina (DGEBA/100%MDEA), donde solamente se necesitan

incluir los dos últimos términos de esta ecuación; y para el caso del sistema polimerizado sólo con monoamina (DGEBA/100%ADM), en cuyo caso sólo se incluye el segundo y el último término de esta ecuación.

Los valores de Z y Z' , que representan los valores máximos de m y m' para los cuales se trunca la distribución, se tomaron ambos igual a 30 para los sistemas con mezcla de monoamina y diamina; y para los sistemas puros, sólo con monoamina o con diamina, se tomó a Z o Z' igual a 50. Estos valores de Z y Z' fueron suficientes para hacer coincidir los pesos moleculares promedios en peso que resultan de la ecuación de Stockmayer (ecuación (4.165)), con los resultantes de la simulación truncada a las particulares Z y Z' .

El volumen molar relativo de cada especie epoxi-amina m,m',n ($r_{m,m',n}$) se calcula dividiendo su respectivo volumen molar por el volumen de referencia, resultando:

$$r_{m,m',n} = \frac{V_{m,m',n}}{V_{ref}} = \frac{m \frac{M_{DA}}{\rho_{DA}} + m' \frac{M_{MA}}{\rho_{MA}} + n \frac{M_{DGEBA}}{\rho_{DGEBA}}}{V_{ref}} \quad (5.189)$$

Los volúmenes molares relativos promedio en número (r_{n_i}), peso (r_{w_i}) y zeta (r_{z_i}) del componente epoxi-amina serán función también de la conversión, y vendrán dados por:

$$r_{n_i}(p) = \frac{\sum_m \sum_{m'} \sum_n r_{m,m',n} \cdot E_{m,m',n}(p)}{\sum_m \sum_{m'} \sum_n E_{m,m',n}(p)} \quad (5.190)$$

$$r_{w_i}(p) = \frac{\sum_m \sum_{m'} \sum_n r_{m,m',n}^2 \cdot E_{m,m',n}(p)}{\sum_m \sum_{m'} \sum_n r_{m,m',n} \cdot E_{m,m',n}(p)} \quad (5.191)$$

$$r_{z_i}(p) = \frac{\sum_m \sum_{m'} \sum_n r_{m,m',n}^3 \cdot E_{m,m',n}(p)}{\sum_m \sum_{m'} \sum_n r_{m,m',n}^2 \cdot E_{m,m',n}(p)} \quad (5.192)$$

donde los sumatorios incluyen a todos los términos y a los mismos límites que los definidos en la ecuación (5.188).

Los valores de $r_{n_i}(p)$, $r_{w_i}(p)$, $r_{z_i}(p)$ serán diferentes para cada uno de los sistemas epoxi-amina de estudio, en función de la proporción de monoamina-

diamina en el sistema ($^{\circ}/_{MA}, ^{\circ}/_{DA}$) que definirá la expresión correspondiente a $E_{m,m',n}(p)$ (ecuación (5.181)).

En la Figura 5.34 se muestra la evolución con la conversión de los volúmenes molares relativos promedio en número, peso y zeta correspondientes a los cinco sistemas epoxi-amina de estudio.

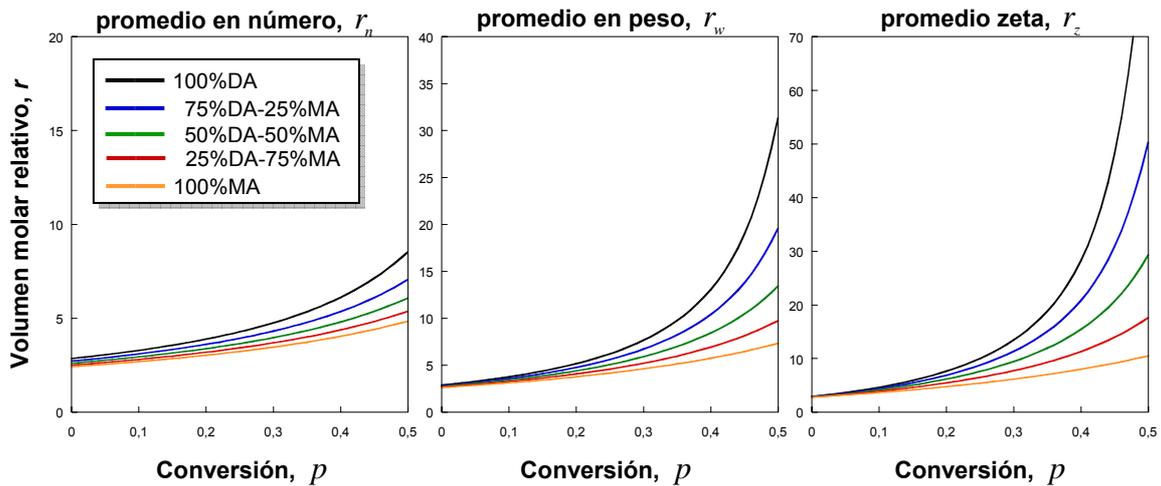


Figura 5.34: Variación con la conversión del volumen molar relativo promedio en número, peso y zeta del sistema DGEBA/ADM-MDEA (p) para diferentes proporciones de monoamina ADM (MA) y diamina MDEA (DA)

La Figura 5.34 muestra que al aumentar la relación de diamina/monoamina en el sistema epoxi-amina se produce un aumento en el crecimiento del sistema con la conversión. Esta tendencia se puede atribuir al aumento del grado de entrecruzamiento del sistema epoxi-amina que se produce a cada conversión al aumentar la relación de diamina/monoamina en el mismo.

Como era necesario, las ecuaciones de $r_{n_i}(p)$, $r_{w_i}(p)$, $r_{z_i}(p)$ (ecuaciones (5.190)-(5.192)) aplicadas a conversión cero de reacción ($p=0$) coinciden con los respectivos valores de r_{n_i} , r_{w_i} y r_{z_i} de las mezclas sin polimerización definidos en el apartado anterior (Sección 5.3, Tabla 5.6); del mismo modo, las únicas posibles especies definidas por $E_{m,m',n}$ (ecuación 5.181) a conversión cero son los monómeros de diamina ($E_{1,0,0}$), de monoamina ($E_{0,1,0}$) y de epoxi ($E_{0,0,1}$).

- *Componente 2: PS*

El componente PS estará caracterizado por una distribución de especies de diferentes pesos moleculares, cuya función de distribución junto con sus volúmenes molares relativos promedio en número, peso y zeta, han sido definidos anteriormente en el segundo nivel de aproximación.

• *Ecuaciones del modelo termodinámico*

La expresión de Flory-Huggins para la energía libre de Gibbs de mezcla por mol de celdas unidad ($\overline{\Delta G^m}$) para una mezcla polidispersa de los dos componentes, sistema epoxi-amina en formación y PS, donde el parámetro de interacción es dependiente de la temperatura, composición y conversión, vendrá dada por:

$$\overline{\Delta G^m} = RT \left(\sum_{m,m',n} \frac{\phi_{m,m',n}(p)}{r_{m,m',n}} \ln \phi_{m,m',n}(p) + \sum_x \frac{\phi_{2x}}{r_{2x}} \ln \phi_{2x} + g(T, \phi_2, p) \phi_1 \phi_2 \right) \quad (5.193)$$

Las expresiones para el cálculo de las composiciones de las fases en equilibrio, curva espinodal y punto crítico en este nivel de aproximación, se derivan a partir de $\overline{\Delta G^m}$ (ecuación (5.193)) utilizando las ecuaciones que definen nuestro parámetro de interacción (ecuaciones (5.152)-(5.154)), tal y como se había descrito en el capítulo anterior de esta tesis, resultando:

- *Las composiciones de las fases en equilibrio* vendrán dadas por:

$$\sigma_1 - \left[\left(\sum_{m,m',n} \frac{\phi_{m,m',n}^\beta(p)}{r_{m,m',n}} - \sum_{m,m',n} \frac{\phi_{m,m',n}^\alpha(p)}{r_{m,m',n}} \right) + \left(\sum_x \frac{\phi_{2x}^\beta}{r_{2x}} - \sum_x \frac{\phi_{2x}^\alpha}{r_{2x}} \right) \right] + D(T, p) \cdot \left(\frac{\phi_2^{\beta^2}}{1-c(p)\phi_2^\beta} - \frac{\phi_2^{\alpha^2}}{1-c(p)\phi_2^\alpha} \right) = 0 \quad (5.194)$$

$$\sigma_2 - \left[\left(\sum_{m,m',n} \frac{\phi_{m,m',n}^\beta(p)}{r_{m,m',n}} - \sum_{m,m',n} \frac{\phi_{m,m',n}^\alpha(p)}{r_{m,m',n}} \right) + \left(\sum_x \frac{\phi_{2x}^\beta}{r_{2x}} - \sum_x \frac{\phi_{2x}^\alpha}{r_{2x}} \right) \right] + D(T, p) \cdot \left[\frac{1}{c(p)} \ln \left(\frac{1-c(p)\phi_2^\beta}{1-c(p)\phi_2^\alpha} \right) - \left(\frac{\phi_2^\beta \phi_1^\beta}{1-c(p)\phi_2^\beta} - \frac{\phi_2^\alpha \phi_1^\alpha}{1-c(p)\phi_2^\alpha} \right) \right] = 0 \quad (5.195)$$

donde σ_1 y σ_2 son los factores de separación del componente epoxi-amina y del PS respectivamente entre las dos fases en equilibrio (α y β), definidos por:

$$\sigma_1 = \frac{1}{r_{m,m',n}} \cdot \ln \frac{\phi_{m,m',n}^\beta(p)}{\phi_{m,m',n}^\alpha(p)} \quad (5.196) \quad \text{y por tanto} \quad \phi_{m,m',n}^\beta = \phi_{m,m',n}^\alpha \cdot \exp(\sigma_1 r_{m,m',n}) \quad (5.197)$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{r_{2x}} \cdot \ln \frac{\phi_{2x}^\beta}{\phi_{2x}^\alpha} \quad (5.198) \quad \text{y por tanto} \quad \phi_{2x}^\beta = \phi_{2x}^\alpha \cdot \exp(\sigma_2 r_{2x}) \quad (5.199)$$

Los factores de separación de cada componente, σ_1 y σ_2 , son constantes para las diferentes especies que los forman.

- La curva espinodal vendrá dada por:

$$\frac{1}{r_{w_1}(p)\phi_1} + \frac{1}{r_{w_2}\phi_2} - D(T, p) \cdot \left(\frac{2}{1 - c(p)\phi_2} + \frac{c(p)\phi_2}{(1 - c(p)\phi_2)^2} \right) = 0 \quad (5.200)$$

- El punto crítico estará definido por:

$$\frac{r_{z_1}(p)}{(r_{w_1}(p)\phi_1)^2} - \frac{r_{z_2}}{(r_{w_2}\phi_2)^2} - D(T, p) \cdot \left(\frac{3c(p)}{(1 - c(p)\phi_2)^2} + \frac{2c(p)^2\phi_2}{(1 - c(p)\phi_2)^3} \right) = 0 \quad (5.201)$$

La dependencia del parámetro de interacción con la temperatura y la composición, $\chi(T, \phi_2)$, correspondiente a estas mezclas sin polimerización (DGEBA/%ADM-%MDEA(0)+PS), ha sido determinada en el apartado anterior de este capítulo para este nivel de aproximación (tercer nivel), resultando la siguiente ecuación general:

$$\chi(T, \phi_2, {}^\circ/_{MA}) = \left(a({}^\circ/_{MA}) + \frac{b({}^\circ/_{MA})}{T} \right) \cdot \frac{1}{1 - c({}^\circ/_{MA})\phi_2} \quad (5.202)$$

$$a({}^\circ/_{MA}) = \frac{{}^\circ/_{MA} \cdot a_{MA} \cdot V_{IMA} + (1 - {}^\circ/_{MA}) \cdot a_{DA} \cdot V_{IDA}}{V_I({}^\circ/_{MA})} \quad (5.203)$$

$$b({}^\circ/_{MA}) = \frac{{}^\circ/_{MA} \cdot b_{MA} \cdot V_{IMA} + (1 - {}^\circ/_{MA}) \cdot b_{DA} \cdot V_{IDA}}{V_I({}^\circ/_{MA})} \quad (5.204)$$

$$c({}^\circ/_{MA}) = \left(\frac{{}^\circ/_{MA} \cdot c_{MA}}{V_{IMA}} + \frac{(1 - {}^\circ/_{MA}) \cdot c_{DA}}{V_{IDA}} \right) \cdot V_I({}^\circ/_{MA}) \quad (5.205)$$

donde:

a_{MA}, b_{MA}, c_{MA} y a_{DA}, b_{DA}, c_{DA} son los valores de a , b y c correspondientes al χ de las mezclas puras (DGEBA/100%ADM(0)+PS y DGEBA/100%MDEA(0)+PS, respectivamente) determinados individualmente.

$V_I({}^\circ/_{MA}), V_{IMA}, V_{IDA}$ son los volúmenes molares del precursor epoxi-amina de análisis y de los precursores epoxi-amina puros, DGEBA/100%ADM(0) y DGEBA/100%MDEA(0), respectivamente.

Todos estos parámetros fueron definidos en la Sección 5.3.2.2.

Esta ecuación general de $\chi(T, \phi_2)$ es válida para todas las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS analizadas. Sustituyendo en ella la proporción de monoamina - diamina presente en cada uno de los sistemas epoxi-amina, se obtienen los $\chi(T, \phi_2)$ individuales de las cinco mezclas de estudio, que son recogidos en la Tabla 5.11.

Tabla 5.11: Parámetros de interacción obtenidos para mezclas DGEBA/ADM(MA)-MDEA(DA)+PS sin reacción en el tercer nivel de aproximación

Proporción de MA - DA	Parámetro de interacción $\chi = (a + b/T) \cdot 1/(1 - c\phi_2)$ a $p = 0$ 3º NIVEL DE APROXIMACIÓN		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
100%MA	0.0568	45.478	0.607
75%MA-25%DA	0.0807	36.286	0.618
50%MA-50%DA	0.1026	27.569	0.632
25%MA-75%DA	0.1222	19.374	0.649
100%DA	0.1394	11.753	0.669

5.4.2.2 Procedimiento del análisis termodinámico

El análisis termodinámico requiere fundamentalmente de dos etapas:

1. *Primera etapa: Determinación del parámetro de interacción, χ*

En una primera etapa se determinará, para cada nivel de aproximación, el parámetro de interacción de cada una de las mezclas DGEBA/MDEA-ADM(*p*)+PS de estudio polimerizando y su dependencia con las variables.

Esta determinación implica el cálculo de la dependencia de χ con la conversión correspondiente a cada mezcla, utilizando el respectivo parámetro de interacción dependiente de la temperatura y composición, $\chi(T, \phi_2)$, calculado anteriormente en el análisis de estas mezclas sin polimerización.

Para ello, se aplicará la condición de equilibrio de fases a cada uno de los puntos de nube medidos experimentalmente y que constituyen la CPC experimental.

2. *Segunda etapa: Construcción del diagrama de fases*

En una segunda etapa, se utilizarán los parámetros de interacción determinados en la etapa anterior para construir los diagramas de fases de las cinco mezclas DGEBA/ADM-MDEA+PS de estudio reaccionando, con la curva de puntos de nube, curva de sombra, curva espinodal y punto crítico, para los tres niveles de aproximación considerados en el análisis.

A continuación describiré detalladamente el procedimiento seguido en cada una de estas etapas del análisis termodinámico:

DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE INTERACCIÓN, χ

El parámetro de interacción de cada una de las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS polimerizando se determinará mediante la aplicación de la condición de equilibrio de fases (dada por las ecuaciones (5.161) y (5.162) o (5.174) y (5.175) o (5.194) y (5.195), según el nivel de aproximación considerado) a cada uno de los puntos de nube (ϕ_2^o, p_{CP}) que determinan la correspondiente curva de puntos de nube experimental, y que son mostrados en la Figura 5.32 y en la Tabla 5.8.

Además de estas dos ecuaciones, es necesario considerar otras dos ecuaciones que resultan del balance de masas aplicado a las dos fases separadas, dadas por:

$$\phi_1^\alpha = 1 - \phi_2^\alpha \quad (5.206)$$

$$\phi_1^\beta = 1 - \phi_2^\beta \quad (5.207)$$

Por último, en estas condiciones (condiciones de punto de nube), la composición de la fase matriz será igual a la composición total de la mezcla, ya que en estas condiciones solamente se habrá generado una cantidad infinitesimal de fase emergente. Por tanto:

$$\phi_2^\alpha = \phi_2^o \quad (5.208)$$

A continuación se deduce, para cada uno de los tres niveles de aproximación considerados, el sistema de ecuaciones global para el cálculo del equilibrio de fases y la determinación del χ correspondiente a las mezclas de estudio.

- *PRIMER NIVEL: sistema epoxi-amina en reacción monodisperso y PS monodisperso*

Las expresiones de la condición de equilibrio de fases para una mezcla donde los dos componentes son considerados monodispersos, vienen dadas por las ecuaciones (5.161) y (5.162). Introduciendo y sustituyendo en estas expresiones, las ecuaciones (5.206) y (5.207) correspondientes a los dos balances de masas, la ecuación (5.208) consecuencia de la condición de punto de nube y la ecuación (5.158) que define la variación del volumen molar relativo del componente epoxi-amina en formación con la conversión, se llega al sistema de ecuaciones para el cálculo del equilibrio de fases en el primer nivel de aproximación, que será válido para las diferentes mezclas DGEBA/ADM-MDEA (p)+PS de estudio, por aplicar la correspondiente proporción de equivalentes de monoamina-diamina ($^o/_{MA} - ^o/_{DA}$) presentes en la mezcla .

Este sistema de ecuaciones está formado por dos ecuaciones y tres incógnitas (ϕ_2^β , $c(p)$ y $D(T, p)$); y en consecuencia, no va a poder ser resuelto individualmente para cada punto de nube experimental (ϕ_2^o , p_{CP}).

- *SEGUNDO NIVEL: sistema epoxi-amina en reacción monodisperso y PS polidisperso*

En este nivel de aproximación, donde se tiene en cuenta la polidispersidad del PS y el sistema epoxi-amina en formación es considerado monodisperso, las expresiones de la condición de equilibrio de fases vienen dadas por las ecuaciones (5.174) y (5.175). Al igual que en el caso anterior, se introducen en estas expresiones, las ecuaciones (5.206) y (5.207) correspondientes a los balances de masas, la ecuación (5.208) de la condición de punto de nube y la ecuación (5.158) que define el volumen molar relativo del componente epoxi-amina en formación. En este nivel de aproximación, será necesario introducir también las siguientes ecuaciones, que resultan de expresar la composición del PS en la fase emergente, ϕ_2^β , en función del factor de separación σ_2 y de utilizar la función de distribución del PS ($W_2(x)$):

$$\phi_2^\beta = \sum_x \phi_2^o W_2(x) \exp(\sigma_2 r_{2x}) \quad (5.209)$$

$$\sum_x \frac{\phi_{2x}^\alpha}{r_{2x}} = \sum_x \phi_2^o \frac{W_2(x)}{r_{2x}} \quad (5.210)$$

$$\sum_x \frac{\phi_{2x}^\beta}{r_{2x}} = \sum_x \phi_2^o \frac{W_2(x)}{r_{2x}} \exp(\sigma_2 r_{2x}) \quad (5.211)$$

De este modo se obtiene el sistema de ecuaciones para el cálculo del equilibrio de fases de las mezclas de estudio en este segundo nivel de aproximación.

Este sistema de ecuaciones puede ser aplicado a las diferentes mezclas DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS de estudio, por sustituir en él la proporción de equivalentes de monoamina y diamina presente en la correspondiente mezcla.

Del mismo modo que en el nivel de aproximación anterior, el sistema de ecuaciones resultante está formado por dos ecuaciones y tres incógnitas, que en este caso son: σ_2 , $c(p)$ y $D(T, p)$; y que por tanto, tampoco podrá ser resuelto individualmente para cada punto de nube experimental (ϕ_2^o , p_{CP}).

- **TERCER NIVEL: sistema epoxi-amina en reacción polidisperso y PS polidisperso**
En este nivel de aproximación, donde se tiene en cuenta la polidispersidad de los dos componentes, las expresiones de la condición de equilibrio de fases vienen dadas por las ecuaciones (5.194) y (5.195). Estas expresiones son modificadas introduciendo la ecuación (5.206) correspondiente al balance de masas en la fase matriz y la ecuación (5.208) que resulta de la condición de punto de nube. Asimismo se debe sumar otra ecuación que resulta del balance de masas aplicado a la fase emergente (ecuación (5.207)).

En este nivel de aproximación será necesario también expresar las composiciones de los dos componentes en la fase emergente ($\phi_1^\beta, \phi_2^\beta$) en función de los respectivos factores de separación (σ_1, σ_2), mediante las ecuaciones (5.197) y (5.199), e introducir las distribuciones de especies de los dos componentes (epoxi-amina en formación y PS). Así, se pueden establecer las siguientes expresiones:

$$\phi_2^\beta = \sum_x \phi_2^o W_2(x) \exp(\sigma_2 r_{2x}) \quad (5.212)$$

$$\phi_1^\beta = \sum_m \sum_{m'} \sum_n \phi_{m,m',n}(p) \exp(\sigma_1 r_{m,m',n}) \quad (5.213)$$

Además

$$\sum_x \frac{\phi_{2x}^\alpha}{r_{2x}} = \sum_x \phi_2^o \frac{W_2(x)}{r_{2x}} \quad (5.214)$$

$$\sum_x \frac{\phi_{2x}^\beta}{r_{2x}} = \sum_x \phi_2^o \frac{W_2(x)}{r_{2x}} \exp(\sigma_2 r_{2x}) \quad (5.215)$$

$$\sum_{m,m',n} \frac{\phi_{m,m',n}^\alpha(p)}{r_{m,m',n}} = \sum_m \sum_{m'} \sum_n \frac{\phi_{m,m',n}(p)}{r_{m,m',n}} \quad (5.216)$$

$$\sum_{m,m',n} \frac{\phi_{m,m',n}^\beta(p)}{r_{m,m',n}} = \sum_m \sum_{m'} \sum_n \frac{\phi_{m,m',n}(p)}{r_{m,m',n}} \exp(\sigma_1 r_{m,m',n}) \quad (5.217)$$

donde:

$\phi_{m,m',n}(p)$ es la fracción en volumen de la especie m,m',n en la mezcla en función de la conversión, definida anteriormente para las diferentes mezclas DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS de estudio en función de la proporción de equivalentes de monoamina-diamina (ecuaciones (5.181)-(5.186)).

$r_{m,m',n}$ es el volumen molar relativo de la especie m,m',n definido por la ecuación (5.189).

El sumatorio de las especies m, m', n incluye todos los términos y los mismos límites que los definidos en la ecuación (5.188).

De este modo, se obtiene el sistema de ecuaciones para el cálculo de equilibrio de fases de las mezclas DGEBA/ADM-MDEA (p)+PS polimerizando en el tercer nivel de aproximación, donde se tiene en cuenta la polidispersidad de ambos componentes.

Este sistema de ecuaciones se puede aplicar a cada mezcla particular, por introducir en el mismo la correspondiente proporción de equivalentes de la monoamina y la diamina.

Al igual que en los otros dos niveles de aproximación, el sistema de ecuaciones resultante no podrá ser resuelto individualmente para cada punto de nube experimental (ϕ_2^o, p_{CP}), ya que está formado en este caso, por tres ecuaciones y cuatro incógnitas, que son: $\sigma_1, \sigma_2, c(p)$ y $D(T, p)$.

Resumiendo, el sistema de ecuaciones obtenido para el cálculo del χ de las mezclas de estudio reaccionando, no puede ser resuelto en ninguno de los niveles de aproximación considerados, porque esta constituido por más ecuaciones que incógnitas.

Para resolver este problema y obtener los χ de las diferentes mezclas DGEBA/ADM-MDEA+PS de estudio polimerizando, se siguió una estrategia similar a la utilizada en el análisis de las mezclas sin polimerización cuando se tenía en cuenta la polidispersidad de los dos componentes (tercer nivel, Sección 5.3.2.2).

La estrategia seguida consiste igualmente en utilizar la posición del punto umbral obtenido en la curva de puntos de nube experimental, para determinar el valor del parámetro c a la conversión umbral. Esta estrategia se basa en que el valor del parámetro c determina la posición de la CPC teórica en el eje de las composiciones; entonces habrá un valor de c que a la conversión umbral haga coincidir el mínimo de la CPC teórica con el mínimo de la CPC experimental, y este valor de c será seleccionado para la conversión umbral (p_{umbral}).

De esta forma, se conocen un mínimo de dos valores de c a diferentes conversiones (a conversión cero, $c(0)$, calculado en el apartado anterior, y a la conversión umbral

$c(p_{umbrales})$, para la/s temperatura/s de polimerización analizada/s); estableciéndose la dependencia $c(p)$ como el mejor ajuste lineal de estos puntos.

Una vez que se conoce la relación de $c(p)$, el sistema de ecuaciones ya puede ser resuelto individualmente para cada punto de nube experimental, pudiéndose establecer la relación $D(T, p)$.

Por tanto, la determinación de los parámetros de interacción de las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS de estudio para los tres niveles de aproximación se realiza en dos pasos: en un primer paso se determina $c(p)$, que define la variación durante la polimerización de la dependencia de χ con la composición ($B(\phi_2)$); y en un segundo paso se determina $D(T, p)$, que define la variación durante la polimerización de la dependencia de χ con la temperatura.

A continuación, describiré como se ha determinado el parámetro de interacción siguiendo estos dos pasos para una de las mezclas de estudio, concretamente la mezcla DGEBA/100%MDEA(p)+PS, en los tres niveles de aproximación considerados. El procedimiento de cálculo para el resto de mezclas es análogo.

1. Determinación de la relación $c(p)$

En esta primera etapa se pretende determinar la variación del parámetro c con la conversión, $c(p)$, que definirá el cambio durante la reacción de la dependencia de χ con la composición, $B(\phi_2)$.

Para ello, se utilizará la posición del punto umbral obtenido en cada una de las curvas de puntos de nube medidas experimentalmente durante la polimerización a las temperaturas de análisis.

Para la mezcla DGEBA/100%MDEA+PS reaccionando, se determinaron experimentalmente las curvas de puntos de nube a tres temperaturas de polimerización diferentes: 100, 120 y 140°C. Los correspondientes puntos umbrales obtenidos (composición de PS ($\phi_{2\text{ umbral}}$) y conversión ($p_{\text{ umbral}}$)) se recogen en la Tabla 5.12, de acuerdo con la Figura 5.32 y la Tabla 5.8:

Tabla 5.12: Puntos umbrales experimentales de la mezcla DGEBA/100%MDEA+PS polimerizando a varias temperaturas

$T_{\text{reacción}} \text{ (}^{\circ}\text{C)}$	p_{umbral}	$\phi_{2 \text{ umbral}}$
100	0.081	0.1227
120	0.229	0.1055
140	0.333	0.1055

A continuación se determina el valor de c correspondiente a cada una de las conversiones umbrales experimentales.

El procedimiento para este cálculo consiste en:

Se fija la conversión del sistema epoxi-amina como una de las conversiones umbrales (p_{umbral}), y para diferentes valores de c en el rango de 0 a 0.8, se resuelve el sistema de ecuaciones para el cálculo del equilibrio de fases obteniéndose los valores de $D(T, p)$ para diferentes composiciones iniciales ϕ_2 ; de esta forma se obtiene la curva de puntos de nube en términos de $D(T, p)$ para varios valores de c . Como la mezcla de estudio presenta un comportamiento UCST, los valores mínimos de $D(T)$ serán valores umbrales de la CPC. Entonces, se selecciona como valor de c para la p_{umbral} en cuestión, aquel que localice el mínimo de $D(T, p)$ a la respectiva composición umbral experimental. La misma determinación se realiza para las otras dos conversiones umbrales.

Los valores de c obtenidos para las tres conversiones umbrales correspondientes a la mezcla DGEBA/100%MDEA+PS se muestran en la Tabla 5.13 para los tres niveles de aproximación en que se realiza el análisis. Se muestran también los correspondientes valores de c obtenidos a conversión cero, que han sido determinados en el apartado anterior (Sección 5.3) donde se analizaba la separación de fases de estas mezclas sin polimerización.

Tabla 5.13: Valores del parámetro c a varias conversiones para la mezcla DGEBA/100%MDEA(p)+PS, obtenidos en varios niveles de aproximación

Conversión, p	Valores del parámetro c		
	1º NIVEL	2º NIVEL	3º NIVEL
0	0.651	0.683	0.669
0.081	0.600	0.663	0.524
0.229	0.530	0.643	0.253
0.333	0.492	0.633	0.006

Finalmente, una vez que se conocen los valores de c a diferentes conversiones, se determinará la relación $c(p)$. Para ello, se tomará como $c(p)$ el mejor ajuste lineal de los valores de c en función de la conversión, y que además haga que el valor de c a conversión cero coincida exactamente con el valor obtenido en el análisis de las mezclas sin polimerización.

En la Figura 5.35 se muestra el ajuste de $c(p)$ obtenido para la mezcla DGEBA/100%MDEA+PS en cada uno de los tres niveles de aproximación analizados.

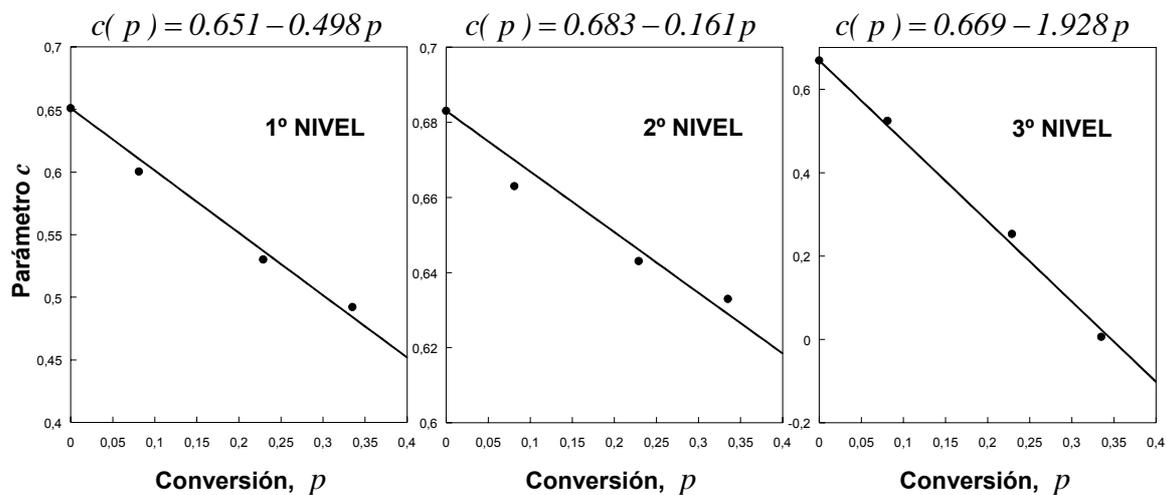


Figura 5.35: Ajuste lineal de la variación del parámetro c con la conversión correspondiente a la mezcla DGEBA/100%MDEA(p)+PS calculado para tres niveles de aproximación: 1º nivel (sistema epoxi y PS monodispersos), 2º nivel (sistema epoxi monodisperso y PS polidisperso) y 3º nivel (sistema epoxi y PS polidispersos)

2. Determinación de $D(T, p)$

Conocida la relación de $c(p)$, el sistema de ecuaciones para el cálculo del equilibrio de fases de las mezclas reaccionando pasa a estar formado por el

mismo número de ecuaciones que incógnitas; y por tanto, puede ser resuelto individualmente para cada punto de nube experimental.

Entonces, se resuelve numéricamente el sistema de ecuaciones aplicado a la mezcla DGEBA/100%MDEA(p)+PS para cada punto de nube experimental (ϕ_2^o , p_{cp}) (Tabla 5.8), obteniéndose los correspondientes valores de $D(T, p)$ y de las demás incógnitas (ϕ_2^b para el primer nivel; σ_2 para el segundo nivel; y σ_1 y σ_2 para el tercer nivel de aproximación). De esta forma, se conocen los valores de D de la mezcla en cuestión a diferentes temperaturas de polimerización y conversiones.

Para establecer la relación $D(T, p)$, se utilizará la relación a conversión cero $D(T, 0)$ correspondiente a dicha mezcla, que ha sido determinada en el apartado anterior de este capítulo (Sección 5.3), y que para la mezcla DGEBA/100%MDEA+PS viene dada por:

$$1^\circ \text{ nivel: } D(T, 0) = 0.0804 + 33.680/T \quad (5.218)$$

$$D(T, 0) = a + b/T \quad 2^\circ \text{ nivel: } D(T, 0) = 0.1423 + 11.592/T \quad (5.219)$$

$$3^\circ \text{ nivel: } D(T, 0) = 0.1394 + 11.753/T \quad (5.220)$$

La variación con la conversión de $D(T, p)$ se establecerá manteniendo la forma general de $D(T)$, dada por $a + b/T$, y haciendo a alguno de los parámetros de ajuste, a o b , dependiente de la conversión. En este caso se obtuvieron mejores resultados utilizando a b fijo y a a variando con la conversión ($a(p)$); esto es $D(T, p) = a(p) + b/T$. En consecuencia, la determinación de $D(T, p)$ pasa por calcular la dependencia del parámetro a con la conversión.

Entonces, se determina el valor del parámetro a correspondiente a cada valor de D calculado previamente, por utilizar la relación $a = D - b/T$ y sustituir en ella los respectivos valores de la temperatura de polimerización y del parámetro b obtenido a conversión cero. De esta forma, se obtienen valores de a a diferentes conversiones.

La relación de $a(p)$ se establece entonces como la ecuación polinómica de primer o segundo grado que mejor ajusta los valores de a en función de la conversión, y que además haga que el valor de a a conversión cero coincida exactamente con el valor obtenido para la mezcla sin polimerización. En la Figura

5.36 se muestra el ajuste de $a(p)$ obtenido en el análisis de la mezcla DGEBA/100%MDEA+PS para cada uno de los tres niveles de aproximación considerados.

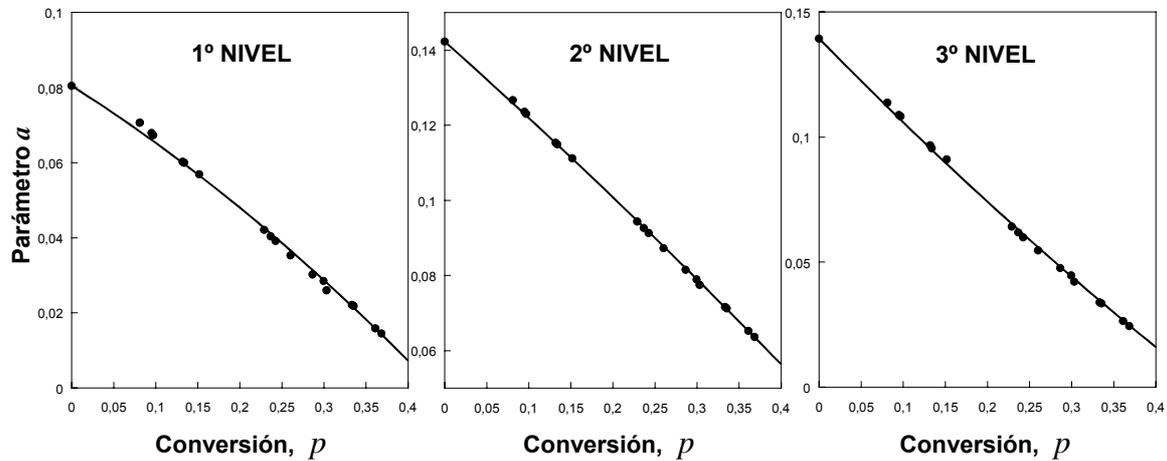


Figura 5.36: Ajuste de la variación del parámetro α con la conversión correspondiente a la mezcla DGEBA/100%MDEA(p)+PS calculado para tres niveles de aproximación: 1º nivel (sistema epoxi y PS monodispersos), 2º nivel (sistema epoxi monodisperso y PS polidisperso) y 3º nivel (sistema epoxi y PS polidispersos)

El ajuste de los puntos llevó a las siguientes relaciones de $D(T, p)$ para la mezcla DGEBA/100%MDEA+PS:

$$\text{Primer nivel: } D(T, p) = 0.0804 + 33.680/T - 0.142p - 0.103p^2 \quad (5.221)$$

$$\text{Segundo nivel: } D(T, p) = 0.1423 + 11.592/T - 0.200p - 0.038p^2 \quad (5.222)$$

$$\text{Tercer nivel: } D(T, p) = 0.1394 + 11.753/T - 0.344p + 0.089p^2 \quad (5.223)$$

Siguiendo el procedimiento descrito, se calcularon los parámetros de interacción del resto de mezclas de estudio DGEBA/ADM-MDEA+PS polimerizando, para los tres niveles de aproximación considerados. Los valores obtenidos se recogen en la Tabla 5.14.

Tabla 5.14: Parámetros de interacción calculados en diferentes niveles de aproximación para las mezclas DGEBA/ADM-MDEA+PS polimerizando

Proporción de MA - DA	Parámetro de interacción, $\chi = D(T, p) \cdot 1/(1 - c(p)\phi_2)$	
	$D(T, p)$	$c(p)$
a) Primer nivel: componentes epoxi-amina y PS monodispersos		
100%MA	$-0.0427 + 83.945 / T - 0.093 p$	$0.676 - 0.321 p$
75%MA-25%DA	$-0.0119 + 71.992 / T - 0.097 p$	$0.632 - 0.419 p$
50%MA-50%DA	$0.0189 + 59.630 / T - 0.102 p$	$0.638 - 0.549 p$
25%MA-75%DA	$0.0497 + 46.860 / T - 0.108 p$	$0.645 - 0.765 p$
100%DA	$0.0804 + 33.680 / T - 0.142 p - 0.103 p^2$	$0.651 - 0.498 p$
b) Segundo nivel: componente epoxi-amina monodisperso y componente PS polidisperso		
100%MA	$0.1262 + 26.937 / T - 0.169 p$	$0.673 - 0.105 p$
75%MA-25%DA	$0.1302 + 23.458 / T - 0.173 p$	$0.675 - 0.144 p$
50%MA-50%DA	$0.1342 + 19.741 / T - 0.178 p$	$0.678 - 0.192 p$
25%MA-75%DA	$0.1383 + 15.785 / T - 0.183 p$	$0.680 - 0.278 p$
100%DA	$0.1423 + 11.592 / T - 0.200 p - 0.038 p^2$	$0.683 - 0.161 p$
c) Tercer nivel: componentes epoxi-amina y PS polidispersos		
100%MA	$0.0568 + 45.478 / T - 0.209 p$	$0.607 - 0.759 p$
75%MA-25%DA	$0.0807 + 36.286 / T - 0.243 p$	$0.618 - 1.113 p$
50%MA-50%DA	$0.1026 + 27.569 / T - 0.274 p$	$0.632 - 1.394 p$
25%MA-75%DA	$0.1222 + 19.374 / T - 0.299 p$	$0.649 - 1.690 p$
100%DA	$0.1394 + 11.753 / T - 0.344 p + 0.089 p^2$	$0.669 - 1.928 p$

Se observa, al igual que en el análisis de las mezclas sin polimerización, que los parámetros de interacción obtenidos para las mezclas son bastante diferentes dependiendo del nivel de aproximación considerado en el análisis. Esto significa que el valor del parámetro de interacción determinado para una mezcla va a depender en gran medida, de la polidispersidad de los componentes de la mezcla.

Analizando el efecto de la polimerización sobre los parámetros de interacción $\chi(T, \phi_2, p)$ obtenidos para las diferentes mezclas de estudio DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS se observa, en cualquiera de los tres niveles de aproximación, que:

- La conversión de la polimerización epoxi-amina (p) afecta al parámetro de interacción de todas las mezclas analizadas, disminuyendo en todas las mezclas el valor de la dependencia de χ con la temperatura, $D(T)$, y el valor del parámetro c , que implica una disminución en la dependencia de χ con la composición, $B(\phi_2)$.
- Por otro lado, se observa una tendencia en la dependencia de χ con la conversión en función de la proporción de monoamina-diamina presente en el sistema epoxi. Así, al aumentar la proporción de diamina en la mezcla, se

produce en general una mayor caída en los valores de $D(T)$ y de c con la conversión, llevando a una mayor disminución en el valor del parámetro de interacción correspondiente.

CONSTRUCCIÓN DE LOS DIAGRAMAS DE FASES

Una vez que los parámetros de interacción $\chi(T, \phi_2, p)$ de las cinco mezclas de estudio DGEBA/ADM-MDEA+PS en reacción fueron determinados para los tres niveles de aproximación considerados en el análisis, éstos serán utilizados para construir los diagramas de fases de estas cinco mezclas en reacción en los tres niveles de aproximación considerados, con la curva de puntos de nube, curva de sombra, curva espinodal y punto crítico.

Así:

- *Punto crítico*

El punto crítico de cada una de las cinco mezclas analizadas, DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS en reacción, se calcula introduciendo la respectiva expresión de $\chi(T, \phi_2, p)$ (mostrada en la Tabla 5.14 para cada nivel de aproximación) en la expresión del punto crítico (ecuación (5.164) o (5.179) o (5.201)) y en la expresión de la curva espinodal aplicada al punto crítico (ecuación (5.163) o (5.178) o (5.200)). Resolviendo estas dos ecuaciones para las cinco mezclas de estudio a las temperaturas de polimerización analizadas, normalmente a 373K (100°C), se obtienen los puntos críticos (ϕ_{2c} , p_c) de las cinco mezclas DGEBA/ADM-MDEA+PS reaccionando a las correspondientes temperaturas de polimerización para los tres niveles de aproximación considerados en el análisis.

- *Curva espinodal*

La curva espinodal de cada mezcla DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS en reacción se obtiene, para los tres niveles de aproximación, introduciendo la respectiva expresión del parámetro de interacción $\chi(T, \phi_2, p)$ (Tabla 5.14) en la expresión de la curva espinodal (ecuación (5.163) o ecuación (5.178) o ecuación (5.200)) aplicada a la temperatura de polimerización de la mezcla. De esta forma se obtiene para cada mezcla en reacción, una ecuación que relaciona la conversión espinodal (p_{SP}) con la

composición total de la mezcla (ϕ_2) a la temperatura de reacción, pudiéndose trazar las respectivas curvas espinodales $p_{SP} - \phi_2$.

- *Composiciones de las fases en equilibrio*

En este estudio de la separación de fases de las mezclas polimerizando, al igual que el realizado para las mezclas sin polimerización, se analizarán solamente las condiciones de puntos de nube y no las condiciones de separación de fases avanzada, pudiéndose obtener la curva de puntos de nube ($p_{CP} - \phi_2^\alpha$) y la curva de sombra ($p_{CP} - \phi_2^\beta$) correspondientes a cada mezcla.

Las composiciones de las fases matriz y emergente ($\phi_2^\alpha, \phi_2^\beta$) en condiciones de punto de nube para las cinco mezclas DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS reaccionando, se calculan, para cada uno de los tres niveles de aproximación, utilizando el mismo sistema de ecuaciones que se había utilizado para determinar el parámetro de interacción, con las mismas consideraciones y aproximaciones, ya que estamos al igual que entonces en condiciones de punto de nube.

Introduciendo en este sistema de ecuaciones la expresión del parámetro de interacción $\chi(T, \phi_2, p)$ correspondiente a cada mezcla (mostrado en la Tabla 5.14) y fijando la temperatura de polimerización de la mezcla, se resuelve el sistema de ecuaciones para diferentes composiciones de PS (ϕ_2^o) en el rango de interés ($\phi_2^o = 0 - 0.3$). De esta forma, se relacionan para cada una de las mezclas las composiciones de las fases en equilibrio con la conversión total de la mezcla, a una determinada temperatura de polimerización; pudiéndose construir la correspondiente curva de puntos de nube y la curva de sombra para los tres niveles de aproximación considerados. Así:

- *Para el primer nivel: sistema epoxi-amina (p) monodisperso y PS monodisperso*
Se resuelve el sistema de ecuaciones correspondiente al primer nivel de aproximación para diferentes composiciones iniciales de PS (ϕ_2^o) y a una temperatura de polimerización fija. Este sistema está formado por dos ecuaciones y dos incógnitas, que son: la conversión de punto de nube (p_{CP}) y la fracción en volumen de PS en la fase emergente (ϕ_2^β).

La conversión en la fase emergente (p^β) coincidirá con la conversión total de la mezcla (conversión de punto de nube), porque en este nivel de aproximación se considera al sistema epoxi-amina una especie monodispersa a cada conversión.

- *Para el segundo nivel: sistema epoxi-amina (p) monodisperso y PS polidisperso*
Se resuelve para diferentes composiciones de PS (ϕ_2^o) y a una temperatura de polimerización fija, el sistema ecuaciones correspondiente al segundo nivel de aproximación. Este sistema está formado también por dos ecuaciones y dos incógnitas, que en este caso son: la conversión de punto de nube (p_{CP}) y el factor de separación del PS (σ_2).

La composición de PS en la fase emergente (ϕ_2^β) para cada composición inicial ϕ_2^o se calcula a partir del correspondiente valor de σ_2 obtenido, mediante:

$$\phi_2^\beta = \sum_x \phi_2^o W_2(x) \exp(\sigma_2 r_{2x}) \quad (5.224)$$

Al igual que en el nivel de aproximación anterior, la conversión de la fase emergente, p^β , será igual a la conversión de punto de nube ($p^\beta = p_{CP}$), porque el componente en reacción (sistema epoxi-amina) se considera nuevamente monodisperso.

- *Para el tercer nivel: sistema epoxi-amina (p) polidisperso y PS polidisperso*
Se resuelve el sistema de ecuaciones correspondiente al tercer nivel de aproximación para diferentes composiciones iniciales de PS (ϕ_2^o) y a una temperatura de polimerización fija. Este sistema de ecuaciones está formado por tres ecuaciones y tres incógnitas que son: la conversión de punto de nube (p_{CP}) y los factores de separación del PS (σ_2) y del sistema epoxi-amina (σ_1).

La composición de PS en la fase emergente (ϕ_2^β) se calcula a partir del correspondiente valor de σ_2 , de la misma manera que la descrita en el apartado anterior.

La conversión en la fase emergente (p^β) se calcula utilizando el valor de σ_1 que permite obtener la distribución de especies del componente epoxi-amina en la fase emergente.

La curva de puntos de nube se construye representando la conversión de punto de nube p_{CP} frente a ϕ_2^o , pues en estas condiciones $\phi_2^\alpha = \phi_2^o$ y $p^\alpha = p_{CP}$; y, la curva de sombra se obtiene representando la conversión en la fase emergente, p^β , frente a ϕ_2^β .

5.4.3 RESULTADOS

En este apartado se expondrán y discutirán los resultados obtenidos en el estudio de la separación de fases durante la polimerización (PIPS) realizado a las cinco mezclas de estudio formadas por diferentes sistemas epoxi-amina en reacción y el poliestireno (DGEBA/%ADM-%MDEA(*p*)+PS).

Las mezclas analizadas durante la polimerización fueron las mismas que se habían analizado en el apartado anterior, donde se estudiaba la separación de fases en mezclas sin polimerización; y se diferenciaron solamente en la proporción de equivalentes de monoamina ADM y diamina MDEA presentes en el sistema.

Este estudio se ha realizado en los mismos tres niveles de aproximación en que se había realizado el análisis de las mezclas sin polimerización, aumentando el realismo del análisis por considerar la polidispersidad de los componentes. Se compararán los resultados obtenidos por los tres niveles de aproximación, lo que permitirá conocer y analizar el efecto de la polidispersidad de los componentes en la separación de fases de estas mezclas.

Los resultados de este estudio termodinámico, aplicado solamente a las condiciones de punto de nube, comprende:

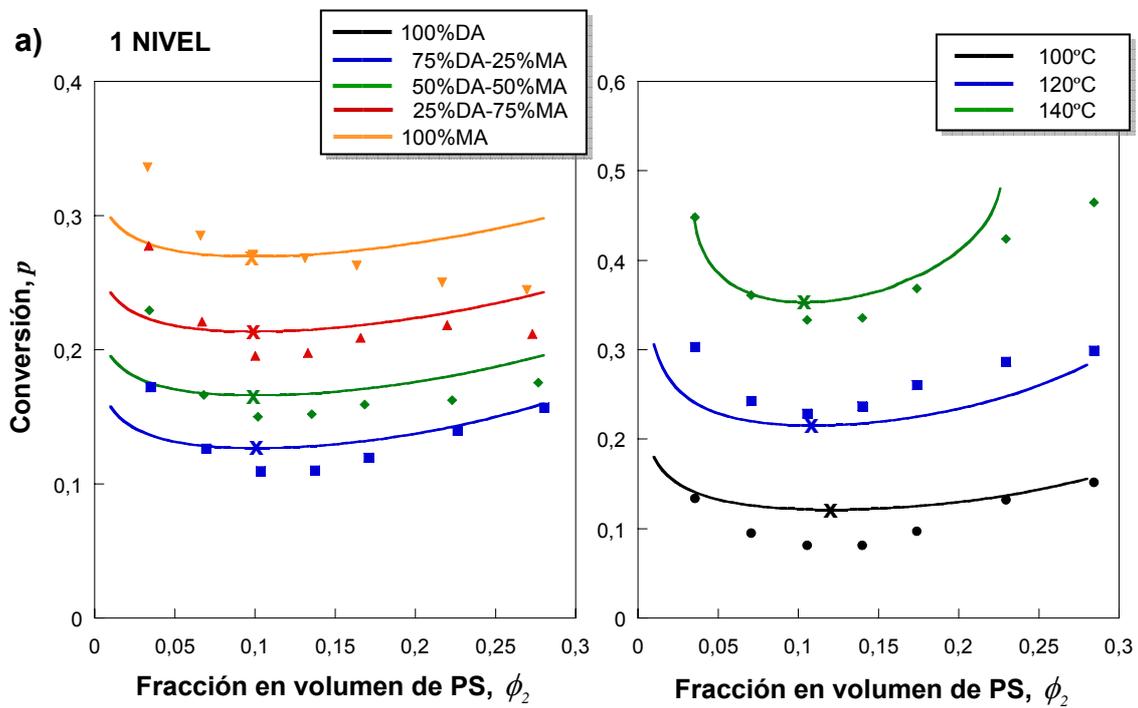
- la obtención de los diagramas de fases de las cinco mezclas de estudio DGEBA/MDEA-ADM+PS durante la polimerización a las temperaturas de reacción seleccionadas.
- el cálculo teórico de las distribuciones de especies de ambos componentes (sistema epoxi-amina en formación y PS) en las dos fases separadas.
- el análisis del efecto de la polimerización de los sistemas epoxi-amina sobre la miscibilidad del PS en los diferentes sistemas.

A continuación, se mostrarán los resultados obtenidos en el estudio termodinámico de separación de fases durante la polimerización (PIPS) de las cinco mezclas DGEBA/ADM-MDEA(*p*)+PS de estudio; centrándome en primer lugar en los diagramas de fases obtenidos, luego en las distribuciones de especies calculadas para las fases separadas, y finalmente, analizando el efecto de la conversión de la polimerización sobre la miscibilidad de las mezclas.

5.4.3.1 Diagramas de fases

Se construyeron los diagramas de fases de las cinco mezclas de estudio DGEBA/ADM-MDEA+PS durante la polimerización a una misma temperatura, a 100°C. Además, para el caso de la mezcla DGEBA/100%MDEA+PS se construyeron los diagramas de fases para tres temperaturas de polimerización diferentes: 100, 120 y 140°C. Estos diagramas se determinaron para los tres niveles de aproximación en que se había realizado el análisis termodinámico, utilizando para ello los respectivos parámetros de interacción que se habían calculado y mostrado en la Tabla 5.14.

En la Figura 5.37 se muestran las curvas de puntos de nube conversión-composición de las cinco mezclas de estudio DGEBA/ADM-MDEA+PS polimerizando, calculadas por el modelo termodinámico en los tres niveles de aproximación considerados en el análisis. Se muestran además, las correspondientes curvas de sombra y puntos críticos, junto con los puntos de nube medidos experimentalmente y que definen las curvas de puntos de nube experimentales.



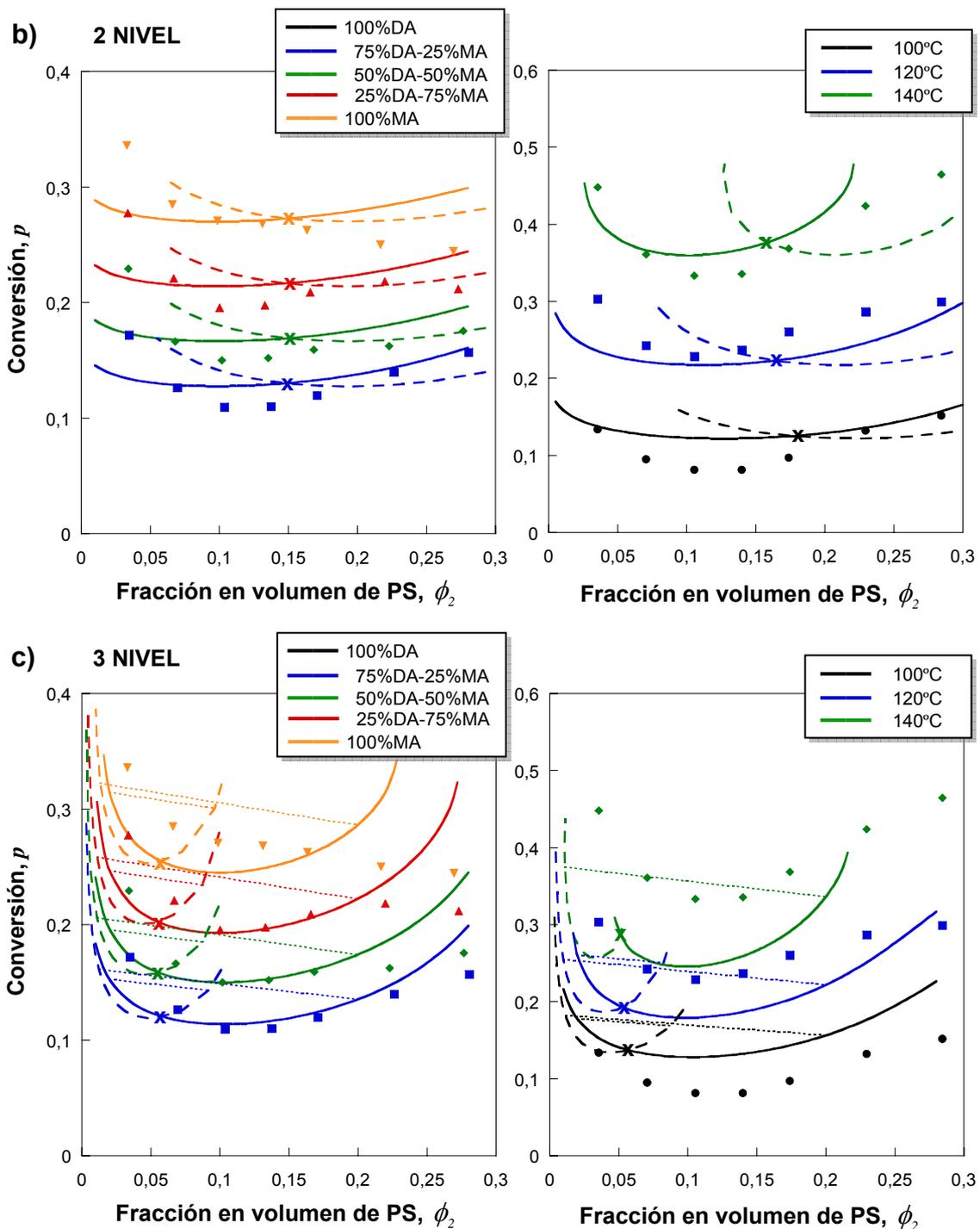


Figura 5.37: Diagramas de fases obtenidos para mezclas DGEBA/ADM-MDEA(1:1)+PS reaccionando: curva de puntos de nube experimental (símbolos) y calculada (—), curva de sombra (---) y localización del punto crítico (x); para diferentes proporciones de monoamina ADM (MA) - diamina MDEA (DA) en el sistema epoxi polimerizado a 100°C (gráficas izquierda) y para diferentes temperaturas de polimerización del sistema DGEBA/100%MDEA (gráficas derecha); calculados para tres niveles de aproximación: a) sistema epoxi y PS monodispersos, b) sistema epoxi monodisperso y PS polidisperso y c) sistema epoxi y PS polidispersos, donde las líneas punteadas unen fases en equilibrio

Las gráficas de la derecha de la Figura 5.37 muestran los diagramas de fases correspondientes a la mezcla DGEBA/100%MDEA polimerizando a 100, 120 y 140°C, mientras que las gráficas de la izquierda muestran los diagramas de fases correspondientes al resto de mezclas DGEBA/ADM-MDEA polimerizando a 100°C.

Analizando las gráficas de la Figura 5.37 se observa que en general, para los tres niveles de aproximación considerados, las curvas de puntos de nube calculadas teóricamente por el modelo termodinámico, ajustan relativamente bien a las curvas de puntos de nube medidas experimentalmente correspondientes a las cinco mezclas de estudio DGEBA/ADM-MDEA+PS polimerizando a las temperaturas de análisis. Se observa no obstante, que para el tercer nivel de aproximación, donde se tiene en cuenta la polidispersidad de los dos componentes, el ajuste obtenido de la mezcla DGEBA/100%MDEA+PS polimerizando a diferentes temperaturas fue algo peor que los conseguidos por los otros dos niveles de aproximación; sin embargo, no sucedió lo mismo para el resto de mezclas DGEBA/ADM-MDEA donde los ajustes logrados por el tercer nivel fueron mejores.

Los ajustes obtenidos pueden considerarse razonables teniendo en cuenta las hipótesis usadas en la derivación del modelo termodinámico, como la ideal polimerización epoxi-amina y la igual reactividad de los hidrógenos de la monoamina y la diamina.

Estos ajustes relativamente buenos de las CPC teóricas a las CPC experimentales indican la validez de los parámetros de interacción $\chi(T, \phi_2, p)$ calculados para las diferentes mezclas de estudio (sistema epoxi-amina en reacción y PS) en los tres niveles de aproximación considerados.

A continuación, se compararán los diagramas de fases obtenidos para los tres niveles de aproximación considerados en el análisis, analizando las semejanzas y diferencias observadas entre ellos. Esto permitirá conocer el efecto que la polidispersidad de los componentes tiene en los diagramas de fases.

Al igual que en el análisis de las mezclas sin reacción, las principales diferencias encontradas entre los diagramas de fases obtenidos por considerar o no la polidispersidad de los componentes, se encuentran en la localización del punto crítico y en la existencia o no de la curva de sombra y su respectiva localización. Así:

- *En el primer nivel de aproximación*, donde los dos componentes son considerados monodispersos (Figura 5.37(a)), los puntos críticos de las mezclas coinciden con los mínimos de las curvas de puntos de nube conversión-composición ($p_{cp} - \phi_2$), localizándose, para las cinco mezclas, a composiciones comprendidas entre el 9 y el 12% en volumen de PS. Además, en este nivel de aproximación no se genera ninguna curva de sombra, encontrándose las composiciones de la fase emergente y de la fase matriz sobre la misma curva, curva de puntos de nube, que en este caso se trata de una curva binodal. Las fases en equilibrio, α y β , vendrán dadas en el diagrama de fases por la intersección de la correspondiente línea horizontal con las dos ramas de la curva de puntos de nube; leyéndose en los respectivos ejes, las composiciones y conversiones correspondientes a ambas fases separadas. Como en este nivel de aproximación se considera al sistema epoxi-amina una especie monodispersa, habrá una conversión única haciendo que la conversión total de la mezcla coincida con la conversión de la fase matriz (p^α) y de la fase emergente (p^β).
- *En los otros dos niveles de aproximación*, la polidispersidad de uno o ambos componentes causa que el punto crítico no coincida con el mínimo de la curva de puntos de nube conversión-composición y que la composición de la fase emergente no caiga sobre la curva de puntos de nube, generándose la curva de sombra.
 - *En el segundo nivel de aproximación*, donde solamente se tiene en cuenta la polidispersidad del PS (Figura 5.37(b)), los puntos críticos se encuentran a composiciones de PS mayores que el punto umbral de la CPC, localizándose entre el 14 y el 18% en volumen de PS para todas las mezclas analizadas, y haciendo que la curva de sombra se desplace también a la derecha de la curva de puntos de nube. Las fases en equilibrio, α y β , vendrán dadas también por la intersección en el diagrama de fases de líneas horizontales, pero en este caso, con una de las ramas de la curva de puntos de nube (la fase matriz, α) y con la rama opuesta de la curva de sombra (la fase emergente, β); leyéndose las características de ambas fases (composición y conversión) en los respectivos ejes del diagrama de fases. Nuevamente, como el sistema epoxi-amina en reacción es considerado una especie monodispersa, la conversión será común en ambas fases separadas ($p_{total} = p^\alpha = p^\beta$).

- *En el tercer nivel de aproximación* (Figura 5.37(c)), el más completo, donde se tiene en cuenta la polidispersidad de ambos componentes, los puntos críticos de las mezclas se localizan a composiciones de PS menores que el mínimo de la CPC, haciendo que la curva de sombra se desplace hacia la izquierda de la curva de puntos de nube. Los puntos críticos de las diferentes mezclas analizadas se encontraron, para este nivel de aproximación, entre el 5 y el 6% en volumen de PS.

En este nivel de aproximación, las líneas horizontales en el diagrama de fases no van a unir fases en equilibrio, como sucedía en los otros dos niveles de aproximación; sino que las fases en equilibrio, aunque van a estar igualmente localizadas sobre una rama de la CPC y sobre la rama opuesta de la curva de sombra, van a estar unidas por rectas no horizontales de diferente pendiente. Esto indica que la conversión de la fase emergente es en general diferente a la conversión de la fase matriz.

Este hecho está causado porque el sistema epoxi-amina es un componente polidisperso, lo que provoca un fraccionamiento molecular de las diferentes especies epoxi-amina entre las dos fases separadas, haciendo que la distribución de especies, y por consiguiente la conversión, sean diferentes en ambas fases separadas [37].

En cuanto a las semejanzas observadas entre los diagramas de fases de los tres niveles de aproximación, se obtiene que el punto crítico prácticamente no varía para las diferentes mezclas DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS analizadas, localizándose para todas las mezclas a composiciones de PS similares que varían dependiendo del nivel de aproximación utilizado. Además, en los tres niveles de aproximación se observa que el punto crítico de la mezcla polimerizando sólo con diamina (DGEBA/100%MDEA+PS) se desplaza hacia composiciones de PS ligeramente menores cuando aumenta la temperatura de polimerización de la mezcla.

Los tres niveles de aproximación en que se realizó el análisis, incluso el más simple donde los dos componentes de la mezcla son considerados monodispersos, son capaces de explicar varios sucesos, como la aparición de regiones metaestable e inestable en el diagrama de fases, el fenómeno de la inversión de fases y el hecho de que la fase dispersa contenga una fracción importante de componente epoxi-amina.

Sin embargo, no todos los niveles pueden explicar el fenómeno de fraccionamiento molecular que acompaña a la separación de fases y que causa varios efectos, como variaciones en la estequiometría y diferencia entre la conversión de la fase matriz y la

fase emergente entre otros. Para explicar este fenómeno, es necesario tener en cuenta en el análisis las polidispersidades de ambos componentes, las cuales son consideradas en el tercer nivel de aproximación [27].

Por este motivo, de aquí en adelante me centraré y analizaré el comportamiento de fases de las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS únicamente en este nivel de aproximación (tercer nivel) que es el más completo, donde se considera la polidispersidad de los dos componentes.

En la Figura 5.38 se muestra el diagrama de fases completo, con la curva de puntos de nube, curva de sombra, curva espinodal y punto crítico, obtenido para una de las cinco mezclas de estudio, concretamente DGEBA/50%ADM-50%MDEA(p)+PS, calculado en el tercer nivel de aproximación.

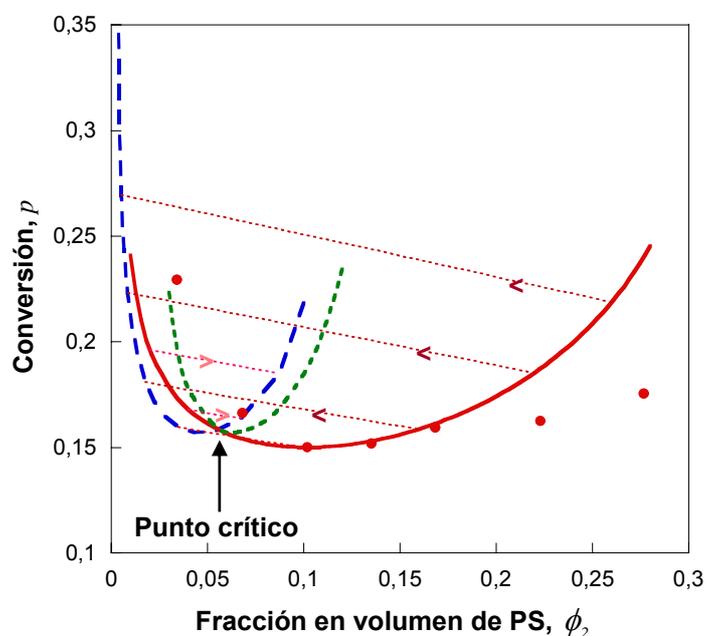


Figura 5.38: Diagrama de fases obtenido para la mezcla polidispersa DGEBA/50%ADM-50%MDEA(1:1)+PS reaccionando a 100°C: curva de puntos de nube experimental (•) y calculada (—), curva de sombra (— — —), curva espinodal (· · · · ·) y localización del punto crítico. Las líneas rectas unen fases separadas en equilibrio

En el diagrama de fases conversión-composición, la región estable de la mezcla (solución homogénea) se localiza debajo de la curva de puntos de nube (a conversiones menores); la región inestable se encuentra por encima de la curva espinodal (a conversiones mayores) y la región metaestable existe entre las dos curvas, entre la curva de puntos de nube y la curva espinodal (a composiciones intermedias).

Hemos visto que cuando se considera la polidispersidad de los dos componentes (tercer nivel) en el análisis de la separación de fases de las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS, la inversión de fases, o punto crítico, de cada una de estas mezclas se localizaba a composiciones de PS menores que el respectivo punto umbral. Este desplazamiento hacia composiciones menores de PS se puede atribuir a que el efecto de la polidispersidad es mayor en el sistema epoxi-amina que en el poliestireno, causado por el menor tamaño del sistema epoxi-amina en relación con el PS que provoca que la contribución del componente epoxi a la entropía de mezclas sea mucho más importante que la contribución del modificador [38]. Por otra parte, la composición crítica no variaba mucho para las diferentes mezclas DGEBA/ADM-MDEA analizadas, localizándose en todas las mezclas entre el 5 y el 6% en volumen de PS.

Las líneas rectas y punteadas de la Figura 5.38 unen fases separadas en equilibrio, α y β , indicando con una flecha el sentido de la fase emergente. Estas líneas, como se comentó anteriormente, no son horizontales, lo que significa que las conversiones en la fase matriz y en la fase emergente son diferentes. Este hecho es causado por el fraccionamiento molecular de las especies polidispersas epoxi-amina que tiene lugar entre las dos fases separadas (α y β). Así:

- *Para composiciones de PS menores al punto crítico, $\phi_2^o < \phi_{2C}$ (líneas rosas), la conversión de la fase matriz es mayor a la conversión de la fase emergente, $p^\alpha > p^\beta$. Esta tendencia se atribuye a que a estas composiciones la fase matriz es la fase más rica en el sistema epoxi-amina, mientras que la fase emergente es la fase más rica en el modificador; por tanto, las especies epoxi-amina de mayor peso molecular estarán localizadas preferentemente en la fase matriz, mientras que la fase emergente disolverá en mayor medida a las especies epoxi-amina de menor peso molecular, haciendo que $p^\alpha > p^\beta$.*
- *Para composiciones de PS mayores al punto crítico, $\phi_2^o > \phi_{2C}$ (líneas rojas), sucede lo contrario: la conversión de la fase matriz será menor a la conversión de la fase emergente, $p^\alpha < p^\beta$. Esta tendencia se explica porque en este caso la fase más rica en el componente epoxi-amina es la fase emergente, mientras que la fase más rica en modificador es la fase matriz.*
- *Para la composición crítica, $\phi_2^o = \phi_{2C}$, es la única composición a la cual coinciden lógicamente la conversión de la fase matriz y de la fase emergente ($p^\alpha = p^\beta$).*

La diferencia existente entre la conversión de una y otra fase separada tiene una consecuencia importante, relacionada con el hecho de que la polimerización en la fase con menor conversión (fase rica en modificador) puede continuar después de que se produzca la gelificación de la otra fase rica en epoxi. Este hecho puede originar y explicar una segunda separación de fases dentro de las regiones ricas en modificador, causada por los menores niveles de conversión de esta fase en comparación con la fase rica en epoxi [28].

5.4.3.2 Distribuciones de especies en las fases separadas

En este apartado se pretende calcular y analizar termodinámicamente para las diferentes mezclas de estudio DGEBA/ADM-MDEA(*p*)+PS polimerizando, cómo serían las distribuciones de especies teóricas de los dos componentes que las forman (sistema epoxi-amina en reacción y PS) en las dos fases separadas (matriz y emergente) al inicio de la separación de fases.

Este estudio consistirá en calcular y posteriormente analizar las distribuciones de especies de ambos componentes, discutiendo las diferencias que existen entre las distribuciones en la fase matriz y en la fase emergente; y analizando el efecto que tienen sobre ellas, la proporción inicial de modificador (ϕ_2^o), la proporción de monoamina-diamina en la mezcla ($^o/_{MA} - ^o/_{DA}$) y la temperatura de polimerización (T) para el caso de la mezcla DGEBA/100%MDEA+PS.

Cuando en una mezcla polidispersa ocurre una separación de fases, las especies que forman cada componente se van a distribuir entre las dos fases separadas, pero no lo van a hacer todas en igual proporción, produciéndose un fraccionamiento molecular que conlleva que las distribuciones de especies de los componentes sean diferentes en las dos fases separadas.

En líneas generales, para las condiciones de punto de nube se obtuvo que:

- *En la fase matriz*, las distribuciones de especies del PS, como ocurría en el análisis de las mezclas sin polimerización, fueron iguales a la distribución del PS en la mezcla total y homogénea, para cualquier composición de PS, proporción de monoamina-diamina en el sistema y temperatura de polimerización. Este comportamiento se explica nuevamente porque en condiciones de punto de nube las especies que han migrado a la fase emergente son despreciables frente a las presentes en la fase matriz.

En cuanto a las distribuciones de especies del componente epoxi-amina en formación en la fase matriz, aunque fueron iguales a la de la respectiva mezcla homogénea en el momento de la separación de fases, variaron lógicamente con la proporción inicial de monoamina-diamina en el sistema; viéndose afectadas también por la proporción de modificador y por la temperatura de polimerización, ya que estas variables afectan a la conversión de punto de nube, la cual es determinante de la distribución de especies obtenida.

- *En la fase emergente*, sin embargo, las distribuciones de especies de los dos componentes (epoxi-amina y PS) fueron diferentes dependiendo de la cantidad de modificador, de la proporción de monoamina-diamina en la mezcla y de la temperatura de polimerización en el sistema.

A continuación, analizaré detalladamente cómo varían las distribuciones de especies de los dos componentes, PS y sistema epoxi-amina en reacción, en las fases separadas en función de la proporción de PS en la mezcla, de la relación de monoamina ADM - diamina MDEA en el sistema epoxi y de la temperatura de polimerización.

DISTRIBUCIONES DE ESPECIES DEL PS

Las distribuciones de pesos moleculares del PS en la fase matriz ($W_2^\alpha(x)$) y en la fase emergente ($W_2^\beta(x)$) en condiciones de punto de nube, vienen dadas por:

$$W_2^\alpha(x) = \frac{\phi_{2x}^\alpha}{\phi_2^\alpha} = \frac{\phi_2^o W_2(x)}{\phi_2^o} = W_2(x) \quad (5.225)$$

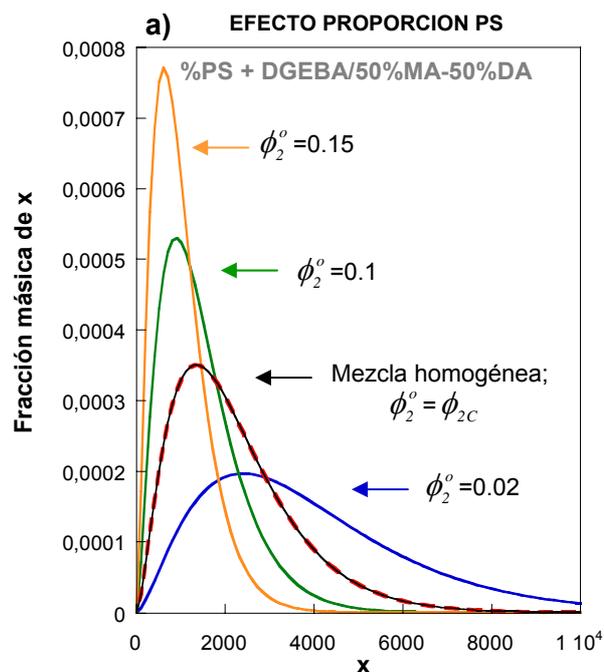
$$W_2^\beta(x) = \frac{\phi_{2x}^\beta}{\phi_2^\beta} = \frac{\phi_2^o W_2(x) \exp(\sigma_2 r_{2x})}{\sum_x \phi_2^o W_2(x) \exp(\sigma_2 r_{2x})} = \frac{W_2(x) \exp(\sigma_2 r_{2x})}{\sum_x W_2(x) \exp(\sigma_2 r_{2x})} \quad (5.226)$$

Se observa que efectivamente, al inicio de la separación de fases la distribución de PS en la fase matriz coincide con la distribución de PS en la mezcla total y homogénea ($W_2(x)$), independientemente de la mezcla en cuestión (proporción de PS y proporción de monoamina-diamina) y de la temperatura de polimerización utilizada.

Por el contrario, la distribución de PS en la fase emergente va a ser diferente para cada mezcla ya que depende del valor del factor de separación del PS (σ_2), el cual varía con la composición de PS en la mezcla (ϕ_2^o), con el sistema epoxi/monoamina-diamina de estudio ($^o/_{MA} - ^o/_{DA}$) y con la temperatura de polimerización utilizada (T). σ_2 había sido determinado para cada una de las mezclas, mediante la resolución de las ecuaciones del equilibrio de fases.

Entonces, sustituyendo en la ecuación (5.226) el valor de σ_2 obtenido para cada mezcla de estudio ($\phi_2^o, ^o/_{MA} - ^o/_{DA}, T$), se determina la correspondiente distribución de especies del PS en la fase emergente en condiciones de punto de nube.

En la Figura 5.39 se muestran algunas de las distribuciones de PS obtenidas para las diferentes mezclas DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS en la fase emergente: en la Figura 5.39(a) para diferentes composiciones iniciales de PS manteniendo fijas la proporción de monoamina-diamina en el sistema (50%ADM-50%MDEA) y la temperatura de polimerización (100°C); en la Figura 5.39(b) para diferentes proporciones de monoamina-diamina en el sistema manteniendo fijas la composición de PS ($\phi_2^o = 0.1$) y la temperatura de polimerización (100°C); y en la Figura 5.39(c) para diferentes temperaturas de polimerización manteniendo fijos el sistema epoxi-amina (DGEBA/100%MDEA) y la composición de PS ($\phi_2^o = 0.1$).



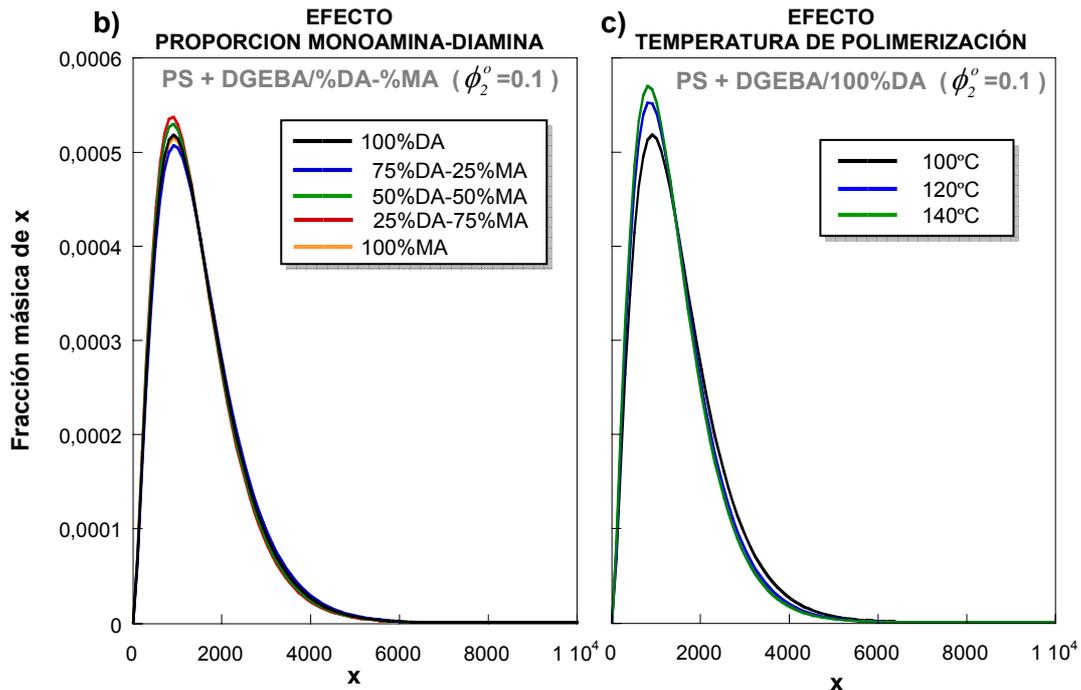


Figura 5.39: Distribuciones de especies del PS calculadas para las mezclas reaccionando DGEBA/ADM-MDEA+PS en la fase emergente en condiciones de punto de nube: a) para diferentes fracciones en volumen de PS (ϕ_2^o) en el sistema DGEBA/50%ADM-50%MDEA polimerizando a 100°C, b) para diferentes proporciones de monoamina ADM (MA) - diamina MDEA (DA) a temperatura de polimerización y composición de PS fijas ($T=100^\circ\text{C}$ y $\phi_2^o = 0.1$), c) para diferentes temperaturas de polimerización del sistema DGEBA/100%MDEA modificado con un $\phi_2^o = 0.1$ de PS

A continuación, se analizarán las distribuciones de PS obtenidas en la fase emergente (mostradas en la Figura 5.39); analizando en primer lugar el efecto de la proporción de PS en la mezcla, luego el efecto de la proporción de monoamina-diamina en el sistema epoxi y finalmente el efecto de la temperatura de polimerización. Así:

- *Efecto de la proporción de PS en la mezcla*

La Figura 5.39(a) muestra que al aumentar la proporción de modificador PS en la mezcla, la distribución del PS en la fase emergente se hace cada vez más estrecha y más rica en especies de menor peso molecular.

Esta tendencia se atribuye, como en el caso de las mezclas sin polimerización (DGEBA+PS, DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS), a un cambio en la naturaleza de la fase emergente, que pasa de ser la fase más rica en PS para composiciones de modificador menores al punto crítico, a ser la fase más rica en componente

epoxi-amina para composiciones de PS mayores al punto crítico; empobreciéndose gradualmente en PS al incrementar la proporción de PS en la mezcla. En consecuencia, al aumentar la proporción de PS, la fase emergente cada vez tendrá menor capacidad por disolver a las moléculas más pesadas de PS, haciendo que la distribución de PS se vuelva más estrecha y más empobrecida en las moléculas pesadas.

- *Efecto de la proporción de monoamina-diamina en la mezcla*

La Figura 5.39(b) muestra que la distribución de PS en la fase emergente es prácticamente independiente del sistema epoxi-amina en cuestión. Esto indica que la proporción de monoamina ADM-diamina MDEA en la mezcla no afecta a la distribución de PS en las fases separadas en condiciones de punto de nube, cuando las mezclas de estudio se separan en fases durante la polimerización (PIPS).

Esta tendencia, observada también para las otras composiciones de PS, se puede atribuir al hecho de que el punto crítico se localiza prácticamente a la misma composición crítica en todas las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(*p*)+PS analizadas. Esto hace que manteniendo fija la composición de PS en la mezcla, la fase emergente sea igualmente enriquecida en PS para las diferentes mezclas de monoamina ADM – diamina MDEA en el sistema, haciendo que las correspondientes distribuciones de PS sean también similares.

- *Efecto de la temperatura de polimerización*

La Figura 5.39(c) muestra que la distribución de PS en la fase emergente para la mezcla DGEBA/100%MDEA varía muy poco con la temperatura de polimerización, en el rango de temperaturas analizadas (100-140°C); volviéndose ligeramente más estrecha y más enriquecida en especies de menor peso molecular al aumentar la temperatura de polimerización de la mezcla.

Esta tendencia, observada también para las otras composiciones de PS, se puede atribuir al pequeño desplazamiento que se produce en el punto crítico de la mezcla PS+DGEBA/100%MDEA hacia composiciones de modificador ligeramente menores cuando aumenta la temperatura de polimerización de la mezcla. Esto hace que para cualquier composición fija de la mezcla DGEBA/100%MDEA+PS, al aumentar la temperatura de polimerización, la fase emergente se vuelva ligeramente más pobre en PS, y por tanto, contenga menor proporción de moléculas pesadas. Pese a estas variaciones, el efecto de la

temperatura de polimerización sobre la distribución de PS en la mezcla DGEBA/100%MDEA+PS se revela pequeño

DISTRIBUCIONES DE ESPECIES DEL SISTEMA EPOXI-AMINA EN FORMACIÓN

Las distribuciones de especies del otro componente, sistema epoxi-amina en formación, se calculan para cada fase separada dividiendo la fracción en volumen de cada especie m, m', n presente en esa fase entre la fracción en volumen total del sistema epoxi-amina en dicha fase.

Así, las distribuciones del componente epoxi-amina en la fase matriz y en la fase emergente en condiciones de puntos de nube, vienen dadas respectivamente por las ecuaciones (5.227) y (5.228).

$$\frac{\phi_{m,m',n}^{\alpha}(p)}{\phi_1^{\alpha}(p)} = \frac{\phi_{m,m',n}(p)}{\sum_{m,m',n} \phi_{m,m',n}(p)} \quad (5.227)$$

$$\frac{\phi_{m,m',n}^{\beta}(p)}{\phi_1^{\beta}(p)} = \frac{\phi_{m,m',n}(p) \cdot \exp(\sigma_1 r_{m,m',n})}{\sum_{m,m',n} \phi_{m,m',n}(p) \cdot \exp(\sigma_1 r_{m,m',n})} \quad (5.228)$$

donde:

$\phi_{m,m',n}(p)$ es la fracción en volumen de la especie m, m', n en la mezcla total en función de la conversión, que ha sido definida anteriormente (ecuaciones (5.181)-(5.186)) para las diferentes mezclas de estudio.

El sumatorio de las especies m, m', n incluye a todos los términos y a los mismos límites que los definidos en la ecuación (5.188).

Atendiendo a estas expresiones, se observa que las distribuciones del componente epoxi-amina en las fases separadas van a depender de varios factores: de la expresión de $\phi_{m,m',n}$ que va a venir determinada por la proporción de monoamina-diamina en el sistema ($^{\circ}/_{MA}, ^{\circ}/_{DA}$) y por la proporción inicial de PS en la mezcla (ϕ_2); de la conversión de punto de nube de la mezcla (p); y, para el caso de la fase emergente, la distribución va a depender también del valor del factor de separación del sistema epoxi-amina (σ_1), que varía para cada mezcla y que ha sido obtenido resolviendo las ecuaciones del equilibrio de fases.

Entonces, sustituyendo en las ecuaciones (5.227) y (5.228) los valores de $\phi_{m,m',n}$, p y σ_i correspondientes a cada mezcla de estudio (ϕ_2 , $^{\circ}/_{MA}$ - $^{\circ}/_{DA}$, T) y aplicando estas ecuaciones a las posibles especies m,m',n que forman el sistema epoxi-amina, se determinan para las diferentes mezclas analizadas, las distribuciones del componente epoxi-amina en la fase matriz y en la fase emergente en condiciones de puntos de nube.

A continuación, se mostrarán y estudiarán las distribuciones del componente epoxi-amina obtenidas en las fases separadas [39,40]; analizando, en primer lugar, el efecto de la proporción de modificador PS en la mezcla (ϕ_2°), luego el efecto de la proporción de monoamina-diamina en el sistema epoxi ($^{\circ}/_{MA}$ - $^{\circ}/_{DA}$), y finalmente el efecto de la temperatura de polimerización (T) para la mezcla DGEBA/100%MDEA.

Efecto de la proporción de PS en la mezcla. Diferencias entre la distribución en la fase matriz y en la fase emergente

En la Figura 5.40 se muestran las distribuciones del componente epoxi-amina obtenidas en la fase matriz (α) y en la fase emergente (β) en condiciones de punto de nube para un sistema epoxi-amina fijo (DGEBA/50%ADM-50%MDEA) modificado con dos composiciones de PS, $\phi_2^{\circ}=0.02$ (a) y $\phi_2^{\circ}=0.2$ (b), correspondiendo respectivamente a una composición menor y otra mayor que el punto crítico.

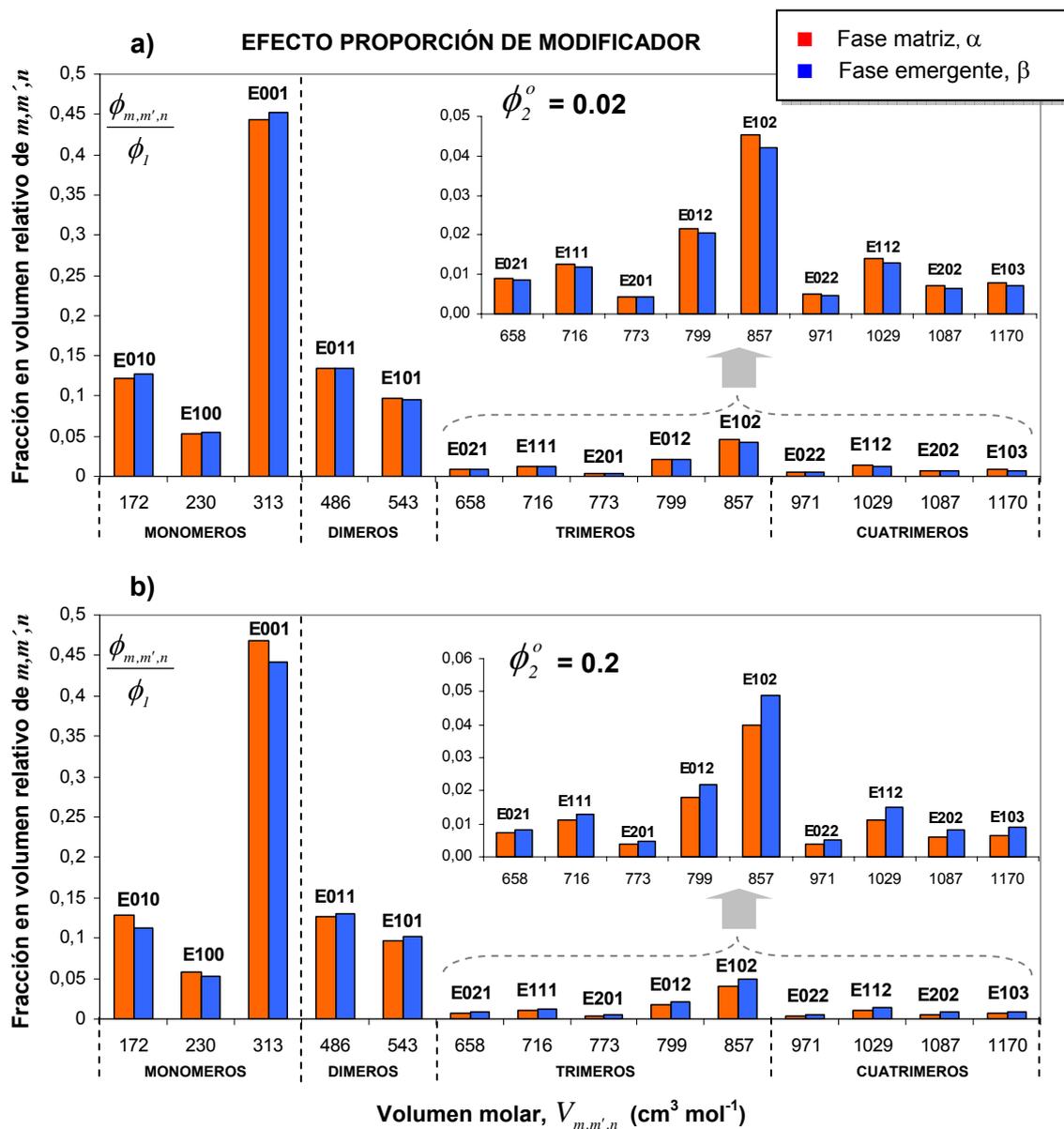


Figura 5.40: Distribuciones de especies del sistema epoxi-amina en formación calculadas en las fases matriz y emergente en condiciones de punto de nube para dos composiciones de PS ($\phi_2^o = 0.02$ y 0.2) en la mezcla PS+DGEBA/50%ADM-50%MDEA polimerizando a 100°C

En la Figura 5.40 se muestran solamente las especies epoxi-amina correspondientes a los monómeros y a los oligómeros de menor peso molecular, formados por los posibles dímeros, trímeros y cuádrimeros. Estas especies constituyen entre el 97 y 99% del componente epoxi-amina total, por lo que no se analizan oligómeros de mayor peso molecular.

Se observa que la forma de la distribución del componente epoxi-amina es parecida en todas las fases analizadas, tanto en la fase matriz como en la fase emergente para cualquiera de las dos composiciones de PS estudiadas; obteniéndose en todas, que las especies epoxi-amina en mayor proporción son los monómeros, particularmente el epoxi ($E_{0,0,1}$, con un 45%), y los dímeros ($E_{1,0,1}, E_{0,1,1}$). La reacción ente tres monómeros, cuatro y sucesivos son mucho menos frecuentes.

Pese a esta similitud general, se observan ciertas diferencias entre la distribución de la fase matriz y de la fase emergente. Esto significa que las especies epoxi-amina no se distribuyen igualmente en ambas fases separadas, generándose un fraccionamiento molecular.

Analizando el efecto de la composición inicial de PS sobre la distribución epoxi-amina, se observa que las dos composiciones de estudio ($\phi_2^o = 0.02$ y 0.2) afectan de diferente manera a la distribución en la fase matriz y en la fase emergente. Así:

- Para composiciones menores al punto crítico, $\phi_2^o < \phi_{2C}$, como $\phi_2^o = 0.02$ (Figura 5.40(a)), se observa que la fase matriz contiene menor proporción de los tres monómeros que la fase emergente, pero mayor proporción del resto de especies epoxi-amina. Por tanto, la distribución en la fase matriz estará más enriquecida en especies epoxi-amina de mayor peso molecular que la fase emergente, haciendo que la conversión en la fase matriz sea mayor a la de la fase emergente ($p^\alpha > p^\beta$).
- Para composiciones mayores al punto crítico, $\phi_2^o > \phi_{2C}$, como $\phi_2^o = 0.2$ (Figura 5.40(b)), se observa la tendencia opuesta; así, la fase matriz contiene mayor proporción de los tres monómeros que la fase emergente, pero menor proporción del resto de especies epoxi-amina. Por tanto, la fase emergente será más rica en especies epoxi-amina de mayor peso molecular que la fase matriz, haciendo que la conversión en la fase matriz sea menor a la de la fase emergente ($p^\alpha < p^\beta$).

Estas tendencias contrarias se pueden explicar teniendo en cuenta que la fase rica en epoxi es la fase matriz para $\phi_2^o < \phi_{2C}$, mientras que constituye la fase emergente para $\phi_2^o > \phi_{2C}$; y considerando que las especies epoxi-amina de mayor peso molecular estarán segregadas preferentemente en la fase rica en epoxi, mientras que la fase rica en modificador disolverá preferentemente a las especies más pequeñas del sistema epoxi-amina.

Efecto de la temperatura de polimerización de la mezcla.

En la Figura 5.41 se muestran las distribuciones del componente epoxi-amina obtenidas en la fase matriz en condiciones de punto de nube para la mezcla DGEBA/100%MDEA modificada con un 20% en volumen de PS ($\phi_2^o=0.2$) polimerizando a varias temperaturas: 100, 120 y 140°C.

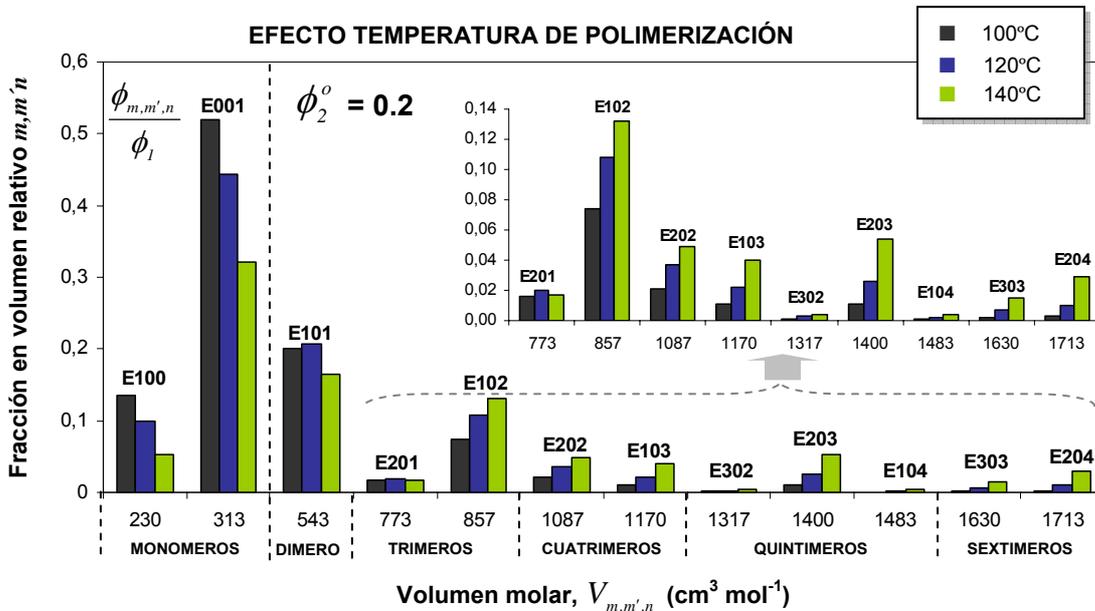


Figura 5.41: Distribuciones de especies del sistema epoxi-amina en formación calculadas en la fase matriz en condiciones de punto de nube para la mezcla 20%PS+DGEBA/100%MDEA polimerizando a diferentes temperaturas

Este sistema epoxi-amina (DGEBA/100%MDEA) no contiene monoamina, estando constituido únicamente por unidades de epoxi y diamina.

En la Figura 5.41 se muestran los posibles monómeros y oligómeros epoxi-amina de menor peso molecular formados por hasta seis unidades constitutivas, y que suponen entre el 88 y el 100% de la distribución total.

Nuevamente se observa que las especies epoxi-amina presentes en mayor proporción son los monómeros (en especial el epoxi), el dímero e incluso los trímeros.

La Figura 5.41 muestra que al aumentar la temperatura de polimerización disminuye la proporción de las especies epoxi-amina de menor peso molecular (especialmente los monómeros) y aumentan las de mayor peso molecular a partir del dímero. El mismo efecto se obtuvo para la distribución en la fase emergente.

Esta tendencia es consecuencia del comportamiento UCST de la mezcla DGEBA/100%MDEA+PS, que causa un aumento de la conversión de punto de nube

cuando la temperatura de polimerización aumenta. Por tanto, el efecto de la temperatura de polimerización sobre la distribución epoxi-amina se debe y está gobernado por su efecto sobre la conversión de punto de nube.

Efecto de la proporción inicial de monoamina-diamina en la mezcla.

En la Figura 5.42 se muestran las distribuciones del componente epoxi-amina obtenidas en la fase matriz en condiciones de puntos de nube para las cinco mezclas de estudio DGEBA/%ADM-%MDEA modificadas con un 20% en volumen de PS polimerizando a 100°C. Los cinco sistemas se diferencian en la proporción de equivalentes de monoamina ADM (MA) y diamina MDEA (DA) presentes en la mezcla.

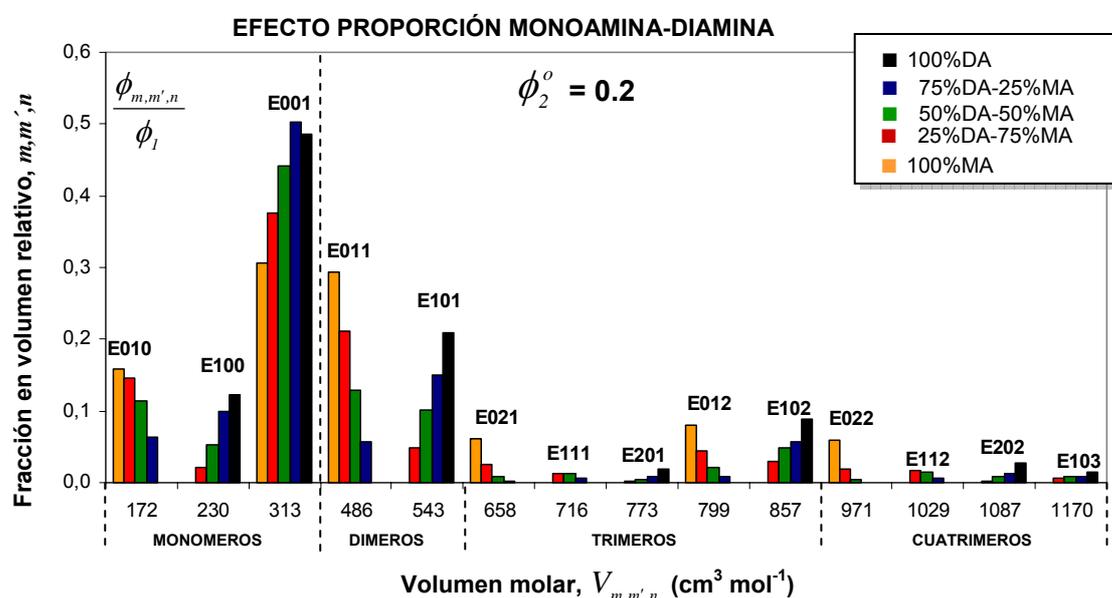


Figura 5.42: Distribuciones de especies del sistema epoxi-amina en formación calculadas en la fase matriz en condiciones de punto de nube para diferentes proporciones de monoamina ADM(MA)–diamina MDEA(DA) presentes en la mezcla 20%PS+DGEBA/%ADM-%MDEA polimerizando a 100°C

Las especies incluidas en la Figura 5.42 son las especies epoxi-amina más pequeñas posibles formadas por hasta cuatro unidades constitutivas, y que suponen entre el 97 y el 99% del sistema epoxi-amina total.

Las variaciones observadas en las distribuciones de la Figura 5.42 son debidas solamente a la proporción de monoamina ADM - diamina MDEA en la mezcla, ya que las otras variables, composición de PS y temperatura de polimerización, se mantienen constantes.

La proporción de monoamina ADM - diamina MDEA afectará a la distribución del componente epoxi-amina en formación de dos maneras:

- Por un lado, determinando la proporción de especies en función de la proporción inicial de monómeros disponibles. Así, al aumentar la proporción inicial de monoamina ADM en el sistema, la distribución será más rica en las especies que contengan monoamina ($E_{0,1,0}, E_{0,1,1}, E_{0,2,1}, E_{0,1,2}, E_{0,2,2}$); por el contrario, al aumentar la proporción inicial de diamina, la distribución se enriquecerá en las especies que contengan diamina ($E_{1,0,0}, E_{1,0,1}, E_{2,0,1}, E_{1,0,2}, E_{2,0,2}, E_{1,0,3}$).
- Por otro lado, la proporción inicial de monoamina-diamina afecta a la conversión de punto de nube, de forma que, como vimos, al aumentar la proporción de monoamina ADM aumenta en general la conversión de punto de nube. Este hecho provoca que al aumentar la relación de monoamina/diamina en el sistema, se favorezca la disminución de las especies monoméricas (como se observa en el DGEBA, $E_{0,0,1}$) y el aumento de las especies de mayor peso molecular.

Las distribuciones observadas en la Figura 5.42 serán una combinación de estos dos efectos.

- *RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA*

Al igual que en el estudio de las mezclas sin polimerización, las distribuciones de especies del componente epoxi-amina en formación se estudiarán también en términos de la relación estequiométrica (r_s).

Cuando se produce la separación de fases, la estequiometría inicial de las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS reaccionando se puede ver afectada.

Inicialmente los precursores de todos los sistemas de estudio DGEBA/ADM-MDEA(0) se mezclan en proporciones estequiométricas de grupos epoxi y grupos amino, esto es $r_s=1$; durante la polimerización de la mezcla homogénea el sistema se mantiene estequiométrico, pero cuando se produce la separación de fases, la estequiometría en cada fase separada se puede ver alterada como consecuencia del fraccionamiento molecular que se produce en las especies epoxi-amina.

A continuación, se determinará y analizará la relación estequiométrica de grupos amino a grupos epoxi (r_s) presente en cada fase separada en condiciones de puntos de nube para las diferentes mezclas de estudio, la cual vendrá determinada por la distribución de especies del componente epoxi-amina presente en dichas fases.

La relación estequiométrica amina/epoxi en la fase matriz (r_s^α) y en la fase emergente (r_s^β) se calculan dividiendo el número total de equivalentes de hidrógenos amino entre el número total de equivalentes de grupos epoxi presentes en dichas fases. Para condiciones de punto de nube, r_s^α y r_s^β vienen dadas por:

$$r_s^\alpha = \frac{\text{equiv a min o } \alpha}{\text{equiv epoxi } \alpha} = \frac{\sum_{m,m',n} (4m + 2m') \cdot E_{m,m',n}^\alpha(p)}{\sum_{m,m',n} 2n \cdot E_{m,m',n}^\alpha(p)} = \frac{\sum_{m,m',n} (4m + 2m') \cdot E_{m,m',n}(p)}{\sum_{m,m',n} 2n \cdot E_{m,m',n}(p)} \quad (5.229)$$

$$r_s^\beta = \frac{\text{equiv a min o } \beta}{\text{equiv epoxi } \beta} = \frac{\sum_{m,m',n} (4m + 2m') \cdot E_{m,m',n}^\beta(p)}{\sum_{m,m',n} 2n \cdot E_{m,m',n}^\beta(p)} = \frac{\sum_{m,m',n} (4m + 2m') \cdot E_{m,m',n}(p) \cdot \exp(\sigma_1 \cdot r_{m,m',n})}{\sum_{m,m',n} 2n \cdot E_{m,m',n}(p) \cdot \exp(\sigma_1 \cdot r_{m,m',n})} \quad (5.230)$$

donde:

Para el cálculo de r_s se han tenido en cuenta todos los equivalentes presentes, tanto los que han reaccionado como los que no.

Los equivalentes de H-amino vendrán dados por la suma de las unidades de diamina multiplicadas por cuatro, más el doble de las unidades de monoamina. Los equivalentes de epoxi vendrán dados por el doble de unidades de DGEBA.

$E_{m,m',n}(p)$ es la concentración molar de la especie m,m',n en la mezcla total en función de la conversión, definida anteriormente por las ecuaciones (5.181)-(5.185) para las diferentes mezclas de estudio.

El sumatorio se aplica a todas las posibles especies m,m',n e incluye los mismos términos y límites que los definidos en la ecuación (5.188).

Entonces, sustituyendo en las ecuaciones (5.229) y (5.230) los valores de conversión de punto de nube (p_{CP}), σ_1 y expresión de $E_{m,m',n}$ correspondientes a cada mezcla de estudio (ϕ_2 , $^{\circ}/_{MA}$ - $^{\circ}/_{DA}$, T), se determina la relación estequiométrica en las dos fases separadas en condiciones de puntos de nube para las diferentes mezclas de estudio. En la Figura 5.43 se muestran las relaciones estequiométricas obtenidas en la fase matriz (r_s^α) y en la fase emergente (r_s^β) en condiciones de puntos de nube como función de la composición de PS (ϕ_2^o) para las diferentes mezclas DGEBA/ADM-MDEA+PS de estudio: en la Figura 5.43(a) para las cinco mezclas monoamina-diamina polimerizando a 100°C y en la Figura 5.43(b) para la mezcla DGEBA/100%MDEA+PS polimerizando a tres temperaturas: 100, 120 y 140°C.

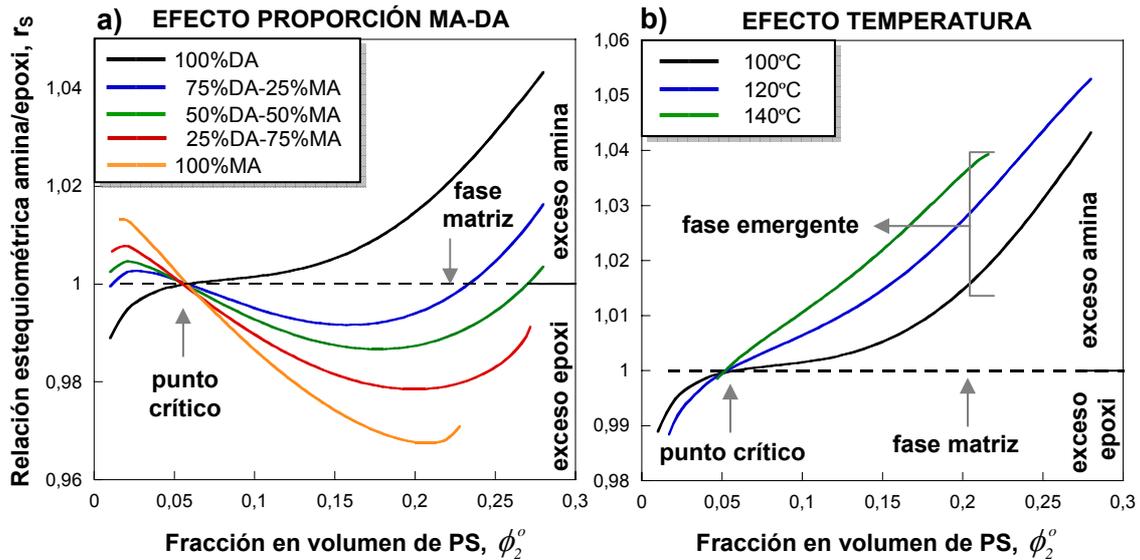


Figura 5.43: Relación de equivalentes amina/epoxi presentes en la fase matriz y emergente en condiciones de punto de nube para las mezclas DGEBA/%ADM-%MDEA+PS reaccionando, en función de la composición de PS en la mezcla: a) para diferentes proporciones de monoamina ADM(MA) y diamina MDEA(DA) en el sistema polimerizando a 100°C; b) para diferentes temperaturas de polimerización de la mezcla DGEBA/100%MDEA+PS

La Figura 5.43 muestra que en condiciones de punto de nube:

- El componente epoxi-amina en la fase matriz se mantiene siempre estequiométrico ($r_s = 1$), con el mismo número de equivalentes amino que de equivalentes epoxi, independientemente de la mezcla en cuestión (ϕ_2^o , $^o/_{MA} - ^o/_{DA}$, T). Este resultado es el esperado porque en condiciones de puntos de nube la cantidad de especies que migran a la fase emergente es despreciable para la fase matriz, haciendo que la relación estequiométrica en esta fase no se vea alterada.
- El componente epoxi-amina en la fase emergente, por el contrario, sufre en general una pérdida de estequiometría ($r_s \neq 1$), excepto para la composición crítica y en ocasiones para alguna otra composición más; observándose diferentes tendencias en función de la proporción de modificador PS (ϕ_2^o), de la proporción de monoamina-diamina en la mezcla ($^o/_{MA} - ^o/_{DA}$) y de la temperatura de polimerización (T).

Analizando el efecto de la proporción de monoamina-diamina en la mezcla sobre la estequiometría de la fase emergente a diferentes composiciones de modificador ($r_s - \phi_2$), Figura 5.43(a), se observa que la mayoría de las mezclas monoamina-diamina presentan en la fase emergente un exceso de grupos amino para composiciones de PS menores al punto crítico ($\phi_2^o < \phi_{2C}$) y un exceso de grupos epoxi para composiciones de PS mayores al punto crítico ($\phi_2^o > \phi_{2C}$). Sin embargo, se observa que al aumentar la proporción de diamina en la mezcla, esta tendencia disminuye produciéndose cada vez una menor pérdida de estequiometría, y haciendo que incluso a composiciones alejadas del punto crítico esta tendencia se invierta; finalmente, el sistema polimerizado sólo con diamina (DGEBA/100%MDEA+PS) muestra la tendencia opuesta en todo el intervalo de composiciones, donde el exceso de grupos amino se presenta para composiciones de modificador mayores al punto crítico y el exceso de grupos epoxi para composiciones de PS menores al punto crítico.

Analizando el efecto de la temperatura de polimerización del sistema DGEBA/100%MDEA+PS sobre la estequiometría de la fase emergente a diferentes composiciones de modificador ($r_s - \phi_2$), Figura 5.43(b), se observa que al aumentar la temperatura de polimerización aumenta el exceso de grupos epoxi para composiciones de PS menores al punto crítico y el exceso de grupos amino para composiciones de PS mayores al punto crítico.

Para explicar las tendencias observadas, hay que considerar dos factores que van a influir y a determinar el valor de la estequiometría (r_s) alcanzada en las fases separadas, que son: por un lado el tamaño de los monómeros y por otro su funcionalidad [41].

- *En cuanto al tamaño de los monómeros:* la diferencia de tamaño de los monómeros influye en el valor de r_s porque en una mezcla separada en fases, la fase rica en un componente disolverá preferentemente, junto con las especies más grandes de ese componente, a las especies más pequeñas del otro.

Según esto y teniendo en cuenta que el volumen molar de la monoamina ADM es menor que el de la diamina MDEA, y éste menor que el del DGEBA ($V_{ADM} < V_{MDEA} < V_{DGEBA}$), se pueden establecer las siguientes tendencias para la fase emergente: para composiciones de modificador menores al punto crítico ($\phi_2^o < \phi_{2C}$), la fase emergente que constituye la fase rica en modificador disolverá

preferentemente a las especies más pequeñas del componente epoxi-amina, esto es al ADM y MDEA, llevando a un exceso de grupos amino; sin embargo, para composiciones de modificador mayores al punto crítico ($\phi_2^o > \phi_{2c}$), la fase emergente constituye la fase rica en epoxi-amina, y por tanto, contendrá preferentemente a los monómeros más grandes, es decir al DGEBA, llevando a un exceso de epoxi.

Este factor explica la tendencia observada en la mayoría de las mezclas DGEBA/ADM-MDEA+PS que muestran un exceso de amina para $\phi_2^o < \phi_{2c}$ y un exceso de epoxi para $\phi_2^o > \phi_{2c}$.

- *En cuanto a la funcionalidad de los monómeros:* la funcionalidad de los monómeros afecta al valor de r_s porque determina la concentración de los mismos en la mezcla al inicio de la separación de fases, la cual será determinante de la estequiometría alcanzada, ya que la fase emergente disolverá preferentemente a las especies en mayor concentración.

La fracción de monómeros no reactivos depende de la funcionalidad y de la conversión, y viene dada por $(1-p)^f$. Por tanto, a una conversión dada habrá una mayor concentración de los monómeros con menor funcionalidad (es decir, de DGEBA y ADM ($f = 2$) frente al MDEA ($f = 4$)), mientras que los monómeros de mayor funcionalidad (MDEA) habrán reaccionado en mayor proporción. Esta diferencia en la concentración de especies aumenta con la conversión, haciendo que este factor afecte sobre todo a altas conversiones.

Atendiendo a la funcionalidad de los monómeros, se puede establecer que la fase emergente cuando es la fase rica en modificador, para $\phi_2^o < \phi_{2c}$, tiende a disolver preferentemente a los monómeros sin reaccionar que estén en mayor concentración, es decir, a los monómeros de menor funcionalidad, llevando a un exceso de epoxi; mientras que cuando la fase emergente es la fase rica en epoxi, para $\phi_2^o > \phi_{2c}$, contendrá preferentemente a las especies epoxi-amina más pesadas, que son las que han reaccionado y que muestran una mayor proporción de las especies con mayor funcionalidad, es decir del MDEA, llevando a un exceso de amina.

Este factor es el determinante de la tendencia observada en la estequiometría para el sistema polimerizado sólo con diamina (DGEBA/100%MDEA+PS), que prevalece sobre el factor anterior. Además, como este factor afecta principalmente a altas conversiones, explica, por un lado, el efecto de la temperatura de polimerización (al aumentar la temperatura, aumenta la

conversión de punto de nube, aumentando la falta de estequiometría en este sentido), y por otro lado, explica el cambio de tendencia mostrado por algunos sistemas monoamina-diamina a composiciones alejadas del punto crítico y que corresponden a conversiones de punto de nube mayores.

La tendencia observada en la estequiometría de la fase emergente para los diferentes sistemas epoxi-amina de estudio, será una combinación de estos dos factores opuestos: de la diferencia de tamaño de los monómeros y de la diferencia de funcionalidad de los monómeros; este último factor afectará principalmente a conversiones de punto de nube altas.

- *PROPORCIÓN DE MONOAMINA-DIAMINA*

Finalmente, la distribución de especies del componente epoxi-amina polimerizando se estudiará en términos de la proporción de monoamina-diamina presente en cada fase separada, la cual se puede ver afectada por la separación de fases variando con respecto a la presente en la mezcla inicial.

A continuación, se determinará y analizará la proporción de equivalentes de monoamina (ADM) y diamina (MDEA) presente en cada fase separada al inicio de la separación de fases para los sistemas de estudio DGEBA/ADM-MDEA (p)+PS con mezcla de monoamina y diamina.

La fracción de equivalentes amino procedentes de la monoamina en la fase matriz ($(\circ/_{MA})^\alpha$) y en la fase emergente ($(\circ/_{MA})^\beta$) en condiciones de punto de nube, vienen dadas por:

$$(\circ/_{MA})^\alpha = \frac{\text{equivmonoamina } \alpha}{\text{equivamina } \alpha} = \frac{\sum_{m,m',n} 2m' \cdot E_{m,m',n}^\alpha(p)}{\sum_{m,m',n} (4m + 2m') \cdot E_{m,m',n}^\alpha(p)} = \frac{\sum_{m,m',n} 2m' \cdot E_{m,m',n}(p)}{\sum_{m,m',n} (4m + 2m') \cdot E_{m,m',n}(p)} \quad (5.231)$$

$$(\circ/_{MA})^\beta = \frac{\text{equivmonoamina } \beta}{\text{equivamina } \beta} = \frac{\sum_{m,m',n} 2m' \cdot E_{m,m',n}^\beta(p)}{\sum_{m,m',n} (4m + 2m') \cdot E_{m,m',n}^\beta(p)} = \frac{\sum_{m,m',n} 2m' \cdot E_{m,m',n}(p) \cdot \exp(\sigma_1 \cdot r_{m,m',n})}{\sum_{m,m',n} (4m + 2m') \cdot E_{m,m',n}(p) \cdot \exp(\sigma_1 \cdot r_{m,m',n})} \quad (5.232)$$

Entonces, sustituyendo en las ecuaciones (5.231) y (5.232) la expresión de $E_{m,m',n}$ y los valores de la conversión de puntos de nube (p) y de σ_1 correspondientes a cada mezcla, se determinan los valores de $(\circ/_{MA})^\alpha$ y $(\circ/_{MA})^\beta$ en condiciones de puntos de nube para los sistemas de estudio con mezcla de monoamina y diamina.

En la Figura 5.44 se muestra la fracción de equivalentes de monoamina presente en la fase matriz ($(\phi_{MA}^o)^\alpha$) y en la fase emergente ($(\phi_{MA}^o)^\beta$) como función de la proporción de PS en la mezcla para una de las mezclas de estudio, concretamente DGEBA/50%ADM-50%MDEA, donde la ϕ_{MA}^o en la mezcla inicial y homogénea es 0.5.

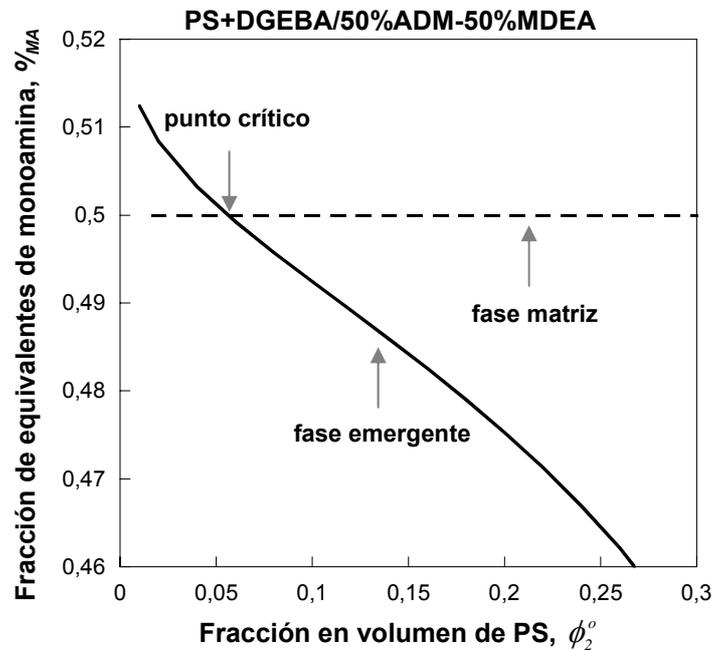


Figura 5.44: Fracción de equivalentes de monoamina presente en la fase matriz y emergente en condiciones de punto de nube para la mezcla DGEBA/50%ADM-50%MDEA+PS polimerizando a 100°C en función de la proporción inicial de PS

Se observa que:

- La proporción de monoamina-diamina en la fase matriz, como era de esperar, no se ve alterada, manteniéndose igual a la presente en la mezcla homogénea para cualquier composición de PS (ϕ_{MA}^o es igual a 0.5). Nuevamente la explicación de esta tendencia se encuentra en que la separación de fases en condiciones de punto de nube no afecta a la composición de la fase matriz, manteniéndola idéntica a la de la mezcla total y homogénea.
- La proporción de monoamina-diamina en la fase emergente, por el contrario, presenta una variación con relación a la proporción inicial de monoamina-diamina presente en la mezcla homogénea, en función de la composición de PS: mostrando un exceso de monoamina para composiciones de PS menores al punto crítico ($\phi_2^o < \phi_{2C}^o$) y un exceso de diamina para composiciones de PS mayores al punto crítico ($\phi_2^o > \phi_{2C}^o$). Esta variación en la proporción inicial de

equivalentes de monoamina-diamina aumenta continuamente al aumentar la diferencia entre la composición de PS en la mezcla y la composición crítica ($|\phi_2^o - \phi_{2c}|$).

Esta tendencia de $^o/_{MA}$ en la fase emergente, observada también para el resto de sistemas con mezcla de monoamina y diamina, se puede explicar porque los dos factores que influyen en la partición y que han sido comentados anteriormente, favorecen esta tendencia: el tamaño de los monómeros (el volumen molar de la monoamina es menor al de la diamina, $V_{ADM} < V_{MDEA}$) y la funcionalidad de los monómeros (la funcionalidad de la diamina es mayor a la de la monoamina).

Entonces, para $\phi_2^o < \phi_{2c}$ la fase emergente que es la fase rica en modificador, contendrá preferentemente a los monómeros más pequeños, esto es al ADM, y a los monómeros en mayor concentración que serán los de menor funcionalidad, es decir, de nuevo ADM. Por el contrario, para $\phi_2^o > \phi_{2c}$ la fase emergente es ahora la fase rica en epoxi-amina y contendrá preferentemente a las especies de mayor peso molecular, esto es mayor proporción del monómero MDEA que de ADM y a las especies en reacción, que tendrán una mayor concentración de las especies con mayor funcionalidad, es decir, de MDEA.

Finalmente, como resumen y síntesis del estudio de las distribuciones de especies en las fases separadas en condiciones de punto de nube, se determinarán y analizarán las principales diferencias que existen en la composición de las dos fases separadas en estas condiciones, mediante el cálculo de diversos parámetros que caracterizan la composición.

Los parámetros calculados en las fases separadas, matriz (α) y emergente (β), fueron: la fracción en volumen de modificador PS (ϕ_2), la conversión (p), el peso molecular promedio en peso del componente epoxi-amina (Mw_1), el peso molecular promedio en peso del componente PS (Mw_2), la relación estequiométrica (r_s) y la proporción de equivalentes amino procedentes de la monoamina ($^o/_{MA}$).

Estos parámetros se calcularon para dos mezclas formadas por el mismo sistema epoxi-amina de estudio (DGEBA/50%ADM-50%MDEA) pero modificado con dos

composiciones de PS diferentes ($\phi_2^o = 0.02$ y 0.2), correspondiendo respectivamente a una composición menor y otra mayor que el punto crítico.

De este modo, se podrán analizar las diferencias entre la composición de la fase matriz y la fase emergente en función de la proporción de modificador en la mezcla total. Los valores de los parámetros obtenidos en ambas fases separadas se muestran en la Tabla 5.15 para las dos composiciones de PS analizadas.

Tabla 5.15: Características de las fases matriz y emergente en condiciones de punto de nube para el sistema DGEBA/50%MDEA-50%ADM polimerizando a 100°C y modificado con el 2 y el 20% en volumen de PS

COMPOSICIÓN	$\phi_2^o = 0.02$		$\phi_2^o = 0.2$	
	Fase α	Fase β	Fase α	Fase β
ϕ_2^o	0.02	0.087	0.2	0.011
p	0.196	0.185	0.174	0.206
Mw_1 (Epoxi)	531.5	516.8	501.2	544.4
Mw_2 (PS)	230000	409500	230000	74260
r_s	1	1.005	1	0.987
$o /_{MA}$	0.5	0.508	0.5	0.475

En la Tabla 5.15 se observa que la composición y las distribuciones de especies de ambos componentes son diferentes en la fase matriz y en la fase emergente. Esto es consecuencia, como vimos, de la polidispersidad de los componentes, que produce un fraccionamiento molecular de las especies entre las dos fases separadas; de forma que, la fase rica en un componente contendrá preferentemente a las especies más grandes de ese componente mientras que disolverá en mayor grado a las especies más pequeñas del otro componente, causando que los componentes tengan diferentes promedios moleculares en cada fase separada. Así:

- La fase más rica en modificador PS, que constituye la fase emergente para composiciones de modificador menores al punto crítico, como $\phi_2^o = 0.02$ (ya que $\phi_2^\alpha < \phi_2^\beta$), y la fase matriz para composiciones de modificador mayores al punto crítico, como $\phi_2^o = 0.2$ (ya que $\phi_2^\alpha > \phi_2^\beta$), contendrá preferentemente a las especies más grandes de PS, haciendo que el peso molecular del PS sea mayor en esta fase, y disolverá mayoritariamente a las especies más pequeñas del otro componente (epoxi-amina), haciendo que la conversión y el peso molecular del componente epoxi-amina en esta fase sean menores que en la otra.

- *La fase rica en el componente epoxi-amina*, que constituye la fase matriz para composiciones de modificador menores al punto crítico, como $\phi_2^o = 0.02$, y la fase emergente para composiciones de modificador mayores al punto crítico, como $\phi_2^o = 0.2$, presentará la tendencia opuesta: disolverá preferentemente a las especies más pequeñas de PS, llevando a valores menores de M_w del PS, y contendrá en mayor medida a las especies más grandes de epoxi-amina, haciendo que el M_w del sistema epoxi-amina y la conversión alcanzada en esta fase sean mayores a los obtenidos en la otra fase.

Por otra parte, se observa que:

- *La composición de la fase matriz (α)* en condiciones de punto de nube se mantiene idéntica a la de la mezcla homogénea, independientemente de su naturaleza, porque en estas condiciones el volumen generado de fase emergente es despreciable para la fase matriz. Así, la mezcla en la fase matriz se mantiene estequiométrica ($r_s = 1$), conteniendo el mismo porcentaje de equivalentes de monoamina-diamina que inicialmente ($^o/_{MA} = 0.5$) y con el mismo peso molecular promedio de PS ($M_w = 230000$).
- *La composición de la fase emergente (β)*, por el contrario, difiere de la de la mezcla total en función de su naturaleza. Así, cuando la fase emergente es la fase rica en modificador ($\phi_2^o = 0.02$), aumentan ambas, la relación estequiométrica amina/epoxi (r_s) y la proporción de equivalentes de monoamina ($^o/_{MA}$), como consecuencia de la disolución preferencial de las especies más pequeñas de epoxi-amina (esto es, la monoamina ADM). Por el contrario, cuando la fase emergente es la fase rica en epoxi-amina ($\phi_2^o = 0.2$), ambas, la relación estequiométrica amina/epoxi (r_s) y la proporción de equivalentes de monoamina ($^o/_{MA}$), disminuyen debido al mayor volumen del DGEBA frente al de la diamina y monoamina, y al mayor volumen de la diamina MDEA frente al de la monoamina ADM.

Es importante señalar que este fraccionamiento llega de la diferencia de tamaño de las especies (efecto entrópico), pues previamente se había asumido que la interacción entre las especies epoxi-amina de un sistema concreto y los segmentos de PS, podía ser descrita con un único parámetro de interacción, independientemente de la cantidad de epoxi, monoamina y diamina que hay en cada especie que constituye el sistema DGEBA/ADM-MDEA en cuestión.

5.4.3.3 Efecto de la polimerización sobre la miscibilidad de las mezclas

La polimerización del sistema epoxi-amina afecta a la miscibilidad de las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS haciendo que a una determinada conversión de la reacción se produzca una separación de fases (proceso de PIPS).

Como muestra la Figura 5.32, la conversión de separación de fases de las mezclas de estudio varía en gran medida con la proporción de monoamina-diamina en el sistema. Así, al aumentar la proporción de monoamina en la mezcla, aumenta la conversión de punto de nube, aumentando con ello la miscibilidad del PS en el sistema epoxi-amina.

A continuación, se estudiará el efecto de la polimerización sobre la miscibilidad de las diferentes mezclas DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS de estudio, analizando los factores que contribuyen a la miscibilidad/inmiscibilidad de las mezclas.

La miscibilidad de cualquier mezcla, en el marco de este modelo termodinámico, vendrá definida, como se comentó anteriormente, por la contribución a la energía libre de Gibbs de mezcla ($\overline{\Delta G^m}$) de los factores entálpicos (definidos por el parámetro de interacción) y de los factores entrópicos (definidos principalmente por el tamaño relativo de los componentes).

Por tanto, se analizará cómo afecta la conversión de la polimerización epoxi-amina a estos dos factores: por un lado, al parámetro de interacción, y por otro, al tamaño de los componentes, para las diferentes mezclas de estudio.

a) Efecto de la conversión sobre el parámetro de interacción, χ

La variación con la conversión del parámetro de interacción de una mezcla reaccionando, se puede atribuir a cambios en la estructura química del componente en formación que estén asociados con interacciones específicas.

Los parámetros de interacción de las cinco mezclas de estudio DGEBA/ADM-MDEA+PS reaccionando se habían calculado y mostrado en la Tabla 5.14 para los tres niveles de aproximación en que se había realizado el análisis termodinámico.

En la Figura 5.45 se representa la variación del parámetro de interacción con la conversión para las cinco mezclas DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS de estudio polimerizando a 100°C y modificadas con diferentes cantidades de PS, en el rango de composiciones estudiadas. Estos cálculos se realizaron utilizando los valores de los χ

obtenidos en el tercer nivel de aproximación, donde se consideraba la polidispersidad de los dos componentes de las mezclas.

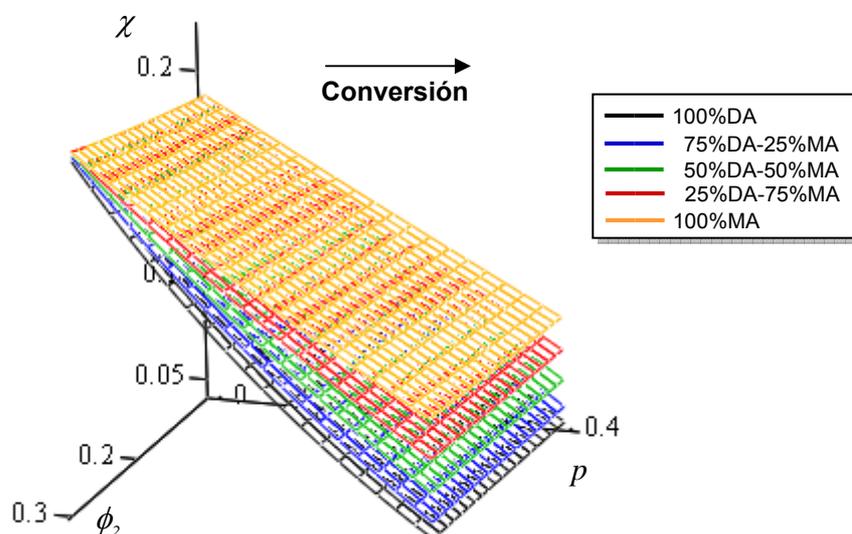


Figura 5.45: Variación del parámetro de interacción, χ , con la conversión y con la composición de modificador para cinco mezclas DGEBA/ADM-MDEA+PS con diferentes proporciones de monoamina ADM(MA) y diamina MDEA(DA) polimerizando a 100°C

La Figura 5.45 muestra que el parámetro de interacción de las cinco mezclas de estudio DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS disminuye al avanzar la polimerización (con el aumento de la conversión), para cualquier composición de PS en el intervalo de composiciones analizadas (0-0.3). Además, se observa que al aumentar la proporción de diamina en el sistema, se produce una mayor caída del parámetro de interacción con la conversión.

Una disminución en el valor del parámetro de interacción lleva a una disminución de la energía libre de Gibbs de mezcla ($\overline{\Delta G^m}$), como se observa en la ecuación (5.193), contribuyendo a aumentar la miscibilidad de la mezcla.

En consecuencia, la disminución del parámetro de interacción con la conversión obtenida en todas las mezclas, favorece la miscibilidad del PS en el medio de reacción, indicando que las especies oligoméricas epoxi-amina son más compatibles con el PS que los monómeros de la mezcla inicial.

Esta tendencia favorece el aumento de miscibilidad en las mezclas a medida que la reacción avanza, favoreciéndose la mayor miscibilidad en los sistemas con mayor proporción de diamina. Sin embargo, este comportamiento es totalmente contrario al observado; y por tanto, la separación de fases inducida por la polimerización que ocurre en las mezclas de estudio debe ser explicada por el otro factor; es decir, por la variación del tamaño de los componentes durante la polimerización.

b) Efecto de la conversión sobre el tamaño de los componentes.

Al avanzar la polimerización, el tamaño del componente epoxi-amina aumenta mientras que el del PS permanece constante.

En la Figura 5.46 se muestra cómo aumenta el peso molecular promedio en número del sistema epoxi-amina con la conversión para los cinco sistemas DGEBA/ADM-MDEA(1:1) analizados, siguiendo la distribución teórica de Stockmayer

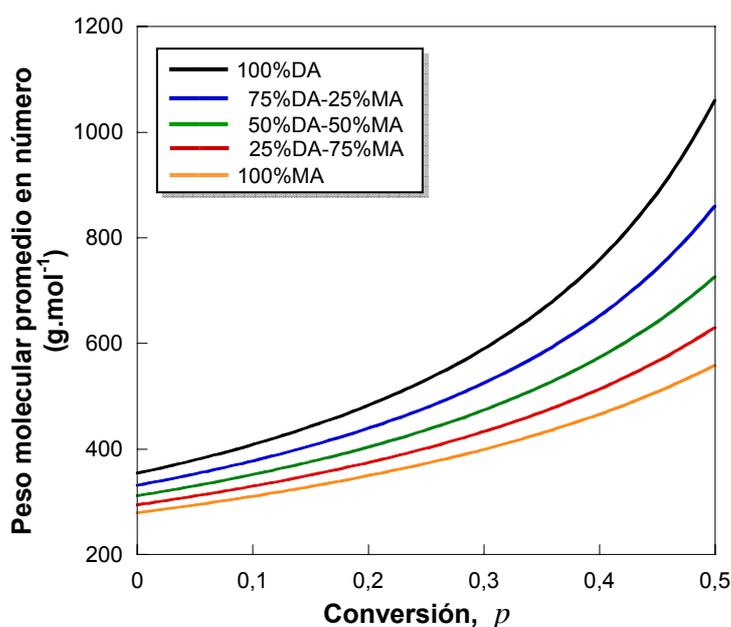


Figura 5.46: Aumento del peso molecular promedio en número del sistema epoxi-amina con la conversión para cinco sistemas DGEBA/ADM-MDEA(1:1) con diferentes proporciones de monoamina ADM (MA) y diamina MDEA (DA)

En la Figura 5.46 se puede ver que lógicamente el peso molecular de todos los sistemas epoxi-amina aumenta con la conversión, produciéndose los mayores aumentos de tamaño en los sistemas con mayor proporción de diamina. Esto es consecuencia de la mayor funcionalidad de la diamina frente a la monoamina, que causará un mayor grado de reticulación en el sistema epoxi-amina en formación.

El aumento en el tamaño de uno de los componentes de la mezcla causa una disminución en la entropía de mezcla, llevando a un aumento de la energía libre de Gibbs de mezcla ($\overline{\Delta G^m}$) y contribuyendo a disminuir la miscibilidad de la mezcla.

Por consiguiente, el aumento de tamaño de los oligómeros epoxi-amina como consecuencia de la polimerización, provoca que la miscibilidad del PS en la mezcla disminuya al avanzar la conversión, haciendo que a una determinada conversión la mezcla se vuelva inmiscible y se separe en fases; explicando con ello, la separación de fases inducida por la polimerización que se produce en las diferentes mezclas.

Además, esta disminución de miscibilidad causada por el aumento de tamaño del sistema epoxi-amina en formación, será mayor al aumentar la proporción de diamina en la mezcla, como consecuencia de su mayor aumento de tamaño con la conversión.

Resumiendo, la separación de fases inducida por la polimerización en las mezclas de estudio DGEBA/ADM-MDEA(p) será el resultado de dos factores diferentes que afectan a la energía libre de Gibbs de mezcla ($\overline{\Delta G^m}$) [7,22,27], que son:

- La disminución en valor absoluto de la contribución entrópica a la $\overline{\Delta G^m}$, causada por el aumento de tamaño de las especies epoxi-amina en formación. Este factor disminuye la miscibilidad y constituye la fuerza principal del proceso de separación de fases.
- La disminución del parámetro de interacción, χ , con la conversión, derivado de un cambio en la estructura química. Este factor favorece la miscibilidad y constituye la fuerza secundaria del proceso de desmezcla; afectará a la miscibilidad retrasando la separación de fases en la escala de conversiones.

Por consiguiente, se puede establecer que la separación de fases inducida por la polimerización en las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS es producida por el aumento de tamaño del sistema epoxi-amina en formación, que disminuye la entropía de mezcla; mientras que la disminución del parámetro de interacción con la conversión (factor que favorece la miscibilidad) actúa como un factor secundario, aumentando la conversión a la que se produce la separación de fases.

Conclusiones

Se ha estudiado termodinámicamente la separación de fases inducida por la polimerización (PIPS) de nuestro PS en los diferentes sistemas epoxi-amina de estudio (DGEBA/ADM-MDEA (1:1)) en reacción, utilizando un modelo basado en la teoría de Flory-Huggins.

Los sistemas epoxi-amina en reacción se diferenciaron solamente en la naturaleza de los grupos amino, los cuales fueron proporcionados por la monoamina ADM y la diamina MDEA en diferentes proporciones, siendo polimerizados todos a la misma temperatura, a 100°C. Uno de los sistemas, DGEBA/100%MDEA+PS, se polimerizó también a 120°C y a 140°C, a fin de analizar el efecto de la temperatura de polimerización sobre la separación de fases.

Se determinaron experimentalmente las curvas de puntos de nube (CPC) conversión-composición de las mezclas de estudio, obteniéndose que:

- Las CPC experimentales conversión-composición de las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS mostraron una forma convexa, localizándose la conversión umbral de las mezclas entre el 10 y el 15% en volumen de PS.
- Efecto de la proporción de monoamina-diamina: Al aumentar la proporción de monoamina ADM (y disminuir la de diamina MDEA), la CPC se desplazó hacia mayores conversiones, aumentando la miscibilidad del PS en el sistema epoxi-amina.
- Efecto de la temperatura de polimerización: Al aumentar la temperatura de polimerización de la mezcla DGEBA/100%MDEA+PS, la CPC se desplazó hacia mayores conversiones, aumentando la miscibilidad con el PS e indicando un comportamiento UCST para dicha mezcla.

El análisis termodinámico fue realizado en tres niveles de aproximación diferentes con objeto de estudiar el efecto de la polidispersidad de los componentes en la separación de fases: (a) considerando a los dos componentes, sistema epoxi-amina en formación y PS, monodispersos, (b) teniendo en cuenta solamente la polidispersidad del PS y (c) considerando la polidispersidad de los dos componentes.

Se determinaron los parámetros de interacción de las cinco mezclas reaccionando, buscando la dependencia del parámetro de interacción con la conversión y utilizando los parámetros de interacción correspondientes a las mezclas sin polimerización, obteniéndose que:

- Los parámetros de interacción de todas las mezclas (DGEBA/ADM-MDEA+PS) resultaron ser dependientes de la conversión, además de la temperatura y la composición, $\chi(T, \phi_2, p)$; disminuyendo continuamente con el avance de la polimerización.

Se construyeron los diagramas de fases conversión-composición de las cinco mezclas DGEBA/ADM-MDEA+PS de estudio polimerizando a 100°C y de la mezcla DGEBA/100%MDEA+PS polimerizando a 100, 120 y 140°C en los tres niveles de aproximación considerados, resultando que:

- Las curvas de puntos de nube teóricas ajustaron, en general, relativamente bien las curvas de puntos de nube experimentales, indicando la validez de los parámetros de interacción calculados; aunque en el tercer nivel de aproximación se obtuvo un peor ajuste para una de las mezclas (DGEBA/100%MDEA+PS).
- La composición crítica fue similar en todas las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS analizadas, indicando que la proporción de monoamina-diamina tiene poco efecto en la localización de la composición crítica.
- La polidispersidad de los componentes afectó al diagrama de fases principalmente en la localización del punto crítico, alejándolo del punto umbral, y en la generación de la curva de sombra.
- En el nivel de aproximación más completo, donde se considera la polidispersidad de los dos componentes, el punto crítico de todas las mezclas se localizó entre el 5 y el 6% en volumen de PS (a composiciones de PS menores que el punto umbral), haciendo que las curvas de sombra se desplacen también hacia la izquierda de las curvas de puntos de nube. Además, las líneas que unen las fases separadas en equilibrio en el diagrama de fases no fueron horizontales, indicando que la conversión en la fase matriz y en la fase emergente son diferentes.

Se han calculado y analizado teóricamente las distribuciones de especies de los dos componentes de las mezclas (PS y sistema epoxi-amina en formación) en las dos fases separadas en condiciones de punto de nube, obteniéndose que:

- La polidispersidad de los componentes afectó a la separación de fases causando un fraccionamiento molecular, que hace que las distribuciones de especies de los componentes sean en general diferentes en las dos fases separadas.
- La distribución del PS en la fase matriz fue siempre igual a la de la mezcla homogénea, sin embargo en la fase emergente varió para cada mezcla. Así:

- La distribución del PS se vio afectada por la proporción inicial de PS en la mezcla, haciéndose cada vez más estrecha y conteniendo menor proporción de moléculas pesadas al aumentar la cantidad de PS en la mezcla. Esto es consecuencia de una fase emergente cada vez más pobre en PS.
- Por el contrario, la distribución de PS prácticamente no se vio afectada ni por la proporción de monoamina-diamina en el sistema, ni tampoco por la temperatura de polimerización en el rango de temperaturas analizadas. Esto es atribuido al hecho de que la composición crítica se mantiene prácticamente constante en las diferentes mezclas DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS y temperaturas analizadas.
- La distribución del componente epoxi-amina en formación en la fase matriz fue igual a la distribución en la mezcla homogénea en el momento de la separación de fases, la cual es función de la proporción de monoamina-diamina en la mezcla y de la conversión de punto de nube; manteniéndose el sistema epoxi-amina siempre estequiométrico y con la misma proporción de equivalentes de monoamina-diamina que inicialmente.

Sin embargo, en la fase emergente la distribución del componente epoxi-amina se vio alterada. Así:

- Para $\phi_{PS}^o < \phi_{PS \text{ crítico}}$, el componente epoxi-amina en la fase emergente se caracterizó por una conversión menor a la total, mostrando un aumento en la proporción de monoamina y una pérdida de estequiometría, con un exceso en general de grupos amino (excepto para la mezcla polimerizada sólo con diamina, que mostró un exceso de grupos epoxi).
- Para $\phi_{PS}^o > \phi_{PS \text{ crítico}}$, el componente epoxi-amina en la fase emergente tuvo una conversión mayor que en la mezcla total, con un aumento en la proporción de monoamina y mostrando en general un exceso de grupos epoxi (excepto para la mezcla polimerizada sólo con diamina, que mostró un exceso de grupos amino).

Explicaciones de todas estas tendencias se dieron en el texto.

Se analizó el efecto de la polimerización del sistema epoxi-amina sobre los factores que afectan a la miscibilidad del PS en los diferentes sistemas, obteniéndose que al avanzar la polimerización:

- La contribución entrópica a la energía libre de Gibbs disminuyó debido al aumento del tamaño de las especies epoxi-amina en formación, siendo ésta la causa principal de la separación de fases.
- La disminución obtenida en los parámetros de interacción de las mezclas con la conversión favorece la miscibilidad y retrasa la separación de fases a conversiones mayores, constituyendo una fuerza secundaria en la separación de fases.

5.5 REFERENCIAS

1. Koningsveld, R.; Staverman, A. J.; *Journal of Polymer Science: Part A-2* 1968, 6, 305-323.
2. Choi, J. J.; Bae, Y. C.; *European Polymer Journal* 1999, 35, 1703-1711.
3. Flory, P. J.; *Journal of Chemical Physics* 1941, 9, 660-661; 1942, 10, 51-61.
4. Huggins, M. L.; *Journal of Chemical Physics* 1941, 9, 440; *Journal of the American Chemical Society* 1942, 64, 1712-1719.
5. Van Dijk, M. A.; Wakker, A. en *Polymer Thermodynamics Library, Vol 2: Concepts of Polymer Thermodynamics*; Technomic Publishing Co., Inc: Lancaster 1997; p. 148.
6. Kamide, K.; Matsuda S.; Shirataki, H.; *European Polymer Journal* 1990, 26, 4, 379-391.
7. Riccardi, C. C.; Borrajo, J.; Williams, R. J. J.; Girard-Reydet, E.; Sautereau, H.; Pascault, J. P.; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 1996, 34, 349-356.
8. Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Gomes de Azevedo, E. en *Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases*, 3ª edición; Prentice Hall: Madrid 2000; capítulo 8, p. 337.
9. Krause, S. en *Polymer Blends, volumen 1*; Eds.: Paul, D. R.; Newman, S.; Academic Press, Inc: San Diego 1978; capítulo 2, p. 15.
10. Buffa, F.; Borrajo, J.; *Journal of Applied Polymer Science* 2006, 102, 6064-6037.
11. Auad, M. L.; Aranguren, M. I.; Borrajo, J.; *Polymer* 2001, 42, 6503-6513.
12. Peebles, L. H. en *Molecular Weight Distributions in Polymers*; Interscience Publishers, John Wiley & Sons, Inc.: New York 1971.
13. Borrajo, J.; Riccardi, C. C.; Moschiar, S. M.; Williams, R. J. J. en *Rubber-Toughened Plastics*; Ed.: Riew, C.K.; American Chemical Society: Washington DC 1989; capítulo 14, p. 319.
14. Bonnaud, L.; Bonnet, A.; Pascault, J. P.; Sautereau, H.; Riccardi, C. C.; *Journal of Applied Polymer Science* 2002, 83, 1385-1396.
15. Couchman, P. R.; *Macromolecules* 1978, 11, 6, 1156-1161.
16. Choi, J. J.; Bae, Y. C.; *Fluid Phase Equilibria* 1999, 157, 213-228.
17. Koningsveld, R.; Kleintjens, L. A.; *Macromolecules* 1971, 4, 5, 637-641.
18. Qian, C.; Mumby, S. J.; Eichinger, B. E.; *Macromolecules* 1991, 24, 1655-1661.
19. Bae, Y. C.; Shim, J. J.; Soane, D. S.; Prausnitz, J. M.; *Journal of Applied Polymer Science* 1993, 47, 7, 1193-1206.
20. Jaffrennou, B.; Soulé, E. R.; Méchin, F.; Borrajo, J.; Pascault, J. P.; Williams, R. J. J.; *Polymer* 2004, 45, 7185-7192.
21. Schroeder, W. F.; Auad, M. L.; Barcia Vico, M. A.; Borrajo, J.; Aranguren, M. I.; *Polymer* 2005, 46, 2306-2319.
22. Riccardi, C. C.; Borrajo, J.; Meynie, L.; Fenouillot, F.; Pascault, J. P.; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 2004, 42, 1351-1360.
23. Ruseckaite, R. A.; Williams, R. J. J.; *Polymer International* 1993, 30, 11-16.

24. Verchère, D.; Sautereau, H.; Pascault, J. P.; Moschiar, S. M.; Riccardi, C. C.; Williams, R. J. J.; *Polymer* 1989, 30, 107-115.
25. Borrajo, J.; Riccardi, C. C.; Williams, R. J. J.; Cao, Z. Q.; Pascault, J. P.; *Polymer* 1995, 36, 18, 3541-3547.
26. Van Krevelen, D. W. en *Properties of Polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*; Elsevier Science Publishers B. V.: Amsterdam 1990; capítulo 7, p. 189.
27. Williams, R. J. J.; Rozenberg, B. A.; Pascault, J. P. en *Advances in Polymer Science Vol. 128: Polymer Analysis, Polymer Physics*; Springer: Berlin 1997, p. 95-156.
28. Pascault, J. P.; Williams, R. J. J. en *Polymer Blends Vol. 1: Formulation*; Eds.: Paul, D. R., Bucknall C. B.; John Wiley & Sons, Inc: New York 2000; capítulo 13, p. 379-415.
29. Galante, M. J.; Oyanguren, P. A.; Andromaque, K.; Frontini, P. M.; Williams, R. J. J.; *Polymer Internacional* 1999, 48, 642-648.
30. Zucchi, I. A.; Galante, M. J.; Borrajo, J.; Williams, R. J. J.; *Macromolecular Chemistry and Physics* 2004, 205, 676-683.
31. Soulé, E.; García de la Mata, M.; Borrajo, J.; Oyanguren, P. A.; Galante, M. J.; *Journal of Materials Science* 2003, 38, 2809-2814.
32. Larrañaga, M.; Gabilondo, N.; Kortaberria, G.; Serrano, E.; Remiro, P.; Riccardi, C. C.; Mondragón, I.; *Polymer* 2005, 46, 7082-7093.
33. Stockmayer, W. H.; *Journal of Polymer Science* 1952, 9, 69-71; 1953, 11, 424.
34. Zucchi, I. A.; Galante, M. J.; Borrajo, J.; Williams, R. J. J.; *Macromolecular Symposia* 2003, 198, 295-307.
35. Soulé, E. R.; Jaffrennou, B.; Méchin, F.; Pascault, J. P.; Borrajo, J.; Williams, R. J. J.; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 2006, 44, 2821-2827.
36. Maiez-Tribut, S.; Pascault, J. P.; Soulé, E. R.; Borrajo, J.; Williams, R. J. J.; *Macromolecules* 2007, 40, 1268-1273.
37. Oyanguren, P. A.; Riccardi, C. C.; Williams, R. J. J.; Mondragon, I.; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 1998, 36, 1349-1359.
38. Verchère, D.; Sautereau, H.; Pascault, J. P.; Moschiar, S. M.; Riccardi, C. C.; Williams, R. J. J. en *Toughened Plastics I: Science and Engineering, Advances in Chemistry Series 233*; Eds.: Riew, C. K.; Kinloch, A. J.; American Chemical Society: Washington DC 1993; capítulo 14, p. 335.
39. Riccardi, C. C.; Borrajo, J.; *Polymer Internacional* 1993, 32, 241-246.
40. Riccardi, C. C.; Borrajo, J.; Meynie, L.; Fenouillot, F.; Pascault, J. P.; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 2004, 42, 1361-1368.
41. Riccardi, C. C.; Borrajo, J.; Williams, R. J. J.; *Polymer* 1994, 35, 25, 5541-5550.

CAPÍTULO 6

**CARACTERIZACIÓN
DE LOS MATERIALES
POLIMERIZADOS**

CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES POLIMERIZADOS

6.1	INTRODUCCIÓN	2
6.2	ESTABILIDAD TÉRMICA Y TERMOOXIDATIVA	4
6.2.1	DESARROLLO TEÓRICO	5
6.2.1.1	<i>Degradación y estabilidad térmica y termooxidativa de polímeros</i>	5
6.2.1.2	<i>Estudio de la estabilidad y degradación de polímeros por TGA</i>	10
6.2.2	EXPERIMENTAL	15
6.2.3	RESULTADOS	18
6.2.3.1	<i>Efecto del grado de reticulación: proporción de monoamina diamina</i>	18
6.2.3.2	<i>Efecto del modificador poliestireno</i>	24
6.2.3.3	<i>Efecto de la temperatura de polimerización</i>	34
6.3	TEMPERATURAS DE TRANSICIÓN VÍTREA	37
6.3.1	DESARROLLO TEÓRICO	38
6.3.1.1	<i>Características de la transición vítrea</i>	38
6.3.1.2	<i>Transición vítrea en mezclas poliméricas</i>	42
6.3.1.3	<i>Medida de la transición vítrea por DSC</i>	46
6.3.2	EXPERIMENTAL	49
6.3.3	RESULTADOS	51
6.3.3.1	<i>Transición vítrea en sistemas sin modificador: Efecto del grado de reticulación</i>	51
6.3.3.2	<i>Transición vítrea en sistemas modificados: Estudio de la miscibilidad de las mezclas</i>	54

6.4 MORFOLOGÍAS	65
6.4.1 DESARROLLO TEÓRICO	66
6.4.1.1 <i>Criterio de miscibilidad en base a la claridad óptica de las muestras</i>	66
6.4.1.2 <i>Características de las morfologías de mezclas poliméricas generadas por PIPS</i>	67
6.4.1.3 <i>Caracterización de las morfologías por SEM</i>	76
6.4.2 EXPERIMENTAL	80
6.4.3 RESULTADOS	84
6.4.3.1 <i>Claridad óptica de las muestras</i>	84
6.4.3.2 <i>Morfologías</i>	86
6.4.3.2.1 Descripción de las morfologías generadas	86
6.4.3.2.2 Efecto de las variables sobre las morfologías	91
(a) Efecto del modificador PS	
(b) Efecto de la temperatura de reacción	
(c) Efecto de la proporción de monoamina-diamina	
6.4.3.3 <i>Análisis elemental</i>	111
6.5 REFERENCIAS	114

CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES POLIMERIZADOS

El objetivo de este capítulo es caracterizar los materiales de estudio una vez que han polimerizado. La caracterización de los materiales se llevará a cabo mediante el estudio de su estabilidad térmica y termooxidativa, la determinación de sus transiciones vítreas y la observación de las morfologías desarrolladas.

Este capítulo se divide en varias secciones:

- *INTRODUCCIÓN*: se comenta la importancia de conocer la relación entre las variables operacionales en el procesado de una mezcla polimérica y las propiedades finales desarrolladas por la misma. Además, se describen algunas técnicas o métodos que permiten establecer la miscibilidad o inmiscibilidad de mezclas poliméricas.
- *ESTABILIDAD TÉRMICA Y TERMOOXIDATIVA*: en este apartado se evalúa la estabilidad térmica en atmósfera inerte y en atmósfera oxidante de los materiales mediante la técnica de TGA; analizando el efecto que tiene el grado de entrecruzamiento, dado por la proporción de monoamina-diamina en el sistema, la presencia de modificador PS y la temperatura de polimerización.
- *TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA*: en esta sección se determinan las temperaturas de transición vítrea de los materiales, analizando el efecto que tiene el grado de entrecruzamiento del material final y la proporción de modificador PS. Además, se evalúa la miscibilidad de las mezclas PS/sistemas epoxi-amina en base a los valores de transición vítrea que presentaron los materiales.
- *MORFOLOGÍAS*: en este apartado se observan las morfologías desarrolladas por los materiales; analizando el efecto que tienen sobre ellas, la proporción de monoamina-diamina en el sistema, la proporción de modificador PS y la temperatura de polimerización. Además, se evalúa la aplicabilidad a nuestras mezclas del criterio de miscibilidad en base a la claridad óptica que presentan las muestras.

6.1 INTRODUCCIÓN

Las propiedades de los materiales poliméricos modificados van a estar determinadas por diversos factores, como son: la estructura química básica de los segmentos poliméricos, la morfología desarrollada por los materiales y la densidad de entrecruzamientos del polímero, entre otros [1]. Por tanto, será importante conocer y comprender el efecto que las variables operacionales tienen sobre las características estructurales y las propiedades finales desarrolladas por el material.

Las principales variables que determinarán las propiedades de nuestros sistemas de estudio, los cuales están formados por diversos sistemas PS + epoxi/monoamina-diamina (1:1), serán: el grado de reticulación del sistema epoxi-amina, definido por la proporción de monoamina-diamina en el sistema y la proporción de modificador PS, además de la temperatura utilizada para la reacción del sistema epoxi-amina.

El grado de reticulación o la densidad de entrecruzamientos de un polímero es quizá el principal factor determinante de las propiedades finales del material. Así, polímeros con alto grado de reticulación formarán materiales que serán rígidos, frágiles, resistentes al ataque tanto químico como térmico y con altas temperaturas de transición vítrea; mientras que polímeros con bajo grado de reticulación serán materiales más flexibles, menos resistentes y con menores temperaturas de transición vítrea [2].

Cuando un modificador está presente en un material polimérico, como es el caso, las propiedades finales dependerán primeramente del grado de miscibilidad o inmiscibilidad de la mezcla. Para evaluar el estado de miscibilidad de una mezcla polimérica existen varias técnicas y criterios [3,4]:

- *Criterio de miscibilidad en base a la claridad óptica:* Una mezcla miscible será transparente mientras que una mezcla inmisible será translúcida u opaca. Esta evaluación visual aunque es útil, puede fallar cuando los índices de refracción de los materiales constituyentes están muy próximos o cuando el tamaño de dominio de la fase dispersa es demasiado pequeño.
- *Criterio de miscibilidad en base a las transiciones vítreas:* Una mezcla miscible mostrará una única T_g , mientras que una mezcla inmisible tendrá dos o más T_g correspondientes a cada una de las fases separadas. Esta aproximación es errónea cuando la diferencia entre las T_g de los dos componentes puros es

demasiado pequeña o cuando la cantidad de una de las fases es tan pequeña que se hace indetectable su correspondiente T_g .

- *Técnicas microscópicas que permiten visualizar las morfologías*: son técnicas válidas para establecer la miscibilidad o inmiscibilidad de las mezclas.

Cuando un modificador está presente en el medio de reacción de un material polimérico y se separa en fases durante la polimerización de éste (proceso de PIPS), puede dar lugar a diferentes tipos de morfologías [5,6]. El tipo de morfología desarrollado, la naturaleza de las fases separadas, el grado de miscibilidad en las fases, así como los parámetros morfológicos, tales como tamaño, concentración y fracción en volumen de los dominios dispersos, van a influir fuertemente en las propiedades finales del material. Todos estos factores van a venir definidos por las condiciones de la reacción de polimerización, la cantidad de modificador y la naturaleza de los componentes que forman el sistema.

En este capítulo se pretende caracterizar los materiales de estudio polimerizados, mediante el estudio de ciertas propiedades, que son la estabilidad térmica y termooxidativa, las transiciones vítreas y las morfologías; analizando el efecto que tienen sobre ellas, el grado de entrecruzamiento del sistema epoxi, la proporción de modificador en la mezcla y la temperatura de polimerización.

6.2 ESTABILIDAD TÉRMICA Y TERMOOXIDATIVA

El objetivo de este apartado es estudiar la estabilidad y la degradación térmica de los diferentes sistemas de estudio, analizando el efecto que tiene la presencia del modificador poliestireno y el grado de reticulación del material final, definido por la proporción de monoamina-diamina en el sistema. Además, para el caso de los sistemas polimerizados sólo con diamina (DGEBA/100%MDEA), se evaluará también el efecto de la temperatura de polimerización.

La degradación térmica en materiales poliméricos es un proceso indeseable que supone el deterioro de sus propiedades. Por tanto, es importante conocer e intentar mejorar la estabilidad térmica de estos materiales. Además, como la mayoría de los polímeros son utilizados en escenarios de la vida real donde están también sujetos a la acción de otros agentes, en especial el oxígeno del aire, es importante tener en cuenta el efecto del oxígeno en la estabilidad térmica de los materiales.

En este trabajo se analizará la degradación térmica en dos atmósferas diferentes: una inerte, estudiando la estabilidad térmica propiamente dicha, y otra oxidante, estudiando la degradación termooxidativa.

La proporción de modificador y la relación de monoamina-diamina en el sistema; pueden mejorar, empeorar o no alterar la estabilidad térmica de los sistemas haciendo importante su análisis.

El estudio de la estabilidad y la degradación térmica se realizará por análisis termogravimétrico (TGA), analizando los termogramas y las correspondientes curvas derivadas obtenidas para los diferentes sistemas.

Este apartado dedicado a la degradación térmica se divide en tres secciones:

- *Desarrollo teórico*

En esta sección se hace un desarrollo teórico de las características principales de la degradación térmica de materiales poliméricos, haciendo hincapié en los factores que más influyen y determinan la estabilidad térmica de estos materiales. Además, se comentan algunas consideraciones que deben tenerse en cuenta para la determinación de la estabilidad térmica por termogravimetría, analizando los parámetros característicos que definen la degradación.

- *Experimental*

En esta sección se describe la parte experimental del proceso: la preparación de las muestras y la realización de las medidas de degradación térmica por TGA.

- *Resultados*

Se exponen y se discuten los resultados obtenidos en el estudio de la estabilidad térmica de los sistemas, analizando el efecto que tiene el grado de entrecruzamiento del sistema (proporción diamina-monoamina), la presencia de modificador poliestireno y la temperatura de polimerización.

6.2.1 DESARROLLO TEÓRICO

6.2.1.1 Degradación y estabilidad térmica y termooxidativa de polímeros

La estabilidad térmica se refiere a la habilidad de un material para mantener sus propiedades mecánicas deseables, tales como resistencia, tenacidad o elasticidad, a una temperatura dada. En el otro extremo, la degradación puede definirse fundamentalmente como el deterioro de esas propiedades del material que los hacen útiles comercialmente para una determinada aplicación [7]. La degradación de los materiales puede ocurrir por exposición a diversos factores: altas temperaturas (degradación térmica), oxígeno y/o ozono (degradación oxidativa), luz ultravioleta, gran variedad de radiaciones y agentes químicos. A menudo, la exposición a múltiples elementos puede resultar en un deterioro acelerado del material [8].

Uno de los mayores inconvenientes de los materiales poliméricos y en especial los altamente orgánicos, es que poseen una limitada estabilidad térmica, empezando a degradar a temperaturas (normalmente entre 150°C y 200°C) que son relativamente bajas si las comparamos con otros materiales. Esta falta de estabilidad térmica de los polímeros es debido a varios factores [7]:

- (1) los enlaces carbono-carbono (C-C) son relativamente débiles y oxigenamente inestables.
- (2) la fragmentación de polímeros durante la degradación es entrópicamente favorable.
- (3) la presencia de sitios catalíticos terminales, átomos reactivos y anomalías, como puntos de ramificación a lo largo de la cadena, los cuales inician la descomposición.

- (4) la degradación de polímeros puede llevar a procesos en cadena, acelerando la reacción de degradación.

Todos estos hechos contribuyen a que los materiales poliméricos sean relativamente sensibles a la temperatura.

La selección de polímeros o mezclas poliméricas como materiales para un uso específico, requiere considerar y estudiar cómo estos materiales resistirán a las condiciones ambientales a las cuales estarán sometidos.

Los factores que afectan en mayor medida a la degradación de polímeros son la temperatura y el oxígeno presente en la atmósfera ambiental. Por tanto, será importante en polímeros considerar la posibilidad de degradación térmica y degradación termooxidativa [9].

- *Degradación Térmica de Polímeros*

La degradación térmica supone cambios irreversibles y la rotura de enlaces químicos sobre el volumen entero del polímero, ocurriendo tanto en las cadenas principales como en las laterales bajo la influencia de un aumento de temperatura. Como resultado, el peso molecular disminuye y se separan productos de degradación de bajo peso molecular.

- *Degradación Termooxidativa de Polímeros*

La mayoría de los polímeros son susceptibles a oxidarse, sobre todo a elevadas temperaturas. En presencia de oxígeno y altas temperaturas, la rotura de las cadenas poliméricas ocurrirá más rápidamente que la simple rotura térmica.

Generalmente el mecanismo de degradación por oxidación es mediante radicales libres. Los radicales libres reaccionan con oxígeno para dar peróxidos e hidroperóxidos.

Las reacciones de degradación en polímeros son importantes en dos fases de la vida de un polímero sintético: (1) durante el procesado, donde pueden ocurrir reacciones de degradación térmica y oxidativa; y (2) durante el uso o servicio de vida del polímero, bajo la exposición prolongada a la luz y a la oxidación.

Síntomas de la degradación de polímeros incluyen endurecimiento, fragilidad, reblandecimiento, rotura, decoloración y también alteración de propiedades poliméricas específicas [7].

Se han realizado en los últimos años muchos trabajos de investigación basados en el estudio de la degradación térmica de los materiales poliméricos [10-13].

ETAPAS Y MECANISMOS DE DEGRADACIÓN EN MATERIALES POLIMÉRICOS.

Los materiales poliméricos contienen normalmente aditivos u otras sustancias que pueden influir en la estabilidad y en la degradación térmica del material. Cuando un material polimérico se calienta, su degradación puede ocurrir en una o en varias etapas dependiendo fundamentalmente de los componentes que forman el material.

A continuación, se describirán las principales etapas de degradación que tienen lugar, en general, en los materiales poliméricos cuando se degradan térmicamente [14]:

- 1- *Primera etapa de degradación* - A bajas temperaturas tiene lugar la eliminación de componentes fácilmente volátiles, como puede ser agua, restos de disolventes, monómeros que no han polimerizado y aditivos como plastificantes u otros aditivos orgánicos de bajo peso molecular.

Un material polimérico puede haber absorbido humedad o contener restos de sustancias utilizadas en su procesado. Estas sustancias se eliminarán en una primera etapa de degradación, a temperaturas inferiores a que tenga lugar la degradación del polímero. Si además el polímero contiene aditivos orgánicos de bajo peso molecular como plastificantes, también serán eliminados en esta primera etapa de degradación.

- 2- *Segunda etapa de degradación* - A temperaturas mayores tendrá lugar la degradación del polímero. Las cadenas poliméricas se rompen y los componentes resultantes se van eliminando con la correspondiente pérdida de masa.

La degradación de polímeros puede ocurrir por tres mecanismos diferentes [7,15]:

- a) *Despolimerización en cadena "Chain depolymerization"*- Una cadena principal dada va reduciendo su longitud por la eliminación secuencial de unidades monoméricas desde un final de cadena o desde una unión débil. Exhibe tres hechos característicos: (1) el mayor producto (volátil o no) es monomérico, (2) la disminución del peso molecular del polímero en bruto es inicialmente despreciable y (3) la velocidad de conversión disminuye gradualmente. Un polímero que se degrada por este mecanismo es el polimetilmetacrilato (PMMA). La despolimerización en cadena es a menudo el proceso de degradación dominante en polímeros vinílicos.

- b) *Escisión al azar "random scission"*- La rotura de la cadena ocurre en puntos al azar a lo largo de la cadena, produciendo una mezcla dispersa de fragmentos que son normalmente grandes comparados con las unidades monoméricas. Se caracteriza por: (1) los productos principales son fragmentos típicos de monómero, dímero, trímero,..., hasta pesos moleculares de varios cientos, (2) la disminución del peso molecular es inicialmente apreciable, y (3) la velocidad de degradación inicialmente es rápida y se aproxima a un máximo. Un polímero que se degrada por este mecanismo es el poliestireno [16]. Este proceso de degradación es el habitual para polímeros condensados.
- c) *Degradación por reacciones de sustitución* - Los sustituyentes unidos a la cadena principal polimérica son modificados o eliminados. En esta degradación, a diferencia de las dos anteriores, el material de partida se ve alterado.

La descomposición o degradación del polímero en atmósfera inerte puede tener lugar sin la formación de residuo (degradación total) o con la formación de un residuo carbonoso.

El residuo carbonoso se produce en aquellos polímeros que contienen heteroátomos: nitrógeno, oxígeno, azufre y halógenos, que producen la incompleta combustión del polímero en atmósfera inerte. Por tanto, la existencia en atmósfera inerte de un residuo carbonoso después de la degradación de un polímero, es indicativo de que dicho polímero contiene heteroátomos. Este residuo carbonoso presente en atmósfera inerte se elimina en atmósfera oxidante a elevadas temperaturas [14].

- 3- *Material o residuos inorgánicos*- Si el polímero contiene componentes inorgánicos, éstos permanecerán después de la degradación del polímero, tanto en atmósfera inerte como en atmósfera oxidante. Para realizar una cuantificación del residuo inorgánico, ésta debe realizarse en atmósfera oxidante por encima de 650-700°C.

FACTORES QUE AFECTAN A LA ESTABILIDAD TÉRMICA DE POLÍMEROS

La estabilidad térmica de un polímero vendrá determinada por su estructura molecular. Entre los diferentes factores estructurales y moleculares que determinan la estabilidad de un polímero, destaca en primer lugar las energías de enlace que existen entre los átomos que forman las cadenas del polímero [1].

A continuación, describiré los factores que más favorecen y contribuyen a la estabilidad térmica de un polímero:

- *Enlaces con altas energías de disociación*

Es el principal factor que proporciona estabilidad al polímero; polímeros cuyos enlaces tienen energías de disociación altas serán más estables que aquellos con energías de disociación bajas. En consecuencia, polímeros que contengan estructuras aromáticas y heterocíclicas, que son de elevadas energías de disociación, poseerán alta estabilidad. Sus estabilidades pueden aumentar todavía más si los anillos heterocíclicos y aromáticos se encuentran conjugados y estabilizados por resonancia. En términos de grupos flexibles, los grupos más estables son $-CF_2-$ seguidos por $-O-$, $-S-$, $-CONH-$ y $-CO-$; los menos estables son los alquenos, $-SO_2-$, $-NH-$, y $-CL$

- *Rigidez de la cadena*

Estructuras y cadenas rígidas son más estables térmicamente que cadenas flexibles. La estabilidad por resonancia de estructuras aromáticas aumenta sustancialmente la rigidez del enlace. Es de esperar que cualquier unidad flexible insertada en la estructura de polímeros aromáticos o heterocíclicos disminuya la estabilidad del polímero.

- *Entrecruzamiento*

La estabilidad térmica se ve mejorada en redes poliméricas altamente entrecruzadas. Al aumentar la densidad de entrecruzamientos de un polímero, se requiere de mayor energía térmica para degradar una masa dada del material. Polímeros termoestables, tales como fenoles, melamina y resinas epoxi son más resistentes al calor que los termoplásticos habituales. La adición de entrecruzantes a un polímero es una técnica válida para aumentar su estabilidad térmica.

Aparte de estos factores químicos existen otros factores que contribuyen a la estabilidad del polímero, como son enlaces intermoleculares fuertes, grupos polares, enlaces de hidrógeno...

Se han realizado diversos estudios y análisis experimentales de la degradación de polímeros, y se han propuesto generalizaciones para correlacionar la estructura polimérica con la estabilidad térmica, resultando que la mayor estabilidad térmica se encuentra en polímeros con anillos aromáticos y heterocíclicos conjugados [8].

En el caso de mezclas poliméricas, como es nuestro caso, donde una resina epoxi es modificada con un termoplástico, la estabilidad y degradación de la resina puede verse afectada por la presencia del modificador [17]. La estabilidad térmica de una mezcla dependerá tanto de su grado de miscibilidad como de la composición de la mezcla; esto supone que la adición de un modificador de mayor estabilidad térmica no asegura una mejora en las propiedades térmicas del material modificado.

6.2.1.2 Estudio de la estabilidad y degradación de polímeros por TGA

La estabilidad y la degradación de polímeros pueden ser estudiadas por una amplia variedad de técnicas. Algunas de ellas están basadas en la medida del peso molecular del polímero, como la viscosimetría, osmometría, barrido de luz, ultracentrifugación y cromatografía de permeación en gel (GPC). Otras técnicas válidas son técnicas espectroscópicas como espectroscopia ultravioleta, infrarroja, resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas. También son válidas y ampliamente utilizadas ciertas técnicas de análisis térmico, como análisis térmico diferencial (DTA) y análisis termogravimétrico (TGA) [7].

Entre todas estas técnicas destaca especialmente para la medida de la estabilidad y la degradación térmica, la técnica del análisis termogravimétrico (TGA), que presenta las ventajas de ser un método relativamente sencillo y con una gran sensibilidad, convirtiéndose en la técnica más común para el estudio de la degradación de polímeros.

En este trabajo se utilizará precisamente la técnica de TGA para caracterizar la estabilidad y la degradación térmica/termooxidativa de nuestros materiales.

A continuación, describiré algunas características y consideraciones de interés para el estudio de la estabilidad y la degradación de polímeros por TGA.

En el análisis termogravimétrico, como se explicó anteriormente en el *Capítulo 2 de Técnicas Experimentales (Sección 2.2.2.2)*, se mide la pérdida (o ganancia) de masa de una muestra como función de la temperatura, normalmente a una velocidad constante (modo dinámico); o como función del tiempo, a temperatura constante (modo isoterma). Además, la atmósfera utilizada en los experimentos de TGA está controlada y juega un papel importante, pudiendo ser reactiva o inerte.

Aplicaciones típicas de la TGA en materiales poliméricos incluyen: determinación de la composición de compuestos poliméricos (contenido de aditivos, contenido de humedad, porcentaje de copolímeros, porcentaje de mezclas poliméricas, etc),

comparación de la estabilidad térmica de diferentes polímeros, efecto de aditivos sobre la estabilidad térmica, estudios de cinéticas de degradación, estudios de la estabilidad a la oxidación, y muchas otras.

Vemos pues, que el análisis termogravimétrico es una técnica especialmente útil para el estudio de la estabilidad y la degradación térmica de materiales poliméricos; y además, como la atmósfera del ensayo puede ser controlada y cambiada utilizando una atmósfera oxidante, la estabilidad y la degradación termooxidativa de los materiales también puede ser estudiada por TGA.

La diferencia de utilizar como atmósfera del horno, un gas inerte o un gas reactivo como el oxígeno, es que el gas inerte simplemente elimina los productos gaseosos de reacción que se producen en la muestra, sin interaccionar con ella; mientras que el gas reactivo, además de eliminar los productos gaseosos, interacciona con la muestra, pudiéndose analizar dicha interacción gas-muestra.

Los resultados de un análisis termogravimétrico se muestran en una curva conocida como termograma (curva TG), en la cual se representa el cambio de masa expresado como porcentaje de masa en el eje vertical, frente a la temperatura o al tiempo en el eje de abscisas.

Una representación alternativa y complementaria que puede ser muy útil para la interpretación, es la primera derivada de la curva TG, conocida como termogravimetría diferencial o curva DTG. En la curva DTG se representa la velocidad de cambio de masa (dm/dT) en función de la temperatura o el tiempo. Cambios de masa en la muestra producen picos en la curva DTG, cuyas áreas son proporcionales al cambio de masa total. Una zona horizontal en la curva TG produce una zona horizontal nula en la curva DTG porque dm/dT es cero. El máximo de un pico de la curva DTG corresponde a un punto de inflexión en la curva TG, indicando el punto donde la velocidad de pérdida de masa es mayor [18]. La curva DTG es especialmente útil para separar y definir los límites de reacciones que se solapan, ya que en esta curva los cambios de masa son enfatizados.

Cuando los materiales se degradan y como consecuencia pierden masa, estas pérdidas de masa se observan como pasos o escalones en las curvas TG y como picos en las curvas DTG.

En la Figura 6.1 se representan 3 tipos de curvas TG y DTG que puede mostrar un material que pierde masa como consecuencia de la degradación térmica [19].

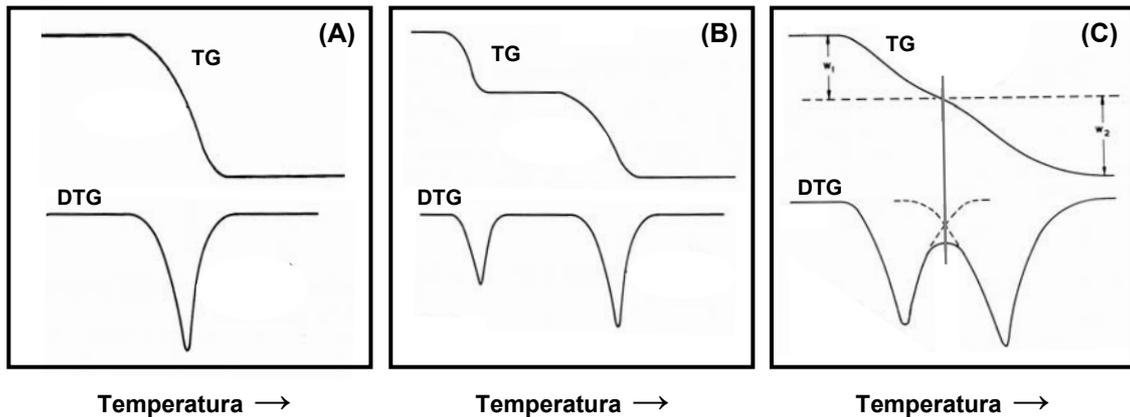


Figura 6.1: Tipos de curvas termogravimétricas (TG) con sus correspondientes curvas derivadas (DTG)

Analizando los tres tipos de curvas de la Figura 6.1:

- *Figura A: Descomposición en un único paso.* En este caso la degradación de la muestra ocurre en una única etapa. En una descomposición de este tipo, la anchura de la pérdida de masa suele ser de unos 100°C y el punto de inflexión sucede aproximadamente al 60% de la conversión. En esta curva se puede definir el límite de estabilidad del material.
- *Figura B: Descomposición en multipasos con los pasos de reacción bien definidos.* La descomposición del material tiene lugar en varias etapas, formándose en cada etapa estados intermedios relativamente estables. En este termograma se pueden determinar los límites de estabilidad del material y de los intermedios formados.
- *Figura C: Descomposición en multipasos con los pasos de reacción no definidos.* En esta degradación la descomposición del material también tiene lugar en varias etapas, pero en este caso los intermedios que se forman no son estables, pudiéndose obtener poca información de tales intermedios. En esta degradación es importante aumentar la resolución de las curvas, actuando sobre las condiciones experimentales o empleando la curva derivada (DTG).

La mayoría de las determinaciones por TGA requieren evaluar las alturas de los pasos o etapas que se observan en los termogramas, pues permiten cuantificar el contenido de los componentes o residuos. Para ello, es necesario establecer los límites que definen cada uno de los pasos.

Puesto que los pasos se interpretan como un cambio de masa antes y después del efecto, las líneas de base que definen el paso deben ser tomadas horizontales. En el caso de que los pasos sean muy afilados, puede ser conveniente tomar líneas de base tangenciales [20].

Cuando varios efectos ocurren uno después de otro, es habitual que los pasos se solapen parcialmente como sucede en la Figura 6.1C. En ese caso, para definir los límites de los diferentes pasos, puede ser necesario aumentar la resolución de los mismos. Para ello, una alternativa es actuar sobre las condiciones experimentales: tamaños de muestra más pequeños y menores velocidades de calentamiento; pero a veces esta solución no es deseable ya que se alteran las condiciones experimentales optimizadas. Otra alternativa muy recomendable es utilizar la curva derivada DTG para definir los límites de los pasos, mediante un proceso de extrapolación como se esquematiza en la Figura 6.1C [21].

La suma de todos los pasos más el residuo final debe ser igual a la masa de la muestra original o al 100%.

En la Figura 6.2 se muestra un hipotético ensayo dinámico de TGA de un material polimérico, que además del polímero contiene componentes volátiles y material inorgánico. El ensayo de TGA permite además de examinar la estabilidad térmica del compuesto polimérico, determinar la composición de los componentes que lo forman.

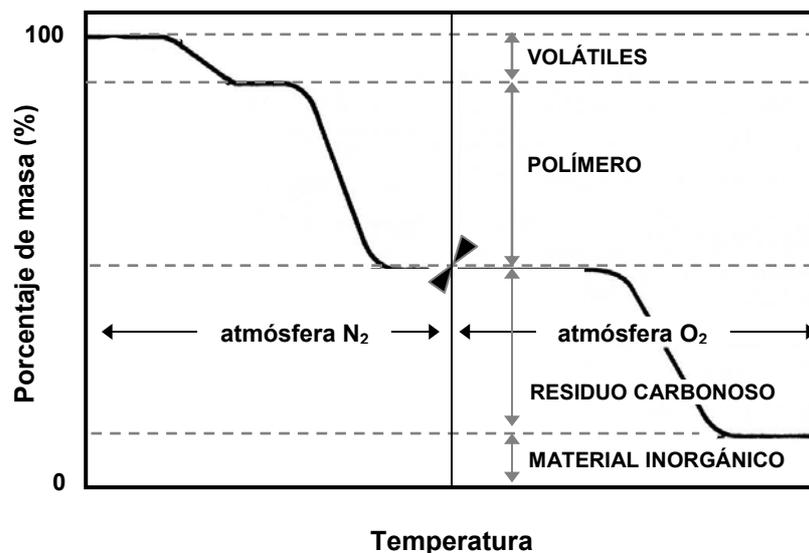


Figura 6.2: Hipotético termograma de un material polimérico que contiene componentes volátiles e inorgánicos. Durante el ensayo la atmósfera se cambia de inerte a oxidante

Analizando la Figura 6.2 se observa [22,23]:

A bajas temperaturas tiene lugar la eliminación del material fácilmente volátil: solventes, monómeros, agua, plastificantes, etc. A mayores temperaturas tendrá lugar la degradación del polímero; si el polímero contiene heteroátomos, como es el caso, dará lugar a un residuo carbonoso, el cual será eliminado cambiando la atmósfera de inerte a oxidante. Finalmente queda el residuo inorgánico presente en la mezcla. Vemos pues, como los diferentes componentes que forman un material polimérico pueden ser cuantificados por TGA.

PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LAS CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS

Los procesos de descomposición térmica o termooxidativa pueden caracterizarse por una serie de parámetros; algunos de los cuales se reflejan en la Figura 6.3:

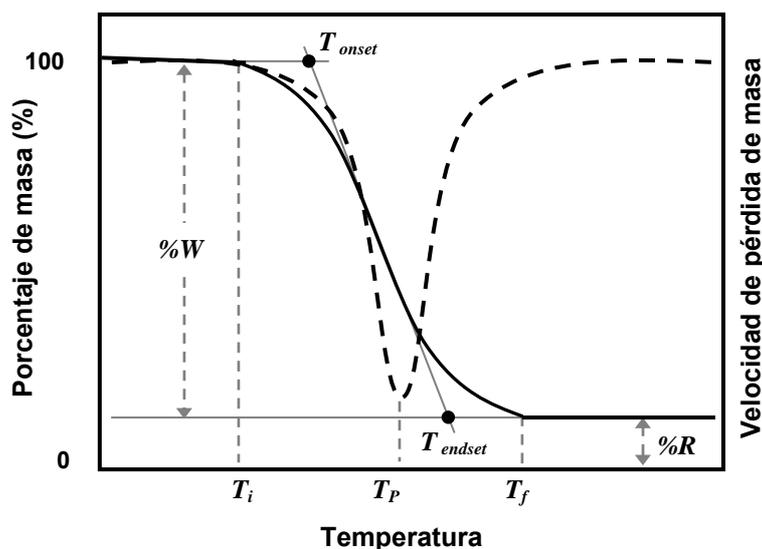


Figura 6.3: Parámetros característicos de un análisis termogravimétrico

Entre las medidas características de las curvas de TGA destacan [15]:

- *Temperatura de descomposición inicial (T_i)* - Es la temperatura más baja a la cual el cambio de masa acumulado puede ser detectado por primera vez.
- *Temperatura de descomposición final (T_f)* - Es la temperatura más baja a la cual el proceso responsable del cambio de masa se ha completado.

- *Temperatura del onset de degradación (T_{onset})* - Es la temperatura correspondiente a la intersección de las tangentes a la curva en un punto anterior al decrecimiento brusco de la curva y en el punto de inflexión de la misma.
- *Temperatura del endset de degradación (T_{endset})* - Es la temperatura correspondiente a la intersección de las tangentes a la curva en un punto posterior al decrecimiento brusco de la curva y en el punto de inflexión de la misma.
- *Temperatura de máxima velocidad de descomposición (T_p)* - Es la temperatura del pico de la curva DTG y el punto de inflexión en la curva TG.
- *Porcentaje de masa eliminado (%W)* - es el porcentaje de masa que se pierde en una etapa de degradación.
- *Porcentaje de residuo (%R)* - es el residuo que permanece al final de la degradación a una temperatura dada.
- *Intervalo de degradación ($T_f - T_i$)* - es la diferencia entre la temperatura final e inicial de la degradación.

Es importante tener en cuenta que para comparar los valores de los parámetros de degradación obtenidos para diferentes polímeros, es necesario que los ensayos sean realizados bajo las mismas condiciones de velocidad de calentamiento, ambiente de las muestras y que las características de las muestras sean lo más parecidas posibles; pues como vimos, las medidas van a estar afectadas y altamente influenciadas por las condiciones experimentales en que se realiza la medida [24,25].

6.2.2 EXPERIMENTAL

Preparación de las muestras

Se han caracterizado por termogravimetría muestras polimerizadas de los cinco sistemas DGEBA/MDEA-ADM (1:1) de estudio, sin modificar y modificados con diferentes cantidades de poliestireno (3, 6, 9, 12, 15, 20 y 25% en masa de PS). Las muestras ensayadas corresponden a los materiales finales, una vez que ya han reaccionado a temperatura de 100°C. Para el caso de los sistemas polimerizados sólo con la diamina (PS+DGEBA/100%MDEA) se han analizado también los materiales polimerizados a 120°C y a 140°C.

Las muestras utilizadas para los ensayos de TGA se han preparado de la siguiente manera:

PREPARACIÓN DE MUESTRAS SIN MODIFICADOR

Se coloca la cantidad adecuada de DGEBA en un vial de vidrio y se calienta a 120°C en un horno. A continuación, se saca del horno y se le añade rápidamente la cantidad correspondiente de MDEA a temperatura ambiente, agitando posteriormente durante unos 2 minutos con una varilla de metal. Una vez que la mezcla se ha enfriado totalmente, se coloca sobre una balanza y con una micropipeta se vierte la cantidad correspondiente de ADM, agitando seguidamente la mezcla durante otros 2 minutos.

Finalmente las mezclas se colocan en un horno a la temperatura de polimerización para que tenga lugar la reacción. Todos los sistemas se polimerizaron durante doce horas a 100°C. Para el caso de los sistemas curados sólo con la diamina también se prepararon muestras polimerizadas a 120°C y a 140°C, manteniéndolas a tales temperaturas durante 8 horas y 4 horas respectivamente.

PREPARACIÓN DE MUESTRAS CON MODIFICADOR

En el caso de que la mezcla a preparar contenga modificador (PS) se procede de la siguiente manera: se coloca el DGEBA en un vial de vidrio, se le añade la cantidad correspondiente de PS y se vierte sobre la mezcla aproximadamente 1 mL de diclorometano (CH_2CL_2) que actuará como disolvente. Se tapa el vial y se espera unos 30 minutos, agitando de vez en cuando la mezcla hasta conseguir la total disolución de la misma. A continuación, se evapora el disolvente manteniendo la mezcla destapada durante un día a temperatura ambiente y seguida de varias horas a 140°C. Una vez evaporado el disolvente, la mezcla PS/DGEBA se saca del horno y se le añaden las correspondientes cantidades de diamina y monoamina, tal y como se ha descrito anteriormente en la preparación de las muestras sin modificador. Finalmente se lleva a cabo la polimerización de las muestras del mismo modo que para las muestras sin modificador.

Procediendo de la forma descrita tendríamos preparadas muestras de los diferentes sistemas de estudio para ser ensayadas por TGA.

Para la realización de las medidas de TGA se recomienda que la porción de material ensayado cumpla una serie de características:

- 1- La muestra deberá ser representativa del material a ser analizado.
- 2- La masa o cantidad de muestra utilizada en cada ensayo debe ser similar en todos los materiales analizados, para minimizar el efecto de la cantidad de masa sobre el resultado del análisis térmico.
- 3- La apariencia sólida de las muestras debe ser parecida para todos los sistemas ensayados, ya que las propiedades térmicas de un material difieren si éste está en polvo o en forma de un único fragmento sólido.

Para caracterizar nuestros sistemas de estudio por TGA se han tenido en cuenta los requisitos anteriores; analizando en todos los casos una pequeña cantidad de material comprendida entre 7 y 10 mg, consistente de un único fragmento obtenido del interior de la muestra. De esta forma, se minimiza e iguala el efecto de la muestra sobre el análisis de TGA de los diferentes sistemas, permitiendo una mejor comparación de los resultados.

Realización y análisis de las medidas por TGA

Las medidas de la estabilidad térmica y termooxidativa de los sistemas de estudio se realizaron en una balanza termogravimétrica de Perkin Elmer, TGA-7 (descrita en la Sección 2.2.2.2 del Capítulo 2 de Técnicas Experimentales).

Para la realización de cada ensayo, se introdujo una pequeña cantidad de muestra con las características descritas anteriormente en la termobalanza de la TGA.

Los ensayos realizados consistieron en someter a cada formulación estudiada a un barrido de calentamiento desde 30 hasta 700°C a velocidad constante de 10°C/min, bajo atmósfera inerte de argon (estudio de la degradación térmica) o bajo atmósfera oxidante de oxígeno (degradación termooxidativa).

Cada termograma obtenido se analizó determinando los siguientes parámetros:

- T_i = *Temperatura de descomposición inicial*; se tomó T_i como la temperatura a la cual se pierde el 2% de la masa total de la muestra.
- T_{onset} = *Temperatura del onset de la degradación*; sería la temperatura del onset correspondiente al paso de degradación principal.
- T_f = *Temperatura de descomposición final*; se tomó T_f como la temperatura del endset correspondiente al último paso de degradación.

- $T_{P1}, T_{P2}, T_{P3}, \dots =$ *Temperaturas de los picos de degradación de la curva DTG.*
Representan las temperaturas de máxima degradación de los diferentes pasos o etapas observadas en la degradación.
- $\%R =$ *Porcentaje de residuo final;* $\%R$ se determinó a 600°C para atmosfera inerte
- $\%W_1, \%W_2, \%W_3, \dots =$ *Porcentajes de masa perdidos en las etapas de degradación.*

6.2.3 RESULTADOS

Se ha caracterizado por TGA la estabilidad térmica y termooxidativa de nuestros sistemas de estudio DGEBA/ADM-MDEA (1:1) polimerizados a 100°C para diferentes proporciones de monoamina (ADM) - diamina (MDEA) y modificados con cantidades variables de poliestireno. Para el caso de las mezclas PS+DGEBA/100%MDEA se analizó la estabilidad correspondiente a tres temperaturas de polimerización: 100, 120 y 140°C.

Estos ensayos permitieron analizar el efecto del modificador, de la proporción de monoamina-diamina y de la temperatura de polimerización sobre la estabilidad térmica/termooxidativa de nuestros materiales de estudio.

Cada uno de los termogramas obtenidos se caracterizó por el número de etapas o pasos que tuvieron lugar en la degradación y por la medida de varios parámetros termogravimétricos.

A continuación, expondré y discutiré los resultados obtenidos, analizando los efectos que tienen sobre la estabilidad térmica y termooxidativa, en primer lugar, el grado de reticulación del sistema (proporción de monoamina-diamina), luego la proporción de modificador PS y finalmente la temperatura de polimerización. También se verán las principales diferencias entre la degradación térmica y la degradación termooxidativa.

6.2.3.1 Efecto del grado de reticulación: proporción de monoamina-diamina

En este apartado se muestra y se analiza la degradación térmica de los cinco sistemas de estudio DGEBA/ADM-MDEA (1:1) sin modificar; en primer lugar en atmósfera inerte (degradación térmica) y luego en atmósfera oxidante (degradación termooxidativa); finalmente se comparan ambas degradaciones.

• **DEGRADACIÓN Y ESTABILIDAD TÉRMICA**

En la Figura 6.4 se recogen los termogramas con las correspondientes curvas derivadas obtenidos para los cinco sistemas netos en atmósfera inerte.

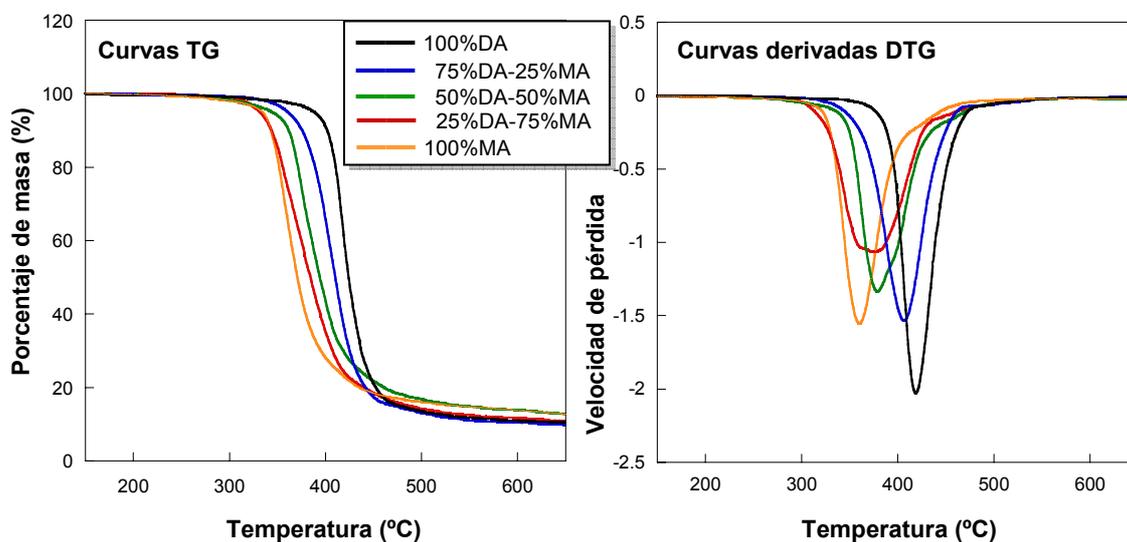


Figura 6.4: Curvas termogravimétricas, TG y DTG, obtenidas en atmósfera inerte para varios sistemas DGEBA/ MDEA-ADM (1:1) con diferentes proporciones de equivalentes de MDEA (DA) y ADM (MA)

Cada termograma se caracterizó midiendo una serie de parámetros: temperatura de descomposición inicial (T_i), temperatura del onset de degradación (T_{onset}), temperatura final de descomposición (T_f), temperatura de máxima velocidad de degradación (T_p) y porcentaje de residuo final ($\%R$). Los valores obtenidos se recogen en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1: Parámetros característicos obtenidos en cada termograma en atmósfera inerte

Proporción de MA - DA	Parámetros característicos de la degradación				
	T_i (°C)	T_{onset} (°C)	T_f (°C)	T_p (°C)	$\%R$
100%MA	286.1	337.5	397.2	360.0	13.8
75%MA-25%DA	289.6	339.6	422.2	373.3	11.7
50%MA-50%DA	310.4	356.2	427.8	378.9	13.8
25%MA-75%DA	321.5	376.4	436.1	406.1	10.4
100%DA	347.2	404.2	447.2	422.8	13.8

La Figura 6.4 muestra que la degradación térmica de todos los sistemas epoxi-amina netos ocurrió en una única etapa; pero se produjo sin la eliminación total del compuesto, quedando en todos los casos un residuo cuyo porcentaje no varió mucho de unos sistemas a otros, manteniéndose siempre entre el 10 y el 14% de la masa total de la muestra. Este residuo debe atribuirse a un residuo carbonoso que se produce como consecuencia de que los sistemas contienen heteroátomos (nitrógeno y oxígeno), los cuales llevan habitualmente a una degradación incompleta del polímero que los contiene cuando la degradación tiene lugar en atmósfera inerte [14].

Si analizamos el efecto de la proporción de monoamina-diamina sobre la estabilidad térmica del sistema, se observa que la curva de degradación se desplazó a mayores temperaturas al aumentar la proporción de diamina en el sistema, con el consecuente aumento de las temperaturas inicial, del onset, máxima y final de la degradación; indicando con ello que la diamina aumenta la estabilidad térmica del sistema. Así, analizando la posición del pico de máxima degradación, observamos que éste aumentó unos 60°C desde el pico correspondiente al sistema polimerizado sólo con la monoamina (360°C) hasta el correspondiente al sistema polimerizado sólo con diamina (423°C).

Este aumento en la estabilidad térmica del sistema con la cantidad de diamina es esperado, y es consecuencia del aumento que se produce en el grado de reticulación del sistema. Así, cuánto mayor sea el grado de reticulación del sistema, mayor energía térmica se requerirá para degradar el polímero y mayor será su estabilidad térmica.

Observando las curvas DTG (Figura 6.4), vemos que el pico de degradación del sistema polimerizado sólo con diamina es más profundo y más estrecho que el del resto de sistemas, indicando que la degradación ocurre más rápidamente en este sistema.

• **DEGRADACIÓN Y ESTABILIDAD TÉRMOXIDATIVA**

En la Figura 6.5 se recogen los termogramas con las correspondientes curvas derivadas obtenidos para los cinco sistemas netos pero ahora en atmósfera de oxígeno.

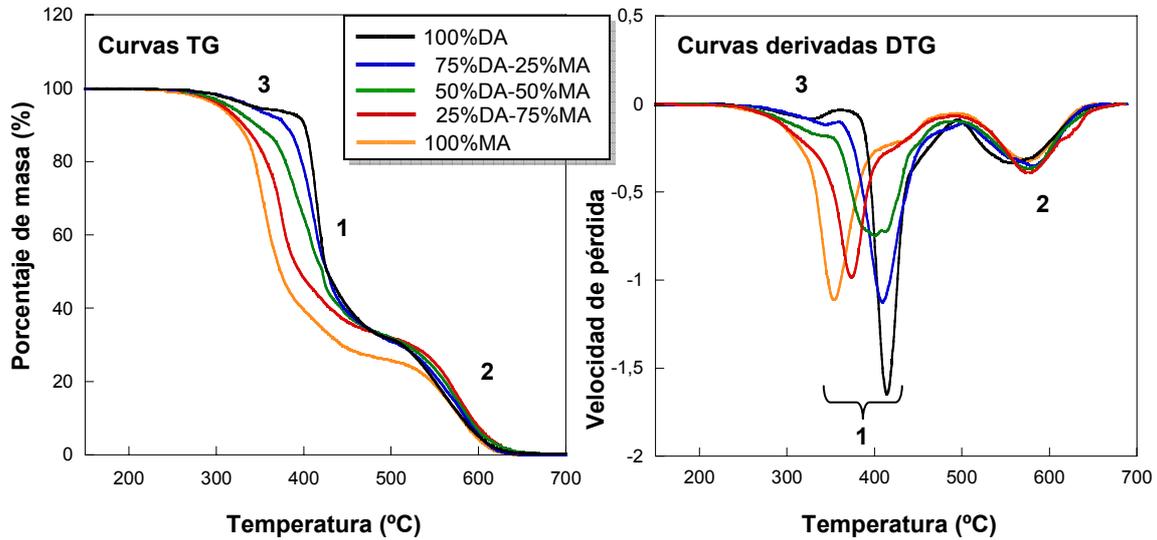


Figura 6.5: Curvas termogravimétricas, TG y DTG, obtenidas en atmósfera oxidante para varios sistemas DGEBA/MDEA-ADM (1:1) con diferentes proporciones de equivalentes de MDEA(DA) y ADM(MA)

La Figura 6.5 muestra que la degradación termooxidativa ocurre fundamentalmente en dos pasos, llevando a la total eliminación del producto entorno a 620°C. Sin embargo, en el caso de los sistemas con mayor porcentaje de diamina (50%DA-50%MA, 75%DA-25%MA y 100%DA), se puede considerar que la degradación ocurre en tres pasos, ya que se observa un pequeño paso de degradación inicial inmediatamente antes de la degradación principal.

En la Tabla 6.2 se recogen los valores de ciertos parámetros característicos de la degradación obtenidos para cada termograma: temperatura de descomposición inicial (T_i), temperatura del onset de degradación (T_{onset}), temperatura final de descomposición (T_f) y temperaturas de los picos de degradación de cada etapa (T_{p1} , T_{p2} y T_{p3}) correspondiendo, tal y como se indica en la Figura 6.2, T_{p1} al pico principal de la degradación, T_{p2} al pico secundario de la degradación y T_{p3} al pequeño paso de degradación inicial observado en algunos sistemas.

Tabla 6.2: Parámetros característicos obtenidos en cada termograma en atmósfera oxidante

Proporción de MA - DA	Parámetros característicos de la degradación					
	T_i (°C)	T_{onset} (°C)	T_f (°C)	T_{P1} (°C)	T_{P2} (°C)	T_{P3} (°C)
100%MA	274.4	328.9	612.2	354.2	575.5	—
75%MA-25%DA	282.7	345.0	619.2	374.2	576.7	—
50%MA-50%DA	286.8	352.8	616.7	400.8	575.5	342.5
25%MA-75%DA	303.2	385.0	615.4	409.2	580.0	343.3
100%DA	304.8	399.4	613.3	414.2	557.8	329.2

La degradación térmica de los sistemas epoxi-amina netos en atmósfera oxidante dio lugar a la eliminación total de la muestra. La temperatura final de la degradación fue muy parecida en todos los sistemas, entre 612 y 620°C. Por otro lado, la degradación ocurrió en dos o en tres etapas:

- *Etapa principal de la degradación (1):* varió de unos sistemas a otros, desplazándose hacia mayores temperaturas al aumentar la proporción de diamina; lo que supuso un aumento de las temperaturas inicial, del onset y del pico correspondiente a esta etapa de degradación (T_i , T_{onset} , T_{P1}).
- *Segunda etapa principal de la degradación (2):* tuvo lugar a temperaturas mayores, entorno a 575°C, y resultó ser similar en todos los sistemas y por tanto independiente de la proporción de monoamina-diamina y del grado de entrecruzamiento del sistema. En esta etapa se eliminó entorno al 32% de la masa total en todos los sistemas, excepto para el sistema polimerizado sólo con la monoamina (DGEBA/100%ADM), donde el porcentaje de masa perdido fue algo menor (aproximadamente 26%).
- *Pequeña etapa inicial de degradación (3):* en los sistemas con mayor porcentaje de diamina (50%ADM-50%MDEA; 25%ADM-75%MDEA; 100%MDEA) se observó otra pequeña etapa de degradación justo antes de la etapa principal de degradación, que supuso la pérdida de entre el 5 y el 10% de la masa total del material.

- **COMPARACIÓN ENTRE DEGRADACIÓN TÉRMICA Y TERMOOXIDATIVA**

La principal diferencia entre la degradación térmica de nuestros sistemas en atmósfera inerte y en atmósfera oxidante, es que la degradación en atmósfera inerte ocurre en una única etapa permaneciendo un residuo entre el 10-14% en peso, mientras que en atmósfera oxidante ocurre principalmente en dos etapas y supone la eliminación total de la muestra. En atmósfera oxidante no queda ningún residuo porque el oxígeno reacciona con la muestra formando compuestos volátiles (CO_2 , H_2O).

Para analizar el efecto de la atmósfera en la degradación térmica de los sistemas, se compararon las temperaturas inicial, del onset y de máxima degradación obtenidas en ambas atmósferas para los cinco sistemas. Estas comparaciones se reflejan en la Figura 6.6

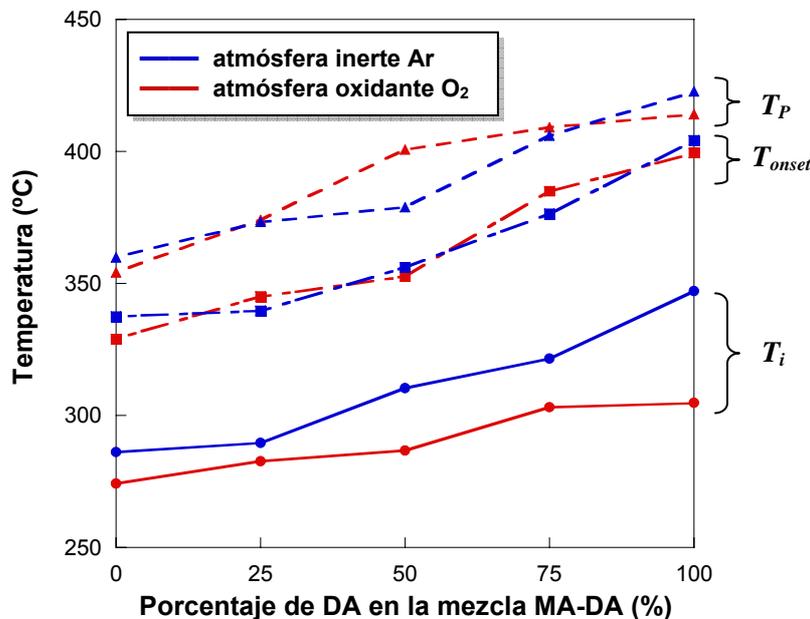


Figura 6.6: Comparación de las temperaturas inicial, del onset y de máxima degradación obtenidas en atmósfera inerte y en atmósfera oxidante para varios sistemas DGEBA/MDEA-ADM (1:1) con diferentes proporciones de equivalentes de MDEA (DA) y ADM (MA)

La Figura 6.6 muestra, como vimos anteriormente, que al aumentar la proporción de diamina en el sistema (aumentando con ello el grado de reticulación), se produce en ambas atmósferas un aumento de las temperaturas inicial, del onset y de máxima degradación.

Si comparamos los valores obtenidos de estas temperaturas en ambas atmósferas, se observa que la temperatura inicial (T_i) es mayor en atmósfera inerte que en atmósfera oxidante, sobre todo en el sistema polimerizado sólo con diamina; indicando que la degradación de los sistemas empieza antes en atmósfera de oxígeno que en atmósfera inerte [26,27].

Sin embargo, las temperaturas del onset de degradación (T_{onset}) y de máxima velocidad de degradación (T_p) prácticamente no se vieron afectadas por el tipo de atmósfera.

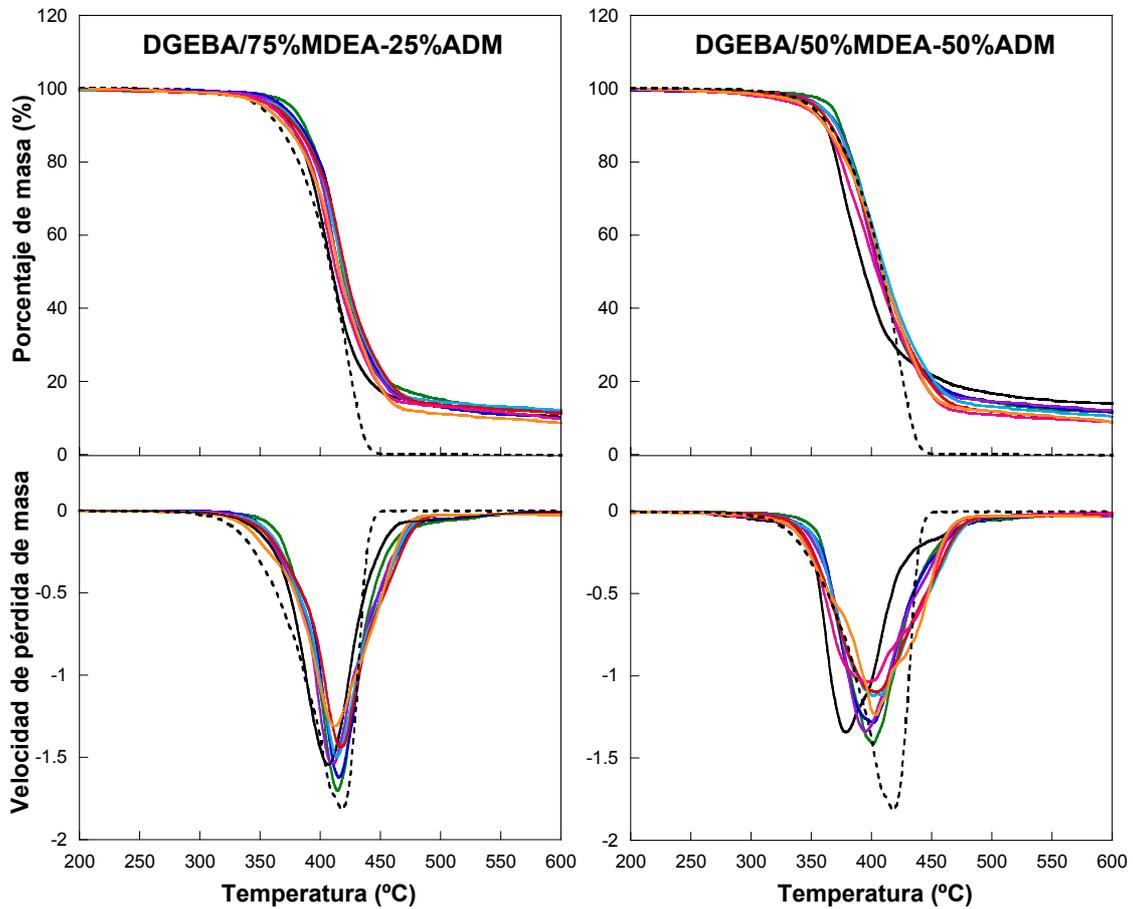
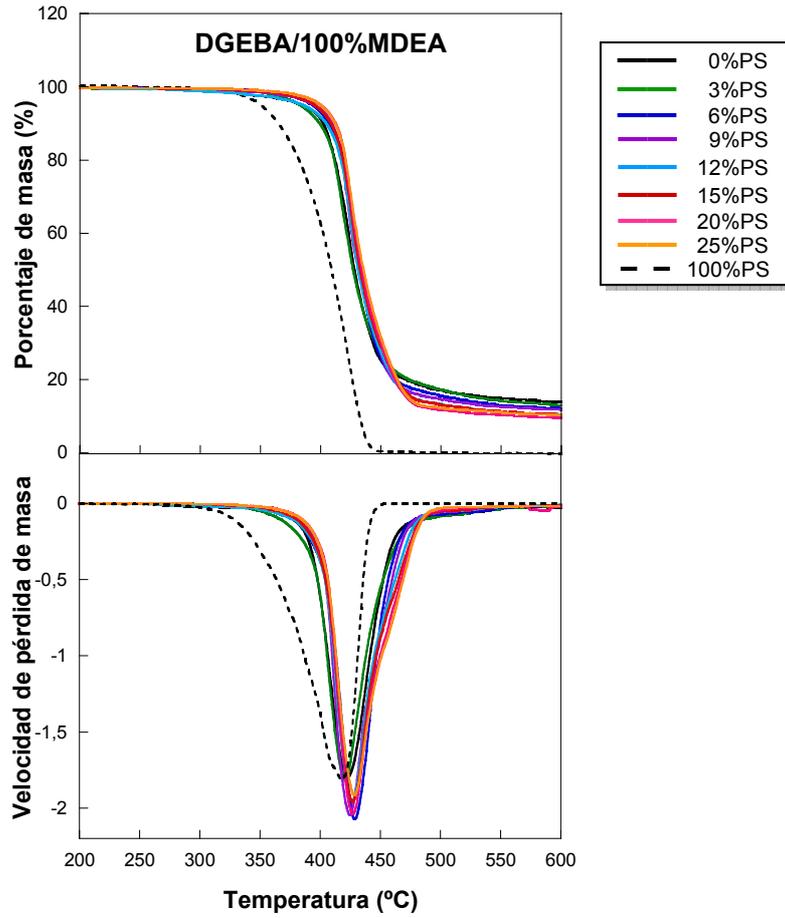
Otra diferencia existente entre la degradación térmica en atmósfera inerte y en atmósfera oxidante es la posición de la temperatura final de degradación (T_f). Así, mientras que en atmósfera inerte T_f varió con la proporción de monoamina/diamina en el sistema, desplazándose a mayores temperaturas al aumentar la proporción de diamina; en atmósfera oxidante T_f se mantuvo prácticamente constante en todos los sistemas, independientemente de la proporción de monoamina-diamina.

6.2.3.2 Efecto del modificador poliestireno

En este apartado se muestra y se analiza el efecto del poliestireno sobre la estabilidad térmica de los diferentes sistemas epoxi-amina; en primer lugar en atmósfera inerte y luego en atmósfera oxidante.

- **DEGRADACIÓN Y ESTABILIDAD TÉRMICA**

En la Figura 6.7 se muestran los termogramas con las correspondientes curvas derivadas obtenidos en atmósfera inerte para los cinco sistemas de estudio sin modificar y modificados con diferentes cantidades de PS. Se muestra además en cada gráfica el termograma correspondiente al poliestireno puro.



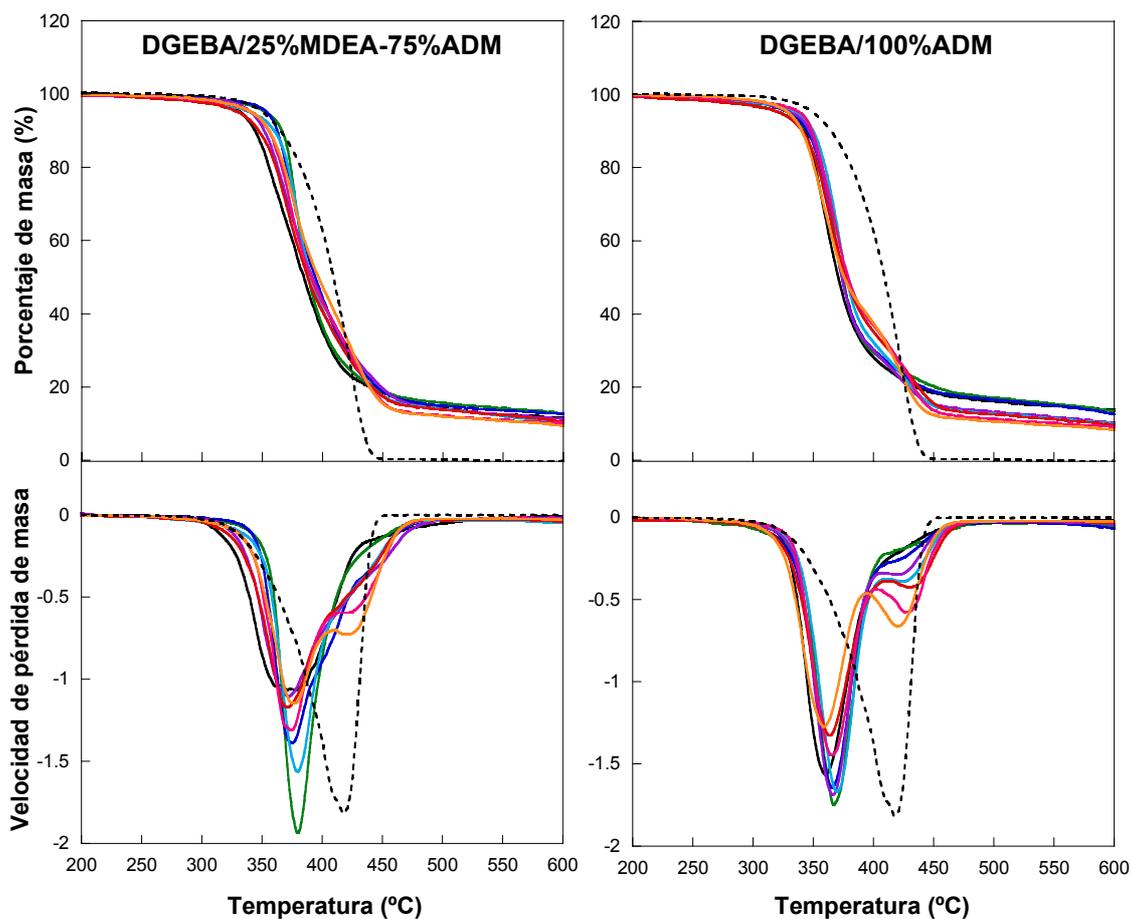


Figura 6.7: Curvas termogravimétricas, TG y DTG, obtenidas en atmósfera inerte para el PS y cinco sistemas DGEBA/MDEA-ADM (1:1) sin modificar y modificados con diferentes proporciones de PS. Los sistemas DGEBA/MDEA-ADM se diferenciaron en la proporción de equivalentes de MDEA y ADM

Se observa que los termogramas obtenidos para los sistemas modificados con PS mantuvieron la forma y las características generales de los termogramas correspondientes a los sistemas puros, descritos en el apartado anterior.

A continuación, se analizará (Figura 6.8) el efecto del PS sobre las temperaturas de la degradación: inicial, del onset, final y de máxima velocidad de degradación, para los diferentes sistemas.

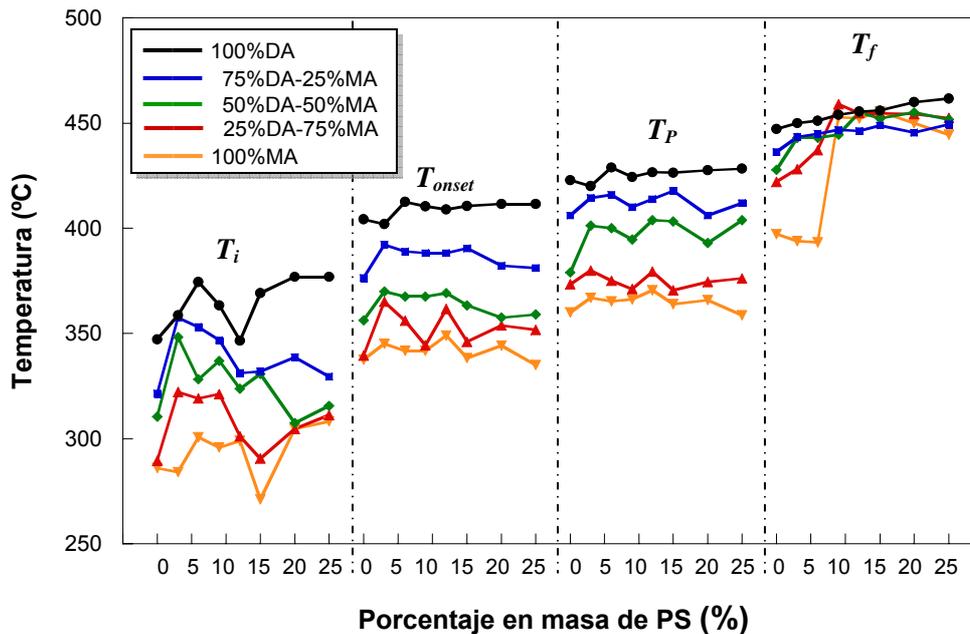


Figura 6.8: Comparación de las temperaturas inicial (T_i), onset (T_{onset}), final (T_f) y de máxima velocidad de degradación (T_p), obtenidas en atmósfera inerte para los cinco sistemas DGEBA/MDEA(DA)-ADM(MA) (1:1) sin modificar y modificados con diferentes proporciones de PS

El efecto de la proporción de monoamina-diamina sobre la estabilidad térmica, analizado en el apartado anterior, se observa en todas las mezclas modificador/sistema epoxi estudiadas. Así, al aumentar la proporción de diamina para un sistema modificado con PS cualquiera, aumentaron las temperaturas inicial, del onset, máxima y final de degradación, mejorando la estabilidad térmica del sistema.

Si analizamos ahora el efecto del modificador sobre estas temperaturas, se observa que las temperaturas inicial, del onset y de máxima velocidad de degradación no siguen una tendencia clara con el porcentaje de modificador, sino que oscilan ligeramente en un rango de valores próximos al de los respectivos sistemas puros; por tanto, podemos considerar que estas temperaturas (T_i , T_{onset} y T_p) son independientes del porcentaje de PS.

En cuanto a la temperatura final de degradación, T_f , las composiciones con porcentajes de PS mayores al 9% presentaron T_f más altos que fueron además prácticamente independientes del porcentaje de PS y de la proporción de monoamina-diamina en el sistema, localizándose en todos estos casos entorno a 450°C. Este

hecho se puede explicar si el final de la degradación se atribuye a la degradación del componente PS.

En la Tabla 6.3 se analiza el efecto del PS sobre el porcentaje de residuo final (% *R*) que permanece en atmósfera inerte a temperatura de 600°C.

Tabla 6.3: Porcentaje de residuo a 600°C obtenido en cada termograma en atmósfera inerte

Proporción de MA - DA	Porcentaje de residuo final, % <i>R</i>							
	0%	3%	6%	9%	12%	15%	20%	25%
100%MA	13.8	13.3	10.5	10.2	10.0	9.6	9.1	8.3
75%MA-25%DA	11.7	12.7	12.7	11.2	9.9	10.5	10.1	9.5
50%MA-50%DA	13.8	11.5	11.6	11.9	10.4	9.0	8.9	8.9
25%MA-75%DA	10.4	11.8	10.3	11.5	12.2	11.3	9.7	8.6
100%DA	13.8	13.0	12.1	11.8	10.5	10.5	9.6	10.2

Se observa en general que en los sistemas DGEBA/ADM(MA)-MDEA(DA), al aumentar el porcentaje de PS en la mezcla, el residuo final tiende a disminuir. Este residuo debe ser atribuido únicamente al componente epoxi, ya que el PS no genera ningún residuo en su degradación térmica; y por tanto, la disminución de residuo con la cantidad de PS se explica por la menor proporción en la mezcla del componente epoxi.

En algunos de los sistemas con mayor porcentaje de monoamina y modificados con altos porcentajes de PS, la degradación térmica ocurrió en dos pasos. Concretamente estos sistemas fueron: el sistema DGEBA/100%ADM modificado con el 9, 12, 15, 20 y 25% en peso de PS y en el sistema DGEBA/75%ADM-25%MDEA modificado con el 20 y el 25% de PS.

En la Tabla 6.4 se recogen los valores de temperatura de máxima degradación y porcentaje de masa perdida correspondientes a este paso de degradación, para cada uno de los sistemas que lo presentaron.

Tabla 6.4: Temperatura de máxima degradación y porcentaje de masa perdido en el segundo paso de degradación observado en algunos sistemas en atmósfera inerte

Proporción de MA - DA		Porcentaje en masa de PS				
		9%	12%	15%	20%	25%
100%MA	T_{P_2} (°C)	423.3	427.5	430.8	428.7	420.8
	% W_2	(18.0%)	(18.5%)	(22.2%)	(27.9%)	(32.3%)
75%MA-25%DA	T_{P_2} (°C)	—	—	—	423.3	421.7
	% W_2	—	—	—	(28.0%)	(34.5%)

Este segundo paso de degradación, que no aparece en los sistemas netos, debe ser atribuido a la degradación del poliestireno, cuyo máximo de degradación se encuentra a una temperatura cercana, entorno a 417°C. Este hecho se corrobora porque la proporción de masa eliminada en este paso aumenta con la cantidad de PS en la mezcla.

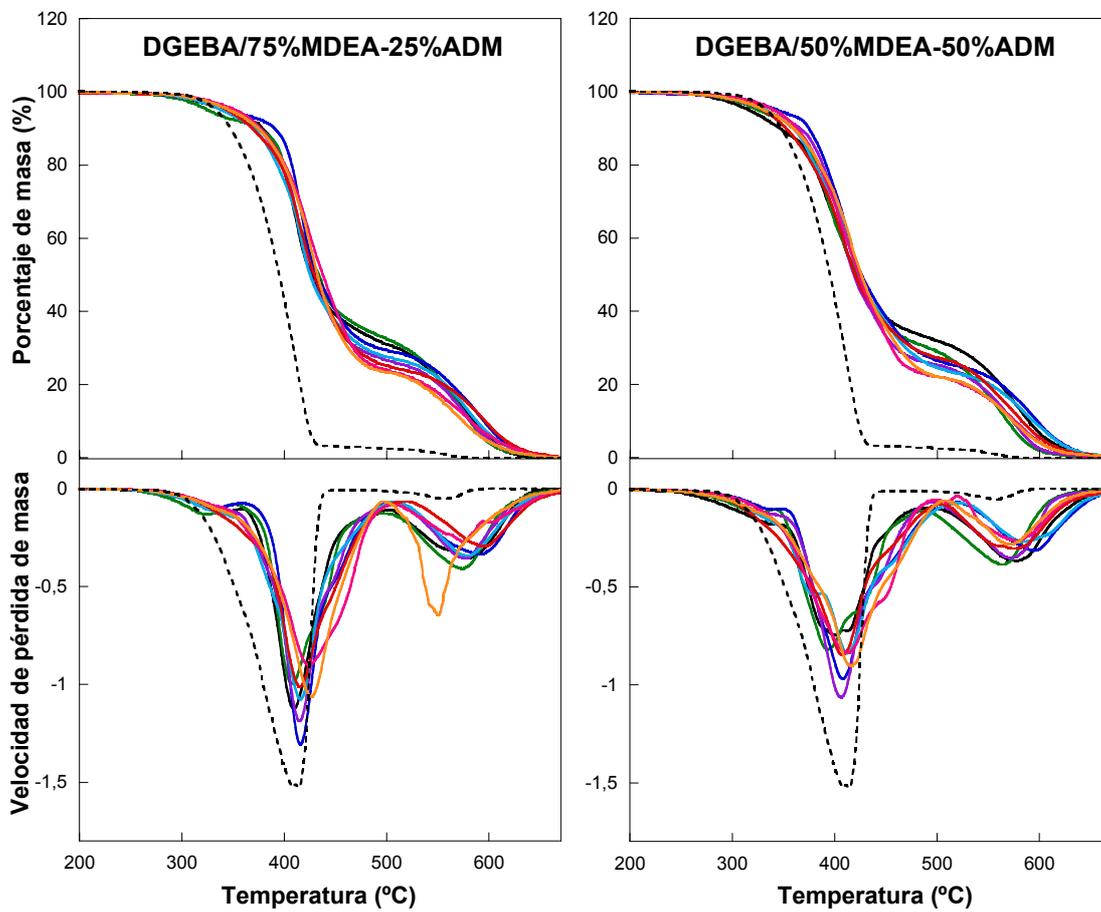
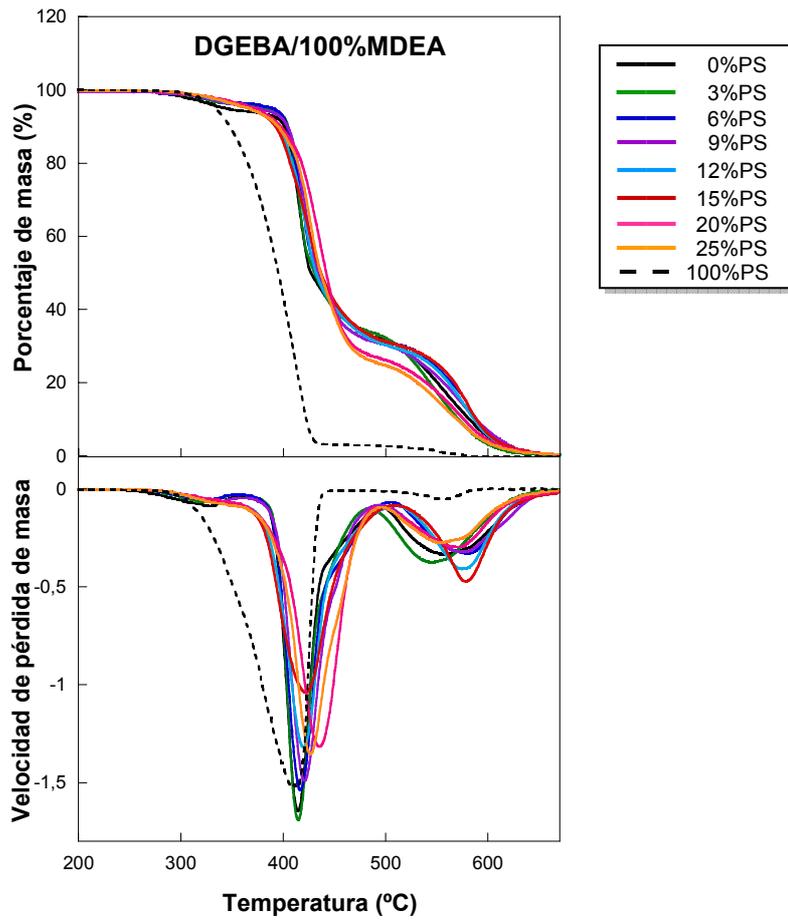
En el resto de sistemas DGEBA/ADM-MDEA, esta segunda etapa de degradación no se observa debido a que las degradaciones de los dos componentes, epoxi-amina y PS, se solapan. Así, como se observa en la Figura 6.7, cuando aumenta la proporción de diamina en el sistema, el pico de máxima degradación del componente epoxi se mueve a mayores temperaturas mientras que el pico correspondiente a la degradación del PS permanece constante, llevando a un solapamiento de ambas degradaciones.

En las mezclas con menores proporciones de PS, 3 y 6% de PS, este pico de degradación no llega a observarse en la DTG de ningún sistema, debido a que a estas composiciones, el tránsito es tan pequeño y gradual que no se consigue detectar significativamente en el termograma.

A la vista de estos resultados, se puede decir que el PS no deteriora la estabilidad térmica de ninguno de los sistemas epoxi-amina analizados.

- *DEGRADACIÓN Y ESTABILIDAD TERMOOXIDATIVA*

En la Figura 6.9 se muestran los termogramas con las correspondientes curvas DTG obtenidos ahora en atmósfera oxidante para los cinco sistemas de estudio sin modificar y modificados con diferentes cantidades de poliestireno. Se muestra además en cada gráfica, el termograma del poliestireno puro obtenido en atmósfera de oxígeno.



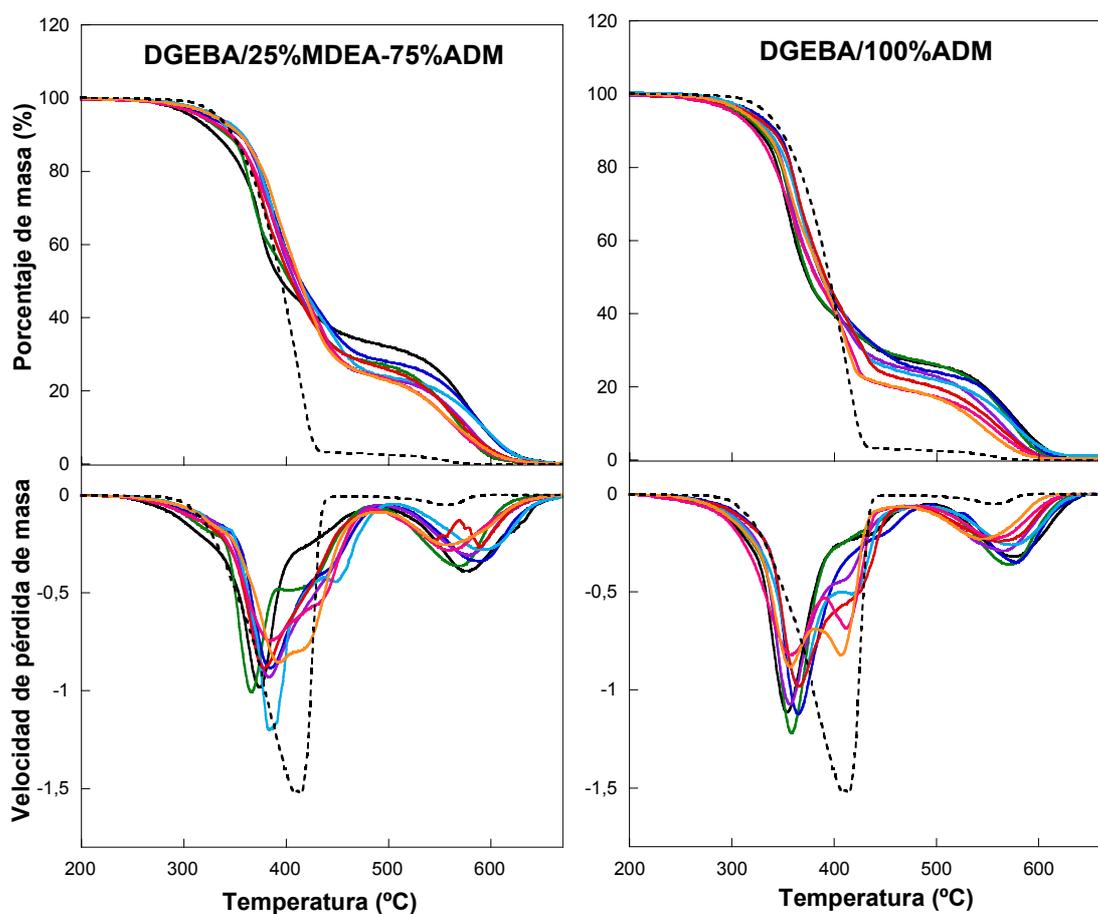


Figura 6.9: Curvas termogravimétricas, TG y DTG, obtenidas en atmósfera oxidante para el PS y cinco sistemas DGEBA/MDEA-ADM (1:1) sin modificar y modificados con diferentes proporciones de PS. Los sistemas DGEBA/MDEA-ADM se diferenciaron en la proporción de equivalentes de MDEA y ADM

A la vista de la Figura 6.9, los termogramas que presentaron los sistemas modificados con PS mantuvieron las características generales observadas en los termogramas de los sistemas sin modificar, en donde la degradación oxidativa ocurrió fundamentalmente en dos pasos, llevando a la total pérdida de masa entorno a 620°C.

A continuación, se analiza el efecto del PS sobre las temperaturas características de la degradación termooxidativa (temperaturas inicial, del onset, final y de los dos picos principales de degradación, T_{P1} y T_{P2}) obtenidas en los diferentes sistemas. Este estudio se muestra en la Figura 6.10:

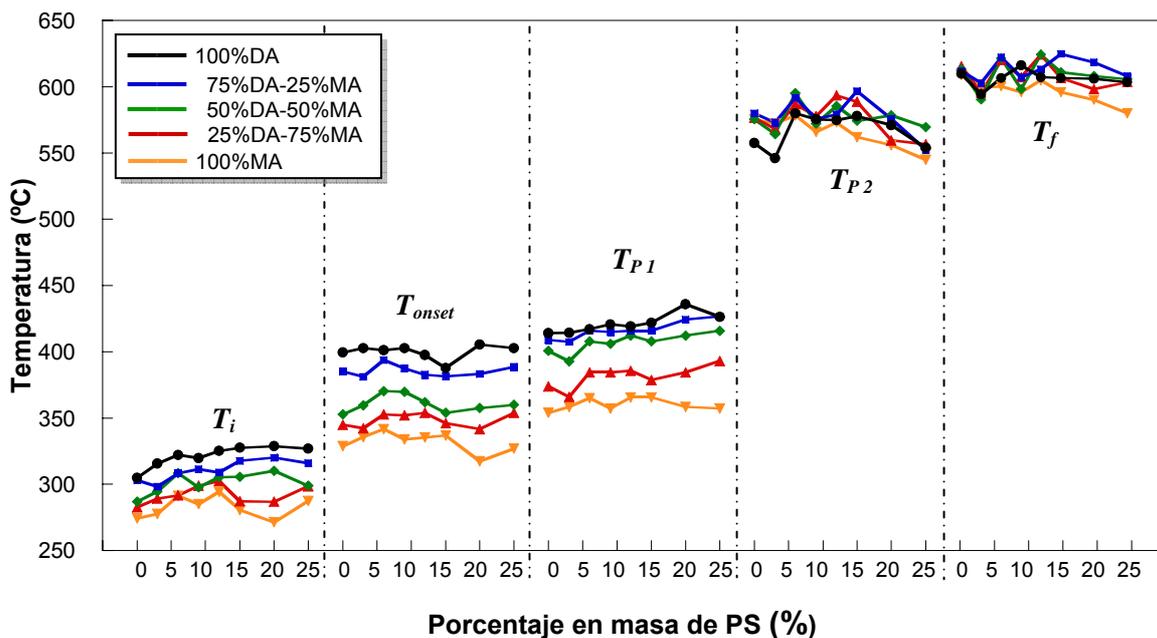


Figura 6.10: Comparación de las temperaturas inicial (T_i), del onset (T_{onset}), final (T_f) y de máxima velocidad de degradación de los dos pasos principales (T_{P1} y T_{P2}), obtenidas en atmósfera oxidante para los cinco sistemas DGEBA/MDEA(DA)-ADM(MA) (1:1) sin modificar y modificados con diferentes proporciones de PS

En atmósfera oxidante, al igual que en atmósfera inerte, el efecto de la proporción de monoamina-diamina (grado de entrecruzamiento) sobre la estabilidad térmica del sistema, se observó a cualquier composición de PS; de forma que, al aumentar la proporción de diamina en el sistema, aumentaron las temperaturas inicial, del onset y del pico de máxima velocidad de degradación (T_{P1}) de todas las mezclas PS+epoxi-amina analizadas.

En cuanto al efecto del modificador sobre estas temperaturas, no se observaron tendencias claras ni grandes desviaciones con la cantidad de PS; por lo que podemos concluir, que el PS no afecta significativamente a las temperaturas características de la degradación de los diferentes sistemas epoxi-amina.

La posición del último paso de degradación parece ser independiente, tanto de la proporción de monoamina-diamina en el sistema, como del porcentaje de modificador; haciendo que la temperatura correspondiente a su pico de degradación (T_{P2}) y la temperatura final de degradación (T_f) sean aproximadamente constantes en los diferentes sistemas epoxi, localizándose T_{P2} a 573 ± 13 °C y T_f a 610 ± 10 °C.

Para analizar más detalladamente el efecto del PS sobre la degradación termooxidativa de los diferentes sistemas epoxi-amina, se compararán los termogramas obtenidos en los sistemas modificados con los correspondientes al sistema epoxi sin modificar y al PS (Figura 6.9). Las principales diferencias entre los termogramas de los sistemas sin modificar y modificados con PS, se encuentran en el porcentaje de masa eliminado en el último paso de degradación y en la zona de 400°C a 430°C, en la cual parece haber para algunos de los sistemas, otro paso de degradación.

a) *Analizando el porcentaje de masa eliminado en la última etapa de degradación* (Tabla 6.5), se obtiene que en general la masa eliminada disminuye cuando el porcentaje de modificador aumenta.

Tabla 6.5: *Porcentaje de masa eliminado en la última etapa de degradación en atmósfera oxidante obtenido en cada termograma*

Proporción de MA - DA	Porcentaje de masa perdido en la última etapa (% W_2)							
	0%	3%	6%	9%	12%	15%	20%	25%
100%MA	26.0	27.3	24.4	24.1	22.8	21.9	19.3	19.8
75%MA-25%DA	32.6	27.6	28.0	23.9	23.5	27.0	24.1	23.5
50%MA-50%DA	32.6	30.6	24.9	25.7	22.9	27.0	22.1	21.6
25%MA-75%DA	31.0	33.0	29.1	26.0	27.0	23.9	23.7	23.5
100%DA	32.1	33.9	30.9	30.7	29.3	30.5	26.8	24.9

Esta tendencia indica que el último paso de degradación corresponde a la degradación de parte del componente epoxi. Este hecho se confirma porque el PS degrada en atmósfera de oxígeno en una única etapa a temperaturas inferiores.

b) *Analizando la región de temperaturas que va desde 400°C a 430°C*, se observa en las curvas TG y DTG que algunos de los sistemas modificados con altos porcentajes de PS presentan otro paso de degradación localizado en esta región. En la Tabla 6.6 se recogen las temperaturas de máxima velocidad correspondientes a este paso de degradación para las mezclas que lo presentaron.

Tabla 6.6: *Temperatura del pico de degradación observado entre 400-430°C para algunas mezclas en atmósfera oxidante*

Proporción de MA - DA	Temperatura del pico de degradación (°C)				
	9%	12%	15%	20%	25%
100%MA	412.2	419.4	418.3	412.2	407.2
75%MA-25%DA	—	—	—	431.7	414.4

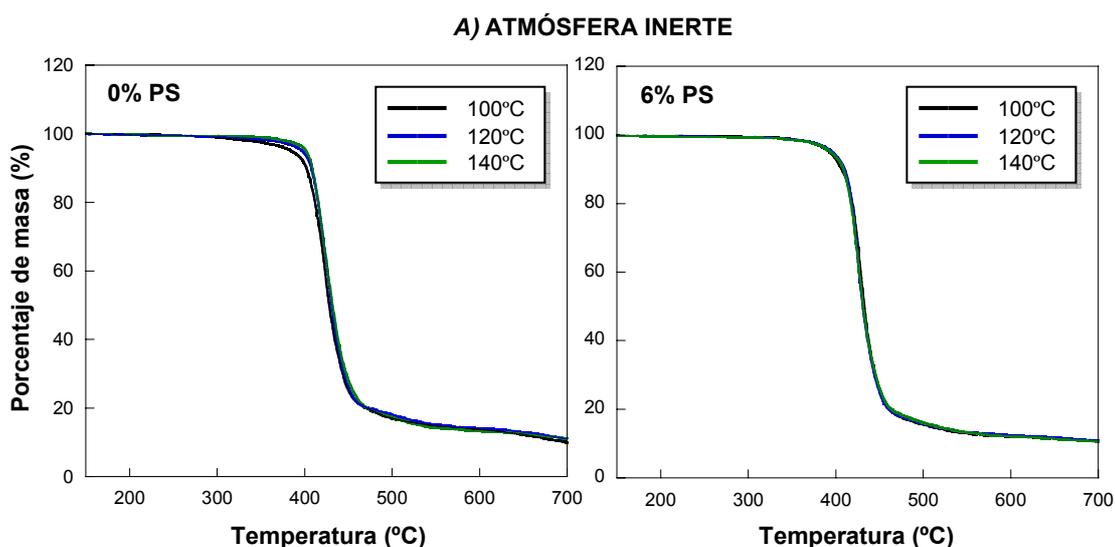
Esta etapa de degradación, que no aparece en los sistemas epoxi puros, debe atribuirse a la degradación del PS, cuyo máximo de degradación en atmósfera de oxígeno se encuentra próximo, entorno a 412°C. Al igual que en atmósfera inerte, este paso de degradación del componente PS no se distingue en el resto de sistemas DGEBA/ADM-MDEA; probablemente debido a que se solapa con el correspondiente a la degradación principal del componente epoxi.

Resumiendo, se puede considerar en líneas generales que el PS tampoco afecta ni deteriora la estabilidad termooxidativa de los sistemas epoxi-amina estudiados.

6.2.3.3 Efecto de la temperatura de polimerización

En este apartado se muestra y se analiza el efecto de la temperatura de polimerización sobre la estabilidad térmica y termooxidativa de los sistemas epoxi curados únicamente con diamina (PS+DGEBA/100%MDEA). Para ello se analizan tres temperaturas de curado diferentes: 100, 120 y 140°C.

En la Figura 6.11 se representan los termogramas obtenidos en atmósfera inerte y en atmósfera oxidante, para el sistema DGEBA/100%MDEA puro y modificado con una de las composiciones de PS (6% en peso de PS), polimerizados a las tres temperaturas de curado.



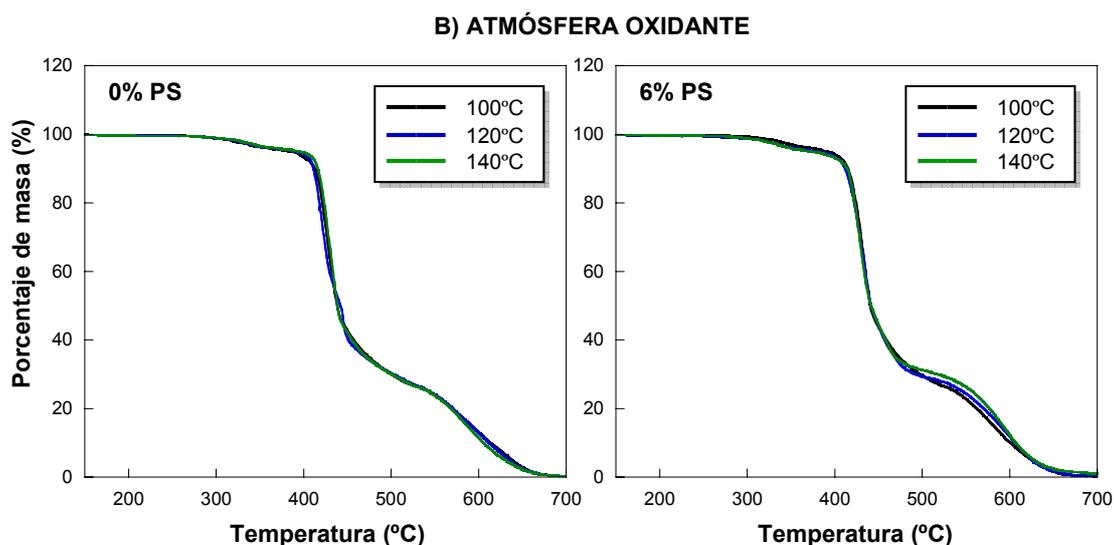


Figura 6.11: Curvas termogravimétricas obtenidas en atmósfera inerte (A) y en atmósfera oxidante (B), para los sistemas DGEBA/100%MDEA neto y modificado con el 6% en peso de PS, curados a tres temperaturas diferentes: 100, 120 y 140°C

La Figura 6.11 muestra que los termogramas obtenidos para los sistemas polimerizados a diferentes temperaturas fueron prácticamente iguales, tanto en atmósfera inerte como en atmósfera oxidante; y lo mismo ocurrió para el resto de mezclas %PS+DGEBA/100%MDEA analizadas.

Por tanto, la temperatura de polimerización no parece afectar a la degradación ni térmica ni termooxidativa de estos sistemas PS+DGEBA/MDEA. Esta circunstancia es indicativa de que el grado de conversión alcanzado en los sistemas polimerizados a estas tres temperaturas no debe ser muy diferente.

Conclusiones

Se ha analizado el efecto que tienen en la estabilidad térmica de los sistemas de estudio, varios factores:

1. La atmósfera del medio, utilizando una atmósfera inerte y una atmósfera oxidante, que permite el análisis respectivamente, de la estabilidad térmica propiamente dicha y la estabilidad termooxidativa
2. La proporción de monoamina-diamina en el sistema
3. La presencia del modificador poliestireno
4. La temperatura de polimerización, para el caso de los sistemas polimerizados sólo con la diamina

Se ha obtenido que:

- *La naturaleza de la atmósfera del horno* afectó a la degradación principalmente en la forma del termograma, en el residuo final obtenido y en la temperatura inicial de degradación. Así, en atmósfera inerte la degradación de los sistemas epoxi-amina netos ocurrió en un único paso llevando a un residuo final entorno al 10-14%, mientras que en atmósfera oxidante la degradación ocurrió en dos o en tres pasos llevando a la pérdida total de masa entorno a 620°C. La degradación de los sistemas empezó a temperaturas ligeramente menores en atmósfera de oxígeno que en atmósfera inerte; sin embargo, las temperaturas del onset y de máxima velocidad de degradación no se vieron afectadas.
- *La proporción de monoamina-diamina en el sistema* tuvo un importante efecto en la estabilidad térmica del sistema. Así, al aumentar la proporción de diamina en el sistema, y con ello su grado de entrecruzamiento, aumentó la estabilidad térmica del sistema aumentando las temperaturas de inicio, del onset y de máxima velocidad de degradación.
- *La presencia del modificador poliestireno* no alteró la estabilidad ni térmica ni termooxidativa de los sistemas, ya que el pico de máxima degradación del componente PS ocurre a temperaturas similares a la de los sistemas epoxi-amina, en ambas atmósferas.
- *La temperatura de curado* no parece afectar a la estabilidad ni térmica ni termooxidativa de los sistemas epoxi polimerizados sólo con diamina (PS+DGEBA/100%DA) en el rango de temperaturas estudiado.

6.3 TEMPERATURAS DE TRANSICIÓN VÍTREA

El objetivo de este apartado es realizar un estudio de la miscibilidad de las diferentes mezclas PS/epoxi-amina en base a las transiciones vítreas que presentan estos materiales totalmente polimerizados. Además, se analizará el efecto que el grado de reticulación del producto final, definido por la proporción de monoamina-diamina en la mezcla, tiene sobre la temperatura de transición vítrea alcanzada por el material.

En este apartado se determinarán y se analizarán por calorimetría diferencial de barrido, las temperaturas de transición vítrea que presentan los cinco sistemas de estudio DGEBA/%ADM-%MDEA polimerizados, sin modificar y modificados con diferentes proporciones de poliestireno.

La temperatura de transición vítrea (T_g) es una de las medidas más importantes y representativas de los materiales poliméricos; ya que a la T_g se produce un cambio radical en las propiedades mecánicas del material, definiendo normalmente la temperatura máxima de utilización del material [28].

Por otro lado, el conocimiento de las transiciones vítreas que presenta una mezcla polimérica, permite establecer, en general, la miscibilidad o inmiscibilidad de dicha mezcla; convirtiéndose en una de las herramientas o criterios más fiables y más utilizados para determinar la compatibilidad de mezclas poliméricas [4].

Una ventaja adicional es que desde los valores que presenta una mezcla de temperaturas de transición vítrea y cambios de calor específico a esas transiciones vítreas (ΔC_p), se puede estimar la composición de cada una de las fases separadas, determinando el grado de miscibilidad de mezclas parcialmente miscibles.

Este apartado dedicado a las transiciones vítreas se divide en varias secciones:

- *Desarrollo teórico*

En esta sección se hace un desarrollo teórico de la transición vítrea, en donde se comenta la importancia y los factores que más contribuyen al valor de T_g alcanzado por un material; se analizan los criterios de miscibilidad de mezclas poliméricas en base a las medidas de T_g , y se presentan diversas ecuaciones teóricas que relacionan la T_g de una mezcla con su composición; finalmente se comentan las consideraciones a tener en cuenta para la determinación de las transiciones vítreas por calorimetría diferencial de barrido.

- *Experimental*

En esta sección se describe la parte experimental del proceso: la preparación de las muestras y la determinación de las transiciones vítreas por DSC.

- *Resultados*

Se exponen y se discuten los resultados obtenidos de temperaturas de transición vítrea (T_g) con sus respectivos cambios de calor específico (ΔC_p); analizando el efecto del grado de reticulación sobre los valores alcanzados, y realizando un estudio de la miscibilidad de los sistemas modificados en base a los valores de T_g obtenidos, haciendo además una estimación de la composición de cada fase separada.

6.3.1 DESARROLLO TEÓRICO

6.3.1.1 Características de la transición vítrea

La transición vítrea es un fenómeno que se presenta en materiales amorfos o en regiones amorfas de materiales parcialmente cristalinos; por tanto, va a ser característica de todos los materiales poliméricos [29].

La transición vítrea consiste en la transformación de un material, desde un estado sólido vítreo a un estado elastomérico viscoso. En el estado vítreo, los movimientos moleculares de las cadenas poliméricas están impedidos; mientras que en la región elastomérica, los segmentos de las cadenas pueden trasladarse y rotar fácilmente. La transición vítrea marcará, por tanto, el comienzo de los movimientos en los segmentos de las cadenas poliméricas.

La transición vítrea es un proceso complejo en el que intervienen no sólo factores termodinámicos sino también factores cinéticos, y se produce bajo la aplicación de calor. Esta transición tendrá lugar en un intervalo estrecho de temperaturas que será diferente y característico para cada material polimérico. Por tanto, la transición vítrea estará caracterizada por la temperatura a la cual tiene lugar, conocida como temperatura de transición vítrea (T_g), siendo la temperatura bajo la cual el material presenta propiedades típicamente vítreas, y sobre la cual el material se reblandece.

Como se ha mencionado anteriormente en el *Capítulo 3*, la T_g de un polímero en formación aumenta con la conversión hasta alcanzar un valor final correspondiente al material totalmente polimerizado, conocido como $T_{g\infty}$. En este capítulo nos

referiremos y analizaremos solamente los valores de T_g obtenidos para los materiales totalmente polimerizados, es decir $T_{g\infty}$.

Valores típicos de temperatura de transición vítrea de materiales poliméricos caen en el rango desde -100°C a 300°C [30]. Para termoestables epoxi-amina se han encontrado en la bibliografía valores de T_g entorno a $100\text{-}200^{\circ}\text{C}$ [31,32].

El conocimiento de la temperatura de transición vítrea es de vital importancia para la química de polímeros y materiales científicos, ya que a esta temperatura se produce un cambio drástico de todas las propiedades del material relacionadas con el procesado y/o prestaciones, y a menudo define su temperatura máxima de uso. Entre las propiedades que cambian drásticamente al superar la T_g destacan [33]: el coeficiente de expansión térmica, la capacidad calorífica, las propiedades mecánicas, que sufren un deterioro casi catastrófico, la temperatura de distorsión al calor, la viscosidad, etc.

FACTORES QUE AFECTAN A LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

La medida de la temperatura de transición vítrea de un material va a venir determinada fundamentalmente por la estructura química del material; pero el valor obtenido en la medida también va a estar influenciado por las condiciones experimentales en que se realiza la medida. A continuación describiré el efecto de estos dos factores:

- *Condiciones experimentales de medida*

La transición vítrea es un proceso complejo que involucra tanto a fenómenos termodinámicos como cinéticos. En consecuencia, la medida de T_g dependerá de las condiciones experimentales en que se realiza la medida: velocidad de ensayo, técnica experimental utilizada, historia térmica de la muestra, etc [34].

- *Estructura química del material*

Para que los materiales alcancen la transición vítrea y pasen al estado elastomérico, se necesita aportar la suficiente energía térmica para vencer las fuerzas que mantienen unidos a los componentes del sólido y crear el espacio suficiente, conocido como volumen libre [35], en el material polimérico.

Las fuerzas a superar son fundamentalmente:

- 1 - rigidez dentro de la cadena polimérica
- 2 - fuerzas intermoleculares entre diferentes cadenas poliméricas

Cuánto mayores sean estas fuerzas en un material, mayor será la energía térmica requerida para vencerlas, y por tanto, mayor será la temperatura de transición vítrea del material.

A continuación, citaré algunos factores relacionados con la estructura química del material que aumentan o disminuyen estas fuerzas moleculares [36], llevando respectivamente a un aumento o a una disminución de la T_g . Entre ellas destacan:

a) *Flexibilidad del esqueleto de la cadena principal*

La flexibilidad de la cadena es probablemente el factor más determinante del valor de T_g . Al aumentar la flexibilidad de la cadena, hay mayor posibilidad de rotar los enlaces, y por tanto la T_g disminuye. La flexibilidad del esqueleto de la cadena depende de la naturaleza de la cadena principal. Así, cadenas basadas en enlaces alifáticos C-C y C-O son en general bastantes flexibles; la introducción de grupos bencénicos en la cadena polimérica aumenta en gran medida la rigidez de la cadena.

b) *Impedimentos estéricos*

Los impedimentos estéricos causados por grupos laterales voluminosos aumentan la rigidez de la cadena polimérica, produciendo un aumento en la T_g . En general, cuanto mayor sea el tamaño de los grupos laterales, mayor será el valor de la T_g ; pero hay que considerar que en la T_g no sólo influye el tamaño de los grupos laterales, sino también la flexibilidad de los mismos.

c) *Simetría*

Cualquier aumento en la simetría de la molécula polimérica contribuirá a disminuir la T_g . La explicación más plausible es un efecto en el volumen libre: cuando la molécula es muy simétrica, las cadenas encuentran más difícil empaquetarse, lo que lleva a la existencia de un mayor volumen libre, y por tanto se requerirá de menor energía térmica para crear el volumen suficiente que permita rotar a la molécula [37].

d) *Peso molecular*

En general, la T_g de un polímero aumenta asintóticamente con el aumento de su peso molecular promedio, hasta un valor limitante para polímeros de altos pesos moleculares.

Los polímeros de bajo peso molecular tendrán, en un volumen dado, mayor número de finales de cadena que los polímeros de alto peso molecular; los cuales son más activos que segmentos del centro de la cadena, produciendo

mayor movilidad en el material. Es razonable por tanto, que la T_g aumente con la disminución de grupos finales, y en consecuencia con el aumento del peso molecular del polímero.

e) *Densidad de entrecruzamientos*

La densidad de entrecruzamientos del material polimérico es otro factor estructural que afecta a la temperatura de transición vítrea. En general, este efecto es reducido para materiales con pocos entrecruzamientos, como los elastómeros; sin embargo, para materiales con mayor grado de reticulación, como los termoestables, la T_g se verá muy afectada por la densidad de entrecruzamientos [38]. Así, al aumentar el grado de reticulación de un material polimérico, se reduce la movilidad de sus cadenas, aumentando el valor de la temperatura de transición vítrea.

f) *Naturaleza de las fuerzas intermoleculares*

Las fuerzas atractivas entre las moléculas pueden ser de diferente naturaleza. Cuánto más fuertes sean estas fuerzas, las cadenas poliméricas tendrán menor movilidad y estarán menos separadas, reduciendo el volumen libre del material; en consecuencia, se requerirá de mayor energía térmica para vencerlas llevando a valores más altos de T_g .

Cualquier aumento en la polaridad del material, producido por la presencia de grupos o átomos polares, aumentará la fuerza de interacción entre las moléculas incrementando la T_g . Los enlaces de hidrógeno tienen un efecto similar al de los grupos polares: la presencia de enlaces de hidrógeno aumentará la T_g del material final.

g) *Presencia de aditivos*

La presencia en un material polimérico de aditivos, fibras, líquidos, monómeros residuales y/o impurezas de bajo peso molecular, causará, en general, la separación de las cadenas poliméricas y un aumento en la movilidad. Este efecto plastificante producirá una importante reducción de la temperatura de transición vítrea del material.

De entre estos factores que afectan a la transición vítrea, el efecto de la densidad de entrecruzamientos será el de mayor importancia en este trabajo, ya que estamos modificando de forma continua y controlada la densidad de entrecruzamientos del material final.

6.3.1.2 Transición vítrea en mezclas poliméricas

La medida de las temperaturas de transición vítrea en mezclas poliméricas es probablemente la técnica experimental más utilizada para valorar la miscibilidad de los componentes que forman las mezclas.

La modificación de un material polimérico con otro polímero puede afectar grandemente a la transición vítrea del material: aumentando el número de transiciones vítreas, variando la temperatura a la que se produce la transición vítrea, aumentando la anchura del intervalo de temperaturas donde ocurre la transición vítrea y variando el cambio de calor específico a la transición vítrea.

Existen criterios que permiten establecer la miscibilidad o inmiscibilidad de una mezcla polimérica a partir del análisis del número de transiciones vítreas y de su posición en el eje de temperaturas.

CRITERIOS DE MISCIBILIDAD

El criterio de miscibilidad/inmiscibilidad de una mezcla polimérica en base a las transiciones vítreas que presenta dicha mezcla, consiste en [4, 39]:

- *mezclas miscibles o compatibles*, presentan una única transición vítrea a una temperatura intermedia entre las de los dos componentes que forman la mezcla.
- *mezclas inmiscibles o separadas en fases*, presentan dos transiciones vítreas próximas a las de los dos componentes puros.

En el caso de mezclas inmiscibles se pueden distinguir dos casos: mezclas totalmente inmiscibles, cuyas temperaturas de transición vítrea son idénticas a las de los componentes puros, y mezclas parcialmente miscibles, cuyas temperaturas de transición vítrea están desplazadas con respecto a las de los componentes puros.

Por tanto, en base a las transiciones vítreas que presenta una mezcla polimérica, se pueden distinguir tres casos:

- a) Mezclas miscibles
- b) Mezclas totalmente inmiscibles
- c) Mezclas parcialmente miscibles

A continuación, se discutirán las características principales de las transiciones vítreas en cada uno de estos tipos de mezclas:

a) *Mezclas miscibles*

Las mezclas miscibles muestran una única transición vítrea, localizada a una temperatura intermedia entre las temperaturas de transición vítrea de los componentes puros que forman la mezcla. La temperatura de transición vítrea de una mezcla miscible sigue una relación única con la composición de la mezcla; la cual ha sido modelada en la bibliografía por diferentes relaciones y ecuaciones. Un hecho adicional es que la transición vítrea es generalmente más ancha que las correspondientes a los componentes puros. Otro hecho adicional es que el cambio de calor específico a la T_g de una mezcla miscible, es un promedio simple en peso de los cambios de calor específico a la T_g de los componentes puros que forman la mezcla ($\Delta C_p = w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2}$).

b) *Mezclas totalmente inmiscibles*

Las mezclas totalmente inmiscibles se presentan formando dos fases separadas, donde cada fase contiene a un único componente puro. Estas mezclas se caracterizan por presentar dos transiciones vítreas a las mismas temperaturas (T_g) y con los mismos cambios de calor específico (ΔC_p) y anchuras que las transiciones vítreas de los respectivos componentes puros que forman la mezcla. Por tanto, las transiciones vítreas de las mezclas totalmente inmiscibles van a ser independientes de la composición de la mezcla, y van a tener las mismas características que las transiciones vítreas de los respectivos componentes puros.

c) *Mezclas parcialmente miscibles*

En el caso intermedio donde hay miscibilidad parcial entre los componentes que forman la mezcla, la mezcla estará constituida por dos fases, cada una de las cuales estará enriquecida en uno de los componentes de la mezcla, pero disolverá también a parte del otro componente. En este caso, la mezcla mostrará dos transiciones vítreas que serán más anchas que las correspondientes a mezclas totalmente inmiscibles, y que además, se moverán con respecto a las de los componentes puros, acercándose una a la otra en el eje de temperaturas.

En una mezcla inmiscible, la combinación de ambos, ensanchamientos en las transiciones vítreas y desplazamientos a mayores temperaturas de la T_g menor y a menor temperatura para T_g mayor, es indicativo de que aumenta la compatibilidad del sistema inmiscible.

El acercamiento de las temperaturas de transición vítrea de una mezcla inmiscible con respecto a las de los componentes puros, puede atribuirse a que

cada fase separada disuelve parte del otro componente. En consecuencia, los valores de temperatura de transición vítrea que presentan las mezclas parcialmente inmiscibles serán función de la composición que tenga cada una de las fases separadas.

Si el equilibrio termodinámico se ha alcanzado, se puede considerar a cada una de las fases separadas como un sistema totalmente miscible; y de esta forma, se pueden aplicar individualmente, a cada fase separada, las ecuaciones que relacionan la T_g de una mezcla miscible con su composición, estimándose así las composiciones teóricas de las fases separadas.

En conclusión, la medida y el análisis de las transiciones vítreas que presentan las mezclas poliméricas y su comparación con las correspondientes a los componentes puros, resulta ser un criterio útil para estimar la miscibilidad de dichas mezclas. Sin embargo, es importante aclarar que estos métodos pueden llevar a errores, ya que una única T_g intermedia a la de los componentes puros es una condición necesaria, pero a veces inconcluyente de la homogeneidad de la mezcla.

Hay dos circunstancias fundamentales donde una mezcla inmiscible puede mostrar una única transición vítrea, llevando a una posible asignación errónea de la miscibilidad de la mezcla [4,39]:

- *Transiciones vítreas muy próximas*

Si las temperaturas de transición vítrea de las fases separadas se encuentran muy próximas, puede ocurrir un solapamiento de ambas transiciones, y aparecer como una única transición vítrea ancha en su determinación por las técnicas de análisis térmico. Por tanto, la aplicación del criterio de miscibilidad en base a las T_g , requiere que las T_g de los componentes puros estén lo suficientemente alejadas una de la otra, para que la resolución de las T_g sea posible.

Transiciones vítreas cuyas T_g están separadas unos 15°C pueden ser resueltas con cuidado por técnicas de análisis térmico [40]; sin embargo, transiciones separadas menos de 10°C, normalmente aparecerán como una amplia transición vítrea, requiriendo de una técnica más sofisticada para su resolución.

- *Transición vítrea no detectable*

En sistemas inmiscibles, si uno de los componentes de la mezcla está presente en muy pequeña cantidad, su transición vítrea puede no ser detectada por la técnica experimental utilizada, dependiendo de su sensibilidad, lo que puede llevar a una asignación errónea de miscibilidad.

RELACIONES TEÓRICAS ENTRE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA Y LA COMPOSICIÓN DE UNA MEZCLA POLIMÉRICA

Como se ha mencionado anteriormente, existe una relación entre la temperatura de transición vítrea de una mezcla miscible y su composición.

Se han propuesto y utilizado en la bibliografía numerosas ecuaciones teóricas para modelar esta relación entre la T_g y la composición de mezclas compatibles. Entre estas ecuaciones tenemos [34]: la ecuación de Fox, la ecuación de Wood, la ecuación de Couchman, la ecuación de Gordon Taylor, ecuación de Kelley-Bueche, la ecuación de Tobalsky-Shen, etc.

Originalmente, la mayoría de estas expresiones se aplicaron a copolímeros o a mezclas polímero-disolvente, pero recientemente algunas de ellas se aplicaron también con éxito a mezclas poliméricas.

A continuación, se describirán tres relaciones T_g -composición que han sido utilizadas ampliamente en la bibliografía:

- Ecuación de Fox
- Ecuación de Couchman
- Ecuación de Gordon-Taylor

- *Ecuación de Fox*

La ecuación de Fox [41] es una de las ecuaciones que se ha utilizado con más frecuencia. Esta ecuación incluye la regla inversa de las mezclas, y es dada por:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g_1}} + \frac{w_2}{T_{g_2}} \quad (6.1)$$

donde T_g es la temperatura de transición vítrea de la mezcla; T_{g_1} y T_{g_2} son las temperaturas de transición vítrea de los componentes puros 1 y 2; y, w_1 y w_2 son las fracciones en masa de los componentes 1 y 2 en la mezcla.

Esta ecuación fue originalmente derivada para describir la T_g de copolímeros al azar; sin embargo, fue capaz de describir satisfactoriamente la dependencia T_g -composición de varias mezclas poliméricas miscibles.

- *Ecuación de Couchman*

Basada en una teoría termodinámica clásica, Couchman y Karasz [42,43] derivaron una relación que predice la dependencia de la T_g con la composición de mezclas binarias de polímeros altamente miscibles y de otros sistemas [43-45]. Esta relación es dada por:

$$\ln T_g = \frac{w_1 \Delta C_{p1} \ln T_{g1} + w_2 \Delta C_{p2} \ln T_{g2}}{w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2}} \quad (6.2)$$

donde T_g es la temperatura de transición vítrea de la mezcla; T_{g1} y T_{g2} son las temperaturas de transición vítrea de los componentes puros 1 y 2; y, w_1 y w_2 son las fracciones en masa de los componentes 1 y 2 en la mezcla. Esta ecuación fue derivada para mezclas íntimamente miscibles.

- **Ecuación de Gordon-Taylor**

Gordon y Taylor [46] han propuesto la siguiente relación entre la T_g y la composición:

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + K w_2 T_{g2}}{w_1 + K w_2} \quad (6.3)$$

donde K es un parámetro que relaciona el cambio del coeficiente de expansión cúbica a la T_g y el volumen específico de las componentes de la mezcla. Se suele considerar a K como un parámetro ajustable. Al igual que en las relaciones anteriores, T_g es la temperatura de transición vítrea de la mezcla; T_{g1} y T_{g2} son las temperaturas de transición vítrea de los componentes puros 1 y 2; y, w_1 y w_2 son las fracciones en masa de los componentes 1 y 2 en la mezcla.

Si se conoce la relación que existe entre la temperatura de transición vítrea y la composición de una mezcla polimérica, se puede determinar la composición de una mezcla concreta a partir de la medida de su T_g .

Varias mezclas poliméricas compatibles [47-49] mostraron una dependencia T_g - composición, que puede ser representada adecuadamente por algunas de las ecuaciones descritas anteriormente.

6.3.1.3 Medida de la transición vítrea por DSC

En la región de transición vítrea muchas propiedades macroscópicas del material cambian drásticamente (viscosidad, propiedades mecánicas, propiedades dieléctricas...). La medida de cada una de estas propiedades puede formar la base para la determinación experimental de la T_g [30]. En consecuencia, existe una gran cantidad de métodos o técnicas que pueden utilizarse para la medida de la T_g en

polímeros [50], como son: análisis térmico diferencial (DTA), análisis termoóptico (TOA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), medidas dinamomecánicas, medidas dieléctricas, dilatometría, difractometría, etc.

Entre las diferentes técnicas, prestaré especial interés a la medida de la transición vítrea por calorimetría diferencial de barrido, ya que ha sido la técnica empleada para determinar la transición vítrea en nuestros materiales de estudio.

Las ventajas que presenta la calorimetría diferencial de barrido frente a otras técnicas para la medida de las T_g son la facilidad de operación, rapidez de medida, que solamente se requieren pequeñas cantidades de muestra y que la historia térmica de la muestra puede ser controlada con gran precisión.

La mayoría de los estudios por calorimetría diferencial de barrido en polímeros amorfos, están basados en la determinación de su temperatura de transición vítrea y en la medida del cambio de calor específico durante la misma. Por otro lado, la calorimetría diferencial de barrido es especialmente válida y ha sido ampliamente utilizada para el estudio de la compatibilidad de mezclas poliméricas [51,52].

La medida de la temperatura de transición vítrea por DSC está basada en el hecho de que cuando un material alcanza la región donde tiene lugar la transición vítrea se produce un cambio brusco en su capacidad calorífica (ΔC_p), debido a la gran mejora del movimiento molecular que experimenta el polímero al pasar del estado vítreo al estado elastomérico.

Como la calorimetría diferencial de barrido mide la cantidad de calor absorbido o cedido por un material en función de la temperatura, el flujo de calor que sale del DSC será proporcional a la capacidad calorífica de la muestra en ausencia de reacciones endotérmicas o exotérmicas. Esto hace que la capacidad calorífica de un material pueda ser medida fácilmente por DSC, y en consecuencia, que también se pueda detectar fácilmente su transición vítrea.

Los termogramas de DSC son representaciones de capacidad calorífica frente a temperatura. La transición vítrea, que implica un cambio brusco en la capacidad calorífica del material, se detectará en el termograma como una alteración o un escalón en la línea base del DSC a la temperatura de transición vítrea. La forma general que adopta es similar a la mostrada en la Figura 6.12.

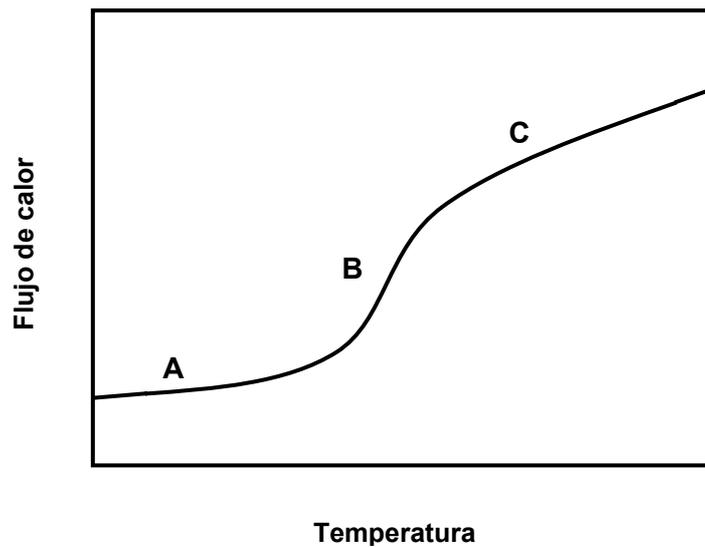


Figura 6.12: Forma general de una transición vítrea en un ensayo de DSC

La transición vítrea en DSC se caracteriza por tres regiones más o menos lineales [53]: la región inicial (A), que tiene la pendiente más pequeña y corresponde al estado vítreo; la región del medio (B), que tiene la mayor pendiente y representa el rápido descongelamiento del movimiento segmental durante la transición vítrea; y la región final (C), que tiene una pendiente intermedia característica de elastómeros.

El fenómeno de la transición vítrea es un proceso complejo de no equilibrio y con un carácter cinético. Este hecho se manifiesta en que los valores obtenidos de la transición vítrea van a depender en gran medida de las condiciones experimentales en que se realiza la medida, en especial la velocidad de calentamiento o enfriamiento y la historia térmica de la muestra en el estado vítreo. Para eliminar los efectos de la historia térmica de la muestra y evitar fenómenos de “physical aging”, es recomendable determinar la T_g del material en el segundo barrido de calentamiento del DSC, después de un primer calentamiento por encima de la T_g del material.

Por otro lado, la medida de la T_g va a depender también de una definición arbitraria, se puede tomar el onset, la mitad del cambio de capacidad calorífica u otra [54].

A continuación señalaremos algunas dificultades que podemos encontrar en la medida por DSC de la T_g de nuestros sistemas:

- En polímeros altamente entrecruzados puede ser difícil medir las T_g por DSC debido a la gran restricción del movimiento de las cadenas principales del polímero, que producen que el cambio en la capacidad calorífica sea pequeño y ocurra en un amplio intervalo de temperaturas, introduciendo un gran error en la determinación de la T_g [29].
- En mezclas poliméricas separadas en fases puede haber problemas para visualizar las dos transiciones vítreas, observándose únicamente una. Esto, como vimos anteriormente, puede suceder cuando:
 - Las T_g de las fases separadas están muy próximas, produciendo un solapamiento de ambos saltos en la señal de DSC y observándose únicamente una transición vítrea ancha.
 - La cantidad de una de las fases es muy pequeña, haciendo que su T_g no sea detectable por DSC.

6.3.2 EXPERIMENTAL

Preparación de las muestras

Se prepararon muestras de los cinco sistemas DGEBA/%MDEA-%ADM (1:1) de estudio, sin modificar y modificados con diferentes cantidades de PS (con el 3, 6, 9, 12, 15, 20 y 25% en masa de PS para el caso del sistema DGEBA/100%MDEA, y con el 6, 15 y 25% en masa de PS para el resto de sistemas), para la determinación de sus transiciones vítreas.

El procedimiento seguido en la preparación de estas muestras consistió en:

PREPARACIÓN DE MUESTRAS SIN MODIFICADOR

Se coloca la cantidad adecuada de DGEBA en un vidrio de reloj y se calienta a 120°C en un horno durante unos 10 minutos aproximadamente. A continuación, se saca del horno y se le añade rápidamente la cantidad correspondiente de MDEA a temperatura ambiente, agitando posteriormente durante unos 2 minutos con una varilla de metal. Finalmente, una vez que la mezcla se ha enfriado totalmente, se coloca sobre una balanza y con una micropipeta se vierte la cantidad correspondiente de ADM, agitando seguidamente la mezcla durante otros 2 minutos.

En el caso de muestras curadas sólo con la diamina (MDEA), sobraría el último paso de la preparación; y para el caso de muestras polimerizadas sólo con la monoamina, la ADM se añadiría directamente sobre el DGEBA a temperatura ambiente.

PREPARACIÓN DE MUESTRAS CON MODIFICADOR

En el caso de que la mezcla a preparar contenga modificador (PS) se procede de la siguiente manera: se coloca el DGEBA en un vidrio de reloj y se le añade la cantidad correspondiente de PS. A continuación, la mezcla se coloca en un horno a 140°C y se mantiene durante varias horas, agitando de vez en cuando hasta conseguir la total disolución de la mezcla. Una vez disuelta la muestra, se saca del horno y se agita continuamente con ayuda de una varilla, hasta que alcanza la temperatura ambiente. Los siguientes pasos son iguales a los descritos para la preparación de las muestras sin modificador.

En este estudio se pretende medir la transición vítrea de los materiales finales, una vez que han polimerizado totalmente. Procediendo de la forma descrita, tendríamos preparadas muestras de los sistemas de estudio todavía sin polimerizar. Como la polimerización y el curado de los sistemas de estudio se realizará en el mismo aparato donde posteriormente se determinarán las temperaturas de transición vítrea, las muestras estarían ya preparadas y listas para ser ensayadas.

Realización y análisis de las medidas por DSC

Las medidas de las transiciones vítreas de los sistemas de estudio se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido de Perkin Elmer, DSC-7 (descrito en la *Sección 2.2.2.1 del Capítulo 2* de Técnicas Experimentales).

Para realizar los ensayos, se introdujeron pequeñas cantidades de las muestras preparadas, sobre 5 mg, en cápsulas de aluminio especiales para DSC; a continuación las cápsulas se sellaron herméticamente y se colocaron en el DSC, utilizando como referencia cápsulas idénticas vacías.

Los ensayos realizados para determinar las transiciones vítreas, consistieron en someter a cada formulación estudiada a dos barridos sucesivos de calentamiento, desde 30 hasta 330°C a una velocidad constante de 10°C/min bajo atmósfera inerte de nitrógeno. En el primer barrido de calentamiento tendrá lugar la polimerización completa del material, mientras que en el segundo barrido de calentamiento, se observarán los eventos térmicos correspondientes a los materiales totalmente polimerizados, es decir, la transición o transiciones vítreas de los materiales finales. Por tanto, la determinación de las transiciones vítreas se realizará en el segundo barrido de calentamiento del ensayo de DSC.

Para establecer la temperatura de transición vítrea es necesario darle una definición; se definió la T_g como el punto medio del salto de la transición ($\Delta C_p/2$), medido desde la extensión de la línea base antes y después del salto.

Se ha utilizado el software del DSC-7 para determinar los parámetros de cada transición vítrea; el software calcula automáticamente la temperatura y el cambio de calor específico correspondientes a una transición (T_g , ΔC_p), una vez que se han seleccionado dos puntos, uno antes y otro después de la transición y se han corregido adecuadamente las tangentes a esos puntos.

6.3.3 RESULTADOS

Se han medido por DSC las transiciones vítreas de nuestros sistemas de estudio DGEBA/ADM-MDEA (1:1) totalmente polimerizados, para diferentes proporciones de monoamina (ADM) - diamina (MDEA) y modificados con cantidades variables de PS. Cada una de las transiciones vítreas observadas se caracterizó midiendo la temperatura de la transición vítrea (T_g) y el cambio de calor específico a dicha transición (ΔC_p).

Además, se ha realizado un estudio de la miscibilidad de las diferentes mezclas poliestireno/sistema epoxi-amina en base a los valores de transición vítrea que presentaron dichas mezclas; donde se estimó la composición de cada fase separada utilizando las ecuaciones de Fox y de Couchman.

A continuación, expondré y discutiré los resultados obtenidos, en primer lugar para los sistemas sin modificar, analizando el efecto del grado de reticulación del sistema (proporción de monoamina-diamina) sobre la transición vítrea; y luego para los sistemas modificados, analizando el efecto de la proporción de PS sobre la transición vítrea y la miscibilidad de las mezclas en base a los valores de T_g obtenidos.

6.3.3.1 Transición vítrea en sistemas sin modificador: Efecto del grado de reticulación

En este apartado se muestran y se analizan las transiciones vítreas obtenidas para los cinco sistemas de estudio DGEBA/ADM-MDEA (1:1) sin modificar.

En la Figura 6.13 se recogen los segundos barridos de DSC normalizados por la masa, obtenidos para los cinco sistemas en la región donde se observan las transiciones vítreas. Los ensayos se desplazaron en el eje de ordenadas (potencias) para una mejor comparación y evitar solapamientos.

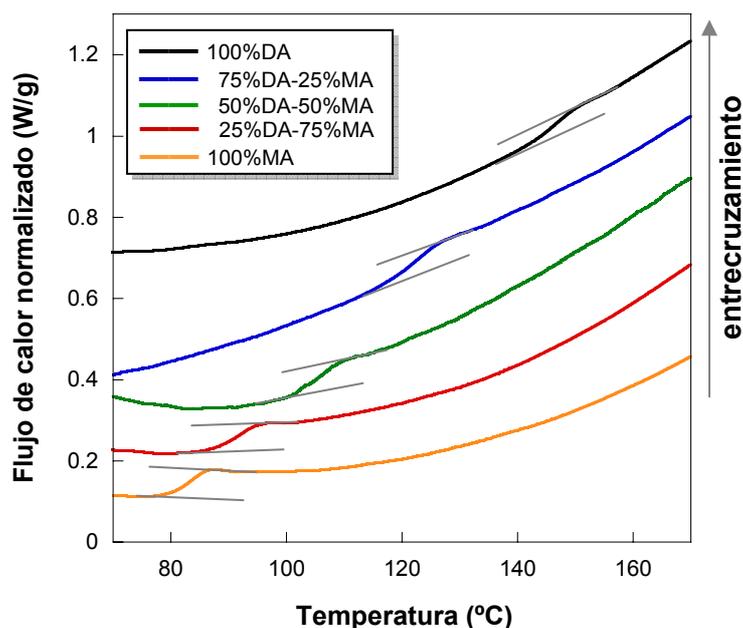


Figura 6.13: Transiciones vítreas obtenidas en varios sistemas DGEBA/MDEA-ADM (1:1) con diferentes proporciones de equivalentes de MDEA (DA) y ADM (MA)

En la Tabla 6.7 se recogen los valores de temperatura (T_g) y cambio de calor específico (ΔC_p) correspondientes a las transiciones vítreas de los cinco sistemas DGEBA/ADM-MDEA (1:1) analizados.

Tabla 6.7: Valores de la transición vítrea obtenidos para cada sistema DGEBA/%MA-%DA

Proporción de MA - DA	Parámetros característicos de la transición vítrea	
	T_g ($^{\circ}C$)	ΔC_p ($J / g^{\circ}C$)
100%MA	82.9	0.424
75%MA-25%DA	91.2	0.404
50%MA-50%DA	105.1	0.391
25%MA-75%DA	120.8	0.382
100%DA	146.2	0.317

Los cinco sistemas de estudio se diferencian en la proporción de monoamina-diamina presente en el sistema, lo que afecta directamente al grado de reticulación alcanzado por el material polimerizado, que determinará el valor de su transición vítrea.

Es importante tener en cuenta que las variaciones en la transición vítrea de nuestros sistemas pueden deberse, además de al grado de reticulación, a diferencias en la flexibilidad de los agentes polimerizantes; sin embargo, como la monoamina y la diamina tienen estructuras moleculares similares, las diferencias en la T_g se pueden atribuir principalmente al grado de reticulación alcanzado por el material final.

Analizando la transición vítrea de los sistemas en función de la proporción de monoamina-diamina o en función del grado de reticulación del sistema, se obtiene que:

- La temperatura de transición vítrea aumentó al aumentar en el sistema la proporción de diamina y disminuir la de monoamina. Esta tendencia es lógica porque aumenta el grado de reticulación del sistema, haciendo que las redes poliméricas sean más rígidas, y en consecuencia que se requiera de una mayor energía (o temperatura) para que los segmentos moleculares empiecen a moverse, incrementando el valor de T_g [55,56].

En la Figura 6.14 se representa el aumento que experimenta la T_g del material al aumentar la proporción de diamina en la mezcla.

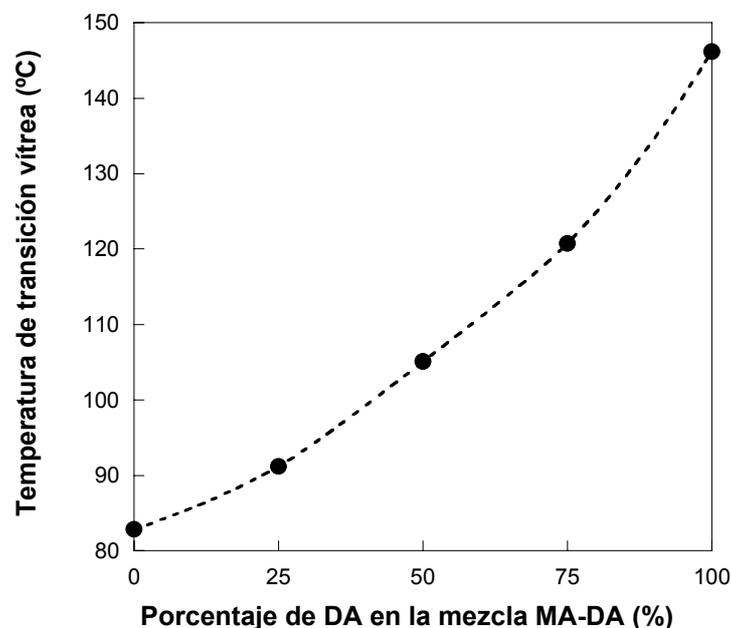


Figura 6.14: Temperatura de transición vítrea obtenida para sistemas DGEBA/ MDEA-ADM (1:1) con diferentes proporciones de equivalentes de MDEA (DA) y ADM (MA)

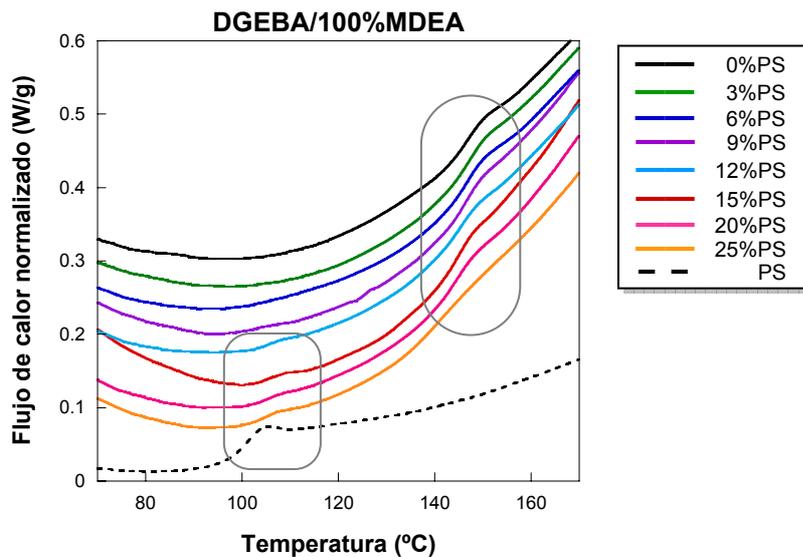
Se observa que el aumento de la T_g con la proporción de diamina en el sistema no es lineal, sino que crece exponencialmente, produciéndose los mayores incrementos de la T_g con las proporciones de diamina más altas, y por tanto con los mayores grados de reticulación en el sistema. En consecuencia, la sustitución de pequeñas proporciones de monoamina en el sistema epoxi-diamina, llevará a deterioros importantes de las propiedades térmicas del material.

- El cambio de calor específico durante la transición vítrea (ΔC_p) disminuyó al aumentar la proporción de diamina en el sistema (con el aumento del grado de entrecruzamiento del material). Esta tendencia, opuesta a la observada en la T_g , puede explicarse porque la capacidad calorífica de un material aumenta con el número de modos de movimiento activos que tenga el material, y disminuye con su grado de rigidez. Esto hace que la capacidad calorífica de un material en el estado elastomérico dependa del grado de reticulación que tenga, disminuyendo con el y llevando a cambios más pequeños de calor específico durante la transición vítrea.

6.3.3.2 Transición vítrea en sistemas modificados: Estudio de la miscibilidad de las mezclas

En este apartado se muestran y se analizan las transiciones vítreas observadas en los cinco sistemas DGEBA/ADM-MDEA (1:1) de estudio, sin modificar y modificados con diferentes cantidades de PS: con el 3, 6, 9, 12, 15, 20 y 25% en masa de PS para el sistema DGEBA/100%MDEA, y con el 6, 15 y 25% en masa de PS para el resto de sistemas.

En la Figura 6.15 se muestran las transiciones vítreas obtenidas en los ensayos de DSC para cada uno de las mezclas analizadas; se muestra también la transición vítrea correspondiente al poliestireno puro.



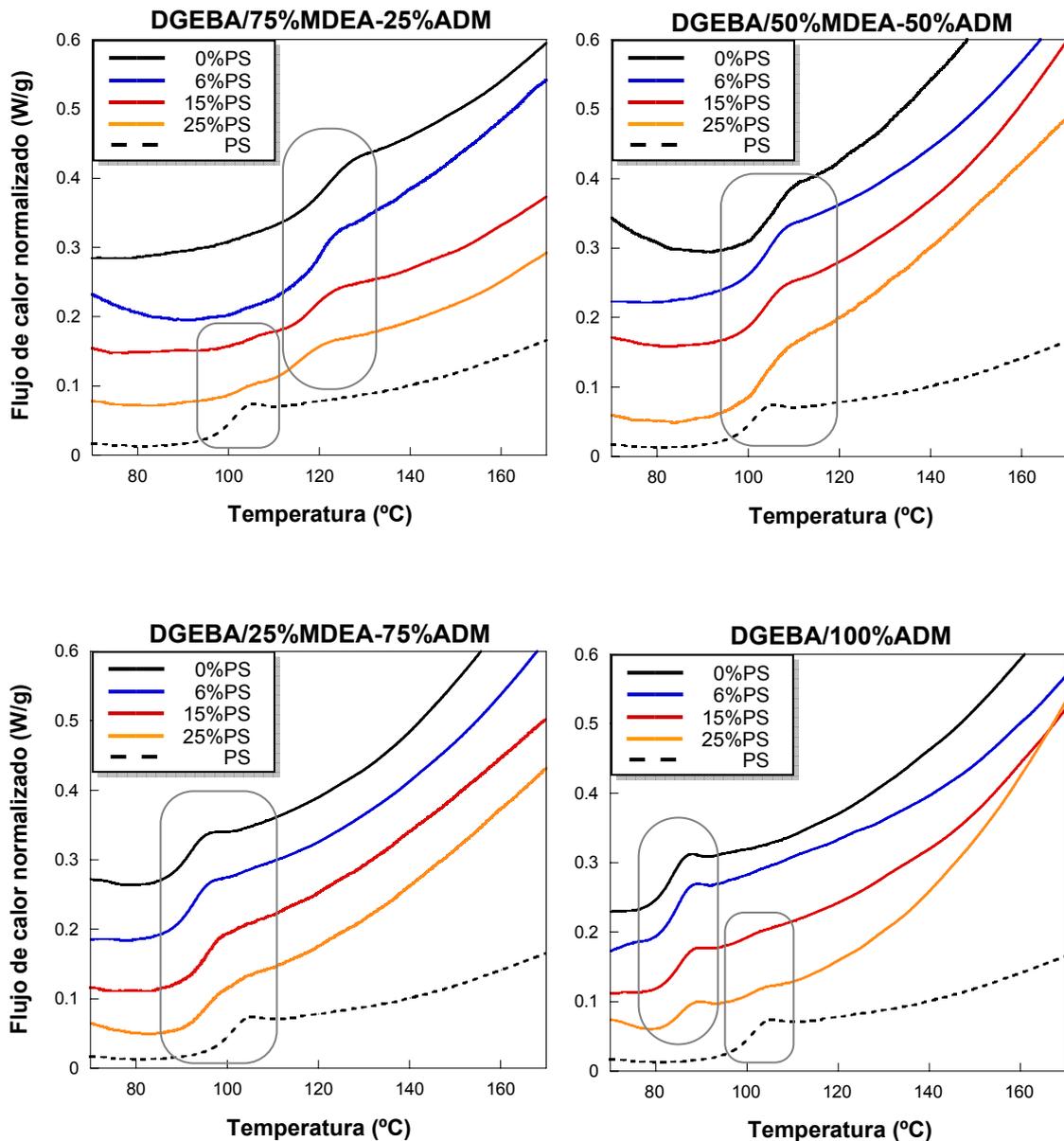


Figura 6.15: Transiciones vítreas obtenidas para el PS y cinco sistemas DGEBA/MDEA-ADM (1:1), sin modificar y modificados con diferentes proporciones de PS. Los sistemas DGEBA/MDEA-ADM se diferenciaron en la proporción de equivalentes de MDEA y ADM

En la Figura 6.15 se observa que los cinco sistemas DGEBA/%MDEA-%ADM modificados con PS presentaron dos comportamientos diferentes en función del número de transiciones vítreas que mostraron. Así:

- *Mezclas que presentaron dos transiciones vítreas:* Tres de los sistemas modificados mostraron dos transiciones vítreas para composiciones de modificador mayores o iguales al 12%. Estas mezclas fueron:

PS + DGEBA / 100%MDEA

PS + DGEBA / 75%MDEA-25% ADM

PS + DGEBA / 100%ADM

- *Mezclas que presentaron una transición vítrea:* Los otros dos sistemas modificados mostraron solamente una transición vítrea para cualquiera de las composiciones de PS estudiadas. Estas mezclas fueron:

PS + DGEBA / 50%MDEA-50%ADM

PS + DGEBA / 25%MDEA-75%ADM

En la Tabla 6.8 se recogen los valores de temperatura (T_g) y cambio de calor específico (ΔC_p) correspondientes a cada una de las transiciones vítreas observadas:

Tabla 6.8: Valores de las transiciones vítreas obtenidas para varios sistemas DGEBA/%ADM-%MDEA modificados con PS

%PS	Transición vítrea: Fase rica en Epoxi		Transición vítrea: Fase rica en PS	
	T_g ($^{\circ}C$)	ΔC_p ($J/g^{\circ}C$)	T_g ($^{\circ}C$)	ΔC_p ($J/g^{\circ}C$)
<i>Modificador PS</i>				
PS	—	—	100.1	0.288
<i>Sistema DGEBA/100%MDEA</i>				
0%	146.2	0.317	—	—
3%	146.1	0.310	—	—
6%	145.9	0.304	—	—
9%	145.7	0.287	—	—
12%	144.7	0.274	106.0	0.075
15%	144.4	0.257	105.9	0.101
20%	143.8	0.246	105.5	0.124
25%	142.4	0.229	104.5	0.139
<i>Sistema DGEBA/75%MDEA-25%ADM</i>				
0%	120.8	0.382	—	—
6%	119.5	0.315	—	—
15%	118.9	0.283	105.6	0.125
25%	115.8	0.280	102.2	0.142
<i>Sistema DGEBA/100%ADM</i>				
0%	82.9	0.424	—	—
6%	83.5	0.362	—	—
15%	84.4	0.334	99.2	0.107
25%	84.8	0.324	99.7	0.145

%PS	Transición vítrea	
	T_g ($^{\circ}C$)	ΔC_p ($J / g^{\circ}C$)
<i>Sistema DGEBA/50%MDEA-50%ADM</i>		
0%	105.1	0.391
6%	104.0	0.384
15%	103.4	0.377
25%	103.1	0.361
<i>Sistema DGEBA/25%MDEA-75%ADM</i>		
0%	91.2	0.404
6%	92.3	0.396
15%	94.5	0.392
25%	95.5	0.389

A continuación, se estudiarán y explicarán separadamente los dos tipos de comportamientos observados en las mezclas PS+DGEBA/MDEA-ADM; analizando el efecto del modificador sobre la transición vítrea de cada uno de los sistemas epoxi.

- **MEZCLAS QUE PRESENTARON DOS TRANSICIONES VÍTREAS**

Los sistemas DGEBA/100%MDEA, DGEBA/75%MDEA-25%ADM y DGEBA/100%ADM modificados con porcentajes de PS mayores o iguales al 12% mostraron dos transiciones vítreas, localizadas a temperaturas próximas a la de los componentes puros (poliestireno y correspondiente sistema epoxi-amina). Este hecho significa que en estas mezclas ha tenido lugar una separación de fases; formándose dos fases cada una rica en uno de los componentes y con una temperatura de transición vítrea próxima a la del componente puro en cuestión [4,57-60].

Así, en los sistemas modificados, la T_g localizada próxima a $100^{\circ}C$ corresponderá a una fase rica en modificador PS, y la otra T_g corresponderá a una fase rica en el respectivo sistema epoxi-amina, que se localiza para el sistema DGEBA/100%MDEA entorno a $146^{\circ}C$, para el sistema DGEBA/75%MDEA-25%ADM próxima a $120^{\circ}C$ y para el sistema DGEBA/100%ADM entorno a $83^{\circ}C$. Vemos pues, que en los sistemas con mayores porcentajes de diamina, la transición vítrea de la fase rica en epoxi ocurrió a mayor temperatura que la de la fase rica en PS; sin embargo, en el sistema DGEBA/100%ADM ocurrió lo contrario.

En los sistemas modificados con proporciones de PS menores al 12% sólo se observó una transición vítrea próxima a la del correspondiente sistema epoxi-

amina puro. Este hecho no implica que estos sistemas sean miscibles, lo que ocurre es que la cantidad de fase rica en modificador es tan pequeña que la señal correspondiente a su transición vítrea no fue capaz de detectarse en el DSC. Por tanto, es razonable considerar que en estos sistemas también exista una separación de fases.

Las temperaturas de transición vítrea de las fases separadas aunque están próximas a las de los componentes puros, se diferenciaron ligeramente de ellas; esto significa que las fases separadas no son puras sino que contienen parte del otro componente.

Analizando el efecto de la proporción de modificador PS sobre las transiciones vítreas (T_g , ΔC_p) de estos sistemas, se tiene que:

- *Las temperaturas de transición vítrea (T_g) de las dos fases separadas variaron ligeramente al aumentar la proporción de modificador en la mezcla; desplazándose las dos T_g levemente hacia temperaturas cada vez más próximas a la T_g del modificador PS puro.*

Así, en los sistemas PS+DGEBA/100%MDEA y PS+DGEBA/75%MDEA-25%ADM, donde la T_g de la fase rica en epoxi es mayor que la T_g del modificador, las T_g de ambas fases disminuyeron al aumentar la proporción de PS; mientras que en el sistema PS+DGEBA/100%ADM, donde la T_g epoxídica es menor que la T_g de modificador, se observó el comportamiento opuesto, aumentando ambas T_g con la proporción de modificador en la mezcla.

- *El cambio de calor específico a la transición vítrea (ΔC_p) depende de la cantidad de materia que va a través de la transición. Por tanto, es de esperar que al aumentar la proporción de PS en la mezcla PS/sistema epoxi-amina, aumente el salto correspondiente a la transición vítrea de la fase rica en modificador y disminuya el de la fase rica en el sistema epoxi-amina. Este hecho se observó en todos los sistemas estudiados.*

- **MEZCLAS QUE PRESENTARON UNA TRANSICIÓN VÍTREA**

Los sistemas DGEBA/50%MDEA-50%ADM y DGEBA/25%MDEA-75%ADM modificados con PS, presentaron una única transición vítrea en todo el rango de composiciones estudiadas. Este hecho podría llevar a pensar que se trata de mezclas miscibles; sin embargo, si consideramos las temperaturas de transición vítrea de los componentes puros que forman ambas mezclas (T_g (PS y

DGEBA/50%MDEA-50%ADM) = 100.1°C y 105.1°C; T_g (PS y DGEBA/25%MDEA-75%ADM)=100.1°C y 91.2°C), vemos que éstas se encuentran a temperaturas muy próximas, en una mezcla a 5°C y en la otra a 9°C. Es previsible por tanto, que en estas dos mezclas existan, al igual que en los otros sistemas, dos transiciones vítreas próximas a las de los componentes puros, sólo que en este caso las T_g están tan próximas que llegarían a asolaparse, observándose una única T_g .

En conclusión, la existencia de una única T_g en estas mezclas no debería ser asignada a una mezcla miscible, sino a la existencia de un solapamiento entre dos transiciones vítreas que caen muy próximas. Este hecho se confirma, en parte, por la elevada anchura que presentan las transiciones vítreas de estos sistemas modificados con PS.

Analizando el efecto de la proporción del modificador PS sobre la transición vítrea (T_g y ΔC_p) de estos dos sistemas, se tiene que:

- *La temperatura de transición vítrea (T_g)* de ambos sistemas varió ligeramente al aumentar la proporción de modificador en la mezcla, aumentando para el caso del sistema DGEBA/75%ADM-25%MDEA y disminuyendo para el sistema DGEBA/50%ADM-50%MDEA. Estas variaciones se explican porque al aumentar la proporción de modificador PS aumenta el peso de la transición vítrea correspondiente a la fase rica en modificador, haciendo que la T_g de la mezcla se aproxime cada vez más a la T_g del modificador; que en un caso está por encima de la T_g del sistema epoxi puro, y en el otro por debajo.
- *El cambio de calor específico a la transición vítrea (ΔC_p)* disminuyó ligeramente al aumentar la proporción de modificador en los sistemas. Esta tendencia se explica porque el ΔC_p para el poliestireno (0.288) es menor que para estos sistemas epoxi-amina (0.404 y 0.391); y en consecuencia, el cambio global de calor específico correspondiente a ambas transiciones vítreas solapadas, disminuirá con la proporción de modificador en la mezcla.

ESTUDIO DEL GRADO DE MISCIBILIDAD EN LOS SISTEMAS MODIFICADOS

A continuación, estimaré el grado de miscibilidad o inmiscibilidad que existe en los diferentes sistemas modificados, mediante el análisis de las transiciones vítreas que

presentaron las mezclas y de sus posiciones en el eje de temperaturas con respecto a las de los componentes puros.

Este estudio de miscibilidad en base a las T_g , solamente se realizará en los sistemas donde se distinguieron dos transiciones vítreas: DGEBA/100%MDEA, DGEBA/75%MDEA-25%ADM y DGEBA/100%ADM modificados con PS. En los otros dos sistemas no se puede realizar este estudio ya que es imposible separar sus T_g .

La existencia de miscibilidad parcial en los sistemas de estudio modificados se examinó comparando las temperaturas de transición vítrea que presentan, con las correspondientes a los componentes puros (sistema epoxi-amina y PS) y con las predichas para un sistema totalmente miscible. Esta comparación se muestra en la Figura 6.16 para los sistemas de estudio que mostraron dos T_g [61].

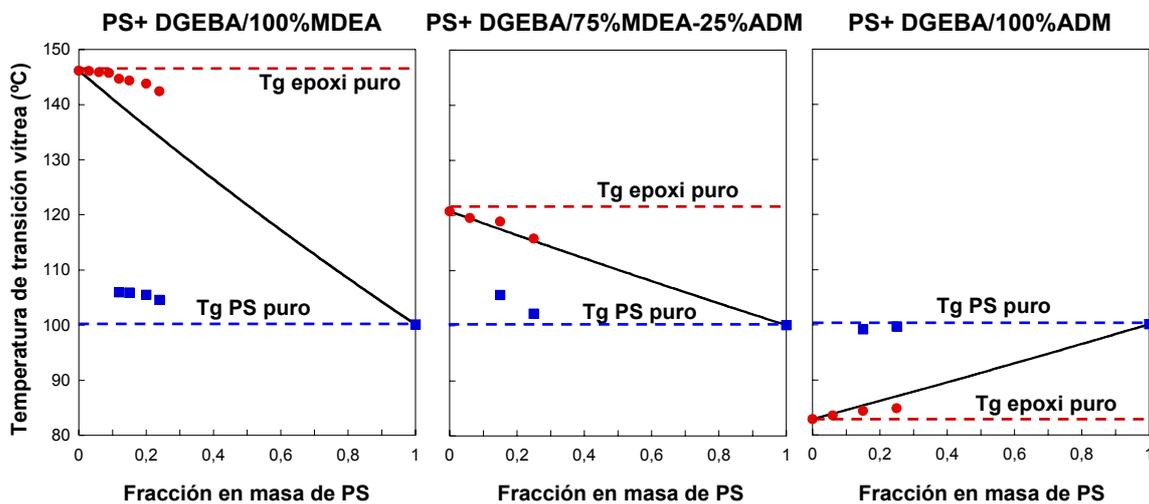


Figura 6.16: Temperaturas de transición vítrea obtenidas para tres sistemas DGEBA / MDEA-ADM (1:1) modificados con PS (● ■). Se muestran además las T_g predichas para las correspondientes mezclas miscibles (—) y totalmente inmiscibles (---)

La Figura 6.16, que representa valores de temperatura de transición vítrea frente a composición de modificador, recoge para cada una de las mezclas, los valores de temperatura de transición vítrea que se han obtenido experimentalmente en la fase rica en epoxi (●) y en la fase rica en modificador (■), para diferentes proporciones de PS en la mezcla; las líneas discontinuas indican los valores de T_g que mostrarían las fases si los dos polímeros fueran totalmente inmiscibles; y la línea continua predice la temperatura de transición vítrea que tendría una mezcla totalmente miscible de estos polímeros.

Las líneas correspondientes a las mezclas miscibles (líneas continuas) unen en los extremos de la composición con los valores de T_g de los componentes puros, y se trazaron aplicando la ecuación teórica de Fox, dada por:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1-w_2}{T_{g_1}} + \frac{w_2}{T_{g_2}} \quad (6.4)$$

donde T_{g_1} y T_{g_2} son las temperaturas de transición vítrea de los componentes puros: del sistema epoxi-amina correspondiente (1) y del PS (2); w_2 es la fracción en peso de PS en la mezcla total y T_g será la temperatura de transición vítrea predicha para la mezcla totalmente miscible.

A la vista de los gráficos (Figura 6.16) se puede decir que las mezclas PS/sistema epoxi-amina en los tres sistemas de estudio presentaron un comportamiento intermedio, entre la miscibilidad y la inmiscibilidad totales; es decir, que aunque las mezclas son inmiscibles y se encuentran separadas en fases, las fases separadas presentan una miscibilidad parcial, disolviendo a parte del otro componente.

A continuación, se determinará para los tres sistemas modificados, el grado de miscibilidad que existe en cada una de las fases separadas, mediante la aplicación de modelos teóricos que permitan estimar la composición de cada fase separada a partir de las transiciones vítreas.

La composición de las fases separadas se puede calcular considerando que cada fase separada es un sistema totalmente miscible y que las teorías que relacionan la T_g con la composición en mezclas miscibles son aplicables individualmente a cada fase separada; es necesario además, que se haya alcanzado el equilibrio en los sistemas y no ocurra más separación de fases [62-65].

Para estimar la composición en cada fase separada se han utilizado dos ecuaciones: la ecuación de Fox y la ecuación de Couchman, que vienen dadas por:

$$\text{Fox:} \quad \frac{1}{T_g} = \frac{1-w_2}{T_{g_1}} + \frac{w_2}{T_{g_2}} \quad (6.5)$$

$$\text{Couchman:} \quad \ln T_g = \frac{(1-w_2)\Delta C_{p1} \ln T_{g_1} + w_2\Delta C_{p2} \ln T_{g_2}}{(1-w_2)\Delta C_{p1} + w_2\Delta C_{p2}} \quad (6.6)$$

donde T_{g_1} , ΔC_{p1} y T_{g_2} , ΔC_{p2} son respectivamente, las T_g y el cambio de calor específico a la transición vítrea para el respectivo sistema epoxi-amina y el PS puros; T_g representa la temperatura de transición vítrea de una de las fases separadas y w_2 es la fracción en masa de PS presente en esa fase.

Sustituyendo en las ecuaciones de Fox y Couchman los valores de T_g y ΔC_p de los componentes puros e introduciendo los valores de T_g que presentaron las fases separadas, se calcularon las composiciones teóricas de esas fases separadas (w_2) por los dos modelos anteriores.

En la Figura 6.17 se muestran las composiciones de las dos fases separadas, expresadas como fracción en masa de PS, estimadas por los dos modelos, Fox y Couchman, para los tres sistemas de estudio modificados con diferentes proporciones iniciales de PS.

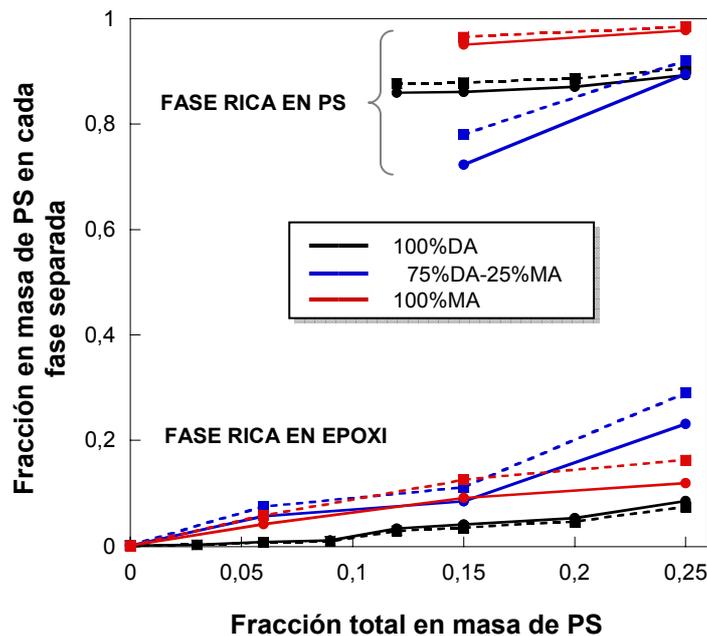


Figura 6.17: Composición de PS en las dos fases separadas estimadas desde la ecuación de Fox (—) y desde la ecuación de Couchman (---), para tres sistemas DGEBA/%MDEA(DA)-%ADM(MA) modificados con diferentes proporciones de PS

Comparando las composiciones predichas por los dos modelos, se obtiene que aunque en general fueron bastante similares, Couchman predijo siempre mayores composiciones de PS en las fases separadas que las que predijo Fox. Por tanto, Couchman estimó mayor miscibilidad que Fox para la fase rica en epoxi, mientras que Fox estimó mayor miscibilidad que Couchman para la fase rica en modificador.

En todos los sistemas se observa que al aumentar la proporción de PS en la mezcla, la fase epoxídica se vuelve más miscible disolviendo cada vez mayor cantidad de PS mientras que la fase termoplástica se vuelve más pura conteniendo cada vez menor cantidad de componente epoxi-amina. Sin embargo, si comparamos las

composiciones de las fases separadas obtenidas para los diferentes sistemas, no se distingue una tendencia clara con la proporción de monoamina-diamina presente en el sistema.

Estos valores de composición obtenidos para las fases separadas deberían ser considerados solamente a nivel orientativo, ya que no se puede asegurar que las T_g de las fases separadas sigan una relación de Fox o Couchman con la composición; además, en estos sistemas la variación de T_g de las fases separadas puede ser causada por otros factores diferentes al de la propia disolución del otro componente. Así:

- La T_g de la fase rica en el sistema epoxi puede disminuir también si existe un menor grado de conversión en los sistemas modificados en comparación con el sistema neto, causado probablemente por una migración preferencial de uno de los monómeros a la otra fase, produciendo una falta de estequiometría.
- La T_g de la fase rica en modificador puede verse alterada por la presencia de oligómeros epoxi-amina de menor peso molecular y menor T_g , que podrían incluso actuar como plastificantes y disminuir la T_g del modificador puro.

Conclusiones

Se ha obtenido que:

- La temperatura de transición vítrea de los diferentes sistemas DGEBA/%ADM-%MDEA polimerizados aumentó con la proporción de diamina en el sistema, desde 82.9°C para el sistema polimerizado sólo con la monoamina (DGEBA/100%ADM) hasta 146.2°C para el sistema curado sólo con la diamina (DGEBA/100%MDEA). Este aumento fue atribuido al mayor grado de reticulación que se produce en el material al aumentar la proporción de diamina en el sistema; que además del aumento de T_g , causó una disminución en el cambio del calor específico a la transición vítrea (ΔC_p).
- Las transiciones vítreas observadas en los sistemas modificados indicaron que las mezclas estaban separadas en fases, formando dos fases: una rica en el sistema epoxi-amina y la otra rica en el modificador PS. En algunos sistemas (DGEBA/75%ADM-25%MDEA y DGEBA/50%ADM-50%MDEA) y para algunas composiciones de modificador (<12%PS) solamente se observó una transición vítrea. Este hecho no se atribuyó a una miscibilidad de

estas mezclas, sino a un solapamiento de las dos transiciones en el primer caso, y a una falta de detectabilidad en el segundo caso.

- Las fases separadas no fueron puras en un componente sino que disolvieron a parte del otro componente; por tanto, el poliestireno y los sistemas epoxi-amina presentaron al final de la reacción una miscibilidad parcial, que fue predicha teóricamente utilizando las ecuaciones de Fox y Couchman.

6.4 MORFOLOGIAS

El objetivo de este apartado es estudiar la miscibilidad de las diferentes mezclas PS/sistema epoxi-amina de estudio en base a las morfologías y a la claridad óptica que presentan las mezclas polimerizadas.

Se estudiarán detenidamente las morfologías desarrolladas por los diferentes sistemas modificados; analizando el efecto que tienen sobre las mismas, la proporción inicial de modificador, la temperatura de reacción y la proporción de monoamina-diamina en el sistema. Además, se investigará la naturaleza de las fases separadas mediante análisis elemental y un experimento con disolventes.

La claridad óptica de las muestras se estudiará con un dispositivo de medición de intensidad de luz transmitida. Las morfologías se observarán en un microscopio electrónico de barrido (SEM), que posee un sistema EDS que permitirá la realización de análisis elemental en diferentes regiones de la muestra.

Durante el proceso de PIPS diferentes tipos de morfologías pueden ser desarrolladas. Las propiedades finales de los materiales modificados van a venir determinadas en gran medida, por el tipo de morfología generada y por sus características morfológicas, como son, tamaño, concentración y fracción en volumen de fase dispersa, entre otras. La morfología final desarrollada va a depender principalmente de la proporción de modificador en la mezcla y de las condiciones de curado utilizadas [4-6], en especial la temperatura de polimerización [6].

En consecuencia, conocer y comprender las relaciones que existen entre la morfología y las variables operacionales (proporción de modificador, temperatura y otras), será de gran importancia para obtener los materiales con una morfología final deseada que sea adecuada para un determinado fin.

Por otro lado, en nuestros sistemas de estudio la proporción de monoamina-diamina determinará el grado de entrecruzamiento alcanzado por el sistema. Tanto el grado de entrecruzamiento del material como la ausencia de gelificación pueden también afectar fuertemente a la morfología final desarrollada.

Este apartado dedicado a las morfologías se divide en tres secciones:

- *Desarrollo teórico*

En esta sección se hace un desarrollo teórico del criterio de miscibilidad en base a la claridad óptica de las muestras; se comentan además las principales

características de las morfologías generadas en mezclas poliméricas por el proceso de PIPS, haciendo hincapié en los diferentes tipos de morfologías y mecanismos de separación de fases que existen, y en los principales factores que determinan la morfología final desarrollada por los materiales. Finalmente se comentan algunas consideraciones acerca del análisis de las morfologías por SEM y del análisis elemental por EDS, describiendo además la determinación de algunos parámetros morfológicos a partir de las micrografías de SEM.

- *Experimental*

En esta sección se describe la parte experimental del proceso: la preparación de las muestras y la realización y análisis de las micrografías por SEM.

- *Resultados*

Se exponen y se discuten los resultados obtenidos en el análisis de la claridad óptica; en el análisis de las morfologías obtenidas, en donde se analiza el efecto de la proporción de modificador, la temperatura y la proporción de monoamina-diamina en el sistema; y en el análisis de las composiciones elementales.

6.4.1 DESARROLLO TEÓRICO

6.4.1.1 Criterio de miscibilidad en base a la claridad óptica de las muestras

Existen varios criterios para determinar si una mezcla polimérica es miscible o inmisible. Un criterio ya se ha comentado anteriormente, y está basado en el número de transiciones vítreas que presenta el material. Otro criterio de miscibilidad se basa en la claridad óptica y apariencia que presentan los materiales; en función de si son transparentes, translúcidos u opacos [4]. Así:

- Si las mezclas poliméricas forman materiales transparentes, significa que las mezclas son miscibles y homogéneas.
- Si las mezclas poliméricas forman materiales translúcidos u opacos, significa que las mezclas son inmiscibles y que están separadas en fases.

Este criterio de miscibilidad se basa en el hecho de que cuando una mezcla es miscible los componentes están mezclados a escala molecular, de manera que el

índice de refracción de la luz visible será homogéneo en toda la muestra, dando lugar a materiales transparentes; sin embargo, cuando la mezcla es inmiscible y está formando partículas de mayor tamaño que la longitud de onda de la luz visible (400-800 nm), la diferencia entre los índices de refracción de las dos fases formadas llega a ser revelada, haciendo que las mezclas sean opacas o translúcidas.

Por tanto, según el criterio de claridad óptica, una mezcla será miscible si es transparente e inmiscible si es opaca o translúcida.

Este criterio de miscibilidad, sin embargo, no siempre es válido; hay circunstancias en las cuales este criterio no se puede aplicar.

Así, aunque las mezclas poliméricas miscibles son siempre transparentes, no todas las mezclas transparentes son miscibles y homogéneas. Hay dos circunstancias especiales donde mezclas poliméricas inmiscibles pueden dar lugar a materiales transparentes, que son:

- Cuando los dos polímeros tienen índices de refracción muy próximos, darán lugar a materiales transparentes independientemente si forman mezclas miscibles o inmiscibles [66,67]. Se estableció que la diferencia crítica entre los índices de refracción de los componentes debe ser mayor a 0.01 para observar diferencias [68].
- Cuando la fase dispersa tiene tamaños de partícula menores a la longitud de onda de la luz visible, formará también materiales transparentes.

Este criterio de miscibilidad/inmiscibilidad de mezclas poliméricas basado en la claridad óptica, tiene ventajas importantes si los componentes tienen índices de refracción muy diferentes. Una ventaja es la gran sensibilidad que tiene para confirmar la inmiscibilidad, ya que tan solo un 0.01% de un polímero incompatible puede ser suficiente para causar que el material sea opaco. Pero quizá la ventaja más importante sea su simplicidad, pues no se requiere de ninguna técnica especial; se establece la miscibilidad o inmiscibilidad de la mezcla por la simple observación del material.

6.4.1.2 Características de las morfologías de mezclas poliméricas generadas por PIPS

La observación de las morfologías desarrolladas por mezclas poliméricas es uno de los métodos más válidos para examinar la miscibilidad o inmiscibilidad de dichas mezclas.

Cuando un material termoestable modificado con un termoplástico o un elastómero es preparado por el proceso de separación de fases inducida por la polimerización (PIPS), partiendo de una disolución homogénea y generando la separación de fases en el medio de reacción, diferentes tipos de morfologías pueden ser generados.

El tipo de morfología resultante va a depender principalmente de la localización de la trayectoria de la mezcla en el diagrama de fases, y va a venir determinada por la posición de la composición de la mezcla inicial (ϕ_M^o) con respecto a la composición crítica ($\phi_{M crítica}$) [69]. En la Figura 6.18 se esquematiza la relación entre la morfología desarrollada y el diagrama de fases.

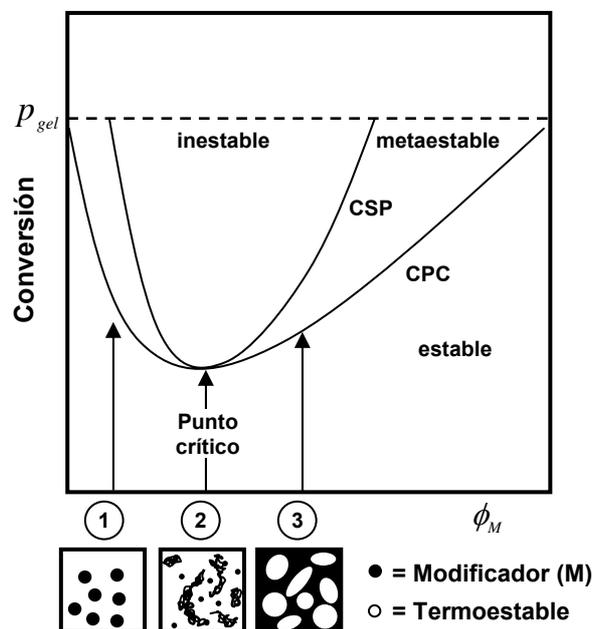


Figura 6.18: Diagrama de fases conversión-composición a temperatura constante mostrando la curva de puntos de nube (CPC) y la curva espinodal (CSP); 1, 2 y 3 representan tres trayectorias para diferentes concentraciones iniciales de modificador (M) que dan lugar a diferentes morfologías

Como se ha mencionado anteriormente, en el punto crítico se produce una inversión en la naturaleza de las fases separadas; habrá un rango de concentraciones entorno a la composición crítica en donde el rol de las dos fases separadas se invierte: la fase dispersa llega a ser continua y la continua dispersa. Tendremos, por tanto, diferentes tipos de morfologías dependiendo de que la composición de modificador sea menor, próxima o mayor a la composición crítica [70]. Así:

- Para composiciones de modificador menores a la composición crítica, $\phi_M^o \ll \phi_{M\text{ crítica}}$, (trayectoria 1 de la Figura 6.18), la morfología final consistirá en partículas esféricas ricas en modificador dispersas en una matriz continua rica en termostable. Esta morfología se conoce como *morfología mar-isla*.
- Para composiciones de modificador mayores a la composición crítica, $\phi_M^o \gg \phi_{M\text{ crítica}}$, (trayectoria 3 de la Figura 6.18), la morfología consistirá en partículas nodulares ricas en termostable en una matriz continua rica en modificador. Esta morfología, donde la naturaleza de las fases separadas está invertida en relación con la morfología anterior, se conoce como *morfología nodular* o *morfología de fase inversa*.
- Para composiciones de modificador próximas a la composición crítica, $\phi_M^o \approx \phi_{M\text{ crítica}}$, (trayectoria 2 de la Figura 6.18), se pueden obtener una variedad de morfologías, donde destaca la morfología de fase dual que ha sido observada en muchos sistemas [56,70-73] y que consiste en dominios macroscópicas de las dos morfologías anteriores, mar-isla y nodular. Otras posibles morfologías son morfologías bicontinuas, morfología “ribbonlike”, etc.

Por tanto, aumentando la proporción de modificador en la mezcla, pasaremos de una morfología mar-isla a una morfología nodular, pasando por una región, próxima al punto crítico, donde ambas morfologías pueden estar presentes formando una morfología de fase dual.

La separación de fases puede ocurrir por dos mecanismos diferentes:

- mecanismo de nucleación y crecimiento (NG)
- mecanismo de descomposición espinodal (SD)

Que se produzca un mecanismo u otro va a depender de la región en la cual se encuentra la muestra dentro del diagrama de fases. Como hemos visto, las curvas binodales y las curvas espinodales definen tres regiones en la mezcla: estable, metaestable e inestable.

En la región metaestable la separación de fases tiene lugar por un mecanismo de nucleación y crecimiento, mientras que en la región inestable ocurre por un mecanismo de descomposición espinodal. En función de esto, composiciones localizadas cerca del punto crítico ($\phi_M^o \approx \phi_{M\text{ crítica}}$) (trayectoria 2 Figura 6.18) se separarán en fases bajo un mecanismo de descomposición espinodal, mientras que composiciones fuera del punto crítico (trayectoria 1 y 3 de la Figura 6.18), que dan

lugar a estructuras mar-isla y nodular, se separarán por un mecanismo de nucleación y crecimiento.

A continuación se comentarán las características principales de estos dos mecanismos de separación de fases [74,75]:

- *Mecanismo de nucleación y crecimiento (NG)* – El mecanismo de NG se produce cuando la muestra se encuentra en la región metaestable del diagrama de fases. En esta zona se necesita superar una barrera de energía para que se produzca la separación.

En este mecanismo primero tiene lugar la formación de núcleos, que luego crecen por un proceso de difusión normal; si las partículas formadas están lo suficientemente cerca y hay baja viscosidad en el medio, se puede producir coalescencia de las partículas, haciendo que no sean totalmente esféricas.

- *Mecanismo de descomposición espinodal (SD)*- El mecanismo de SD se produce en la región inestable del diagrama de fases. En esta región no hay que superar ninguna barrera de energía, y por tanto, la separación de fases ocurrirá espontáneamente.

En la Figura 6.19 se esquematiza el mecanismo de separación de fases por descomposición espinodal.

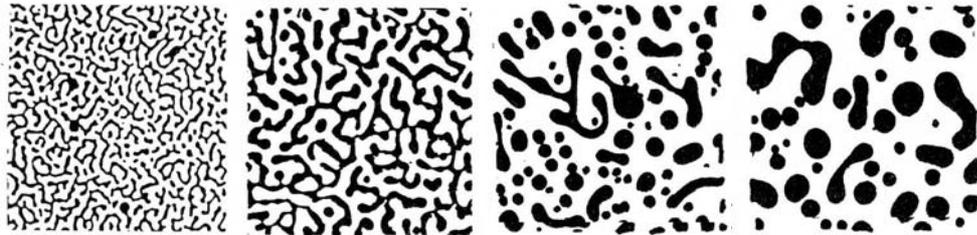


Figura 6.19: Desarrollo de la morfología de mezclas poliméricas a través del mecanismo de descomposición espinodal

En este mecanismo se produce inicialmente una estructura bicontinua a pequeña escala, caracterizada por su conectividad y regularidad. A continuación las fases van creciendo y se pierde la regularidad; finalmente puede ocurrir un proceso de “coarsening” producido por la coalescencia y la tendencia a minimizar el área superficial, que da lugar a la pérdida de la conectividad generando partículas aisladas irregulares y también esféricas.

Una vez que se inicia la separación de fases por el proceso de PIPS, la separación continúa avanzando hasta que tiene lugar la gelificación y/o vitrificación de la red polimérica, en cuyo momento la morfología final queda congelada.

Las morfologías finales generadas pueden llegar a ser muy complejas, ya que la morfología en la fase rica en modificador puede seguir evolucionando después de que la gelificación de la fase termoestable haya ocurrido; y además, puede tener lugar una segunda separación de fases, en la fase continua o en la fase dispersa, generando subpartículas ocluidas en dichas fases.

La formación de la morfología de fase dual se podría describir: primero ocurre una separación de fases por descomposición espinodal, para dar lugar a dos fases separadas, una rica en el termoestable y otra rica en el modificador, que rápidamente se unen para formar macrodominios en una estructura partícula/matriz. A continuación, tiene lugar una segunda separación de fases en ambos dominios: los dominios de fase rica en modificador expulsarán al componente termoestable formando una morfología nodular, y los dominios de fase rica en termoestable expulsarán al modificador resultando una morfología mar-isla en esta región.

Las morfologías además de por el tipo de morfología y por la naturaleza de las fases separadas, van a estar caracterizadas por diversos parámetros morfológicos, como son: tamaño medio de partícula dispersa, concentración de partículas dispersas, fracción en volumen de fase dispersa, distribución de tamaños de partículas dispersas. Todos estos factores van a afectar en gran medida a las propiedades finales del material, y en consecuencia, a sus usos y aplicaciones [76].

FACTORES QUE AFECTAN A LA MORFOLOGIA FINAL

La morfología final generada por PIPS, junto con sus parámetros morfológicos: tamaño, número y fracción en volumen de partículas dispersas, van a venir determinados por los aspectos termodinámicos (localización del diagrama de fases) y por los aspectos cinéticos (competición entre la velocidad de separación de fases y la velocidad de polimerización). Además, estarán influenciados también por las transformaciones que puede experimentar, durante el proceso de PIPS, el polímero en formación (gelificación y vitrificación) y el modificador (vitrificación), que van a suponer una restricción a la evolución de las morfologías.

Existen varios factores que afectan a los aspectos termodinámicos y/o a los aspectos cinéticos del proceso de PIPS, como son: tipo y concentración de modificador [80], peso molecular de los componentes, reactividad del agente de curado, condiciones de curado (en especial la temperatura [64,78-80]), miscibilidad inicial entre el termoestable y el modificador [81,82], velocidad de reacción, viscosidad, etc.

Es evidente que la variación de cualquiera de estos factores va a tener efecto sobre las morfologías finales desarrolladas por los materiales; sin embargo, a veces es difícil dar una explicación simple a las tendencias observadas, ya que un factor puede afectar a ambos aspectos (cinéticos y termodinámicos) simultáneamente y a veces de manera opuesta.

A continuación, describiré los efectos que tienen sobre las morfologías, algunos de los factores más importantes que influyen en ellas, y que son de interés en el presente trabajo [69]:

- *Concentración de modificador*

Como ya hemos visto, la proporción de modificador en la mezcla es el factor principal que determina el tipo de morfología y la naturaleza de las fases separadas. Al aumentar la cantidad de modificador se produce, en general, un aumento de la fracción en volumen de fase rica en modificador; que será la fase dispersa para composiciones de modificador menores a la composición crítica, y la fase continua para composiciones de modificador mayores. Por otro lado, al variar la cantidad de modificador suele variar la conversión a la cual se produce la separación de fases (p_{CP}) y también la viscosidad en ese punto (η_{CP}). Tales factores juegan un papel importante en el tamaño y concentración de partículas dispersas.

- *Miscibilidad inicial del modificador en los precursores del termoestable*

La miscibilidad inicial también influye en las morfologías resultantes. Para un modificador que exhibe una miscibilidad inicial pobre en los precursores termoestables, la separación de fases ocurrirá a bajas conversiones, cuando la viscosidad es relativamente baja. Este hecho lleva a la presencia de grandes partículas, pues la difusión de masa se ve favorecida por la baja viscosidad del medio de reacción, favoreciendo el crecimiento y la coalescencia de las partículas dispersas. Si por el contrario el modificador presenta una miscibilidad inicial alta, se observará la situación opuesta.

Cuando la conversión de puntos de nube (p_{CP}) es próxima a la conversión de gel (p_{gel}), la separación quedará impedida en gran medida y una cantidad significativa de modificador permanecerá disuelta en el termoestable, llevando a partículas dispersas de tamaño nanométrico ya que su crecimiento no es posible a estas conversiones.

- *Densidad de entrecruzamientos del sistema en reacción*

La densidad de entrecruzamientos del sistema en reacción puede afectar también a la morfología resultante; ya que en general, al aumentar la densidad de entrecruzamientos disminuye la miscibilidad entre el modificador y el componente en reacción, favoreciendo la separación de fases y afectando directamente al volumen de fase dispersa y a la cantidad de modificador que permanece en el sistema polimerizante.

- *Temperatura de polimerización*

El efecto de la temperatura de polimerización sobre las morfologías es muy importante, pero es difícil de analizar. Un aumento en la temperatura de reacción produce tres efectos diferentes: un aumento de la velocidad de reacción, una disminución de la viscosidad y un cambio en la localización del diagrama de fases (aumento de miscibilidad (p_{CP}) para mezclas con comportamiento UCST o disminución de miscibilidad en el caso de mezclas con comportamiento LCST).

Se observa, por tanto, que la temperatura afecta tanto a la termodinámica como a la cinética de separación de fases, haciendo muy difícil establecer tendencias generales del efecto de la temperatura sobre los parámetros morfológicos. Únicamente en el caso de temperaturas de polimerización muy altas, se espera que la separación de fases no sea completa, provocando que el volumen de fase dispersa muestre una considerable disminución. Este hecho se debe a que el proceso de separación de fases a altas temperaturas de polimerización, está controlado por la velocidad de polimerización que llega a ser mucho mayor que la velocidad de separación de fases, haciendo que el polímero gelifique tan rápidamente que la separación de fases se ve severamente limitada.

En general se puede considerar que las características morfológicas (tamaño, concentración y fracción en volumen de partículas dispersas) generadas por PIPS para un determinado sistema, vienen determinadas principalmente por el tiempo que las fases tienen para crecer y la viscosidad del medio durante la separación de fases. Así:

- *El tiempo de crecimiento para las fases separadas* va a depender, por un lado, de la velocidad de polimerización, determinada por la temperatura de curado; y por otro lado, de la localización de la conversión de separación de fases con respecto a la conversión de gel ($p_{gel} - p_{CP}$).

Al aumentar el intervalo de conversiones para crecer ($p_{gel} - p_{CP}$) y/o disminuir la velocidad de polimerización, aumenta el tiempo que las fases tienen para crecer, favoreciendo el proceso de separación de fases y el aumento de la fracción en volumen de fase dispersa [78,83].

- *La viscosidad en el punto de nube (η_{CP})* es probablemente el factor más determinante de la morfología final desarrollada por una determinada mezcla [5,77,84]. Así, si la separación de fases se produce cuando la matriz tiene alta viscosidad, la morfología final se caracterizará por una gran cantidad de partículas de pequeño tamaño; mientras que si la separación de fases se produce cuando la matriz tiene baja viscosidad, se obtiene la tendencia contraria, poca cantidad de partículas pero de gran tamaño. Estos resultados se explican porque el crecimiento y la coalescencia de partículas dispersas se ven altamente impedidos en medios de alta viscosidad y favorecidos en medios de baja viscosidad.

RELACIÓN ENTRE MORFOLOGÍA Y TENACIDAD EN MATERIALES TERMOESTABLES MODIFICADOS CON TERMOPLÁSTICOS

El grado de tenacidad alcanzado en materiales termoestables modificados con termoplásticos, va a venir determinado fundamentalmente por dos aspectos [85]:

- 1- morfología final de la mezcla polimérica
- 2- adhesión entre la fase matriz y la fase dispersa

- *Morfología final de la mezcla polimérica*

En cuanto al efecto de la morfología sobre la tenacidad para termoestables modificados con termoplásticos, hay varias evidencias experimentales de que la tenacidad aumenta continuamente con la proporción de modificador termoplástico en la mezcla, incluso a través del cambio de microestructura. Es decir, la tendencia general en mezclas termoestable/termoplástico es que la tenacidad será mayor para morfología nodular que para morfología bicontinua y ésta mayor que para morfología mar-isla [86].

A pesar de las notables mejoras de tenacidad que se observan para morfologías nodulares o de fase inversa, esta morfología nodular no es deseable, ya que se pierden otras propiedades importantes de los materiales termoestables, como es la resistencia a solventes, debido al cambio en la naturaleza de la fase matriz que pasa a ser termoplástica.

Aunque se conocen las tendencias generales entre la morfología y la tenacidad en polímeros termoestables modificados con termoplásticos, todavía no se conocen los parámetros morfológicos óptimos que dan lugar a la máxima resistencia a la fractura en estos materiales.

- *Adhesión entre las fases matriz y emergente*

La mejora de la tenacidad de mezclas termoestable/termoplástico requiere que exista una buena adhesión interfacial entre la fase matriz y la fase emergente. Esta adhesión puede ser alcanzada a través de enlaces químicos o a través de enlaces físicos [6]:

- A través de enlaces químicos - supone la mejora de la adhesión interfacial por funcionalizar el modificador termoplástico con algún grupo químico que puede reaccionar con el polímero termoestable. Pero cuando los grupos finales del modificador se cambian puede ocurrir un cambio significativo en la miscibilidad de ambos componentes, variando la morfología [69].
- A través de enlaces físicos - la diferencia en la temperatura de transición vítrea de ambas fases puede ser relevante, debido al mayor término del coeficiente de expansión térmico en el estado elastomérico que en el estado vítreo. Para mejorar la adhesión física es conveniente que la fase dispersa vitrifique antes que la fase continua al enfriarse desde el proceso de curado.

Se necesita que haya adhesión para evitar el desenlace prematuro de la fase dispersa antes de que ocurra la deformación; pero por otro lado, si la adhesión entre fases es muy alta, el grado de deformación plástica que debe experimentar el termoplástico estaría muy limitado, debido a la gran interacción con la fase termoestable. Por tanto, se requiere una cantidad óptima de adhesión [5].

Además de la morfología final y la adhesión entre las fases, existen otras características que van a influir en la tenacidad final del material, como son las temperaturas de transición vítrea de la fase matriz y la fase dispersa y la densidad de entrecruzamientos del termoestable.

6.4.3.3 Caracterización de las morfologías por SEM

Las técnicas microscópicas, y en especial las de microscopía electrónica, son especialmente útiles para visualizar las morfologías desarrolladas por mezclas poliméricas.

Puesto que en este trabajo se ha utilizado la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) para el estudio de la morfología, me centraré únicamente en la caracterización de las morfologías por esta técnica.

La técnica de SEM, por ser una microscopía electrónica, posee la ventaja de una buena resolución frente a las técnicas de microscopía óptica. Las principales ventajas de la técnica de SEM son que posee una impresionante profundidad de campo, lo que la hace especialmente adecuada para la observación de superficies rugosas, proporcionándoles una remarcada apariencia tridimensional, y que la preparación de las muestras es relativamente sencilla [87].

Para examinar una muestra por SEM únicamente se requiere que la superficie de la muestra a observar sea conductora. Puesto que los polímeros en general no son conductores, todas las muestras poliméricas deben ser recubiertas con una delgada película de material conductor antes de ser examinadas por SEM.

Del análisis de una muestra por SEM tendremos micrografías, que son imágenes de la superficie de la muestra ampliadas. Estas micrografías pueden ser analizadas cuantitativamente, determinando los parámetros morfológicos que caracterizan las morfologías observadas. La cuantificación de las micrografías ha sido revolucionada por el avance en las técnicas de adquisición de imagen digital y por el desarrollo de programas analizadores de imágenes.

Por otro lado, si el microscopio electrónico de barrido tiene acoplado un sistema analizador de rayos X (EDS), como es el caso, se puede determinar la composición química elemental en cualquier zona de la muestra, a partir del análisis de los rayos X emitidos en esa zona.

La técnica de SEM tiene, por tanto, la capacidad de integrar análisis cuantitativos con las imágenes y observaciones hechas en el microscopio. Esta característica convierte a la técnica de SEM en una herramienta muy importante, ya que además de la simple caracterización morfológica permite resolver problemas [88].

En este trabajo se determinarán cuantitativamente los parámetros morfológicos que caracterizan cada una de las morfologías observadas en las micrografías de SEM, y también se analizará la composición química elemental en diferentes regiones de la muestra con el sistema EDS acoplado al SEM. A continuación, describiré las consideraciones más importantes a tener en cuenta en ambas determinaciones.

DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS MORFOLÓGICOS

En la determinación cuantitativa de los parámetros morfológicos mediante el análisis de las micrografías obtenidas por SEM, hay que tener en cuenta una serie de consideraciones:

Así, las micrografías de SEM representan las morfologías de superficies de fractura proyectadas sobre un plano horizontal, como se observa en la Figura 6.20. Las trayectorias de las fracturas no son estrictamente planas sino que van a través de los planos ecuatoriales de las partículas.

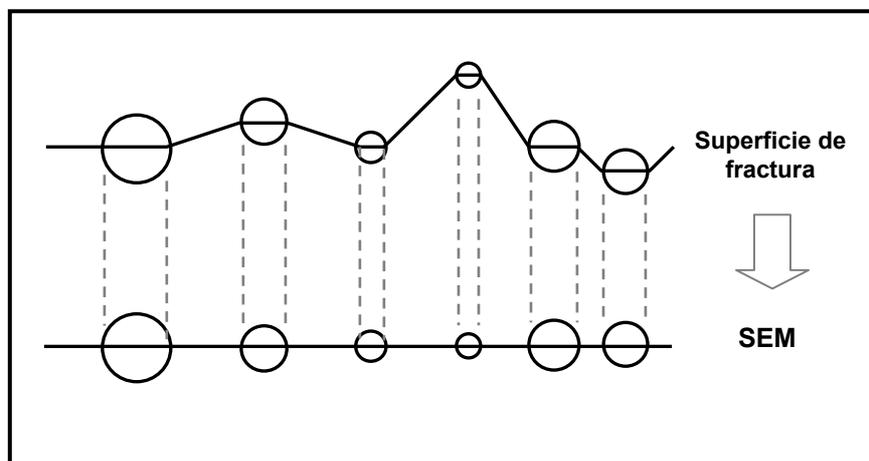


Figura 6.20: Posible trayectoria de fractura sobre planos ecuatoriales y la correspondiente proyección para la observación por SEM

A la vista de la Figura 6.20, y tal y como demostraron Butta y otros [93], la examinación de las morfologías por SEM lleva a una estimación de la concentración de partículas dispersas y de la fracción en volumen de fase dispersa mayores a las que existen en realidad. Sin embargo, la estimación del tamaño promedio y de la distribución de tamaños de partículas dispersas parece ser correcta [63,90].

A continuación, describiré el cálculo de algunos de los parámetros morfológicos de mayor interés en mezclas poliméricas, como son: tamaño de las partículas dispersas, concentración de partículas dispersas y fracción en volumen de fase dispersa [63,77,85]. Este cálculo puede realizarse manualmente o con ayuda de programas informáticos analizadores de imágenes que facilitan el cálculo.

- **Tamaño de las partículas dispersas**

La medida de este parámetro puede realizarse de forma simplificada, a través del cálculo del tamaño promedio de las partículas, o de forma más completa, determinando la distribución de tamaños de las partículas dispersas [88]:

- **Tamaño promedio de las partículas dispersas (\bar{d}):** viene dado por el diámetro promedio en número del conjunto de partículas observadas en una micrografía de SEM. Se calcula sumando los diámetros de todas las partículas observadas y dividiendo por el número total de partículas, mediante la siguiente fórmula:

$$\bar{d}(\mu m) = \frac{\sum nd}{\sum n} \quad (6.7)$$

- **Distribución de tamaños de partículas dispersas:** Es una representación de la frecuencia (fracción de partículas con diámetro d) frente al diámetro d . Para determinarla, se construye un histograma donde se representa la fracción de partículas en un número de rangos de tamaños igualmente espaciados como función del tamaño promedio de ese rango.

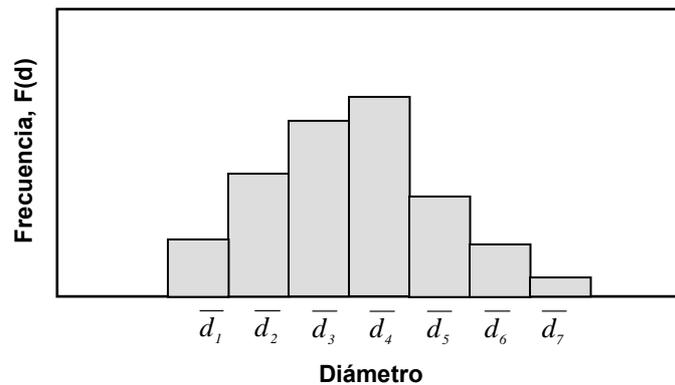
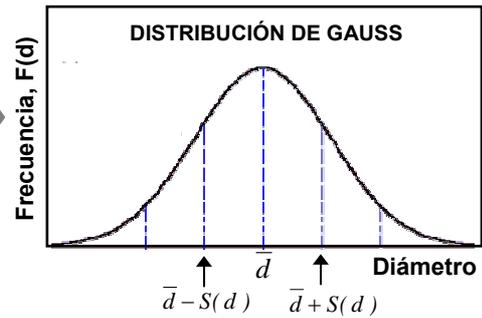


Figura 6.21: Histograma representando una posible distribución de tamaños de las partículas dispersas

Se puede estimar la distribución de tamaños de las partículas dispersas si hacemos la aproximación de que los tamaños de partículas siguen una distribución normal o de Gauss. Entonces, partiendo únicamente de los valores de diámetro medio y desviación típica de los diámetros de las partículas dispersas obtenidas para una determinada morfología, se puede estimar la distribución por aplicar la función de distribución normal o de Gauss, dada por la ecuación (6.8):

$$F(d) = \frac{1}{S(d) \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\left(\frac{(d-\bar{d})^2}{2 \cdot S(d)^2}\right)} \quad (6.8)$$



donde:

\bar{d} - es el diámetro promedio en número del conjunto de partículas dispersas

$S(d)$ - es la desviación típica de los diámetros de las partículas dispersas.

De esta manera, la distribución queda definida por dos parámetros, la media y la desviación típica del conjunto de tamaños que presentan las partículas.

- **Concentración de partículas dispersas (\bar{N})**

Como el análisis de las micrografías se realiza sobre un área de dos dimensiones, la concentración de partículas dispersas se determinará a partir de la medida del número de partículas por unidad de superficie, en vez de por unidad de volumen. Se emplea la siguiente fórmula:

$$\bar{N} = \frac{\sum n}{A_r} \quad (6.9)$$

Se calcula sumando todas las partículas que hay en la superficie A_r , donde A_r es el área total de la región de la micrografía bajo análisis.

- **Fracción en volumen de fase dispersa (\bar{V}_D)**

La fracción en volumen de fase dispersa puede calcularse por dos métodos diferentes [63]:

- *primer método*: considera que la fracción en volumen de fase dispersa es prácticamente igual a la fracción en área de fase dispersa, se calcula:

$$\bar{V}_D \approx \frac{\text{area dispersa}}{\text{areatotal}} = \frac{\frac{\pi}{4} \sum nd^2}{A_r} = \frac{\pi}{4} \frac{\sum nd^2}{A_r} \quad (6.10)$$

- *segundo método*: considera que la superficie de fractura tiene un espesor o rugosidad igual al tamaño de partícula dispersa (d); se calcula:

$$\bar{V}_D = \frac{\text{volumen disperso}}{\text{volumen total}} \approx \frac{\pi}{6} \frac{\sum nd^2}{A_r} \quad (6.11)$$

En estos dos métodos estamos haciendo aproximaciones, ya que se considera que las partículas dispersas son esféricas. Además, con el segundo método resultan fracciones en volumen menores que con el primer método.

REALIZACIÓN DE ANÁLISIS ELEMENTAL CON UN DISPOSITIVO EDS ACOPLADO AL SEM

Un microanalizador de energía dispersiva de rayos X (EDS) acoplado a un microscopio electrónico de barrido, permite el análisis de los rayos X emitidos por la muestra.

Como los rayos X emitidos por un elemento son característicos de ese elemento, estos equipos revelan la composición química elemental de la superficie de la muestra que está interaccionando con la fuente de electrones.

La importancia de combinar estas dos técnicas, SEM y EDS, es que se puede determinar la composición elemental de la superficie de la muestra que se está simultáneamente observando en el SEM, y así determinar la composición elemental en regiones específicas de interés de la superficie de la muestra.

Entre las aplicaciones de la técnica de EDS en el campo de polímeros, tenemos la determinación de la composición en copolímeros y en mezclas poliméricas. En el caso de mezclas poliméricas, la determinación de la composición elemental es útil si uno de los componentes poliméricos contiene un elemento que no está presente en el otro [91].

El análisis elemental de polímeros con la técnica de EDS tiene, sin embargo, una limitación importante, que consiste en que los rayos X emitidos por los elementos más ligeros de la tabla periódica (hidrógeno, carbono, oxígeno y nitrógeno), que son precisamente los constituyentes principales de los polímeros, no pueden ser medidos con suficiente exactitud en el sistema EDS, haciendo que solamente se pueda obtener un análisis elemental semicuantitativo en los materiales poliméricos [92].

6.4.2 EXPERIMENTAL

Preparación de las muestras

Se han observado las morfologías desarrolladas por los cinco sistemas DGEBA/MDEA-ADM (1:1) de estudio, sin modificar y modificados con diferentes cantidades de poliestireno (3, 6, 9, 12, 15, 20 y 25% en masa de PS), una vez que han polimerizado a 100°C. Para el caso de las mezclas polimerizadas sólo con la diamina (PS+DGEBA/100%MDEA), se han observado las morfologías desarrolladas por los materiales utilizando tres temperaturas de curado diferentes: 100, 120 y 140°C.

Las muestras que se utilizaron para el análisis de las morfologías por SEM fueron similares a las muestras utilizadas para el análisis de las degradaciones. La preparación de las muestras consistió en:

PREPARACIÓN DE MUESTRAS SIN MODIFICADOR

Se coloca la cantidad adecuada de DGEBA en un vial de vidrio y se calienta a 120°C en un horno. A continuación, se saca del horno y se le añade rápidamente la cantidad correspondiente de MDEA a temperatura ambiente, agitando posteriormente durante unos 2 minutos con una varilla de metal. Una vez que la mezcla se ha enfriado totalmente, se coloca sobre una balanza y con una micropipeta se vierte la cantidad correspondiente de ADM, agitando seguidamente la mezcla durante otros 2 minutos.

Finalmente las mezclas se colocan en un horno a la temperatura de polimerización para que tenga lugar la reacción. Todos los sistemas se polimerizaron durante doce horas a 100°C. Para el caso de los sistemas curados sólo con la diamina también se prepararon muestras polimerizadas a 120°C y a 140°C, manteniéndolas a tales temperaturas durante 8 horas y 4 horas respectivamente.

PREPARACIÓN DE MUESTRAS CON MODIFICADOR

En el caso de que la mezcla a preparar contenga modificador (PS) se procede de la siguiente manera: se coloca el DGEBA en un vial de vidrio, se le añade la cantidad correspondiente de PS y se vierte sobre la mezcla aproximadamente 1 mL de diclorometano (CH_2CL_2) que actuará como disolvente. Se tapa el vial y se espera unos 30 minutos, agitando de vez en cuando la mezcla hasta conseguir la total disolución de la misma. A continuación, se evapora el disolvente manteniendo la mezcla destapada durante un día a temperatura ambiente y seguida de varias horas a 140°C. Una vez evaporado el disolvente, la mezcla PS/DGEBA se saca del horno y se le añaden las correspondientes cantidades de diamina y monoamina, tal y como se ha descrito anteriormente en la preparación de las muestras sin modificador. Finalmente se lleva a cabo la polimerización de las muestras del mismo modo que para las muestras sin modificador.

Procediendo de esta forma, tendríamos preparadas muestras de nuestros materiales de estudio polimerizados a las temperaturas de interés.

Cada una de las muestras preparadas se rompió dando lugar a varios fragmentos de impacto.

Para el estudio por SEM, tanto para la observación de las morfologías como para el análisis elemental, se tomó un fragmento de muestra de cada sistema a analizar, y se colocó en un portamuestras especial para SEM, de forma que las superficies a observar y analizar fueran superficies de fractura y estuvieran lo más horizontales posibles. Finalmente, estos fragmentos se cubrieron con una delgada capa de oro, necesaria para hacer que las superficies de las muestras sean conductoras y puedan ser observadas por SEM. Este recubrimiento se realizó en un equipo de pulverización catódica, descrito en la *Sección 2.2.3.1* del *Capítulo 2* de Técnicas Experimentales.

Realización y análisis de las micrografías por SEM

El estudio morfológico de nuestros sistemas de estudio se realizó en un microscopio electrónico de barrido, JEOL JSM 6400, descrito anteriormente en la *Sección 2.2.3.1* del *Capítulo 2* de Técnicas Experimentales.

Los fragmentos de las muestras a analizar, después de que se colocaron en portamuestras y se cubrieron de oro, se introdujeron en el SEM.

Los ensayos realizados en el microscopio consistieron en observar y obtener micrografías de la superficie de las muestras de los diferentes materiales de estudio a varios aumentos, que variaron desde 100x a incluso 10.000x. Simultáneamente, para el caso de las mezclas curadas sólo con diamina (PS+DGEBA/100%MDEA), se realizó también otro tipo de ensayo con el sistema EDS acoplado al SEM, consistente en determinar la composición elemental en diferentes regiones de la superficie de la muestra; en concreto en la fase matriz y en la fase emergente, a fin de analizar las diferencias composicionales de ambas regiones.

Las micrografías obtenidas por SEM se analizaron cualitativamente y cuantitativamente, determinando para cada mezcla el valor de varios parámetros morfológicos. Para facilitar la cuantificación de las micrografías se utilizó un programa analizador de imágenes, el Image Tools 3.00 de UTHSCSA.

Los parámetros morfológicos que se determinaron para cada morfología fueron:

- *Tamaño de partícula dispersa*: se midió el tamaño (diámetro) de todas las partículas dispersas que aparecían en una micrografía de cada material, calculando con ello:
 - Tamaño promedio de las partículas dispersas (\bar{d}): como la media aritmética de todos los diámetros de las partículas observadas en cada micrografía.
 - Distribución de tamaños de las partículas dispersas: se representó de dos formas: construyendo un histograma, a partir de los valores de tamaños obtenidos en las micrografías; y de forma aproximada, mediante la aplicación de la distribución normal o de Gauss a los valores de media y desviación estándar del conjunto de tamaños de las partículas dispersas.
Esta última forma, distribución normal o de Gauss, aunque es menos realista que el histograma, puede ser más útil, ya que resulta más visual para comparar y analizar tendencias.
- *Concentración de partículas dispersas* (\bar{N}): Se contó el número de partículas dispersas que había en una micrografía de cada muestra (en todos los casos se utilizó una micrografía de 550 aumentos) y se dividió por el área total de la micrografía bajo análisis, que en estos casos fue $35060 \mu\text{m}^2$; expresando el resultado final como número de partículas por micrómetro cuadrado ($\text{part} / \mu\text{m}^2$).
- *Fracción en volumen de fase dispersa* (\bar{V}_D): Se calculó para cada sistema utilizando los valores obtenidos de tamaños y concentraciones de partículas dispersas. De entre los dos métodos propuestos anteriormente para la determinación de \bar{V}_D , se utilizó el segundo método, que considera que la superficie de fractura tiene una rugosidad o espesor igual al tamaño de la partícula dispersa. El otro método, donde la fracción en volumen se calcula como fracción en área, no se utilizó porque dio problemas para algunos sistemas con morfología nodular, pues en esta morfología muchas de las partículas aparecen solapadas parcialmente y la aplicación de la fórmula lleva, a veces, a fracciones en volumen mayores a la unidad, y por tanto erróneas.

Para el caso de las mezclas que mostraron morfologías de fase dual, dado la complejidad de estas morfologías, su caracterización fue diferente; en vez de medir los parámetros anteriores, se midieron otros parámetros que caracterizaron la cantidad y la forma de las diferentes subestructuras (mar-isla, nodular) que constituyen la morfología dual. Así, se determinó el porcentaje en área de las diferentes subestructuras observadas en la morfología y la forma en qué estas subestructuras están distribuidas por la superficie de la muestra.

6.4.3 RESULTADOS

En este apartado expondré y discutiré los resultados más importantes relacionados con las morfologías obtenidos en nuestros materiales de estudio. Así,

- En primer lugar, analizaré la claridad óptica y la transparencia que presentan nuestros materiales, e investigaré la aplicabilidad del criterio de miscibilidad en base a la claridad óptica de las muestras.
- A continuación, analizaré las morfologías obtenidas por los diferentes materiales e investigaré el efecto que tienen sobre ellas, la proporción inicial de modificador, la temperatura de reacción y la proporción de monoamina-diamina en el sistema.
- Finalmente, se hará un análisis semicuantitativo de la composición elemental en diferentes regiones de la muestra (fase dispersa y fase continua), a fin de determinar la naturaleza de las fases separadas.

6.4.3.1 Claridad óptica de las muestras

En esta sección se estudiará la aplicabilidad a nuestras mezclas de estudio, del criterio de miscibilidad en base a la claridad óptica que presentan las muestras; según el cual, mezclas transparentes serán miscibles, mientras que mezclas translúcidas u opacas estarán separadas en fases.

Si se analiza la apariencia o la claridad óptica que presentan las muestras polimerizadas de nuestras mezclas de estudio PS+DGEBA/ADM-MDEA, se observa que todas las muestras son transparentes, aunque algunas con altos porcentajes de PS podrían considerarse translúcidas.

La transparencia observada en las mezclas podría llevar a pensar, atendiendo al criterio de miscibilidad, que se tratan de mezclas miscibles y homogéneas. Sin embargo, esta asignación es errónea, ya que como vimos en las curvas de puntos de nube, en las transiciones vítreas y como veremos en las morfologías, nuestras mezclas están separados en fases.

Una posible explicación de la transparencia observada es que aún habiendo una separación de fases, que el tamaño de la dispersión formada sea más pequeño que la longitud de onda de la luz visible (pocos nanómetros), haciendo que las mezclas heterogéneas sean transparentes. Una dispersión de partículas nanométricas se podría formar cuando la separación de fases se produce próxima a la gelificación del sistema [64,78,93]; sin embargo, como en nuestros sistemas la separación ocurre bien antes de la gelificación, esta explicación no parece ser adecuada.

Para explicar la transparencia observada en los materiales polimerizados, se hizo un seguimiento de la capacidad de transmisión de luz de una de nuestras mezclas de estudio durante su polimerización.

Para ello, se introdujo una muestra de la mezcla sin polimerizar 3%PS+DGEBA/100%MDEA en el aparato de medición de luz transmitida; y al mismo tiempo que se producía el curado isotermo de la muestra, se hizo un registro continuo de la intensidad de luz transmitida por la muestra. En la Figura 6.22 se recoge la evolución obtenida de la intensidad de la luz transmitida por la mezcla 3%PS+DGEBA/100%MDEA durante su polimerización a 140°C.

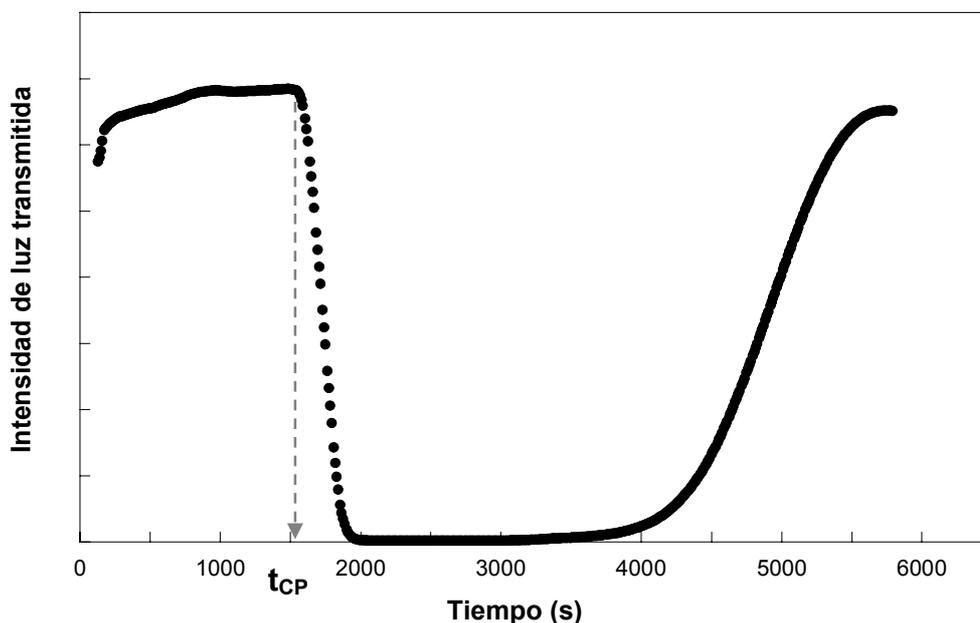


Figura 6.22: Evolución de la intensidad de luz transmitida durante la polimerización a 140°C del sistema DGEBA/MDEA(1:1) modificado con el 3% en peso de PS

Cuando una muestra es transparente es capaz de transmitir una gran cantidad de luz, mientras que cuando es translúcida u opaca transmite poca o ninguna.

Entonces, como se observa en la Figura 6.22, la mezcla durante su polimerización cambió de un estado inicial transparente (mientras fue una solución homogénea antes del punto de nube) a un estado opaco (sistema heterogéneo poco después de la separación de fases) y finalmente aumentó de nuevo su transparencia, manteniéndose transparente hasta el final del curado.

Puesto que la separación de fases no es reversible durante la polimerización, esta transparencia debe atribuirse a una variación en el índice de refracción del sistema epoxi-amina durante su polimerización, de forma que a altas conversiones el índice de refracción del sistema epoxi-amina coincide aproximadamente con el índice de

refracción del poliestireno, haciendo que la mezcla sea transparente a pesar de estar separada en fases.

Este fenómeno de transparencia en mezclas separadas en fases se observó también en otros sistemas epoxi modificados con PS y se explicó de forma similar, por el continuo cambio del índice de refracción del polímero termoestable con la conversión que llega a igualar al del modificador [81,94,95]

En consecuencia, el criterio de miscibilidad en base a la claridad óptica de las muestras no es aplicable a nuestros materiales de estudio.

6.4.3.2 Morfologías

Se han observado por SEM las morfologías desarrolladas por nuestros materiales PS+DGEBA/ADM-MDEA (1:1) polimerizados.

La morfología observada por cada material se caracterizó, además de analizando el tipo de morfología desarrollada y la naturaleza de las fases separadas, midiendo una serie de parámetros morfológicos desde las correspondientes micrografías de SEM.

A continuación, expondré y discutiré los resultados obtenidos, describiendo en primer lugar, los diferentes tipos de morfologías observadas; y en segundo lugar, analizando los efectos que tienen la proporción de modificador, la temperatura de polimerización y la proporción de monoamina-diamina sobre las morfologías desarrolladas por nuestros materiales.

6.4.3.2.1 Descripción de las morfologías generadas

Los sistemas de estudio netos DGEBA/%ADM-%MDEA sin modificar presentaron, como era de esperar, una morfología caracterizada por una única fase lisa y sin ningún hecho estructural significativo, indicando la homogeneidad de dichos materiales. En la Figura 6.23 se muestra una micrografía obtenida en uno de los sistemas netos:

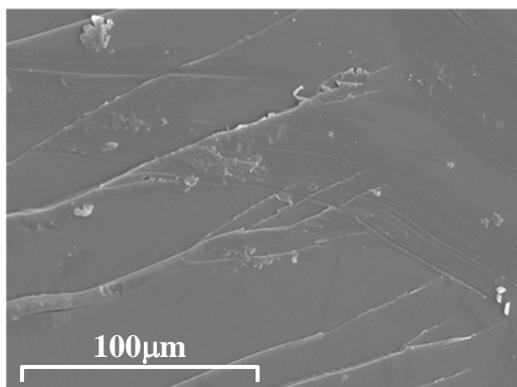


Figura 6.23: Micrografía de SEM de la morfología generada por el sistema DGEBA/50%MDEA-50%ADM (1:1) neto polimerizado a 100°C

Por el contrario, todos los sistemas modificados con poliestireno presentaron una morfología heterofásica, consistente en dos fases separadas. Por tanto, en todos los sistemas modificados ha tenido lugar una separación de fases generando mezclas inmiscibles.

Las morfologías que se observaron en todos los sistemas modificados con PS se pueden agrupar en tres tipos diferentes: morfología mar-isla, morfología de fase dual y morfología nodular. En la Figura 6.24 se ilustran estos tres tipos de morfologías

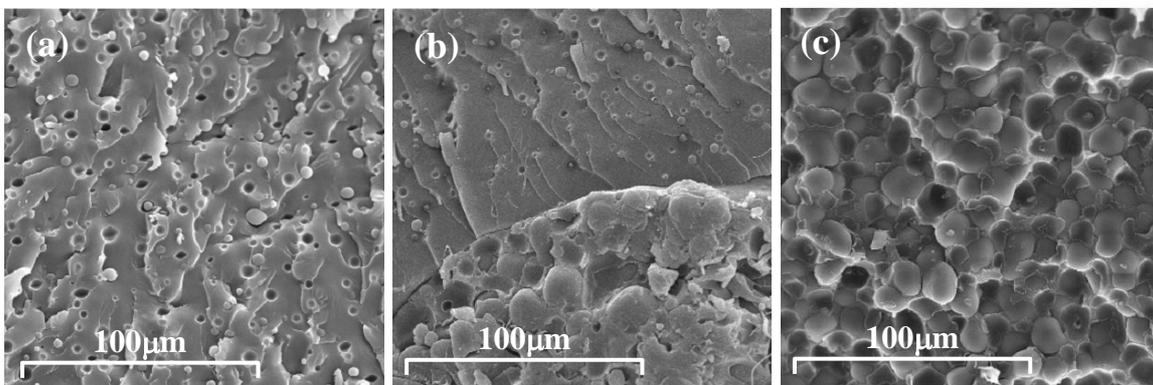


Figura 6.24: Micrografías de SEM de las morfologías generadas por el sistema DGEBA/100%MDEA (1:1) curado a 100°C y modificado con diferentes proporciones de PS: (a) 6, (b) 12, (c) 20% en peso de PS

En este estudio se obtuvo que el tipo de morfología desarrollado dependió únicamente de la proporción de modificador en la mezcla, siendo independiente de la proporción de monoamina-diamina en el sistema y de la temperatura de polimerización, en el rango de variables estudiadas. A continuación, describiré las principales características de cada tipo de morfología:

- **Morfología mar isla** (Figura 6.24 (a)): Esta morfología la presentaron todos los sistemas de estudio modificados con el 3 y con el 6% en peso de PS, es decir, a bajas proporciones de PS. Esta morfología consistió en partículas ricas en el modificador PS dispersas en una matriz rica en el sistema epoxi. Las partículas dispersas de PS fueron esféricas y presentaron tamaños pequeños comprendidos en el rango de 1 a 4 μm . Este tipo de morfología se genera por un mecanismo de nucleación y crecimiento que da lugar a partículas esféricas, que por estar alejadas unas de otras no suelen sufrir coalescencia.

- Morfología nodular* (Figura 6.24 (c)): Esta morfología fue observada en todos los sistemas de estudio modificados con el 15, 20 y el 25% en masa de PS, por tanto, con altas proporciones de PS. Esta morfología consistió en partículas nodulares ricas en epoxi dispersas en una matriz continua rica en el modificador poliestireno. Las partículas nodulares de epoxi están muy próximas unas de otras, y presentaron un tamaño muy variable dependiendo del sistema (5-100 μm) y una forma que en algunos casos fue esférica y en otros, más amorfa. Esta morfología se genera por un mecanismo de nucleación y crecimiento; pero dada la proximidad de los nódulos epoxi, puede tener lugar coalescencia entre algunos nódulos si la viscosidad del medio es lo suficientemente baja, lo que puede explicar la forma amorfa presentada por algunos nódulos.
- Morfología de fase dual* (Figura 6.24 (b)): Esta morfología fue presentada por todos los sistemas de estudio que fueron modificados con el 9 y el 12% en masa de PS. La morfología de fase dual se puede describir como una morfología compleja, constituida por dominios macroscópicos de las dos morfologías anteriores: estructura mar-isla (partículas de PS dispersas en una matriz epoxídica) y estructura nodular (nódulos epoxídicos dispersos en una matriz de PS), que se distribuyen por la muestra de manera irregular formando dominios grandes y amorfos. Esta morfología se complicó más, ya que aparte de estas dos subestructuras, en todos los sistemas se observó la presencia de una estructura continua uniendo las otras subestructuras, y además en algunos sistemas se observaron también regiones de una estructura nodular con un tamaño de partícula muy diferente y mucho mayor que la otra. Este tipo de morfología se genera por un mecanismo de descomposición espinodal y es típica de regiones de composición cercanas al punto crítico. Por consiguiente, las morfologías revelan que ni la temperatura de polimerización ni la proporción de monoamina-diamina en el sistema, parecen afectar grandemente a la localización de la composición crítica de nuestros sistemas en el intervalo de variables analizadas, localizándose en todos los casos próxima al 9 y 12% en peso de PS.

Para comprobar y confirmar la naturaleza de las fases separadas en los dos tipos de morfologías, mar-isla y nodular, se realizó un pequeño experimento consistente en someter a una muestra con morfología mar-isla y otra con morfología nodular a la acción de un disolvente, diclorometano (CH_2CL_2).

Así, se tomó una muestra del sistema DGEBA/100%MDEA modificado con el 6% de PS, que presenta una morfología mar-isla, y otra muestra del sistema modificado con el 25%, que muestra morfología nodular, y se sometieron a la acción del CH_2CL_2 ; después de filtrar las mezclas, las morfologías de los residuos obtenidos se observaron por SEM. En la Figura 6.25 se muestran las morfologías observadas en las dos muestras después de estar sometidas a la acción del disolvente.

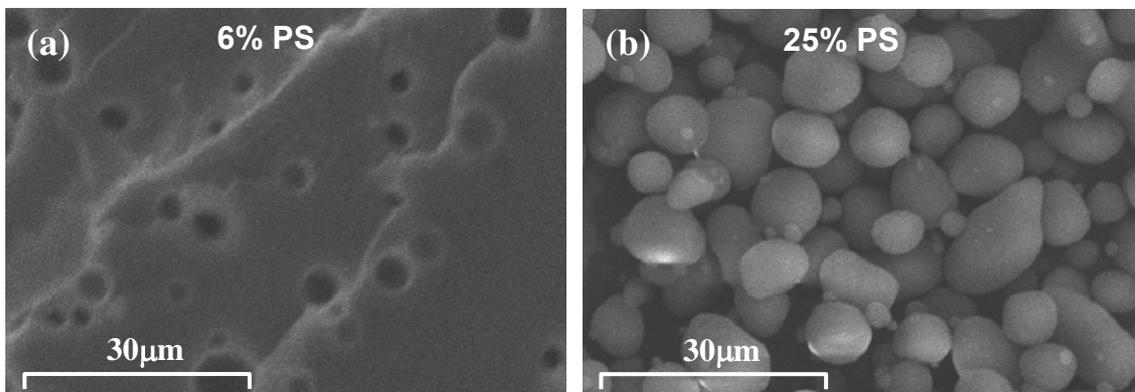


Figura 6.25: Micrografías de SEM de las morfologías generadas por el sistema DGEBA/100%MDEA modificado con el 6% (a) y con el 25% (b) en peso de PS curado a 100°C , después de haberse sometido a la acción del disolvente CH_2CL_2

El disolvente eliminará la fase rica en modificador PS, ya que es capaz de disolver fase termoplástica; sin embargo, no eliminará la fase rica en epoxi, por ser en este caso una fase termoestable, la cual por definición es insoluble en cualquier disolvente. Teniendo en cuenta estas consideraciones y según las micrografías obtenidas y mostradas en la Figura 6.25, se confirma que la fase rica en modificador (fase eliminada) es la fase dispersa para la morfología mar-isla, mientras que constituye la fase continua para la morfología nodular; habiéndose producido, por tanto, una inversión en la naturaleza de las fases separadas en estos dos tipos de morfologías.

Un hecho característico observado en muchas morfologías generadas por PIPS es la presencia de una segunda separación de fases. En este trabajo, algunos de los materiales de estudio mostraron una segunda separación de fases en sus morfologías, teniendo lugar en algunos casos en la fase continua y en otros en la fase dispersa. En la Figura 6.26 se muestran algunos ejemplos.

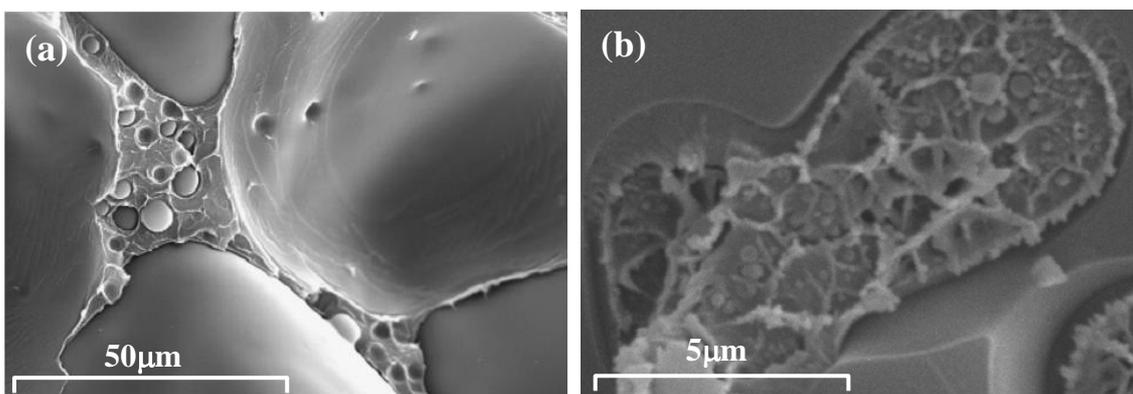


Figura 6.26: Segunda separación de fases observada en los sistemas: a) 15%PS + DGEBA/100%MDEA curado a 140°C; b) 6%PS + DGEBA/100%ADM polimerizado a 100°C

La segunda separación de fases producida en los dominios dispersos se produjo solamente en las morfologías mar-isla, y se observó únicamente en los sistemas polimerizados sólo con monoamina (3 y 6% PS + DGEBA/100%ADM). En el resto de sistemas DGEBA/%ADM-%MDEA con morfología mar-isla, la segunda separación de fases fue teóricamente predicha en los dominios dispersos y es de esperar que ocurra; sin embargo, esta separación no se hizo visible, probablemente debido a que en la fractura del material no se rompieron las partículas dispersas sino que permanecieron enteras.

La segunda separación de fases producida en la fase continua o matriz se produjo únicamente en los sistemas que mostraron morfología nodular, y se observó mayoritariamente en los sistemas con bajo porcentaje de PS (15%PS) y con alta proporción de diamina en el sistema.

En todos los casos, la segunda separación de fases tuvo lugar en la fase rica en modificador poliestireno, que expulsa al componente epoxi-amina que contiene disuelto dando lugar a una dispersión ocluida de partículas ricas en epoxi.

Esta segunda separación de fases se puede explicar porque la fase rica en PS separada poco después del punto de nube, contiene gran cantidad de monómeros y oligómeros epoxi-amina de bajo peso molecular; como la polimerización del componente epoxi continúa en la fase rica en poliestireno, esta fase se vuelve cada vez más inmiscible y se produce una purificación en ella, segregándose dominios ricos en componente epoxi al aumentar la conversión; debido a la alta viscosidad de la fase de modificador PS y a la baja difusión de los dominios epoxídicos formados, estos subdominios ricos en epoxi no pueden migrar y unirse a la fase epoxídica primero formada, poniendo de manifiesto que el equilibrio total no se alcanza en estos sistemas [96,97].

En los sistemas con capacidad para gelificar, la segunda separación de fases dentro de los dominios ricos en modificador puede continuar después de que se haya producido la gelificación de la fase rica en epoxi. Esto es debido a que el componente epoxi segregado en la fase de modificador tiene menor conversión que el de la fase epoxídica [6]. La segunda separación de fases se detendrá cuando tenga lugar la gelificación o la vitrificación de la fase rica en modificador.

6.4.3.2 Efecto de las variables sobre las morfologías

A continuación, se analizará el efecto de diversas variables como son la temperatura, la proporción de modificador y la proporción de monoamina-diamina en el sistema, sobre los diferentes tipos de morfologías observadas. Habíamos visto que todos los sistemas modificados con el 3 y el 6% de PS mostraron una morfología mar-isla, los sistemas modificados con el 9 y 12% mostraron una morfología de fase dual y los sistemas modificados con el 15, 20 y 25% de PS mostraron una morfología nodular, independientemente de la temperatura y de la proporción de monoamina-diamina utilizadas en las mezclas, en el rango de variables estudiado.

En las siguientes figuras (Figura 6.27 y Figura 6.28) se ilustra el efecto de las variables ensayadas sobre las morfologías finales. Las micrografías de los diferentes tipos de morfologías se muestran a diferentes aumentos para una mejor visión y comparación de cada morfología; las micrografías de fase dual están a muy pocos aumentos, solamente a 100x.

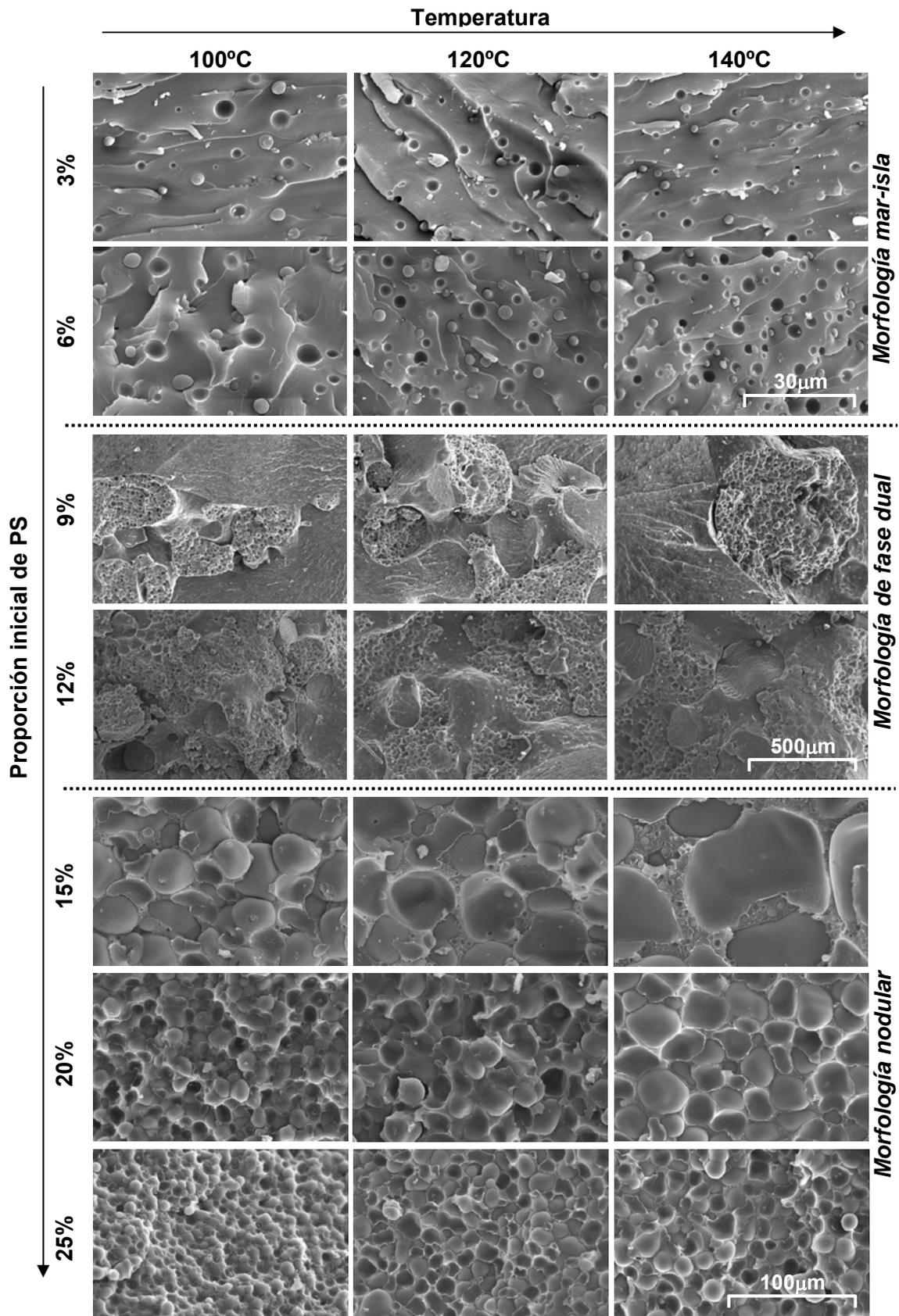
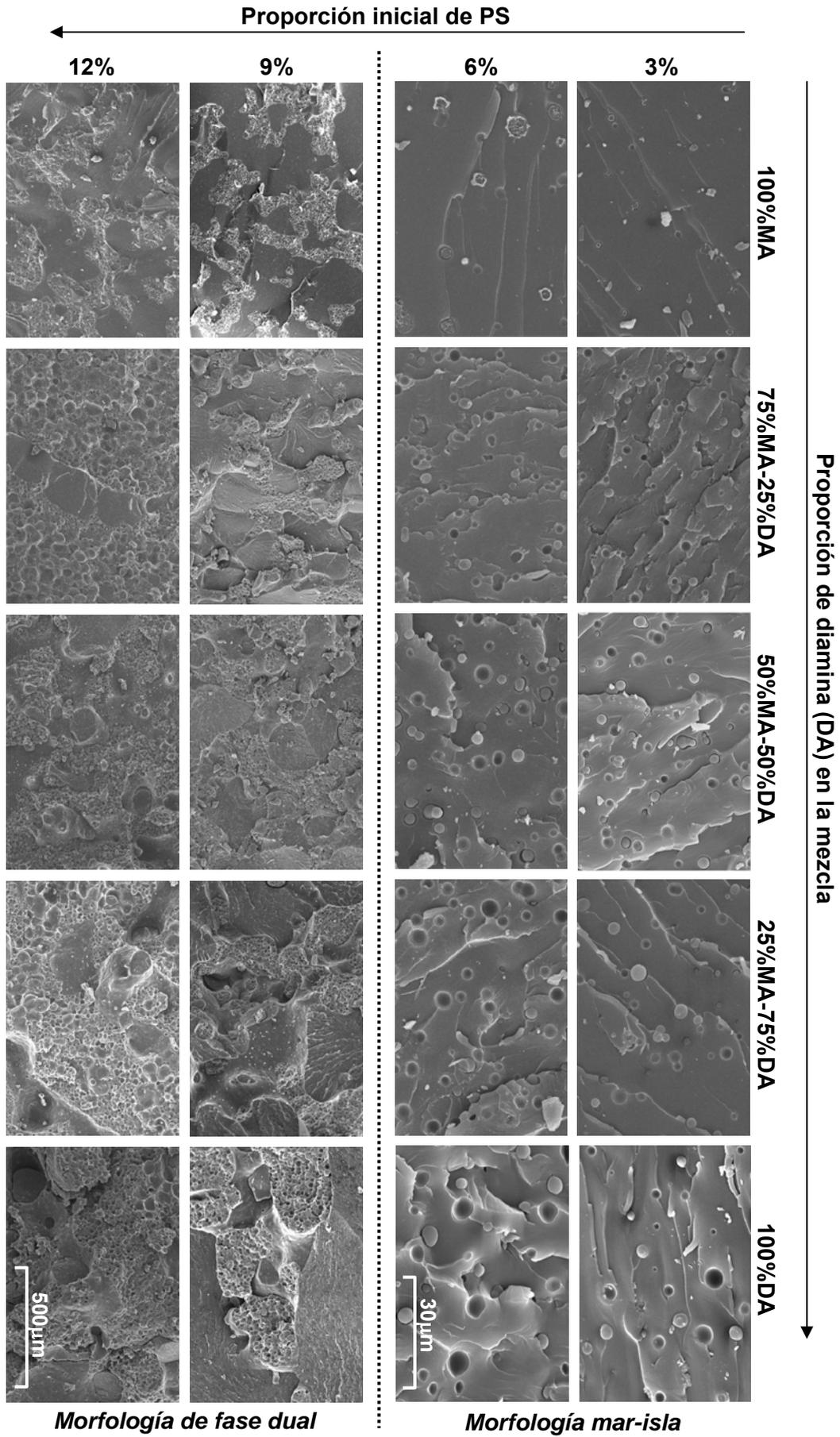


Figura 6.27: Morfologías generadas por la mezcla PS+DGEBA/100%MDEA (1:1) curada a diferentes temperaturas y con diferentes proporciones de modificador PS



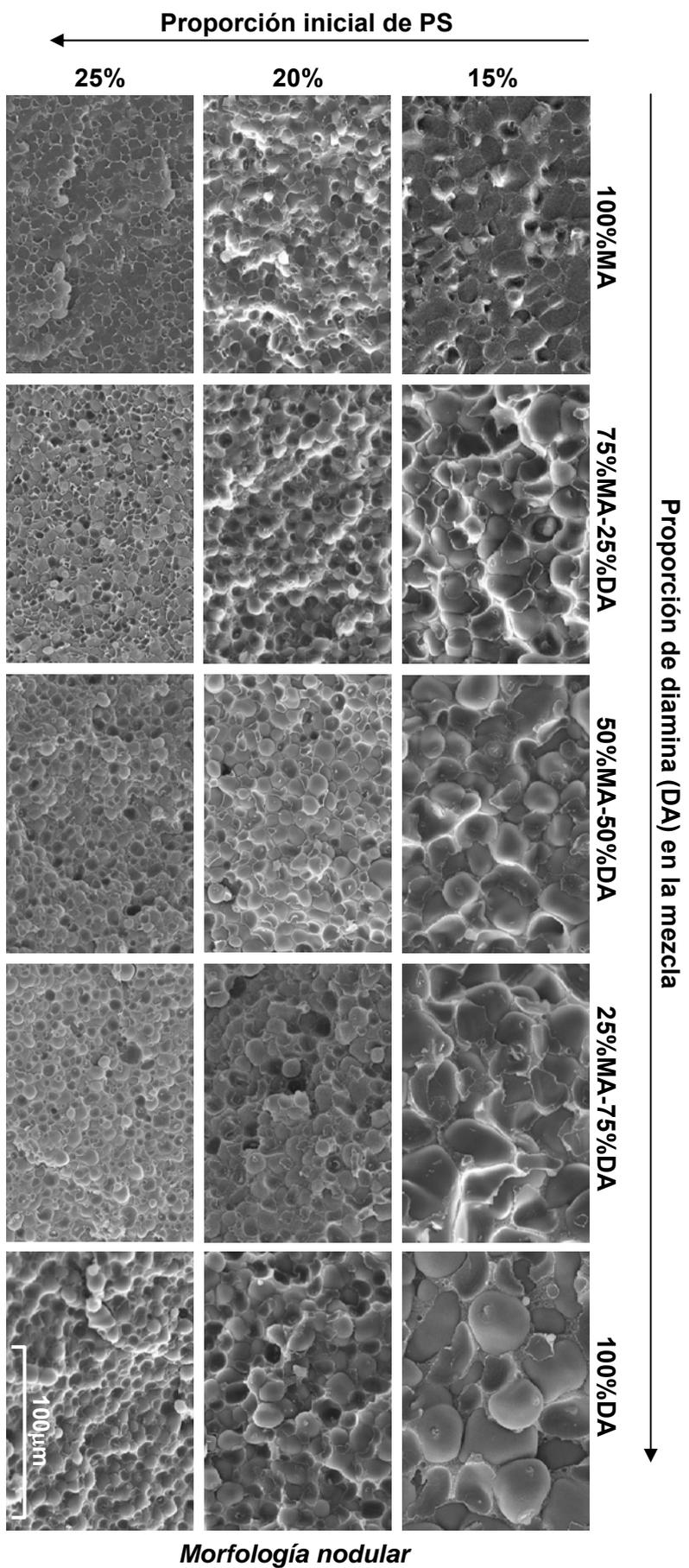


Figura 6.28 Morfologías generadas por varios sistemas PS+DGEBA+%MDEA-%ADM (1:1) polimerizados a 100°C, para diferentes proporciones de equivalentes de MDEA(DA) y ADM(MA) y diferentes cantidades de modificador PS

Los sistemas con morfología mar-isla y nodular se caracterizaron determinando los parámetros morfológicos de: tamaño promedio de partícula dispersa (\bar{d}), distribución de tamaños de las partículas dispersas, número de partículas dispersas por unidad de área (\bar{N}) y fracción en volumen de fase dispersa (\bar{V}_D).

En las Tablas 6.9 y 6.10 se muestran los valores obtenidos de algunos de estos parámetros; en la Tabla 6.9 para las mezclas polimerizadas sólo con diamina (PS+DGEBA/100%MDEA) a diferentes temperaturas y en la Tabla 6.10 para las diferentes mezclas DGEBA/%ADM-%MDEA polimerizadas a 100°C.

Tabla 6.9: Parámetros morfológicos obtenidos para el sistema DGEBA/100% MDEA (1:1) modificado con diferentes proporciones de PS y curado a varias temperaturas

Temperatura (°C)	MAR ISLA		NODULAR		
	3%	6%	15%	20%	25%
<i>Tamaño promedio de partícula dispersa, \bar{d} (μm)</i>					
100	2.9 ± 1.4	3.5 ± 1.5	30 ± 9	15 ± 4	7 ± 2
120	2.6 ± 0.9	3.0 ± 1.0	46 ± 12	23 ± 5	12 ± 4
140	2.0 ± 0.7	2.6 ± 0.8	90 ± 30	29 ± 8	15 ± 4
<i>Concentración de partículas dispersas, \bar{N} (part/μm^2)</i>					
100	0.0082	0.0094	0.0012	0.0063	0.0141
120	0.0083	0.0151	0.0007	0.0022	0.0060
140	0.0093	0.0178	0.0001	0.0016	0.0049
<i>Fracción en volumen de fase dispersa, \bar{V}_D</i>					
100	0.046	0.075	0.733	0.516	0.580
120	0.042	0.104	0.849	0.598	0.622
140	0.035	0.094	0.976	0.777	0.740

Tabla 6.10: Parámetros morfológicos obtenidos para mezclas %PS + DGEBA/%MDEA(DA)-%ADM(MA) polimerizadas a 100°C, para diferentes proporciones de PS y relación MA-DA

Proporción de MA - DA	MAR ISLA		NODULAR		
	3%	6%	15%	20%	25%
<i>Tamaño promedio de partícula dispersa, \bar{d} (μm)</i>					
100%MA	1.8 ± 0.5	3.8 ± 1.8	13 ± 4	6 ± 2	5.5 ± 1.9
75%MA-25%DA	2.1 ± 0.6	2.5 ± 0.7	19 ± 5	7 ± 2	5.1 ± 1.4
50%MA-50%DA	2.3 ± 0.7	3.2 ± 0.9	23 ± 6	8 ± 3	6.3 ± 2.0
25%MA-75%DA	2.4 ± 0.8	3.3 ± 1.1	29 ± 8	11 ± 3	6.5 ± 2.0
100%DA	2.9 ± 1.4	3.5 ± 1.5	30 ± 9	15 ± 4	6.6 ± 2.1
<i>Concentración de partículas dispersas, \bar{N} (part/μm^2)</i>					
100%MA	0.0034	0.0030	0.0053	0.0211	0.0285
75%MA-25%DA	0.0104	0.0118	0.0044	0.0176	0.0411
50%MA-50%DA	0.0093	0.0115	0.0027	0.0168	0.0258
25%MA-75%DA	0.0083	0.0111	0.0013	0.0100	0.0243
100%DA	0.0082	0.0094	0.0012	0.0063	0.0141
<i>Fracción en volumen de fase dispersa, \bar{V}_D</i>					
100%MA	0.007	0.059	0.592	0.680	0.619
75%MA-25%DA	0.033	0.072	0.781	0.673	0.672
50%MA-50%DA	0.040	0.106	0.727	0.764	0.628
25%MA-75%DA	0.043	0.093	0.764	0.829	0.644
100%DA	0.046	0.075	0.733	0.516	0.580

Las morfologías de fase dual, sin embargo, dada su complejidad, se caracterizaron determinando únicamente el porcentaje en área de las diferentes estructuras y cómo estas estructuras están distribuidas por las morfologías.

Para el análisis de las morfologías de fase dual se editaron las micrografías obtenidas, representando con diferentes colores cada una de las diferentes estructuras observadas en las morfologías, tal y como se ilustra en la Figura 6.29 para las micrografías del sistema PS+DGEBA/100%MDEA.

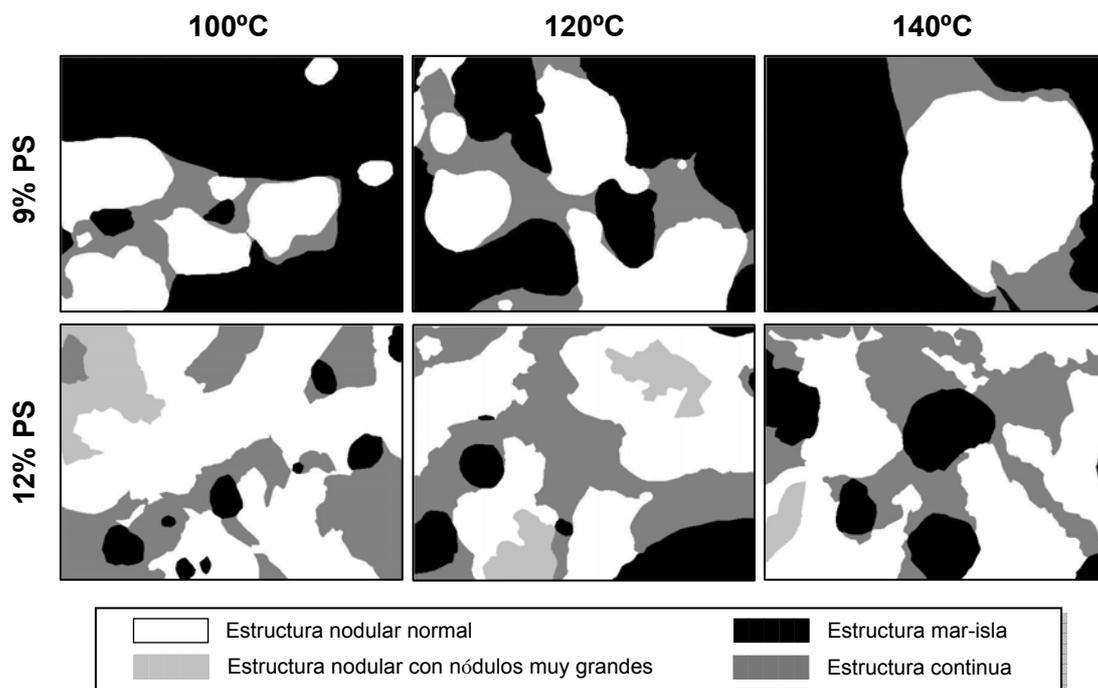


Figura 6.29: Esquema de las morfologías de fase dual observadas en las mezclas PS+DGEBA/100%MDEA (9 y 12% en peso de PS) curadas a diferentes temperaturas, donde se representa con un color diferente cada tipo de estructura observado

Las regiones con estructura mar-isla se representaron en negro; las regiones con estructura nodular se representaron en blanco, y en gris claro para el caso de estructura nodular con los nódulos muy grandes; y las regiones con estructura continua se representaron en gris oscuro.

Una vez que las micrografías estuvieron editadas, se cuantificó el porcentaje en área de cada una de las diferentes estructuras observadas en las morfologías, con ayuda del programa analizador de imágenes Image Tools 3.00 de UTHSCSA. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.11 para las mezclas polimerizadas sólo con diamina (PS+DGEBA/100%MDEA) a diferentes temperaturas y en la Tabla 6.12 para las diferentes mezclas PS+DGEBA/%ADM-%MDEA polimerizadas a 100°C.

Tabla 6.11: Parámetros morfológicos obtenidos para las mezclas %PS + DGEBA/100% MDEA (1:1) con morfología de fase dual (9 y 12% en peso PS) curadas a varias temperaturas

Tipo de estructura	Temperatura		
	100°C	120°C	140°C
<i>Mezclas modificadas con el 9% PS</i>			
Mar -isla	62%	49%	55%
Nodular	28%	34%	33%
normal	(28%)	(34%)	(33%)
grande	—	—	—
Continua	9%	17%	11%
<i>Mezclas modificadas con el 12% PS</i>			
Mar -isla	6%	13%	18%
Nodular	64%	55%	52%
normal	(55%)	(47%)	(50%)
grande	(9%)	(8%)	(2%)
Continua	30%	32%	30%

Tabla 6.12: Parámetros morfológicos obtenidos para las mezclas %PS+DGEBA/%MDEA(DA)-%ADM(MA) con morfología de fase dual polimerizadas a 100°C

Tipo de estructura	Proporción de MA-DA				
	100%MA	75%MA-50%DA	50%MA-50%DA	25%MA-75%DA	100%DA
<i>Mezclas modificadas con el 9% PS</i>					
Mar -isla	64%	50%	39%	43%	62%
Nodular	35%	29%	33%	26%	28%
normal	(35%)	(29%)	(33%)	(26%)	(28%)
grande	—	—	—	—	—
Continua	1%	20%	27%	31%	9%
<i>Mezclas modificadas con el 12% PS</i>					
Mar -isla	50%	11%	11%	9%	6%
Nodular	48%	89%	80%	73%	64%
normal	(48%)	(17%)	(49%)	(52%)	(55%)
grande	—	(72%)	(31%)	(21%)	(9%)
Continua	2%	—	9%	18%	30%

A continuación, se analizará separadamente el efecto que tiene cada una de las variables: proporción de modificador, temperatura y proporción de monoamina-diamina en el sistema, sobre los diferentes tipos de morfologías.

(a) EFECTO DEL MODIFICADOR PS

Como vimos, la proporción de modificador en la mezcla es el factor más importante que afecta a las morfologías, ya que es el principal determinante del tipo de morfología desarrollado.

Seguidamente, se analizará el efecto que la proporción de modificador PS tuvo en cada tipo de morfología. Así:

Para las mezclas con morfología mar-isla: Como se observa en las Figuras 6.27 y 6.28 y en las Tablas 6.9 y 6.10, un aumento en la proporción de modificador PS causó un aumento en el tamaño promedio de las partículas dispersas (\bar{d}), que variaron en el intervalo 1.5-4 μm ; un aumento en la concentración de partículas dispersas (\bar{N}); y como consecuencia de estos aumentos, la fracción en volumen de fase dispersa también aumentó.

Esta tendencia es la esperada y ha sido observada en muchos sistemas termoestables modificados [98-100]. Este comportamiento se debe a dos factores: por un lado, a la mayor concentración inicial de PS, que es el componente que forma la fase dispersa; y por otro, a que la separación de fases comienza a conversiones más bajas (disminuye p_{CP}), como se observa en los diagramas de fases, donde la viscosidad del medio es menor, lo que favorece la mayor transferencia de masa y el aumento en el tamaño de las partículas dispersas.

Las fracciones en volumen de fase dispersa calculadas, aunque están próximas a las correspondientes fracciones iniciales de poliestireno en la mezcla (ϕ_{PS}^o), son normalmente mayores a éstas. Este hecho indica que la fase dispersa en estas mezclas no es pura, no está formada únicamente por el modificador PS, sino que contiene algo de componente epoxi-amina, el cual puede estar formando una segunda separación de fases dentro de los dominios dispersos [85,101].

En cuanto a las distribuciones de tamaños de las partículas dispersas, todas las mezclas mostraron una distribución unimodal de tamaños, que además de desplazarse ligeramente hacia mayores valores de tamaños al aumentar la proporción inicial de PS en la mezcla, la distribución se volvió ligeramente más dispersa. En la Figura 6.30 se muestra el efecto de la proporción de PS sobre la distribución de tamaños de las partículas dispersas para una mezcla con morfología mar-isla.

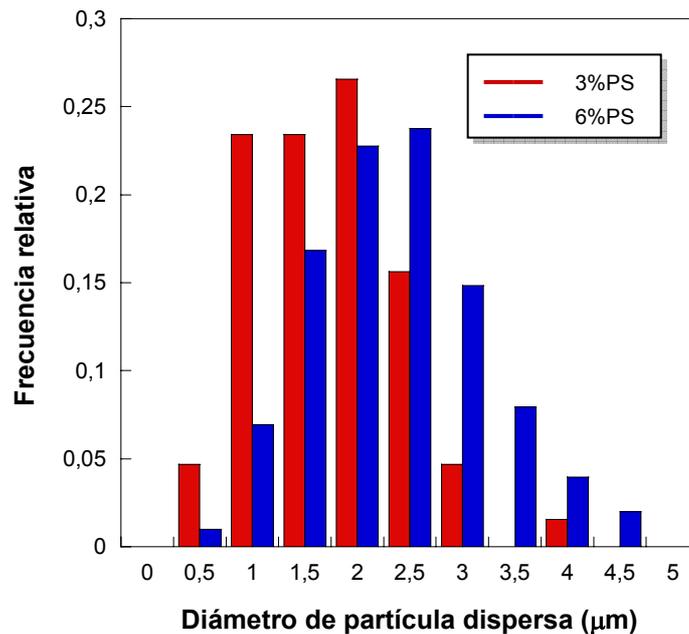


Figura 6.30: Distribuciones de tamaños de partículas dispersas obtenidos para las mezclas PS+DGEBA/100%MDEA con morfología mar-isla (3% y 6% en peso de PS) curadas a 140°C

Para los sistemas con morfología nodular: Como se observa en las Figuras 6.27 y 6.28 y en las Tablas 6.9 y 6.10, un aumento en la proporción de modificador PS llevó a una disminución del tamaño promedio de las partículas dispersas (\bar{d}) y a un aumento en la concentración de las mismas (\bar{N}) [101].

Esta tendencia se puede atribuir al aumento de viscosidad que se produce en el medio al aumentar la cantidad de PS en la mezcla, lo que dificulta la difusión de materia a través del medio, favoreciendo la formación de dispersiones con un mayor número de partículas pero de menor tamaño.

En cuanto a la fracción en volumen de fase dispersa (\bar{V}_d), no se observó una evolución clara de ésta con la proporción de PS, aunque el comportamiento general parece ser que \bar{V}_d permanece constante o disminuye con la cantidad de PS. Esta disminución de \bar{V}_d podría ser causada por el menor contenido del componente que forma la fase dispersa, que es el componente epoxi-amina [6,102].

Las distribuciones de tamaños de las partículas dispersas fueron unimodales, excepto para el caso de algunos sistemas modificados con el 15% de PS, donde se produjo una segunda separación de fases en la fase continua, generando otra dispersión de

partículas con un tamaño mucho menor; estas pequeñas partículas no fueron consideradas en el cómputo de las partículas dispersas.

Al aumentar la proporción de modificador en la mezcla, la distribución de tamaños de las partículas dispersas fue cada vez más estrecha, menos dispersa y se localizó hacia valores más pequeños de tamaño. Esta tendencia se muestra en la Figura 6.31 para las mezclas PS+DGEBA/100%MDEA con morfología nodular polymerizadas a 100°C.

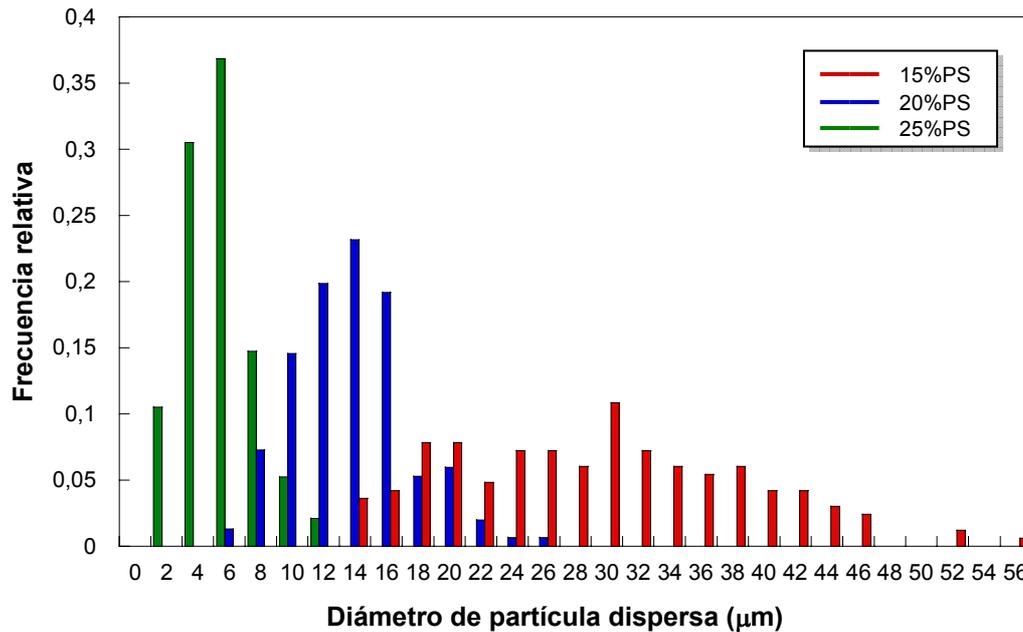


Figura 6.31: Distribuciones de tamaños de partículas dispersas obtenidos para las mezclas PS+DGEBA/100%MDEA con morfología nodular (15%, 20% y 25% en peso de PS) curadas a 100°C

Para los sistemas con morfología de fase dual: Analizando las micrografías editadas de la Figura 6.29 y las Tablas 6.11 y 6.12, se obtiene que al aumentar la proporción de modificador en la mezcla aumentó la proporción de estructura nodular y disminuyó la de estructura mar-isla en la morfología de fase dual. Este comportamiento es el esperado, pues a altas proporciones de modificador se obtiene morfología nodular epoxi y a bajas se obtiene morfología mar-isla. Además, al variar el porcentaje de modificador desde el 9 hasta el 12%, se invirtió, en general, la naturaleza del tipo de estructura que forma la macrofase continua y la macrofase dispersa; así, la estructura mar-isla pasó de estar formando la macrofase continua a formar macrodominios dispersos, y lo contrario ocurrió para la estructura nodular.

En los sistemas con altos porcentajes de modificador (12%PS) apareció además otro tipo de estructura nodular, con un tamaño de nódulo mucho más grande, que por el contrario no se observó en ningún sistema modificado con el 9% de PS.

(b) EFECTO DE LA TEMPERATURA DE POLIMERIZACIÓN

El efecto de la temperatura de polimerización sobre la morfología fue estudiado solamente para las mezclas polimerizadas con diamina (PS+DGEBA/100%MDEA), analizando tres temperaturas de curado: 100, 120 y 140°C.

Como se observa en la Figura 6.27 y en la Tabla 6.9, la temperatura de polimerización afectó de manera opuesta al tamaño y a la concentración de las partículas dispersas en el caso de morfología mar-isla y en el caso de morfología nodular [70]. Así, para mezclas con morfología mar-isla, un aumento de la temperatura de curado causó un mayor número de partículas dispersas pero tuvieron un tamaño promedio menor ($\uparrow \bar{N}$, $\downarrow \bar{d}$); mientras que para mezclas con morfología nodular, un aumento de la temperatura de curado provocó que el número de partículas dispersas disminuyera y que su tamaño promedio aumentara ($\downarrow \bar{N}$, $\uparrow \bar{d}$).

En la Figura 6.32 se representa el efecto opuesto de la temperatura de curado sobre la concentración de las partículas dispersas para las mezclas con morfología mar-isla y con morfología nodular.

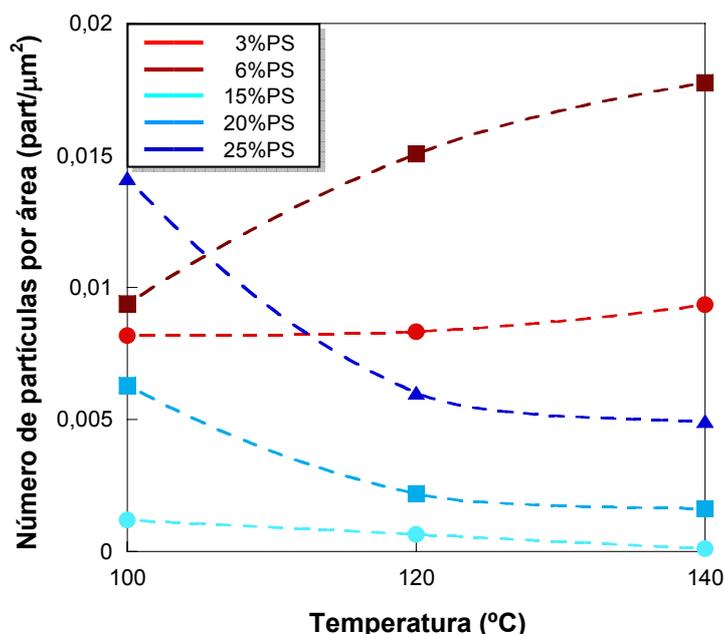


Figura 6.32: Concentraciones de partículas dispersas obtenidas para varias mezclas PS+DGEBA/100%MDEA curadas a diferentes temperaturas y con varias proporciones de PS, formando morfología mar-isla (rojo) y formando morfología nodular (azul)

Este comportamiento opuesto de ambas morfologías frente a la temperatura, puede atribuirse a que la temperatura de curado afecta de manera opuesta a la viscosidad de la fase continua en el caso de morfología mar-isla y en el caso de morfología nodular.

Así:

- En la morfología mar-isla, la fase continua es la fase rica en el componente epoxi-amina. Un aumento de la temperatura de curado provoca un aumento de la conversión de punto de nube (comportamiento UCST) y consecuentemente de la viscosidad de la fase rica en epoxi. Como hemos visto, al aumentar la viscosidad del medio se dificulta la transferencia de masa, provocando la formación de un mayor número de partículas dispersas pero con un menor tamaño.
- En la morfología nodular epoxi, la fase continua es ahora la fase rica en el modificador PS. Un aumento de la temperatura provoca una disminución de la viscosidad de PS, haciendo que la viscosidad de la fase continua disminuya. Al disminuir la viscosidad del medio se favorece la transferencia de masa y que las partículas tengan un mayor tamaño.

Por tanto, la estructura de fases en el caso de la morfología mar-isla está controlada por la polimerización de la matriz epoxi, mientras que en el caso de la morfología nodular está controlada por la viscosidad de la matriz de PS [84].

La fracción en volumen de fase dispersa (\bar{V}_d) aumentó con la temperatura de curado en el caso de la morfología nodular; sin embargo para la morfología mar-isla, \bar{V}_d no siguió una tendencia clara con la temperatura: disminuyó para la mezcla modificada con el 3% y pasó por un máximo para la mezcla modificada con el 6%. En la bibliografía se encontraron diferentes dependencias de \bar{V}_d con la temperatura de polimerización [63,85,90,103,104].

La temperatura de curado afectó también de manera opuesta a las distribuciones de tamaños de las partículas dispersas en el caso de morfología nodular y en el caso de morfología mar-isla, como se observa en la Figura 6.33, donde se representan las distribuciones asumiendo que siguen una distribución normal o de Gauss.

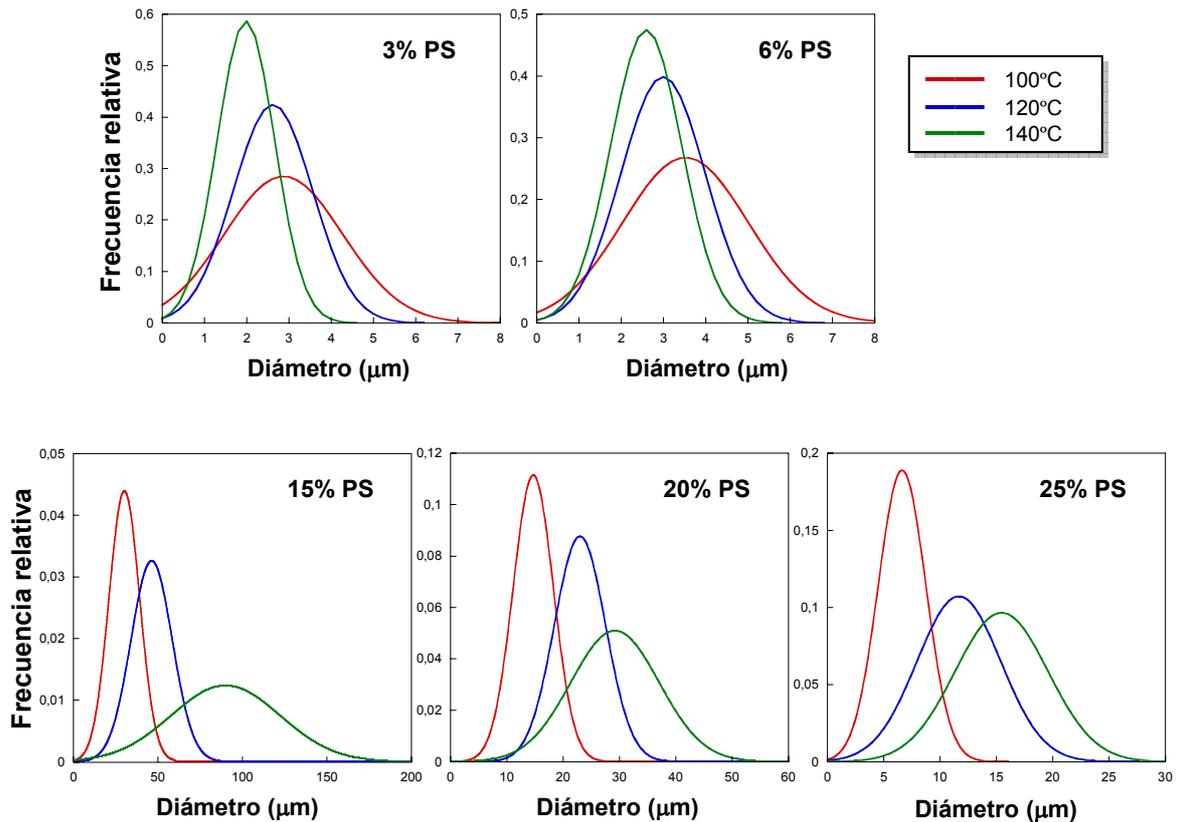


Figura 6.33: Distribuciones de Gauss de los tamaños de partículas dispersas obtenidas para las mezclas PS+DGEBA/100%MDEA (1:1) con diferentes proporciones de PS y curadas a varias temperaturas

La Figura 6.33 muestra que un aumento de la temperatura de curado en el caso de mezclas con morfología nodular, llevó a distribuciones de partículas más anchas, con mayores dispersiones de tamaños y desplazadas hacia tamaños mayores; mientras que para mezclas con morfología mar-isla, las distribuciones se hicieron más estrechas, menos dispersas y se desplazaron hacia tamaños menores.

Si analizamos ahora el efecto de la temperatura de curado sobre la morfología de fase dual (ver Figura 6.29 y Tabla 6.11) se observa que, en general, la temperatura tuvo poco efecto sobre este tipo de morfología; sin embargo, se puede establecer una serie de tendencias:

- Al aumentar la temperatura de curado, los macrodominios de fase dispersa (estructura nodular para mezclas del 9%PS y estructura mar-isla para mezclas del 12%PS) aumentaron de tamaño y disminuyeron de número; esto indica que al aumentar la temperatura de curado se produjo una mayor coalescencia de los

macrodominios dispersos, probablemente debido a una menor viscosidad del medio.

- En cuanto a la proporción de cada tipo de estructura, éstas variaron poco con la temperatura. Al aumentar la temperatura, la mezcla con un 12% de PS sufrió una ligera disminución de la proporción de estructura nodular a favor de la estructura mar-isla que aumentó. Esta tendencia se puede atribuir a que tenga lugar un pequeño desplazamiento del punto crítico hacia mayores composiciones de modificador al aumentar la temperatura de curado.

(c) *EFEECTO DE LA PROPORCIÓN DE MONOAMINA-DIAMINA*

El efecto de la proporción de monoamina-diamina en el sistema se estudiará analizando la morfología desarrollada por los cinco sistemas de estudio DGEBA/ADM-MDEA (1:1) modificados con diferentes cantidades de PS y polimerizados a 100°C.

Como vimos, aumentando la proporción de diamina en el sistema y disminuyendo la de monoamina, se aumenta el grado de reticulación del producto final; pasando de un sistema termoplástico en el cual no hay reticulación (DGEBA/100%ADM), a un sistema termoestable con un alto grado de reticulación (DGEBA/100%MDEA).

Como se observa en la Figura 6.28, las mezclas polimerizadas sólo con monoamina (PS+DGEBA/100%ADM) mostraron morfologías de las superficies de fractura ligeramente diferentes al resto de mezclas monoamina-diamina. Así, en las mezclas PS+DGEBA/100%ADM, las partículas dispersas aparecen fracturadas, rotas por la mitad; mientras que en el resto de sistemas, las partículas o bien aparecen enteras o bien no aparecen, observándose únicamente el hueco. Por otro lado, algunas de las morfologías desarrolladas por estas mezclas no siguieron las tendencias generales observadas en el resto de mezclas monoamina-diamina; obteniéndose, en algunos casos, tamaños de partículas mayores y concentraciones de partículas menores a lo esperado.

Estos comportamientos diferentes, tanto en las superficies de fractura como en las tendencias morfológicas, observados en las mezclas PS+DGEBA/100%ADM, pueden atribuirse a la ausencia de gelificación que se produce en estas mezclas y que lleva, entre otras cosas, a un mayor crecimiento y coalescencia de las partículas dispersas.

La proporción de monoamina-diamina en el sistema afectó de manera similar a la morfología mar-isla y a la morfología nodular. Así, salvo algunas excepciones para las mezclas PS+DGEBA/100%ADM, un aumento de la relación diamina/monoamina en el sistema, llevó a un ligero aumento del tamaño de las partículas dispersas y a una

ligera disminución de la concentración de partículas dispersas, como se observa en la Figura 6.28 y en la Tabla 6.10. La fracción en volumen de fase dispersa no siguió una tendencia clara con la relación de monoamina/diamina en el sistema, manteniéndose con valores muy similares en los diferentes sistemas monoamina-diamina.

Pese a estas variaciones, se puede considerar que el efecto de la proporción de monoamina-diamina sobre los parámetros morfológicos (tamaño, concentración y fracción en volumen de partículas dispersas) fue relativamente pequeño.

Las tendencias observadas, en principio, son contrarias a lo esperado, ya que al aumentar la relación de diamina/monoamina en la mezcla, aumenta el grado de entrecruzamiento del sistema epoxi a una conversión dada, aumentando la viscosidad del medio; lo que debería dar lugar a partículas con tamaños más pequeños, contrariamente a lo sucedido en realidad.

Las tendencias obtenidas, sin embargo, se pueden explicar desde los diagramas de fases, considerando que la miscibilidad no es igual en todos los sistemas. Así, como se observa en los diagramas de fases (Figura 5.32), al aumentar la proporción de diamina en el sistema disminuye la miscibilidad con el PS, disminuyendo la conversión a la que se separa en fases (p_{CP}) y haciendo que la viscosidad al inicio de la separación de fases sea menor; lo que explica que se obtengan tamaños de partículas mayores al aumentar la relación diamina/monoamina en el sistema.

Al aumentar la proporción de monoamina en el sistema, además de aumentar la conversión de puntos de nube, aumenta la conversión de gelificación, tal y como se ha estimado teóricamente (*Sección 3.4 del Capítulo 3*). Esto hace que el intervalo de conversiones para crecer ($p_{gel} - p_{CP}$) no varíe mucho de unos sistemas a otros, explicando que la fracción en volumen de fase dispersa sea prácticamente constante en las diferentes mezclas monoamina-diamina.

Analizando el efecto de la proporción de monoamina-diamina en el sistema sobre las distribuciones de tamaños de las partículas dispersas se obtuvo que, salvo algunas excepciones para las mezclas PS+DGEBA/100%ADM, al aumentar la proporción de diamina en el sistema, las distribuciones se hicieron más dispersas y se desplazaron ligeramente hacia mayores tamaños, tanto para las morfologías mar-isla como para las morfologías nodulares. Este comportamiento se muestra en la Figura 6.34, donde se representan las distribuciones de las diferentes mezclas PS+DGEBA/%MDEA-%ADM con morfología mar-isla y nodular, asumiendo que siguen una distribución normal o de Gauss.

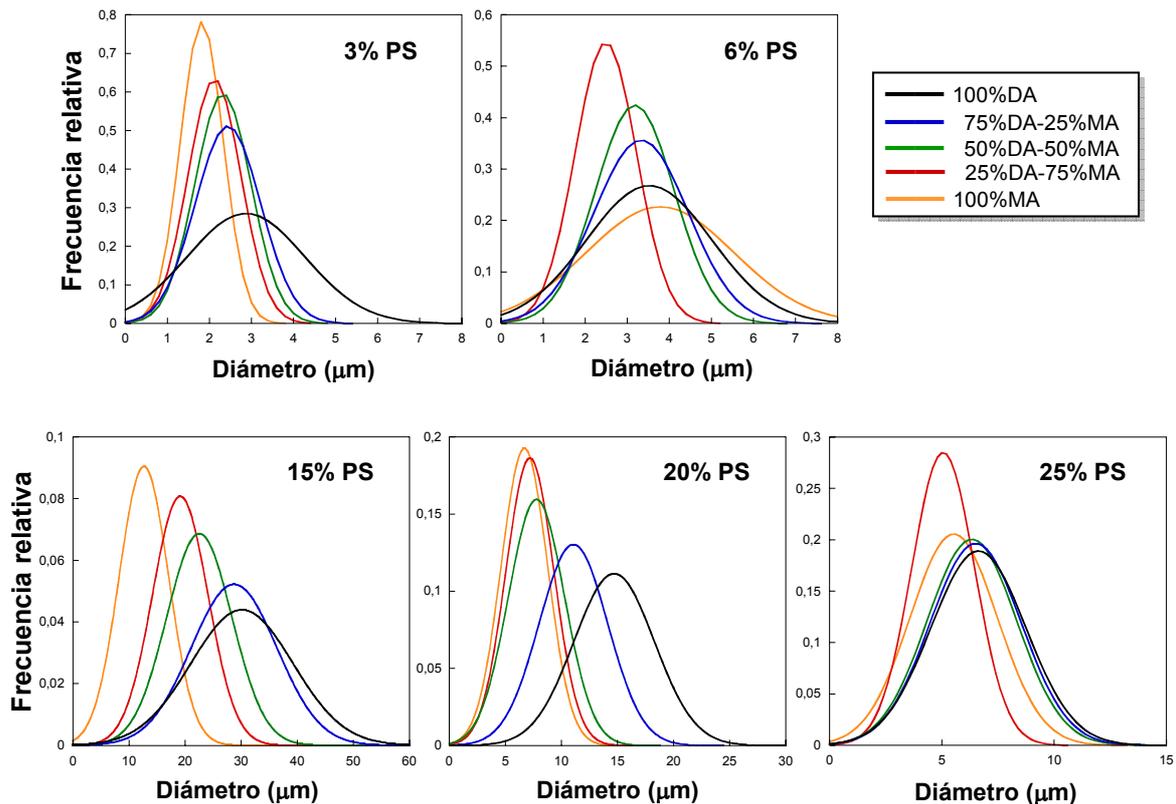


Figura 6.34: Distribuciones de Gauss de los tamaños de partículas dispersas obtenidas para mezclas PS+DGEBA/%MDEA-%ADM (1:1) polimerizadas a 100°C; para diferentes proporciones de equivalentes de MDEA(DA) y ADM(MA) y diferentes cantidades de modificador

En cuanto al efecto de la proporción de monoamina-diamina en el sistema sobre la morfología de fase dual (ver Figura 6.28 y Tabla 6.12), se obtuvo que:

- En los sistemas modificados con un 12% de PS: A excepción del sistema DGEBA/100%ADM, al aumentar la proporción de diamina en el sistema, los porcentajes de subestructura mar-isla y de subestructura nodular disminuyeron ligeramente a favor de la subestructura continua que aumentó.
- En los sistemas modificados con un 9% de PS: Al aumentar la proporción de diamina en el sistema, la proporción de subestructura nodular permaneció prácticamente constante, mientras que la subestructura mar-isla pasó por un mínimo a favor de la subestructura continua.

Puesto que los porcentajes de subestructura mar-isla y de subestructura nodular no variaron mucho con la proporción de monoamina-diamina en el sistema, es de esperar que el punto crítico se localice a composiciones de modificador similares en los diferentes sistemas monoamina-diamina (PS+DGEBA/%ADM-%MDEA).

Finalmente, se realizó un experimento para analizar el efecto del grado de entrecruzamiento del sistema epoxi-amina (dado por la proporción de monoamina-diamina en el sistema) sobre la estructura final del material.

Este experimento consistió en someter a muestras de algunos de los materiales a la acción de un disolvente, CH_2Cl_2 , y después observar sus morfologías superficiales resultantes. Se analizaron muestras de los cinco sistemas DGEBA/%ADM-%MDEA de estudio modificados con dos composiciones de PS diferentes: las del 6% que mostraron morfología mar-isla y las del 25% que mostraron morfología nodular.

En la Figura 6.35 se observa el aspecto final de las muestras después de estar sometidas durante un día a la acción del disolvente CH_2Cl_2 .

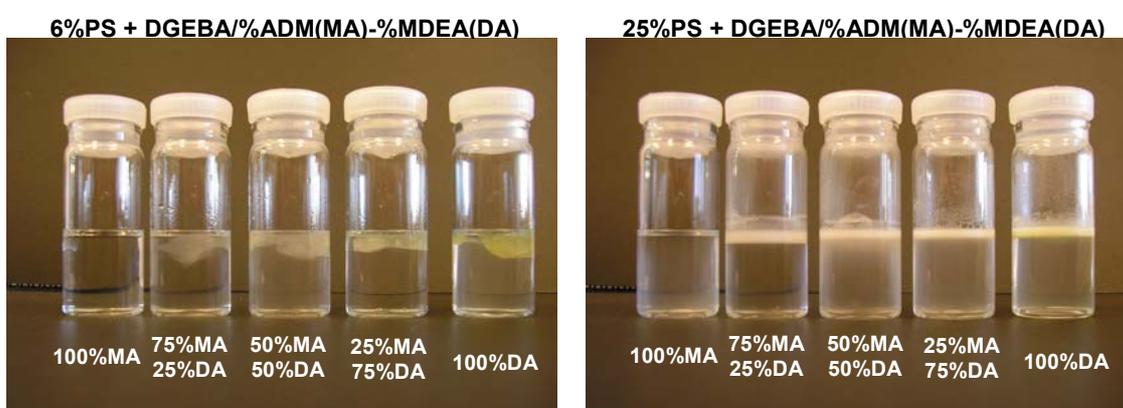


Figura 6.35: Acción del disolvente CH_2Cl_2 sobre muestras de varios sistemas DGEBA/%MDEA-%ADM (1:1) polimerizados a 100°C con diferentes proporciones de equivalentes MDEA(DA) y ADM(MA) y modificados con el 6% y el 25% en peso de PS

El CH_2Cl_2 disolverá y eliminará los componentes termoplásticos de las muestras (la fase rica en modificador PS y la parte termoplástica del sistema epoxi-amina que no ha gelificado) y dejará inalterables los componentes termoestables (la parte del sistema epoxi-amina que forma gel).

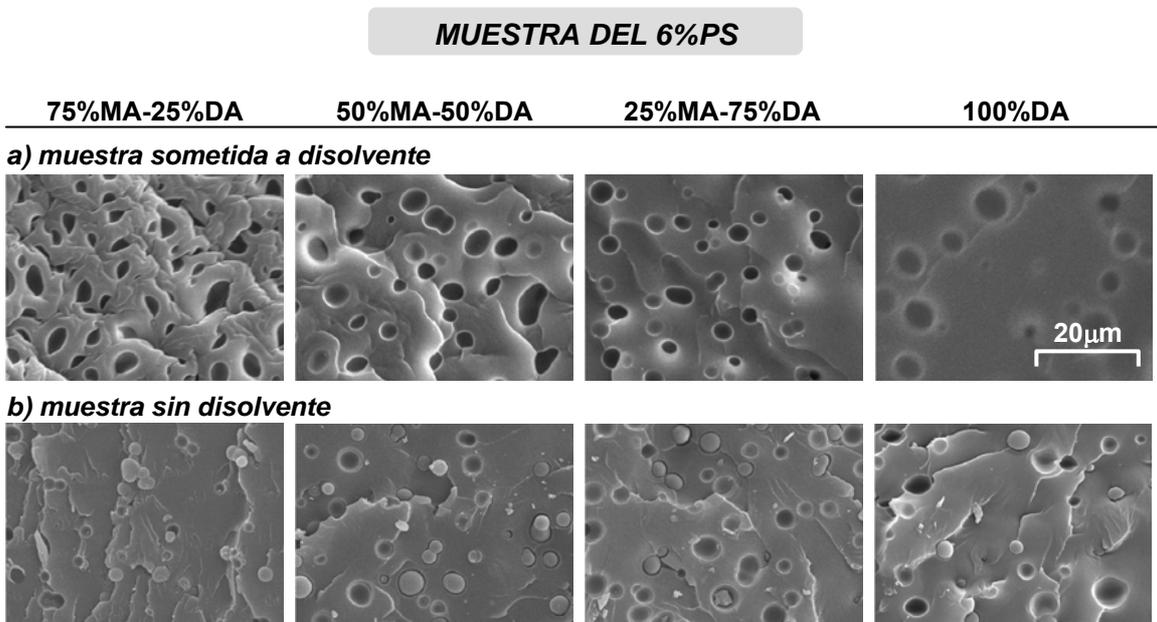
En la Figura 6.35 se observa que las muestras correspondientes a morfologías mar-isla mantuvieron su estructura cuando se sometieron a la acción del CH_2Cl_2 ; sin embargo, las muestras con morfología nodular sufrieron una destrucción de toda su estructura, quedando una suspensión de partículas dispersas. Este hecho se debe, como vimos anteriormente, a que la fase rica en modificador PS, que es la fase

eliminada por el disolvente, constituye la fase dispersa en las morfologías mar-isla y la fase continua o matriz en las morfologías nodulares.

Por otro lado, se observó también que las muestras correspondientes a las mezclas polimerizadas sólo con monoamina (DGEBA/100%ADM modificado con 6% y 25% de PS) se disolvieron y eliminaron completamente en el diclorometano. Este comportamiento es lógico y esperado ya que el componente epoxi polimerizado sólo con monoamina forma un material termoplástico que no gelifica, y que por tanto, al igual que el PS, se disolvió totalmente en el CH_2CL_2 llevando a la total disolución de la muestra.

En el resto de sistemas monoamina-diamina analizados, parte de la muestra quedó sin disolver. Puesto que el material insoluble corresponde al componente epoxi-amina que ha gelificado y forma termoestable, se puede concluir que en todos estos sistemas DGEBA/MDEA-ADM (excepto DGEBA/100%ADM) ha tenido lugar la gelificación.

A continuación, se observaron por SEM las morfologías de las muestras ensayadas, una vez filtradas y secadas, y se compararon con las morfologías que presentaban estos materiales antes de someterse a la acción del disolvente. El resultado se muestra en la Figura 6.36.



MUESTRA DEL 25%PS

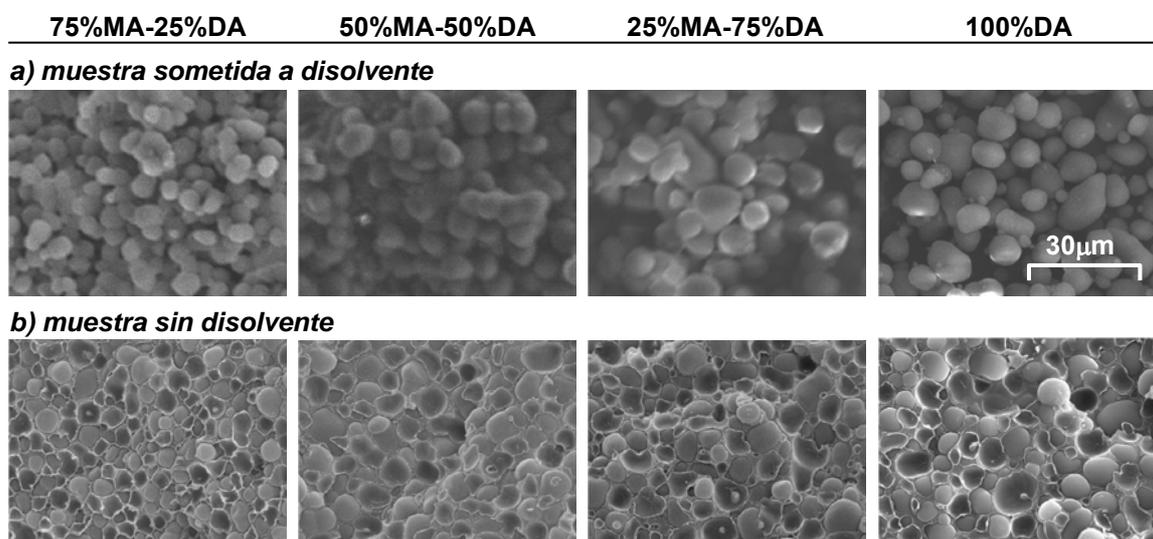


Figura 6.36: Morfologías de varios sistemas DGEBA/%MDEA-%ADM (1:1) modificados con el 6% y el 25% en peso de PS y polimerizados a 100°C, para diferentes proporciones de equivalentes ADM(MA) y MDEA(DA): a) después de la acción de un disolvente, b) sin la acción de ningún disolvente

Analizando el efecto que tuvo el disolvente sobre las morfologías, mar-isla y nodular, de los diferentes sistemas epoxi/monoamina-diamina modificados (Figura 6.36), se obtiene que:

- En mezclas con morfología mar-isla: al aumentar la proporción de monoamina en el sistema aumentó la cantidad de materia eliminada por el disolvente. Este comportamiento es esperado porque al aumentar la proporción de monoamina en el sistema y disminuir el grado de entrecruzamiento, aumenta la parte soluble o termoplástica del componente epoxi que es eliminada con el disolvente.
- En mezclas con morfología nodular: el disolvente eliminó toda la fase continua de las morfologías; sin embargo, no parece que tuviera un efecto significativo sobre el tamaño de las partículas dispersas en ninguna de las mezclas PS+DGEBA/MDEA-ADM analizadas, obteniéndose en todas las mezclas tamaños de partículas similares a los que tenía previamente al ataque del disolvente.

6.4.3.3 Análisis elemental

En este apartado se pretende determinar la composición química elemental de las diferentes regiones observadas en las morfologías (fase continua y fase dispersa) con un dispositivo microanalizador de energía dispersiva de rayos X (EDS) acoplado al SEM. De esta forma, se podrá determinar la naturaleza de las fases separadas en las diferentes mezclas, y se podrá comparar y corroborar estos resultados con los que se habían obtenido en los experimentos con disolventes.

Es importante tener en cuenta que el análisis elemental de materiales poliméricos por EDS es aproximado, ya que los elementos principales que los constituyen (hidrógeno, carbono, oxígeno y nitrógeno) no pueden ser medidos con suficiente exactitud por los sistemas EDS. Además, el dispositivo EDS utilizado en nuestro análisis, no fue capaz de medir ni el hidrógeno ni el nitrógeno presente en las muestras, determinándose solamente dos elementos que fueron el carbono y el oxígeno. Ambas circunstancias hacen que el resultado de este análisis deba ser considerado únicamente a nivel cualitativo o semicuantitativo.

Se han analizado por EDS solamente los sistemas DGEBA/100%MDEA modificados con PS que presentaron morfología mar-isla (3 y 6%) y que presentaron morfología nodular (15, 20 y 25%), curados a las tres temperaturas de estudio: 100, 120 y 140°C. El análisis consistió en determinar, para cada mezcla, la composición elemental en tres puntos de la fase dispersa (partículas dispersas) y en tres puntos de la fase continua (matriz), calculándose a continuación la media de los valores obtenidos en cada fase.

En la Tabla 6.13 se recogen los porcentajes de oxígeno relativos obtenidos en la fase continua y en la fase dispersa para cada una de las mezclas analizadas.

Estos porcentajes son relativos ya que se calcularon sobre un total hipotético definido solamente por la suma de los porcentajes de dos elementos, carbono y oxígeno (0%+%C). Esto hace que los valores obtenidos no sean los reales; sin embargo pueden ser utilizados a nivel cualitativo para comparar y establecer tendencias.

Tabla 6.13: Porcentajes de oxígeno relativos en la fase dispersa y en la fase continua obtenidos para el sistema DGEBA/100% MDEA (1:1) modificado con diferentes proporciones de PS y curado a varias temperaturas

%PS	100°C		120°C		140°C	
	Fase continua	Fase dispersa	Fase continua	Fase dispersa	Fase continua	Fase dispersa
3%	20.1%	15.3%	21.3%	14.5%	26.8%	15.9%
6%	22.0%	11.2%	21.6%	15.8%	19.1%	11.7%
15%	9.0%	18.5%	9.3%	18.9%	14.8%	15.9%
20%	8.7%	15.0%	10.2%	17.0%	11.3%	17.8%
25%	9.6%	16.9%	7.4%	18.7%	12.0%	17.1%

Los átomos de oxígeno únicamente están presentes en el precursor epoxi (DGEBA). Por tanto, es de esperar que la fase que contenga mayor proporción de oxígeno sea la fase rica en el sistema epoxi, y la que contenga menor proporción de oxígeno sea la fase rica en el modificador PS.

- *En las mezclas con morfología mar-isla:* en todas las mezclas la fase continua tuvo mayor porcentaje de oxígeno (19-27%) que la fase dispersa (11-16%). Esto indica que para la morfología mar-isla, la fase rica en epoxi constituye la fase continua y la fase rica en modificador constituye la fase dispersa.
- *En las mezclas con morfología nodular:* se obtuvo, como era de esperar, la tendencia contraria; así, en todas las mezclas la fase continua (8-14%) tuvo menor porcentaje de oxígeno que la fase dispersa (15-19%); indicando que para este tipo de morfología, la fase rica en epoxi forma la fase dispersa mientras que la fase rica en modificador forma la fase continua.

Estos resultados además de mostrar que las fases separadas en estos dos tipos de morfologías están invertidas, están de acuerdo con lo esperado y con los resultados obtenidos en los experimentos con disolventes.

Conclusiones

Se ha obtenido que:

- Las muestras de los sistemas de estudio modificados con PS fueron transparentes a pesar de mostrar morfologías heterofásicas, que verifican la inmiscibilidad de las mezclas. En consecuencia, el criterio de miscibilidad en base a la claridad óptica de las muestras no se puede aplicar a nuestras mezclas

de estudio, probablemente debido a una igualdad en los índices de refracción de los componentes que las forman.

- Las morfologías generadas por nuestros materiales se observaron y se analizaron como función de la composición inicial de modificador, de la temperatura de polimerización y de la proporción de monoamina-diamina en el sistema. Se obtuvieron tres tipos diferentes de morfologías dependiendo principalmente del contenido inicial de PS: morfología mar-isla para bajas proporciones de PS; morfología nodular para altas proporciones de PS y morfologías de fase dual para mezclas con un 9% y un 12% en peso de PS, mostrando el rango de composiciones posibles para el punto crítico, que resultó no variar mucho ni con la temperatura ni con la relación de monoamina/diamina en el sistema.
- La naturaleza de las fases separadas se investigó mediante análisis elemental y mediante experimentos con disolventes; obteniéndose en ambos análisis, que la fase rica en modificador forma la fase dispersa para la morfología mar-isla y la fase continua para la morfología nodular.
- Se obtuvieron las siguientes tendencias morfológicas:
 - *Para las mezclas con morfología mar-isla:* Un aumento en la proporción inicial de PS llevó a un aumento del tamaño y de la concentración de partículas dispersas. Sin embargo, un aumento en la temperatura de polimerización o una disminución de la relación diamina/moanoamina, llevaron a un mayor número de partículas dispersas pero con un tamaño de partícula menor.
 - *Para las mezclas con morfología nodular:* Un aumento en la proporción inicial de PS, una disminución en la temperatura de polimerización o una disminución de la proporción de diamina en el sistema, causaron, en cualquiera de los tres casos, un aumento en el número de partículas dispersas y una disminución en el tamaño de partícula.
 - *Para las mezclas con morfología de fase dual:* Un aumento de PS causó que la proporción de estructura nodular aumentara y la de estructura mar-isla disminuyera. Sin embargo, la temperatura y la proporción de monoamina-diamina no tuvieron efectos significativos sobre la proporción de las diferentes estructuras observadas en las muestras, en el rango de variables estudiado.

6.5 REFERENCIAS

1. Lin, S. C.; Pearce, E. M. en *High – Performance Thermosets: Chemistry, Properties, Applications*; Hanser Publishers: Munich 1994; capítulo 1, p. 6.
2. Ehrenstein, G. W. en *Polymeric Materials: Structure – Properties - Applications*; Hanser Publishers: Munich 2001; p. 55.
3. Merfeld, G. D.; Paul, D. R. en *Polymer Blends Vol. 1: Formulation*; Eds.: Paul, D. R., Bucknall, C. B.; John Wiley & Sons, Inc: New York 2000; capítulo 3, p. 63.
4. MacKnight, W. J.; Karasz, F. E.; Fried, J. R. en *Polymer Blends*, volumen 1; Eds.: Paul, D. R.; Newman, S.; Academic Press, Inc: San Diego 1978; capítulo 5, p. 185.
5. Williams, R. J. J.; Rozenberg, B. A.; Pascault, J. P. en *Advances in Polymer Science Vol. 128: Polymer Analysis, Polymer Physics*; Springer: Berlin 1997; p. 95-156.
6. Pascault, J. P.; Williams, R. J. J. en *Polymer Blends Vol. 1: Formulation*; Eds.: Paul, D. R., Bucknall, C. B.; John Wiley & Sons, Inc: New York 2000; capítulo 13, p. 379-415.
7. Welsh, W. J. en *Physical Properties of Polymers Handbook*; Ed.: Mark, J. E.; American Institute of Physics: New York 1996; capítulo 43, p. 605-614.
8. Fried, J. R. en *Polymer Science and Technology*; Prentice Hall, PTR, Englewood Cliffs: New Jersey 1995; capítulo 6, p. 232.
9. Ehrenstein, G. W. en *Polymeric Materials: Structure – Properties - Applications*; Hanser Publishers: Munich 2001; capítulo 7, p. 231.
10. Conley, R. T. en *Thermal Stability of Polymers*, volumen I; Dekker: New York 1970.
11. Jellinek, H. H. G. en *Aspects of Degradation and Stabilisation of Polymers*; Elsevier: Amsterdam 1978.
12. Schnabel, W. en *Polymer Degradation: Principles and Practice Applications*; Hanser Publishers: Munich 1981.
13. Grassie, N.; Scott, G. en *Polymer Degradation and Stabilisation*; Cambridge University Press: Cambridge 1985.
14. Forrest, M. J. en *Principles and Applications of Thermal Analysis*; Ed.: Gabbott, P.; Blackwell Publishing: Oxford 2008; capítulo 6, p.191-212.
15. Van Krevelen, D. W. en *Properties of Polymers: Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*; Elsevier Science Publishers B. V.: Amsterdam 1990; capítulo 21, p. 641.
16. Walton, D; Lorimer, P. en *Polymers*; Oxford University Press: Oxford 2000; p. 50.
17. Barral, L.; Cano, J.; López, J.; López-Bueno, I.; Nogueira, P.; Ramírez, C.; Torres, A.; Abad, M. J.; *Thermochimica Acta* 2000, 344, 137-143.
18. Hatakeyama, T.; Quinn F. X. en *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*; John Wiley & Sons: Chichester 1994; capítulo 4, p. 61.
19. Brown, M. E. en *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*; Chapman and Hall: London 1988; capítulo 3, p. 7-22.

20. Bottom, R. en *Principles and Applications of Thermal Analysis*; Ed.: Gabbott, P.; Blackwell Publishing: Oxford 2008; capítulo 3, p. 104.
21. Wendlandt, W. W. en *Thermal Analysis, Chemical Analysis, Volumen 19*, 3ª edición; John Wiley & Sons, Inc.: New York 1986; capítulo 2, p. 52-57.
22. Wendlandt, W. W. en *Thermal Analysis, Chemical Analysis, Volumen 19*, 3ª edición; John Wiley & Sons, Inc.: New York 1986; capítulo 4, p. 191-200.
23. Macaione, D. P.; Sacher, R. E.; Singler, R. E. en *Compositional Analysis by Thermogravimetry*; Ed.: Earnest, C. M.; ASTM, Special Technical Publications SPT997: Philadelphia 1987; p. 59-69.
24. Erceg, M.; Kovačić, T.; Klarić, I.; *Polymer Degradation and Stability* 2005, 90, 86-94.
25. Oswald, H. R.; Wiedemann, H. G.; *Journal of Thermal Analysis* 1977, 12, 2, 147-168.
26. Ramírez, C.; Rico, M.; Barral, L.; Díez, J.; García-Garabal, S.; Montero, B.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2007, 87, 1, 69-72.
27. Li, Q.; Zhong, H.; Wei, P.; Jiang, P.; *Journal of Applied Polymer Science* 2005, 98, 2487-2492.
28. Prime, R. B. en *Thermal Characterization of Polymeric Materials, volumen 2*, 2ª edición; Ed.: Turi, E. A.; Academic Press, Inc: San Diego 1997; capítulo 6, p. 1414.
29. Hatakeyama, T.; Quinn F. X. en *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*; John Wiley & Sons: Chichester 1994; capítulo 5, p. 81.
30. Höhne, G. W. H.; Hemminger, W.; Flammersheim, H. J. en *Differential Scanning Calorimetry: An introduction for Practitioners*; Springer: Berlín 1996; p.160.
31. Vallo, C. I.; Frontini, P. M.; Williams, R. J. J.; *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 1991, 29, 12, 1503-1511.
32. Kaelble, D. H.; Moacanin, J.; Gupta, A. en *Epoxy Resins. Chemistry and Technology*, 2ª edición; Ed.: May, C. A.; Marcel Dekker, Inc: Nueva York 1988; capítulo 6, p. 615.
33. Bicerano, J. en *Prediction of Polymer Properties*; Marcel Dekker, Inc.: New York 1993; capítulo 6, p. 129.
34. Tong, S. N.; Chen, M. L. en *Applied Polymer Analysis and Characterization, volumen 2*; Ed.: Mitchell, J.; Hanser: Munich 1991; p. 337.
35. Ehrenstein, G. W. en *Polymeric Materials: Structure – Properties - Applications*; Hanser Publishers: Munich 2001; p. 152.
36. Brydson, J. A. en *Plastics Materials*, 7ª edición; Butterworth Heinemann: Oxford 1999; capítulo 4, p. 59.
37. Walton, D; Lorimer, P. en *Polymers*; Oxford University Press: Oxford 2000; p. 35-39.
38. Rosen, S. L. en *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, 2ª edición; John Wiley & Sons, Inc: New York 1993; capítulo 8, p. 103.
39. Fried, J. R. en *Developments in Polymer Characterisation, volumen 4*; Ed.: Dawkins, J. V.; Applied Science Publishers: London 1983; capítulo 2, p. 39-90.
40. Bair, H. E. en *Analytical Calorimetry*; Eds.: Porter, R. S., Johnson, J. F.; Plenum Press: New York 1970; p. 51.

41. Fox, T. G.; *Bull. Amer. Phys Soc.* 1956, 1, 123.
42. Couchman, P. R.; Karasz, F. E.; *Macromolecules* 1978, 11, 1, 117-119.
43. Couchman, P. R.; *Macromolecules* 1978, 11, 6, 1156-1161.
44. Couchman, P. R.; *Polymer Engineering and Science* 1981, 21, 7, 377-380.
45. Couchman, P. R.; *Journal of Materials Science* 1980, 15, 7, 1680-1683.
46. Gordon, M.; Taylor, J. S.; *Journal of Applied Chemistry* 1952, 2, 493-500.
47. Hickman, J. J.; Ikeda, R. M.; *Journal of Polymer Science, Polymer Physics* 1973, 11, 9, 1713-1721.
48. Zakrzewski, G. A.; *Polymer* 1973, 14, 8, 347-351.
49. Hammer, C. F.; *Macromolecules* 1971, 4, 1, 69-71.
50. Rabek, J. F. en *Experimental Methods in Polymer Chemistry: Physical Principles and Applications*; Wiley Interscience: Chichester 1980.
51. Nishi, T.; Wang, T. T.; *Macromolecules* 1975, 8, 6, 909-915.
52. Kwei, T. K.; Patterson, G. D.; Wang, T. T.; *Macromolecules* 1976, 9, 5, 780-784.
53. Munk, P. en *Introduction to Macromolecular Science*; John Wiley & Sons, Inc: New York 1989; p. 472.
54. Williams, R. J. J. en *Polymer Networks: Principles of Their Formation Structure and Properties*; Ed.: Stepto, R. F. T.; Blackie Academic & Professional: London 1998; capítulo 4, p. 93-124.
55. Eisenberg, P.; Lucas, J. C.; Williams, R. J. J.; *Macromolecular Symposia* 2002, 189, 1-13.
56. Schroeder, W. F.; Auad, M. L.; Barcia Vico, M. A.; Borrajo, J.; Aranguren, M. I.; *Polymer* 2005, 46, 2306-2319.
57. Remiro, P. M.; Riccardi, C. C.; Corcuera, M. A.; Mondragon, I.; *Journal of Applied Polymer Science* 1999, 74, 772-780.
58. Bonnet, A.; Pascault, J. P.; Sautereau, H.; Taha, M.; *Macromolecules* 1999, 32, 8517-8523.
59. Bonnet, A.; Camberlin Y.; Pascault, J. P.; Sautereau, H.; *Macromolecular Symposia* 2000, 149, 145-150.
60. Ritzenthaler, S.; Girard-Reydet, E.; Pascault, J. P.; *Polymer* 2000, 41, 6375-6386.
61. Gardlund, Z. G. en *Polymer Blends and Composites in Multiphase Systems, Advances in Chemistry Series 206*; Ed. Han, C. D.; American Chemical Society: Washington, DC. 1984; capítulo 9, p. 129-148.
62. Del Río, C.; Acosta, J. L.; *European Polymer Journal* 1996, 32, 7, 913-917.
63. Verchere, D.; Pascault, J. P.; Sautereau, H.; Moschiar, S. M.; Riccardi, C. C.; Williams, R. J. J.; *Journal of Applied Polymer Science* 1991, 42, 701-716.
64. Stefani, P. M.; Riccardi, C. C.; Remiro, P. M.; Mondragón, I.; *Polymer Engineering and Science* 2001, 41, 11, 2013-2021.
65. Fang, D. P.; Frontini, P. M.; Riccardi, C. C.; Williams, R. J. J.; *Polymer Engineering and Science* 1995, 35, 17, 1359-1368.
66. Gesner, B. D.; *Encyclopedia of Polymer Science Technology* 1969, 10, 694-709.

67. Krause, S.; *Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry* 1972, 7, 2, 251-314.
68. Bohn, L. en *Polymer Handbook*, 2ª edición; Eds.: Brandrup, J., Immergut, E. H.; Wiley Interscience: New York 1975, p. III, 211-213.
69. Pascault, J. P.; Sautereau, H.; Verdu, J.; Williams, R. J. J. en *Thermosetting Polymers*; Marcel Dekker, Inc: New York 2002; capítulo 8, p. 226-247.
70. Park, J. W.; Kim, S. C. en *IPNs Around the World: Science and Engineering*; Eds.: Kim, S. C., Sperling, L. H.; John Wiley & Sons: Chichester 1997; capítulo 2, p. 27-48.
71. Oyanguren, P. A.; Galante, M. J.; Andromaque, K; Frontini, P. M.; Williams, R. J. J.; *Polymer* 1999, 40, 5249-5255.
72. Arribas, C.; Masegosa, R. M.; Salom, C.; Arévalo, E.; Prolongo, S. G.; Prolongo, M. G.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2006, 86, 3, 693-698.
73. Galante, M. J.; Oyanguren, P. A.; Andromaque, K.; Frontini, P. M.; Williams, R. J. J.; *Polymer Internacional* 1999, 48, 642-648.
74. Utracki, L. A. en *Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology*; Hanser Publishers: Munich 1989; capítulo 2, p. 43.
75. Kwei, T. K.; Wang, T. T. en *Polymer Blends, volumen 1*; Eds.: Paul, D. R.; Newman, S.; Academic Press, Inc: San Diego 1978; capítulo 4, p. 152.
76. Siebert, A. R. en *Rubber-Modified Thermoset Resins, Advances in Chemistry Series 208*; Eds.: Riew, C. K. y Gillham, J. K.; American Chemical Society: Washington DC. 1984; capítulo 12, p. 179-191.
77. Chen, D.; Pascault, J. P.; Sautereau, H.; Ruseckaite, R. A.; Williams, R. J. J.; *Polymer Internacional* 1994, 33, 253-261.
78. Remiro, P. M.; Marieta, C.; Riccardi, C. C.; Mondragon, I.; *Polymer* 2001, 42, 9909-9914.
79. Girard-Reydet, E.; Vicard, V.; Pascault, J. P.; Sautereau, H.; *Journal of Applied Polymer Science* 1997, 65, 2433-2445.
80. Auad, M. L.; Borrajo, J.; Aranguren, M. I.; *Journal of Applied Polymer Science* 2003, 89, 274-283.
81. Zucchi, I. A.; Galante, M. J.; Williams, R. J. J.; *Polymer* 2005, 46, 2603-2609.
82. Auad, M. L.; Proia, M.; Borrajo, J.; Aranguren, M. I.; *Journal of Materials Science* 2002, 37, 4117-4126.
83. Vázquez, A.; Rojas, A. J.; Adabbo, H. E.; Borrajo, J.; Williams, R. J. J.; *Polymer* 1987, 28, 1156-1164.
84. Kim, D. S.; Kim, S. C.; *Polymer Engineering and Science* 1994, 34, 21, 1598-1604.
85. Cao, Z. Q.; Mechin, F.; Pascault, J. P. en *Toughened Plastics II, Advances in Chemistry Series 252*; Eds.: Riew, C. K., Kinloch, A. J.; American Chemical Society: Washington DC. 1996; capítulo 13, p. 177-194.
86. Yee, A. F.; Du, J.; Thouless, M. D. en *Polymer Blends Vol. 2: Performance*; Eds.: Paul, D. R., Bucknall, C. B.; John Wiley & Sons, Inc: New York 2000; capítulo 26, p. 225.

87. Billmeyer, F. W. en *Textbook of Polymer Science*, 3ª edición; John Wiley & Sons: New York 1984; p. 241.
88. Hobbs, S. Y.; Watkins, V. H. en *Polymer Blends Vol. 1: Formulation*; Eds.: Paul, D. R., Bucknall, C. B.; John Wiley & Sons, Inc: New York 2000; capítulo 9, p. 239-289.
89. Butta, E.; Levita, G.; Marchetti, A.; Lazzeri, A.; *Polymer Engineering and Science* 1986, 26, 1, 63-73.
90. Montarnal, S.; Pascault, J. P.; Sautereau, H. en *Rubber-Toughened Plastics, Advances in Chemistry Series 222*; Ed.: Riew, C. K.; American Chemical Society: Washington DC. 1989; capítulo 8, p.193.
91. Dobkowski, Z. en *Applied Polymer Analysis and Characterization, volumen 2*; Ed.: Mitchell, J.; Hanser: Munich 1991; p. 363.
92. Gedde, U. W. en *Polymer Physics*; Chapman & Hall: London 1995; capítulo 11, p. 239-257.
93. Larrañaga, M.; Gabilondo, N.; Kortaberria, G.; Serrano, E.; Remiro, P.; Riccardi, C. C.; Mondragon, I.; *Polymer* 2005, 46, 7082-7093.
94. Hoppe, C. E.; Galante, M. J.; Oyanguren, P. A.; Williams, R. J. J.; Girard-Reydet, E.; Pascault, J. P.; *Polymer Engineering and Science* 2002, 42, 12, 2361-2368.
95. Girard-Reydet, E.; Sévignon, A.; Pascault, J. P.; Hoppe, C. E.; Galante, M. J.; Oyanguren, P. A.; Williams, R. J. J.; *Macromolecular Chemistry and Physics* 2002, 203, 947-952.
96. Oyanguren, P. A.; Riccardi, C. C.; Williams, R. J. J.; Mondragon, I.; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 1998, 36, 1349-1359.
97. Galante, M. J.; Borrajo, J.; Williams, R. J. J.; Girard-Reydet, E.; Pascault, J. P.; *Macromolecules* 2001, 34, 2686-2694.
98. Verchère, D.; Sautereau, H.; Pascault, J. P.; Moschiar, S. M.; Riccardi, C. C.; Williams, R. J. J. en *Toughened Plastics I, Advances in Chemistry Series 233*; Eds.: Riew, C. K., Kinloch, A. J.; American Chemical Society: Washington DC. 1993; capítulo 14, p. 335-363.
99. Verchère, D.; Sautereau, H.; Pascault, J. P.; Moschiar, S. M.; Riccardi, C.C.; Williams, R. J. J.; *Polymeric Materials Science and Engineering* 1990, 63, 99-103.
100. Zucchi, I. A.; Galante, M. J.; Borrajo, J.; Williams, R. J. J.; *Macromolecular Symposia* 2003, 198, 295-307.
101. Poncet, S.; Boiteux, G.; Pascault, J. P.; Sautereau, H.; Seytre, G.; Rogozinski, J.; Kranbuehl, D.; *Polymer* 1999, 40, 6811-6820.
102. Bonnet, A.; Pascault, J. P.; Sautereau, H.; *Macromolecules* 1999, 32, 8524-8530.
103. Manzione, L. T.; Gillham, J. K.; McPherson, C. A.; *Journal of Applied Polymer Science* 1981, 26, 3, 889-905.
104. Manzione, L. T.; Gillham, J. K.; McPherson, C. A.; *Journal of Applied Polymer Science* 1981, 26, 3, 907-919.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

7.1	RELACIÓN ENTRE RESULTADOS TERMODINÁMICOS Y EXPERIMENTALES	1
7.2	CONCLUSIONES	5

CONCLUSIONES

El objetivo de este último capítulo es relacionar y sintetizar los resultados obtenidos en este trabajo, que se centra en el estudio de materiales basados en diferentes sistemas epoxi-amina (DGEBA/ADM-MDEA) modificados con poliestireno. Para ello:

- En primer lugar, se relacionarán los resultados obtenidos en el análisis termodinámico de separación de fases con las morfologías y las propiedades mostradas por los materiales, justificando con el modelo termodinámico algunos de los aspectos observados experimentalmente.
- En segundo lugar, se propondrá una serie de conclusiones extraídas del estudio realizado, indicando algunas sugerencias sobre posibles estudios futuros.

7.1 RELACIÓN ENTRE RESULTADOS TERMODINÁMICOS Y EXPERIMENTALES

Es importante correlacionar los resultados termodinámicos teóricos de separación de fases con los resultados experimentales observados en las mezclas de estudio, con objeto de establecer tendencias que nos permitan predecir y explicar los comportamientos de las mezclas de estudio.

A continuación, se discutirá brevemente la implicación de los predichos termodinámicos obtenidos en el análisis de la separación de fases, sobre las morfologías desarrolladas por los materiales y sobre algunas de sus propiedades.

El análisis termodinámico de separación de fases llevó a la obtención de los diagramas de fases de las diferentes mezclas de estudio.

Los diagramas de fases de las mezclas polimerizando son capaces de explicar y predecir algunos hechos observados en las morfologías desarrolladas por los materiales, como:

a) *Morfologías con las fases separadas invertidas*

El análisis termodinámico predijo para las mezclas con bajas composiciones de modificador PS una morfología consistente en una matriz rica en componente epoxi-amina con una fase dispersa rica en modificador, mientras que para composiciones mayores de PS predijo la morfología inversa, es decir, una matriz rica en PS con una fase emergente rica en componente epoxi-amina. Esta

circunstancia predicha por la termodinámica fue observada en las morfologías y confirmada mediante análisis elemental y por experimentos con disolventes. Por tanto, la termodinámica justifica los diferentes tipos de morfologías y su inversión en la naturaleza de las fases separadas.

b) Localización de la composición crítica

La inversión en las fases separadas se produce a la composición crítica de cada mezcla. El análisis termodinámico predijo que las composiciones críticas de todas las mezclas polimerizando se encuentran entre el 5 y el 6% en volumen de PS cuando la polidispersidad de los componentes era considerada en el análisis. Estas composiciones críticas predichas por el modelo se encuentran algo alejadas de las composiciones que mostraron morfologías típicas de las cercanías al punto crítico (morfología de fase dual) que fueron desarrolladas por todas las mezclas con composiciones del 9 y el 12% en masa de PS.

Las composiciones con morfología de fase dual se encuentran en la zona umbral de las curvas de puntos de nube; por tanto, la aproximación más simple, donde los dos componentes son considerados monodispersos, es capaz de predecir adecuadamente el punto crítico observado en las morfologías.

Por otro lado, el análisis termodinámico predice que la composición crítica de las mezclas polimerizando prácticamente no varía ni con la proporción de monoamina-diamina en el sistema, ni con la temperatura de polimerización en el rango estudiado. Este hecho se confirma en las morfologías, ya que la morfología de fase dual, típica de composiciones cercanas al punto crítico, se obtuvo siempre a las mismas composiciones (9 y 12% en masa de PS) para las diferentes mezclas de estudio DGEBA/ADM-MDEA+PS y para las diferentes temperaturas de polimerización de la mezcla DGEBA/100%MDEA+PS.

c) Segunda separación de fases

En las morfologías desarrolladas por algunas mezclas se observó una segunda separación de fases dentro de las regiones de fase rica en modificador, que contienen una dispersión ocluida de partículas ricas en epoxi.

Esta segunda separación de fases se puede explicar con los diagramas de fases y con el fenómeno de fraccionamiento molecular del componente epoxi-amina polidisperso que acompaña al proceso de separación de fases. Así, el diagrama de fases predice que la fase rica en modificador tiene al inicio de la separación de fases una gran cantidad de componente epoxi-amina; al avanzar la polimerización este componente se irá separando, pero a altas conversiones no

podrá migrar a la otra fase, formando subinclusiones en la fase rica en modificador que originan esta segunda separación de fases. Además, el modelo predice que la fase rica en modificador tiene una conversión menor a la conversión de la fase rica en epoxi-amina, justificando que la segunda separación de fases pueda continuar en la fase rica en modificador después de que la fase rica en el componente epoxi haya gelificado.

d) *Tendencias observadas en la morfología mar isla*

El efecto de la temperatura de polimerización, la proporción de monoamina-diamina y la proporción de modificador PS sobre la morfología mar-isla desarrollada por las mezclas, se puede justificar atendiendo a los diagramas de fases. Esto es consecuencia de que los parámetros morfológicos en la morfología mar-isla vendrán determinados principalmente por la viscosidad de la fase matriz al inicio de la separación de fases, que es la fase rica en epoxi-amina, y que dependerá directamente de la conversión de punto de nube. Así:

- *Explicación del efecto de la temperatura de polimerización.* Se observa en el diagrama de fases de la mezcla DGEBA/MDEA+PS que al aumentar la temperatura de polimerización aumenta la conversión de punto de nube (comportamiento UCST). Esto provoca que la fase matriz rica en epoxi tenga al inicio de la separación de fases una mayor viscosidad, dificultando la transferencia de masa y haciendo que el tamaño de partícula dispersa disminuya y que el número de partículas dispersas aumente, tal y como se ha observado experimentalmente.
- *Explicación del efecto de la proporción de monoamina-diamina.* Se explica de modo análogo: en los diagramas de fases de las mezclas se observa que al aumentar la proporción de monoamina aumenta la conversión de punto de nube; y por tanto, al inicio de la separación de fases, la fase matriz rica en epoxi tendrá una mayor viscosidad, llevando a un tamaño de partícula más pequeño y a un mayor número de partículas dispersas.

Esta tendencia es observada en las morfologías pero de forma poco acusada y además no se cumple en todas las mezclas (DGEBA/100%ADM+PS), hecho que se puede explicar porque la viscosidad no sólo aumenta con la conversión de punto de nube sino también con el grado de reticulación del sistema, el cual disminuye con la proporción de monoamina en la mezcla, jugando en contra de la tendencia observada y explicando la poca variación obtenida en general en los parámetros morfológicos.

- *Explicación del efecto de la proporción de modificador PS.* Se explica de modo similar: en los diagramas de fases de las mezclas de estudio se observa que al aumentar la proporción de PS en las mezclas con morfología mar-isla, disminuye la conversión de punto de nube, disminuyendo la viscosidad y favoreciendo el aumento de tamaño de las partículas dispersas. El aumento obtenido en la concentración de partículas dispersas se justifica porque se está aumentando la proporción del componente que constituye la fase dispersa.

La termodinámica de separación de fases explica otras propiedades como las transiciones vítreas que presentan las mezclas. Así, la termodinámica predice una separación de fases durante la polimerización dando lugar a dos fases separadas, una rica en el componente epoxi y otra rica en el PS. Esto justifica las dos transiciones vítreas observadas en las mezclas: una próxima a la T_g del PS puro y otra próxima a la T_g del respectivo sistema epoxi-amina puro, que corresponderán a las dos fases separadas. Estas temperaturas de transición vítrea varían ligeramente de las del componente puro, indicando que las mezclas no son puras al final de la polimerización sino que contienen parte del otro componente.

En conclusión, los resultados termodinámicos de separación de fases muestran en general un buen acuerdo con los resultados experimentales obtenidos en las mezclas de estudio DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS; siendo capaces de explicar y justificar muchos de los hechos y tendencias observados en las morfologías y en las transiciones vítreas.

7.2 CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado la modificación de diversos sistemas epoxi-amina estequiométricos (DGEBA/ADM-MDEA(1:1)) con un termoplástico (poliestireno, PS) sintetizados por el mecanismo de Separación de Fases Inducida por la Polimerización. Los sistemas epoxi-amina se diferenciaron solamente en la naturaleza de los grupos amino, los cuales fueron proporcionados por la monoamina ADM y la diamina MDEA en diferentes proporciones; de forma que la estructura del material resultante se varió de forma continua y controlada desde el polímero lineal hasta el polímero altamente entrecruzado.

El estudio de estos materiales comprendió la realización de un análisis termodinámico de la separación de fases, con la obtención de los diagramas de fases, y la caracterización de los materiales finales mediante la medida de ciertas propiedades: la estabilidad térmica y termooxidativa, las transiciones vítreas y las morfologías; así como la caracterización de la reacción epoxi-amina para los diferentes sistemas.

Estos estudios se realizaron analizando el efecto sobre las diferentes propiedades de las variables: proporción de modificador en la mezcla, proporción de monoamina-diamina en el sistema epoxi y temperatura de polimerización; estableciendo tendencias y proporcionando explicaciones a las tendencias observadas.

A continuación se presentan las conclusiones más relevantes que se han obtenido en cada uno de estos estudios:

Análisis termodinámico de la separación de fases

- Se ha estudiado termodinámicamente la separación de fases y se han construido los diagramas de fases de tres tipos diferentes de mezclas de estudio: (1) precursor epoxi y poliestireno (DGEBA+PS), (2) sistemas epoxi-amina y poliestireno sin polimerización (DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS) y (3) sistemas epoxi-amina y poliestireno durante la polimerización (DGEBA/ADM-MDEA(p))+PS), utilizando un modelo basado en la teoría de Flory-Huggins.
- Para considerar la polidispersidad de los sistemas epoxi-amina polimerizando, se desarrollaron unas funciones de distribución teóricas para los diferentes sistemas de estudio epoxi/monoamina-diamina a partir de la distribución de Stockmayer.
- Todas las mezclas analizadas mostraron un comportamiento de temperatura crítica superior de disolución (UCST).

- La adición del agente polimerizante a la mezcla DGEBA+PS aumentó su miscibilidad, desplazando la CPC a temperaturas sobre 60°C más bajas. El aumento de miscibilidad fue atribuido tanto a factores entálpicos (disminución de χ) como a factores entrópicos (disminución del tamaño del componente epoxi). Al aumentar la proporción de monoamina ADM (o disminuir la de diamina MDEA) en el sistema epoxi-amina, aumentó la miscibilidad del sistema con el PS, tanto para las mezclas sin polimerización como para las mezclas polimerizando. Este hecho fue atribuido solamente a factores entrópicos, causados por la disminución del tamaño del sistema epoxi-amina cuando aumenta la proporción de monoamina ADM, y no al parámetro de interacción que aumenta jugando en contra de la miscibilidad de la mezcla.
- La polidispersidad de los componentes afectó al diagrama de fases principalmente en la localización del punto crítico y en la aparición de la curva de sombra y de las curvas de coexistencia no coincidentes con la curva de puntos de nube. Además, la polidispersidad causó un fraccionamiento molecular, haciendo que las distribuciones de especies de los componentes sean diferentes en cada fase separada.
- El parámetro de interacción de la mezcla DGEBA+PS fue dependiente solamente de la temperatura, $\chi(T)$; pero cuando se añadieron los agentes polimerizantes, los parámetros de interacción de las cinco mezclas epoxi-amina+PS sin polimerización fueron dependientes también de la composición, $\chi(T, \phi_2)$. Para estas mezclas se propuso un parámetro de interacción general como función de la proporción de monoamina-diamina en el sistema, que permite predecir el comportamiento de fases para mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS con cualquier relación de monoamina-diamina. Durante la polimerización de estas mezclas (DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS), sus parámetros de interacción variaron también con la conversión, $\chi(T, \phi_2, p)$, disminuyendo continuamente con el avance de la polimerización.
- La separación de fases de las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(p)+PS durante la polimerización fue atribuida principalmente a la disminución de la entropía de mezcla causada por el aumento de tamaño del componente epoxi-amina en formación, mientras que la disminución de los parámetros de interacción con la conversión favorece la miscibilidad y retrasa la separación de fases a conversiones mayores, constituyendo una fuerza secundaria en la separación de fases.

- Cuando la polidispersidad de los componentes se tuvo en cuenta, el punto crítico de la mezcla DGEBA+PS se localizó próximo al 4.5% en volumen de PS. Para las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(0)+PS sin polimerización, el punto crítico se desplazó ligeramente hacia composiciones más bajas de modificador al aumentar la proporción de monoamina, localizándose en todos los casos entre el 9 y el 16% en volumen de PS. Para las mezclas DGEBA/ADM-MDEA(*p*)+PS polimerizando, la composición crítica fue similar en todas las mezclas, localizándose entre el 5 y el 6% en volumen de PS, e indicando que la proporción de monoamina-diamina y la temperatura de polimerización en el rango estudiado (100-140°C) tienen poco efecto sobre la localización de la composición crítica.
- Se han calculado teóricamente las distribuciones de especies de los componentes en las dos fases separadas al inicio de la separación, resultando:

Las distribuciones de especies en la fase matriz fueron siempre iguales a las de la mezcla homogénea, manteniéndose el sistema epoxi-amina siempre estequiométrico, con la misma proporción de monoamina-diamina que inicialmente y con la misma conversión que la mezcla total.

Las distribuciones de especies en la fase emergente variaron para cada mezcla:

 - La distribución de PS se hizo cada vez más estrecha con moléculas más ligeras al aumentar la proporción de modificador en la mezcla; pero para las mezclas polimerizando, prácticamente no se vio afectada ni por la proporción de monoamina-diamina en el sistema ni por la temperatura de polimerización.
 - La distribución del componente epoxi-amina para composiciones de modificador menores al punto crítico se caracterizó por una conversión menor a la total, mostrando un aumento en la proporción de monoamina y una pérdida de la estequiometría con un exceso en general de grupos amino. Para composiciones de modificador mayores al punto crítico se obtuvo la tendencia opuesta.

Caracterización de la reacción epoxi-amina

- El calor total de la reacción epoxi-amina no se vio afectado ni por la relación de monoamina-diamina en el sistema ni por la proporción de PS en el rango de composiciones estudiado, obteniéndose para todas las mezclas DGEBA/ADM-MDEA+PS de estudio un valor próximo a $106 \text{ kJ/mol equiv}_{\text{EPOXI}}$. Sin embargo, la reactividad del sistema epoxi-amina se vio afectada por estas variables, resultando que la monoamina es más reactiva que la diamina y que el PS retrasa ligeramente la reacción.

- La conversión de gelificación de los diferentes sistemas epoxi-amina fue estimada mediante la teoría de Flory-Stockmayer; resultando que la conversión de gel aumenta al disminuir la proporción de diamina en el sistema, y que a una conversión casi completa de la reacción de polimerización todos los sistemas de estudio con agente entrecruzante (diamina) habrán gelificado, a excepción del sistema polimerizado sólo con monoamina que no gelifica.

Caracterización de la estabilidad térmica en los materiales polimerizados

- La naturaleza de la atmósfera afectó a la degradación de las mezclas principalmente en la forma del termograma, en el residuo final y en la temperatura inicial de degradación. Así, la degradación térmica de los sistemas sin modificar ocurrió en un único paso llevando a un residuo final entorno al 10-14%, mientras que la degradación termooxidativa empezó a temperaturas ligeramente menores y ocurrió en dos o en tres pasos llevando a la pérdida total de masa entorno a 620°C.
- Analizando el efecto de las variables sobre la estabilidad térmica y termooxidativa se obtiene que la proporción de monoamina-diamina en el sistema afectó en gran medida a la estabilidad térmica, la cual mejoró con el aumento de diamina en el sistema; sin embargo, la presencia del modificador poliestireno y la temperatura de curado prácticamente no alteraron la estabilidad térmica y termooxidativa de las mezclas.

Caracterización de la transición vítrea en los materiales polimerizados

- La temperatura de transición vítrea de los diferentes sistemas DGEBA/%ADM-%MDEA polimerizados aumentó con la proporción de diamina en el sistema, desde 83°C para el sistema polimerizado sólo con la monoamina (DGEBA/100%ADM) hasta 146°C para el sistema polimerizado sólo con la diamina (DGEBA/100%MDEA), debido al aumento que se produce en el grado de reticulación del material final.
- Los sistemas modificados con poliestireno presentaron en general dos transiciones vítreas, indicando que las mezclas eran inmiscibles y estaban separadas en dos fases: una fase rica en el sistema epoxi-amina y otra fase rica en el modificador PS. Las fases separadas no fueron puras sino que disolvieron parte del otro componente; por tanto, el poliestireno y los sistemas epoxi-amina presentan al final de la reacción una miscibilidad parcial.

Caracterización de la morfología desarrollada por los materiales polimerizados

- Los materiales modificados con poliestireno fueron transparentes a pesar de estar separados en fases; por tanto, el criterio de miscibilidad en base a la claridad óptica de las muestras no puede ser aplicado a las mezclas de estudio.
- Las mezclas DGEBA/ADM-MDEA+PS polimerizadas presentaron tres tipos diferentes de morfologías dependiendo de la proporción de PS en la mezcla: morfología mar-isla para bajas proporciones de PS (3 y 6% en masa); morfología nodular para altas proporciones de PS (15, 20 y 25% en masa) y morfología de fase dual mostrando ambas estructuras anteriores para mezclas con el 9% y el 12% en peso de PS, indicando el rango de composiciones posibles para el punto crítico, que resultó no variar mucho ni con la temperatura de curado ni con la relación de monoamina-diamina en el sistema.
- Analizando el efecto de las variables sobre las morfologías desarrolladas por los materiales se obtuvieron las siguientes tendencias morfológicas:

Para las mezclas con morfología mar-isla: Un aumento en la proporción inicial de PS llevó a un aumento del tamaño y de la concentración de partículas dispersas. Sin embargo, un aumento en la temperatura de polimerización o una disminución de la proporción de diamina llevaron a un mayor número de partículas dispersas pero con un tamaño menor de partícula.

Para las mezclas con morfología nodular: Un aumento en la proporción inicial de PS, una disminución en la temperatura de polimerización o una disminución de la proporción de diamina en el sistema, causaron un aumento en el número de partículas dispersas y una disminución en el tamaño de partícula.

Para las mezclas con morfología de fase dual: Un aumento de PS causó que la proporción de estructura nodular aumentara y la de estructura mar-isla disminuyera. Sin embargo, la temperatura y la proporción de monoamina-diamina no tuvieron un efecto significativo sobre la proporción de las diferentes estructuras en la mezcla.
- La naturaleza de las fases separadas se investigó mediante análisis elemental y mediante experimentos con disolventes; obteniéndose en ambos análisis que la fase rica en modificador forma la fase dispersa para la morfología mar-isla y la fase continua para la morfología nodular.

- Los estudios realizados de la termodinámica de separación de fases, las morfologías y las transiciones vítreas coinciden en que los materiales de estudio modificados con poliestireno una vez polimerizados son inmiscibles y se encuentran formando dos fases separadas, una rica en el componente epoxi y otra rica en el modificador poliestireno.
- El análisis termodinámico de separación de fases, y en particular los diagramas de fases, son capaces de explicar algunos aspectos observados en las morfologías y en las transiciones vítreas, como la inversión en las fases separadas, la segunda separación de fases, algunas tendencias observadas en las morfologías y las dos transiciones vítreas mostradas por los materiales modificados; obteniéndose en general, un buen acuerdo entre los resultados termodinámicos y los experimentales.

A la vista de los resultados y de estas conclusiones, se pueden establecer los siguientes efectos de las variables de procesado analizadas sobre las propiedades estudiadas:

- *La proporción de monoamina-diamina en el sistema epoxi* afectó a las propiedades del material principalmente porque determina el grado de reticulación o entrecruzamiento del material final. Al aumentar la proporción de diamina aumenta el grado de reticulación del sistema epoxi, mejorando la estabilidad térmica y la temperatura de transición vítrea del material.
La proporción de monoamina-diamina también afectó a la miscibilidad con el PS, aumentando la miscibilidad al aumentar la proporción de monoamina ADM en la mezcla.
Las morfologías de los materiales modificados no se vieron grandemente afectadas por la proporción de monoamina-diamina, al igual que el calor total de la reacción epoxi-amina; sin embargo, la conversión de gelificación aumentó al disminuir la proporción de diamina en el sistema.
- *La proporción de modificador poliestireno en la mezcla* afectó al material principalmente porque produjo una separación de fases durante la polimerización, dando lugar a dos fases separadas: una rica en el sistema epoxi-amina y otra rica en el modificador.

La proporción de modificador afectó en gran medida a la morfología desarrollada por las mezclas, variando desde una morfología tipo mar-isla hasta una morfología nodular pasando por una morfología de fase dual, al aumentar la proporción de PS en la mezcla. Además, la presencia de poliestireno en la mezcla varió ligeramente la transición vítrea del componente epoxi-amina e introdujo otra transición vítrea para la fase correspondiente al modificador PS.

Por el contrario, el poliestireno no afectó a la estabilidad térmica/termooxidativa del material ni tampoco al calor total de la reacción epoxi-amina aunque retrasó ligeramente la reacción.

- *La temperatura de polimerización* solamente fue analizada en la mezcla curada con diamina (DGEBA/100%MDEA), y afectó principalmente a su miscibilidad con el PS, aumentando con la temperatura de polimerización debido al comportamiento UCST que presenta la mezcla DGEBA/100%MDEA+PS. La temperatura de polimerización afectó a la morfología variando los parámetros morfológicos de tamaño, concentración y distribución de partículas dispersas, pero prácticamente no afectó a la estabilidad térmica ni termooxidativa de las mezclas.

En resumen, se ha estudiado termodinámicamente la separación de fases en diferentes sistemas epoxi-amina (DGEBA/ADM-MDEA(1:1)) modificados con poliestireno y sintetizados por el mecanismo de separación de fases inducida por la polimerización (PIPS); y se han caracterizado los materiales finales polimerizados, estudiando la estabilidad térmica y termooxidativa, las transiciones vítreas y las morfologías desarrolladas por los materiales. Además se han correlacionado los resultados termodinámicos con los resultados morfológicos y con las transiciones vítreas observadas, obteniéndose en general una correspondencia aceptable.

Puesto que el objeto de modificar las resinas epoxi con poliestireno es mejorar la baja tenacidad propia de los resinas epoxi ante la iniciación y propagación de la grieta, se sugiere como futura línea de investigación el estudio de las propiedades mecánicas de estos materiales y en especial de la mecánica de fractura, determinando los parámetros K_{IC} y G que describen el comportamiento de los materiales ante la rotura.

ANEXO

**ABREVIATURAS Y
SIMBOLOS**

ABREVIATURAS:

ADM	α -aminodifenilmetano
CPC	curva de puntos de nube
CS	curva de sombra
CSP	curva espinodal
DA	diamina
DDS	diaminodifenilsulfona
DGEBA	diglicidil éter de bisfenol A
DMA	análisis dinamomecánico
DSC	calorimetría diferencial de barrido
DTA	análisis térmico diferencial
DTG	curva termogravimétrica diferencial
EDS	análisis de energía dispersiva de rayos X
GPC	cromatografía de permeación en gel
LCST	temperatura crítica inferior de solución
LS	dispersión de luz
LT	transmisión luz
MA	monoamina
MDA	4,4'-metilendianilina
MDEA	4,4'-metilenbis(2,6-dietilanilina)
NG	nucleación y crecimiento
OM	microscopía óptica
PIPS	separación de fases inducida por la polimerización
PS	poliestireno
PVC	cloruro de polivinilo
PVME	polivinilmetiléter
SD	descomposición espinodal
SEM	microscopía electrónica de barrido
TEM	microscopía electrónica de transmisión
TG	curva termogravimétrica
TGA	análisis termogravimétrico
UCST	temperatura crítica superior de solución
UTHSCSA	University of Texas Health Science Center en San Antonio

SIMBOLOS:

$^{\circ}/_{DA}$	proporción de equivalentes amino procedentes de la diamina MDEA
$^{\circ}/_{MA}$	proporción de equivalentes amino procedentes de la monoamina ADM
$(^{\circ}/_{MA})^{\alpha}, (^{\circ}/_{MA})^{\beta}$	proporción de equivalentes amino procedentes de la monoamina ADM en la fase matriz y en la fase emergente respectivamente
a	parámetro de ajuste incluido en la relación entre χ y la temperatura
A_2, A_4	amina difuncional (monoamina) y tetrafuncional (diamina)
$[A_2]^{\circ}, [A_4]^{\circ}$	concentración molar de monoamina y diamina respectivamente en la mezcla total
a_{DA}, a_{MA}	valor del parámetro a incluido en χ obtenido para la mezcla del PS y el sistema epoxi polimerizado sólo con diamina (DGEBA/MDEA) y sólo con monoamina (DGEBA/ADM) respectivamente
A_T	área total de la región de la micrografía bajo análisis
$[ADM]^{\circ}, [ADM]^{\alpha}, [ADM]^{\beta}$	concentración molar de ADM en la mezcla total, en la fase matriz y en la fase emergente respectivamente
b	pendiente de la relación entre χ y el inverso de la temperatura
$B(\phi_2)$	dependencia del parámetro de interacción con la composición
B_2	epoxi bifuncional
$[B_2]^{\circ}$	concentración molar de epoxi bifuncional en la mezcla total
b_{DA}, b_{MA}	valor del parámetro b incluido en χ obtenido para la mezcla del PS y el sistema epoxi polimerizado sólo con diamina (DGEBA/MDEA) y sólo con monoamina (DGEBA/ADM) respectivamente
c	parámetro de ajuste incluido en la relación entre χ y la composición
c_{DA}, c_{MA}	valor del parámetro c incluido en χ obtenido para la mezcla del PS y el sistema epoxi polimerizado sólo con diamina (DGEBA/MDEA) y sólo con monoamina (DGEBA/ADM) respectivamente
d	diámetro de una partícula de fase dispersa
\bar{d}	diámetro promedio de las partículas de fase dispersa
$D(T)$	dependencia del parámetro de interacción con la temperatura
$[DGEBA]^{\circ}, [DGEBA]^{\alpha}, [DGEBA]^{\beta}$	concentración molar de DGEBA en la mezcla total, en la fase matriz y en la fase emergente respectivamente

E	módulo elástico de Young
$ecoh$	densidad de energía de cohesión
$Ecoh$	energía de cohesión
Eh_i	contribución de fuerzas de enlace de hidrógeno del grupo i a la energía de cohesión propuesta por Hoftyzer-Van Krevelen
$E_{m,m',n}$	concentración molar de las especies epoxi-amina formadas por m unidades de diamina, m' unidades de monoamina y n unidades de epoxi
f	funcionalidad
f_A, f_B	funcionalidad de grupos A (H-amino) y grupos B (epoxi) respectivamente
f_{Aw}, f_{Bw}	funcionalidad promedio en peso de grupos A y grupos B respectivamente
$F(d)$	frecuencia de partículas dispersas con diámetro d
F	constante de atracción molar
Fd_i	contribución de fuerzas dispersivas del grupo i a la constante de atracción molar propuesta por Hoftyzer-Van Krevelen
Fp_i	contribución de fuerzas polares del grupo i a la constante de atracción molar propuesta por Hoftyzer-Van Krevelen
g	función del parámetro de interacción dependiente de la composición
g', g'', g'''	derivadas primera, segunda y tercera respectivamente de g con respecto a la composición (ϕ_2)
G	energía de fractura
k	constante de Boltzmann
K	parámetro de ajuste de la ecuación de Gordon-Taylor
K_{IC}	factor crítico de intensidad de tensiones
m	número de unidades de diamina presentes en la especie epoxi-amina
m'	número de unidades de monoamina presentes en la especie epoxi-amina
M	masa molecular
\bar{M}	número total de moles de celdas unidad en la red
M_1, M_2	masa molecular del componente 1 (sistema epoxi) y 2 (PS) respectivamente
M_{DA}	masa molecular de la diamina MDEA

M_{DGEBA}	masa molecular del epoxi DGEBA
M_{MA}	masa molecular de la monoamina ADM
$M_{m,m',n}$	masa molecular de la especie epoxi-amina compuesta por m, m', n unidades
M_{oPS}	masa molecular de la unidad monomérica del PS
MA_2, MA_4	masa molecular de una amina difuncional y una amina tetrafuncional genéricas respectivamente
MB_2	masa molecular de un epoxi difuncional genérico
Mn	masa molecular promedio en número
Mn_1, Mn_2	masa molecular promedio en número del componente 1 (sistema epoxi) y 2 (PS) respectivamente
Mn_0	masa molecular promedio en número a conversión cero
Mw	masa molecular promedio en peso
Mw_1, Mw_2	masa molecular promedio en peso del componente 1 (sistema epoxi) y 2 (PS) respectivamente
$[MDEA]^o, [MDEA]^\alpha, [MDEA]^\beta$	concentración molar de MDEA en la mezcla total, en la fase matriz y en la fase emergente respectivamente
n	número de unidades de epoxi presentes en la especie epoxi-amina
\bar{n}	número promedio de unidades repetitivas monoméricas en el polímero
n_1, n_2, n_i	número de moles del componente 1, 2 y i respectivamente
\bar{N}	número de partículas dispersas por unidad de superficie
$N\{m_i, n_j\}$	número de moles de especies constituidas por m_1, m_2, \dots, m_i unidades de tipo A combinadas con n_1, n_2, \dots, n_j unidades de tipo B
N_o	número total de celdas unidad en la red
N_1, N_2, N_i	número de moléculas del componente 1, 2 y i respectivamente
N_{AV}	número de Avogadro
p	conversión
p^α, p^β	conversión en la fase matriz y en la fase emergente respectivamente
p_A, p_B	conversión de grupos A y grupos B respectivamente
p_C	conversión crítica
p_{CP}	conversión de punto de nube

P_{gel}	conversión de gelificación
P_{SP}	conversión espinodal
P_{12}	número total de pares de contactos entre especies 1 y 2 vecinas
Peq_{DGEBA}	peso equivalente del epoxi DGEBA
Peq_{DA}	peso equivalente de la diamina MDEA
Peq_{MA}	peso equivalente de la monoamina ADM
Q_{TOTAL}	calor total
r	volumen molar relativo: cociente entre el volumen del componente y el volumen de la celda unidad o volumen de referencia
r_1, r_2	volumen molar relativo del componente 1 (sistema epoxi) y 2 (PS) respectivamente
r_{1y}	volumen molar relativo de la especie y del componente 1 (sistema epoxi)
r_{2x}	volumen molar relativo de la especie x del componente 2 (PS)
$r_{m,m',n}$	volumen molar relativo de la especie epoxi-amina compuesta por m, m', n unidades
r_{n_1}, r_{n_2}	volumen molar relativo promedio en número del componente 1 (sistema epoxi) y 2 (PS) respectivamente
r_{w_1}, r_{w_2}	volumen molar relativo promedio en peso del componente 1 (sistema epoxi) y 2 (PS) respectivamente
r_{z_1}, r_{z_2}	volumen molar relativo promedio en zeta del componente 1 (sistema epoxi) y 2 (PS) respectivamente
r_{DGEBA}	volumen molar relativo del epoxi DGEBA
r_{DA}	volumen molar relativo de la diamina MDEA
r_{MA}	volumen molar relativo de la monoamina ADM
r_S	relación estequiométrica de grupos amino a grupos epoxi
r_S^α, r_S^β	relación estequiométrica de grupos amino a grupos epoxi en la fase matriz y en la fase emergente respectivamente
R	constante de los gases
$\%R$	porcentaje de residuo
S^c	entropía configuracional de mezcla
$S(d)$	desviación típica de los diámetros de las partículas de fase dispersa

t_{CP}	tiempo de punto de nube
T	temperatura
T_{CP}	temperatura de punto de nube
T_{onset}, T_{endset}	temperatura del onset y del endset respectivamente de la degradación
T_i, T_f	temperatura inicial y final de la transición respectivamente
T_p	temperatura del pico de máxima transición: reacción o degradación
$T_{p1}, T_{p2}, T_{p3}, \dots$	temperaturas de los picos de degradación de la curva DTG
T_{PMA}, T_{PDA}	temperatura del pico de reacción entre el DGEBA y la monoamina ADM y entre el DGEBA y la diamina MDEA respectivamente
T_{SP}	temperatura espinodal
T_g	temperatura de transición vítrea
T_{g0}	temperatura de transición vítrea del componente sin reaccionar
$T_{g\infty}$	temperatura de transición vítrea del componente totalmente reaccionado
T_{g1}, T_{g2}	temperatura de transición vítrea del componente puro 1 (sistema epoxi) y 2 (PS) respectivamente
V	volumen de la mezcla
V^α, V^β	volumen de la fase matriz y la fase emergente respectivamente
\bar{V}^β	fracción en volumen de fase emergente en la mezcla
V_1, V_2	volumen molar del componente 1 (sistema epoxi) y 2 (PS) respectivamente
V_{IDA}, V_{IMA}	volumen molar del componente 1 formado por el epoxi polimerizado sólo con diamina (DGEBA/MDEA) y sólo con monoamina (DGEBA/ADM) respectivamente
V_{ADM}	volumen molar de la monoamina ADM
\bar{V}_D	fracción en volumen de fase dispersa en la mezcla
V_{DGEBA}	volumen molar del epoxi DGEBA
V_{MDEA}	volumen molar de la diamina MDEA
$V_{m,m',n}$	volumen molar de la especie epoxi-amina constituida por m, m', n unidades
V_{oPS}	volumen molar de la unidad monomérica del PS
V_{PS}	volumen molar del PS

V_{ref}	volumen de la celda unidad o volumen de referencia
w_1, w_2	fracción en masa del componente 1 (sistema epoxi) y 2 (PS) respectivamente en la mezcla
w_M	fracción en masa del modificador en la mezcla
$W(x)$	fracción en masa del x -mero en el polímero
$W_2(x)$	fracción en masa de la especie x en el componente 2 (PS)
$W_2^\alpha(x), W_2^\beta(x)$	fracción en masa de la especie x en el componente 2 (PS) para la fase matriz y para la fase emergente respectivamente
%W	porcentaje de masa eliminada
%W ₁ , %W ₂ , %W ₃ , ...	porcentajes de masa eliminada en las etapas de degradación
x	grado de polimerización
x_n, x_{n_2}	grado de polimerización promedio en número del componente 2 (PS)
x_w, x_{w_2}	grado de polimerización promedio en peso del componente 2 (PS)
x_z, x_{z_2}	grado de polimerización promedio en zeta del componente 2 (PS)
X_1, X_2	fracción molar del componente 1 y 2 respectivamente en la mezcla
z	número de celdas vecinas a cada celda unidad
Z, Z'	valor máximo de unidades de diamina (m) y de monoamina (m') respectivamente para los que se trunca la distribución epoxi-amina

Letras griegas:

α	fase matriz
β	fase emergente
χ	parámetro de interacción
χ', χ''	derivada primera y segunda respectivamente del parámetro de interacción con respecto a la composición (ϕ_2)
χ_c	parámetro de interacción crítico
χ_{DA}, χ_{MA}	parámetro de interacción entre el PS y el sistema epoxi polimerizado sólo con diamina (DGEBA/MDEA) y sólo con monoamina (DGEBA/ADM) respectivamente
χ_H	componente entálpica del parámetro de interacción
χ_S	componente entrópica del parámetro de interacción

$\bar{\chi}$	parámetro de interacción relativo, definido por $\bar{\chi} = \chi/V_{ref}$
δ	parámetro de solubilidad
δ_1, δ_2	parámetro de solubilidad del componente 1 y 2 respectivamente
δd	componente dispersiva del parámetro de solubilidad
δh	componente debida a enlaces de hidrógeno del parámetro de solubilidad
δp	componente polar del parámetro de solubilidad
δv	componente del parámetro de solubilidad que relaciona las contribuciones debidas a fuerzas dispersivas (δd) y polares (δp)
Δ^2	cuadrado de la diferencia entre los parámetros de solubilidad de los componentes de una mezcla
ΔC_p	cambio del calor específico a la transición vítrea
$\Delta C_{p1}, \Delta C_{p2}$	cambio del calor específico a la transición vítrea para el componente puro 1 (sistema epoxi) y 2 (PS) respectivamente
ΔE^V	energía de vaporización molar
ΔG^C	contribución combinatorial a la energía libre de Gibbs de mezcla
ΔG^m	energía libre de Gibbs de mezcla
$\overline{\Delta G^m}$	energía libre de Gibbs de mezcla por mol de celdas unidad
ΔG^{RES}	contribución residual a la energía libre de Gibbs de mezcla
ΔH	entalpía de la transición
ΔH^m	entalpía de mezcla
$\Delta H_{RESIDUAL}$	entalpía residual de la reacción epoxi-amina después de la separación de fases
ΔH_{TOTAL}	entalpía total de la reacción epoxi-amina
$\Delta \mu_i$	potencial químico del componente i
$\Delta \mu_1^\alpha, \Delta \mu_2^\alpha$	potencial químico del componente 1 y 2 en la fase matriz
$\Delta \mu_1^\beta, \Delta \mu_2^\beta$	potencial químico del componente 1 y 2 en la fase emergente
ΔS^C	contribución configuracional a la entropía de mezcla
ΔS^m	entropía de mezcla
$\Delta \omega_{12}$	cambio de energía asociado a la formación de un par de contacto entre las especies 1 y 2
ϕ	fracción en volumen

ϕ_1, ϕ_2	fracción en volumen del componente 1 (sistema epoxi) y 2 (PS) respectivamente en la mezcla
ϕ_{1C}, ϕ_{2C}	fracción en volumen del componente 1 (sistema epoxi) y 2 (PS) respectivamente en la mezcla crítica
ϕ_{1y}	fracción en volumen de la especie y del componente 1 (sistema epoxi) en la mezcla
ϕ_2^o	fracción en volumen del componente 2 (PS) en la mezcla inicial
ϕ_{2x}	fracción en volumen de la especie x del componente 2 (PS) en la mezcla
ϕ_{DGEBA}	fracción en volumen del epoxi DGEBA en la mezcla
ϕ_{DA}, ϕ_{MA}	fracción en volumen de la diamina MDEA y la monoamina ADM respectivamente en la mezcla
$\phi_{m,m',n}$	fracción en volumen de las especies epoxi-amina con m, m', n unidades en la mezcla
$\phi_M^o, \phi_{M crítica}$	fracción en volumen del modificador en la mezcla inicial y en la mezcla crítica respectivamente
$\phi_{PS}^o, \phi_{PS crítico}$	fracción en volumen de poliestireno en la mezcla inicial y en la mezcla crítica respectivamente
Γ	función gamma
η_{CP}	viscosidad en el punto de nube
ρ	densidad
ρ_2	densidad del componente 2 (PS)
ρ_{DGEBA}	densidad del epoxi DGEBA
ρ_{MA}	densidad de la monoamina ADM
ρ_{DA}	densidad de la diamina MDEA
σ_1, σ_2	factor de separación del componente 1 (sistema epoxi) y 2 (PS) respectivamente entre la fase emergente y la fase matriz
ω_{11}, ω_{22}	energía correspondiente al proceso de deshacer un contacto entre dos especies 1 y entre dos especies 2 respectivamente
ω_{12}	energía correspondiente al proceso de formación de un contacto entre las especies 1 y 2
Ω	número de posibles ordenaciones de las moléculas en la red

Subíndices:

0	condiciones a conversión cero (compuesto antes de reaccionar)
∞	condiciones a conversión completa (compuesto totalmente reaccionado)
1	representa al componente 1, en nuestro caso al sistema epoxi
$1y$	representa a la especie genérica y del componente 1
2	representa al componente 2, en nuestro caso al PS
$2x$	representa a la especie genérica x del componente 2
C	valor en el punto crítico
CP	valor en el punto de nube
DA	representa a la diamina MDEA
i	representa al componente i
M	representa al modificador
MA	representa a la monoamina ADM
m,m',n	representa a la especie epoxi-amina con m unidades de diamina, m' unidades de monoamina y n unidades de epoxi
SP	valor en el punto espinodal

Superíndices:

o	valor en la mezcla inicial y total
α	valor en la fase matriz
β	valor en la fase emergente