

**UNIVERSIDAD DE A CORUÑA**

**ESCUELA UNIVERSITARIA POLITÉCNICA**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA INDUSTRIAL I**



**UNIVERSIDADE DA CORUÑA**

**MODIFICACIÓN DEL SISTEMA EPOXI DGEBA/1,3-BAC CON EL  
TERMOPLÁSTICO ABS: PROPIEDADES MECÁNICAS**

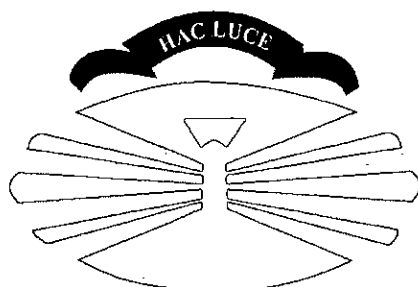
**Memoria presentada para optar al grado de  
Doctora por la Universidad de A Coruña por:  
M<sup>a</sup> Araceli Torres Miño**

**Ferrol. Mayo de 2002**

**UNIVERSIDAD DE A CORUÑA**

**ESCUELA UNIVERSITARIA POLITÉCNICA**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA INDUSTRIAL I**



**UNIVERSIDADE DA CORUÑA**

**MODIFICACIÓN DEL SISTEMA EPOXI DGEBA/1,3-BAC CON EL  
TERMOPLÁSTICO ABS: PROPIEDADES MECÁNICAS**


**Memoria presentada para optar al grado de  
Doctora por la Universidad de A Coruña por:  
M<sup>a</sup> Araceli Torres Miño**

**Ferrol. Mayo de 2002**

Luis Fernando Barral Losada Catedrático de Universidad y Jesús Cano Malagón Catedrático de Escuela Universitaria de la Universidad de A Coruña en el área de Física Aplicada.

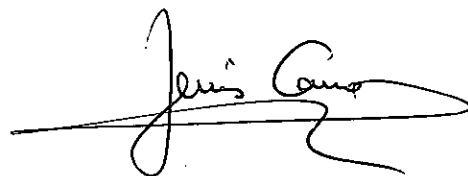
INFORMAN:

Que la memoria titulada **"MODIFICACIÓN DEL SISTEMA EPOXI DGEBA /1,3-BAC CON EL TERMOPLÁSTICO ABS: PROPIEDADES MECÁNICAS"**, fue realizada por M<sup>a</sup> Araceli Torres Miño bajo su dirección y constituye la Tesis que presenta para optar al grado de Doctora por la Universidad de A Coruña.



Fdo: Luis F. Barral Losada  
Dpto. de Física  
Universidad de A Coruña

Ferrol. Mayo de 2002



Fdo: Jesús Cano Malagón  
Dpto. de Física  
Universidad de A Coruña

Esta tesis es fruto de la colaboración de un gran equipo de personas con las que a lo largo de todos estos años compartí trabajo y amistad.

#### MUCHAS GRACIAS A TODOS:

A Luis Barral y a Jesús Cano, directores de esta tesis y amigos. Sin vosotros este trabajo jamás hubiese sido posible.

A Iñiqui López de Ullibarri por tu valiosísima y generosa ayuda en la realización del análisis estadístico.

A M<sup>a</sup> José Abad y a Ángeles Gabeiras por todo el tiempo que me dedicasteis.

A todos los compañeros del grupo de polímeros: Maca Ramírez, Quini López Lago, Javier Díez, Sandra García-Garabal y Ana Ares, por vuestra acogida y apoyo.

A mis compañeros del departamento de Matemáticas: Marcelino Ladra, Vicente Suárez y Manolo R. Cabana, por haberme liberado en muchas ocasiones de algún que otro trabajo.

A Pedro Nogueira y a Nacho López-Bueno con los que también compartí algunas fatigas.

Al Director y al Secretario del Departamento de Ingeniería Industrial I, Manuel Luaces y Fernando Casanova, por las facilidades que me brindasteis en todas las cuestiones administrativas.

Y por supuesto a mi familia, con quienes aprendí y compartí muchas otras cosas. A vosotros os dedico este trabajo.

**ÍNDICE**

# ÍNDICE

CAPÍTULO 1. - INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 2. - MATERIALES.....	11
2.1. - Polímeros.....	13
2.1.1.- Clasificación de los Polímeros.....	13
2.1.1.1.- Según su Origen.....	13
2.1.1.2.- Según el Mecanismo de Polimerización .....	14
2.1.1.3.- Según su Estructura Molecular.....	15
2.1.2.- Viscoelasticidad.....	18
2.2.- Resinas Epoxi.....	21
2.2.1.- Diglicidil Éter de Bisfenol A (DGEBA).....	23
2.3. - Endurecedores .....	24
2.3.1.- 1,3 Bisaminometilciclohexano (1,3-BAC).....	25
2.3.2.- Proceso de Curado.....	25
2.4. - Modificadores.....	26
2.4.1. - Resinas Epoxi Modificadas con Elastómeros.....	27
2.4.2. - Resinas Epoxi Modificadas con Termoplásticos.....	28
2.4.3. - Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS).....	28
2.5.- Disolventes.....	29
2.5.1.- Diclorometano ( $\text{Cl}_2\text{CH}_2$ ).....	31

CAPÍTULO 3 – TÉCNICAS.....	33
3.1. - Análisis Térmico.....	35
3.1.1. - Introducción.....	35
3.1.2. - Aplicación del Análisis Térmico.....	36
3.1.3. - Análisis Dinamomecánico (D.M.A).....	37
3.1.3.1. – DMA-7 de Perkin-Elmer.....	40
3.1.4.- Aplicación del Análisis Dinamomecánico.....	44
3.1.5 Termogravimetría. (T.G).....	46
3.1.5.1. – TGA-7 de Perkin-Elmer.....	49
3.3. - Análisis Mecánico.....	51
3.3.1.- Introducción.....	51
3.3.2. - Ensayos Tensión-Deformación.....	53
3.3.2.1. – Máquina Universal de Ensayos Instron 5566.....	56
3.3.3.- Ensayos de Dureza.....	58
3.3.3.1. – Durómetro Wolper Día-Testor 722.....	59
3.3.4.- Ensayos de Impacto.....	62
3.3.4.1. – Péndulo de Impacto de Instron-Wolpert PW5.....	66
3.4. - Otras Técnicas.....	68
3.4.1.- Microscopía Electrónica de Barrido.....	68
3.4.1.1. – Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM- 6400.....	72

CAPÍTULO 4. - ESTUDIO EXPERIMENTAL.....	75
4.1. - Introducción.....	77
4.2.- Preparación de las Muestras.....	77
4.3.- Comportamiento Termogravimétrico.....	80
4.3.1.- Curado Ciclo Corto.....	81
4.3.2.- Curado Ciclo Largo.....	85
4.4.- Propiedades Dinamomecánicas.....	88
4.4.1.- Curado Ciclo Corto.....	89
4.4.2.- Curado Ciclo Largo.....	93
4.4.3.- Energías de Activación.....	95
4.4.3.1.- Sistema Neto.....	96
4.4.3.2.- Sistema Modificado.....	97
4.5. –Propiedades Mecánicas.....	99
4.5.1. – Ensayos Tensión -Deformación.....	100
4.5.1.1.- Curado Ciclo Corto.....	104
4.5.1.2.- Curado Ciclo Largo.....	109
4.5.2. – Dureza.....	111
4.5.2.1.- Curado Ciclo Corto.....	112
4.5.2.2.- Curado Ciclo Largo.....	113
4.5.3. – Resistencia al Impacto.....	114
4.5.3.1.- Curado Ciclo Corto.....	116
4.5.3.2.- Curado Ciclo Largo.....	122
4.6.- Degradación Térmica del Sistema.....	126
4.6.1.- Influencia en el Comportamiento	
Termogravimétrico.....	127



4.6.2.- Influencia en las Propiedades Dinamomecánicas.....	131
4.6.3.- Influencia en las Propiedades Mecánicas.....	134
4.6.3.1. – Ensayos Tensión -Deformación.....	134
4.6.3.2. – Ensayos de Dureza.....	138
4.7.- Microscopía.....	139
4.7.1- Superficie de Fractura en Ensayos Tensión - Deformación.....	140
4.7.2- Superficie de Fractura en Ensayos de Impacto.....	142
<b>CAPÍTULO 5. - ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....</b>	<b>149</b>
5.1. - Introducción.....	151
5.2. - Análisis de Varianza (ANOVA).....	152
5.2.1. – Ensayos Tensión - Deformación.....	157
5.2.1.1. - Curado Ciclo Corto.....	157
5.2.1.2. - Curado Ciclo Largo.....	168
5.2.2. – Ensayos de Dureza.....	178
5.2.2.1. - Curado Ciclo Corto.....	178
5.2.2.2. - Curado Ciclo Largo.....	182
<b>CAPÍTULO 6. - CONCLUSIONES.....</b>	<b>187</b>
6.1. - Sugerencias para Futuras Líneas de Investigación.....	192
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>195</b>

# **CAPÍTULO 1**



## INTRODUCCIÓN

*Mr. McGuire: I just want to say one word to you ... just one word.*

*Benjamin Braddock: Yes, sir.*

*Mr. McGuire: Are you listening?*

*Benjamin Braddock: Yes, sir I am.*

*Mr. McGuire: "Plastics."*

*(El Graduado. Mike Nichols. 1967)*

Los plásticos están presentes en todos los ámbitos de la sociedad. El desarrollo tecnológico conseguido por ésta en los últimos años no habría sido posible sin estos materiales que son fundamentales tanto en sectores de alta tecnología como en la vida cotidiana: la agricultura, la alimentación, la medicina, las telecomunicaciones y el transporte entre otros, utilizan estos materiales.

Es de resaltar la notable contribución de estos materiales a la evolución de la llamada "Era de la Información": comunicaciones por satélite, ordenadores personales, telefonía, etc. Todos contienen plásticos en sus diseños.

Por tratarse de materiales versátiles, duraderos, con una buena relación coste-eficacia, se han convertido en la opción elegida por fabricantes de diferentes áreas. Actualmente España ocupa el séptimo puesto mundial en consumo y el noveno en producción de plásticos, situándose por encima de USA, Japón, Alemania, Francia e Italia<sup>1</sup>.

En la memoria de actividades del año 2000 de La Confederación Española de Empresarios del Plástico, ANAIP, cabe destacar:

- La producción de plásticos creció un 4.2% en volumen con respecto de 1999, mientras la transformación lo hacía en un 3.8%.
- Las exportaciones de los transformadores, en su mayoría pequeñas y medianas empresas, se incrementaron en un 17% en volumen frente al ejercicio anterior.

- Por lo que se refiere al consumo, el movimiento de precios y stocks aconseja referir las cifras al bienio 1999-2000, en el que el consumo por habitante y año fue de 100.6 kilos.
- La cifra de negocios fue alrededor de 2.4 billones de pesetas, lo que supone el 2.4% del PIB.

La figura 1.1 muestra una distribución por sectores de las materias primas plásticas consumidas en España en 1999 ( Informe ANAIP ):

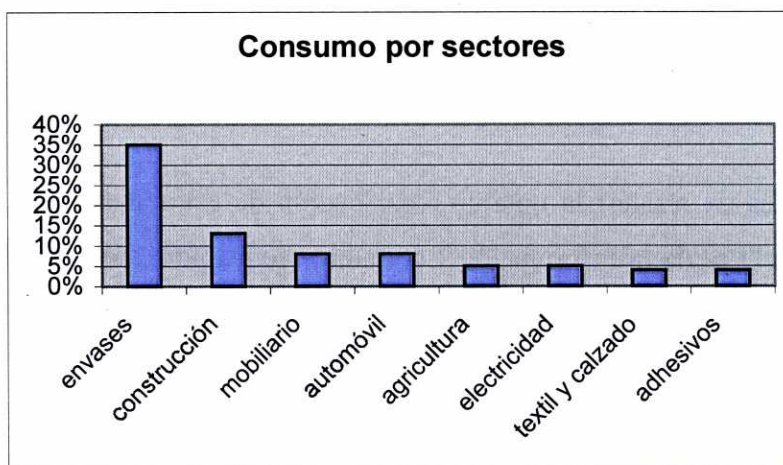


Figura 1.1. Consumo por sectores de materias primas plásticas

Como valoración final del año 2000, ANAIP destaca que el consumo en la industria de plásticos española se ha mantenido estable respecto al 99, aunque la producción se ha incrementado en un 4,2%, lo que conlleva un retroceso en las importaciones del -4,1% y una consiguiente progresión de las exportaciones<sup>1</sup>.

En los próximos años, la industria española de los plásticos podría experimentar un crecimiento anual del 10% en producción y consumo, mientras las exportaciones, de seguir el ritmo actual de crecimiento, pueden suponer cerca de 2.3 millones de toneladas. Se prevé que dedicará su esfuerzo investigador en las siguientes áreas:

- Atención al medioambiente.
- Búsqueda de nuevas aplicaciones para plásticos reciclados.
- Incremento en la calidad de los productos.
- Modernización y actualización de las plantas.
- Renovación de la infraestructura tecnológica.

Los plásticos se obtienen a partir de recursos naturales como el petróleo, gas natural o carbón. Su producción se realiza mediante una reacción química denominada polimerización. La polimerización consiste básicamente en la unión de monómeros mediante enlaces químicos, que pueden ser de tipo primario o secundario, siendo la principal diferencia entre ellos su energía de disociación, que es del orden de 10 veces mayor para los enlaces primarios que para los secundarios. El tipo de enlace intermolecular va a caracterizar muchas de las propiedades del polímero. En general la reacción de polimerización se realiza bajo la influencia de algún cuerpo que actúa de catalizador, Una vez creados los compuestos poliméricos se lleva a cabo su tratamiento a través de diversos procesos como la extrusión, la inyección o la compresión y por último se pasa a la fase de fabricación y utilización con el ensamblado en productos acabados.

Entre los plásticos comerciales más utilizados en España destacan el Polipropileno (PP), el Policloruro de Vinilo (PVC), el Polietileno de baja y alta densidad, el Poliestireno y el Polietilentereftalato (PET), cuyo consumo por habitante y año, según el informe antes citado, aparece en la tabla 1.1

PLÁSTICO	CONSUMO/HABITANTE (kg)
Polipropileno PP	13.20
Policloruro de Vinilo PVC	13.18
Polietileno de Alta Densidad PEAD	12.93
Polietileno de Baja Densidad PEBD	11.78
Poliestireno PS	6.93
Polietilentereftalato PET	4.16

*Tabla 1.1. Consumo de plásticos por habitante y año*

Las resinas epoxi son los polímeros termoestables más ampliamente utilizados para aplicaciones de altas prestaciones, ya sea como matrices de compuestos de fibra reforzada o como adhesivos. Tienen excelentes características para dichas aplicaciones, pero su mayor defecto es su fragilidad. En consecuencia, la mejora de la tenacidad de estos materiales manteniendo las otras propiedades de los mismos, como el módulo y la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , es el objetivo de muchos trabajos de investigación llevados a cabo en este campo <sup>2</sup>.

Frecuentemente las resinas han sido modificadas con la incorporación de cauchos, sin embargo esta adición suele provocar un significativo descenso en el módulo elástico. En los últimos años se están utilizando materiales termoplásticos dado su alto módulo y temperatura de transición vítrea. <sup>3</sup>

En esta Tesis Doctoral se recoge el estudio realizado sobre distintas propiedades del sistema compuesto por la resina epoxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA),

curada con la diamina cicloalifática 1,3-bisaminometilciclohexano (1,3-BAC) y modificada con el terpolímero acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS). Se analiza la influencia de los distintos porcentajes de termoplástico así como de los distintos procesos de curado sobre dichas propiedades, tratando de optimizar la relación entre las propiedades mecánicas y la temperatura de transición vítrea (Tg). En último lugar se estudia la degradación térmica del sistema y su influencia en el comportamiento del material.

El DGEBA curado con la diamina 1.3 BAC sin modificar y modificado con ABS fue objeto de estudios anteriores dentro del grupo de investigación<sup>4, 5</sup>. En los trabajos realizados anteriormente el material se sometió a ciclos de curado con temperaturas más altas de los que aquí se proponen.

Muchos autores consideran que la energía de rotura, la tensión y la deformación del material dependen directamente de la densidad de entrecruzamiento por ello la mejora en estas propiedades pasa por conseguir en los materiales la formación de redes poliméricas más flexibles, bien utilizando una formulación rica en epoxi o sometiendo al material a un curado menos severo<sup>6, 7</sup>. Dado que un material débilmente entrecruzado puede sufrir alguna disminución en sus propiedades térmicas es necesario conseguir que la mejora en las propiedades mecánicas no suponga un deterioro significativo en las propiedades térmicas.

El trabajo se ha estructurado en 6 capítulos, figurando al final las referencias bibliográficas numeradas de forma decimal, por el orden en que aparecen citadas en el texto. También se hacen referencias a alguna página web y en este caso se han utilizado números romanos para su identificación. Las unidades utilizadas son las del Sistema Internacional (S.I.).

En este **Primer Capítulo** se hace una introducción al trabajo que se presenta, así como una visión general del mundo de los plásticos y su importancia en la industria.



En el **Capítulo 2** se describen de forma general los materiales utilizados y sus procesos de curado. Se hace referencia a los polímeros, en particular a las resinas epoxi y a los endurecedores y modificadores termoplásticos utilizados. También se hace una breve mención de los disolventes empleados en los procedimientos de mezcla.

En el **Capítulo 3** se presentan de forma pormenorizada las técnicas e instrumentos utilizados para el estudio de las propiedades dinamomecánicas y mecánicas de los materiales objeto de este trabajo: el analizador DMA 7 de Perkin-Elmer, con el que se realizó el análisis dinamomecánico, la Máquina Universal de Ensayos Instron 5566 con la que se llevaron a cabo ensayos tensión-deformación así como el Péndulo de Impacto Instron-Wolpert PW5 para los ensayos Charpy y el durómetro Wolper Día-Testor 722 para los ensayos de dureza Rockwell.

Como técnicas complementarias, se hace referencia a la termogravimetría y a las técnicas microscópicas, así como a los analizadores utilizados: la balanza TGA-7 también de Perkin-Elmer y el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6400.

En el **Capítulo 4** se comienza señalando el procedimiento para la preparación de las muestras y sus procesos de curado y degradación, a continuación se presentan los resultados experimentales obtenidos con las diversas técnicas empleadas, para el sistema epoxi DGEBA/1,3 BAC puro y para el modificado con distintos porcentajes de ABS y para las distintas secuencias de curado. Estudiándose también el fenómeno de la degradación térmica del sistema cuando se somete a altas temperaturas durante un periodo prolongado de tiempo.

En el **Capítulo 5** se realiza el estudio estadístico de los resultados obtenidos en los distintos ensayos realizados, utilizando el método de análisis de varianza y de contraste múltiple de medias.

Y por último en el **Capítulo 6** se presentan las conclusiones obtenidas señalando caminos abiertos para futuras investigaciones.

Por lo que se conoce, es la primera vez que se realiza el estudio de este sistema epoxídico sujeto a un curado tan suave como el llevado a cabo en este trabajo, comparando los resultados con los análisis realizados con el mismo material sometido a curados más severos.



**CAPÍTULO 2**  
**MATERIALES**



## **MATERIALES**

### **2.1. - Polímeros**

La palabra Polímero proviene de las palabras griegas, "Poly" y "Meres" cuyos significados son respectivamente "muchos" y "partes". Básicamente un polímero es una sustancia de alto peso molecular constituida por repetición múltiple de unidades estructurales iguales obtenidas por reacción de compuestos sencillos llamados monómeros. El número de estas unidades se denomina Grado de Polimerización.

La ciencia de los polímeros nace en la primera mitad del siglo XIX y en la actualidad los materiales poliméricos se utilizan en todas las áreas de la vida y su producción y fabricación constituyen algunas de las más importantes industrias en todo el mundo<sup>8</sup>.

#### **2.1.1.- Clasificación de los Polímeros**

Los polímeros pueden clasificarse atendiendo a distintos criterios como son su origen, el mecanismo de polimerización o su estructura molecular.

##### **2.1.1.1.- Según su Origen**

Una primera clasificación podría realizarse atendiendo a su origen, así hablamos de Polímeros Naturales y Polímeros Sintéticos, los primeros como las proteínas y la seda se encuentran en la naturaleza. Sin embargo muchos otros, entre los que podemos citar el poliestireno y el nylon se obtienen de forma sintética. Cabe señalar que en algunos casos los polímeros naturales se pueden también obtener de forma artificial, como ocurre con el poliisopreno o caucho natural.

### 2.1.1.2.- Según el Mecanismo de Polimerización

Entre los polímeros sintéticos se puede hacer una segunda clasificación según el procedimiento utilizado para su obtención, lo que se denomina mecanismo de polimerización. Según el esquema atribuido a Wallace Carothers<sup>9</sup>, se distinguen tres tipos:

- Polimerización por Adición, que consiste en la formación de macromoléculas mediante la incorporación de moléculas de monómeros.

El Poliestireno, que se polimeriza por adición de monómeros de Estireno, es un ejemplo de Polímero de Adición (Figura 2.1)

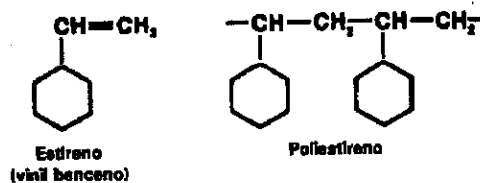


Figura 2.1. Polimerización del estireno.

- Polimerización por Apertura de Anillo de monómeros cíclicos mediante un catalizador adecuado.

Un Polímero de este tipo es el Poliéter (Figura 2.2)

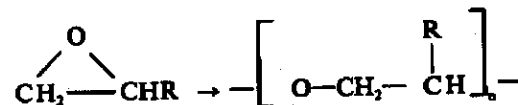


Figura 2.2. Poliéter

- Polimerización por Condensación, este proceso tiene lugar por reacción de dos moléculas. Generalmente en esta polimerización se libera una molécula pequeña de agua, gas o sal.

Muchos polímeros importantes, como el nylon y los poliésteres se obtienen mediante este mecanismo (Figura 2.3)

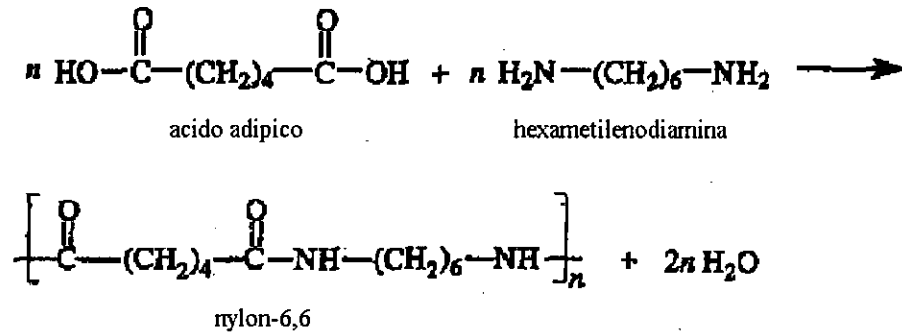


Figura 2.3. Poliamidación del nylon-6,6

En la actualidad se considera otro esquema de clasificación basado en la cinética de Polimerización:

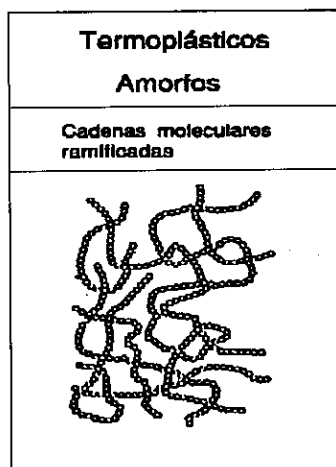
- Crecimiento en cadena: aunque hay excepciones, la mayor parte de los polímeros de adición siguen este proceso, en el que cada una de las cadenas crece individualmente muy rápidamente, y el porcentaje de monómero convertido en polímero crece gradualmente con el tiempo.
- Crecimiento a pasos: es el seguido por la mayoría de los polímeros de condensación. Es un procedimiento lento y el polímero se forma solo al final del proceso de polimerización.

### 2.1.1.3.- Según su Estructura Molecular

Por último podríamos clasificar los polímeros atendiendo a su comportamiento térmico en termoplásticos, termoestables y elastómeros:

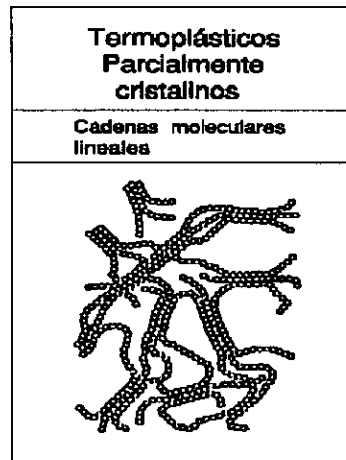


- Se denominan polímeros Termoplásticos a aquellos cuyas fuerzas intermoleculares se reducen por efecto del calor, volviéndose moldeables. Las macromoléculas que constituyen estos polímeros constan de cadenas lineales o poco ramificadas. Estos polímeros a su vez admiten una subclasificación en amorfos y parcialmente cristalinos.
  - En los polímeros amorfos, las cadenas moleculares son largas, careciendo de orden estructural. (Figura 2.4) y en estado natural son transparentes, por lo que frecuentemente se denominan vidrios sintéticos.



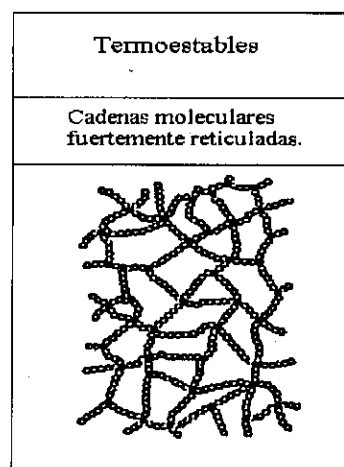
*Figura 2.4. Estructura de Termoplásticos amorfos.*

- En los polímeros parcialmente cristalinos las moléculas tienen cadenas moleculares cortas, por lo que resulta factible un cierto ordenamiento de las mismas, (Figura 2.5). Estos termoplásticos nunca son transparentes.



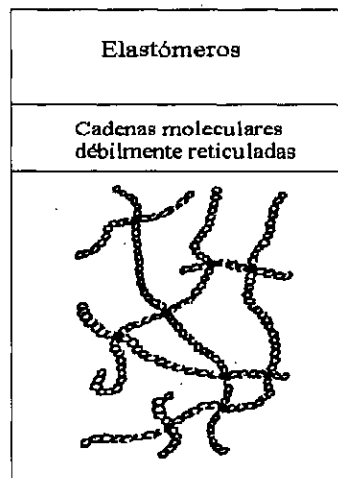
*Figura 2.5. Estructura de Termoplásticos parcialmente cristalinos.*

- Los polímeros Termoestables están compuestos por macromoléculas con un grado de reticulación muy elevado (Figura 2.6.) A temperatura ambiente son duros pero al mismo tiempo resultan materiales frágiles y a diferencia de los Termoplásticos las fuerzas intermoleculares apenas se reducen por efecto del calor.



*Figura 2.6. Estructura de Termoestables.*

- Por último consideramos los Elastómeros, caracterizados por un grado de reticulación bajo (Figura 2.7). A temperatura ambiente los elastómeros se comportan como el caucho y no son fundibles ni solubles.<sup>10</sup>



*Figura 2.7. Estructura de Elastómeros.*

### **2.1.2.- Viscoelasticidad**

La utilización de los materiales plásticos se debe, la mayor parte de las veces, a que poseen buenas propiedades mecánicas a costes relativamente bajos, por ello estas propiedades pueden ser consideradas como las más importantes del resto de propiedades físicas o químicas de los polímeros para gran parte de las aplicaciones.

Los polímeros a temperatura ambiente pueden presentarse como sólidos duros, sólidos plásticos, sólidos elásticos, líquidos elásticos, líquidos viscosos, etc, dependiendo de cual sea su estructura química, su peso molecular, su grado de cristalinidad y del carácter lineal, ramificado o entrecruzado de sus cadenas. Sin embargo, debido al comportamiento viscoelástico de estos materiales, una misma especie puede pasar por varios de estos estados con solo cambiar la temperatura.

La viscoelasticidad de los polímeros, provoca que las propiedades mecánicas no dependan solo de la temperatura, sino también del tiempo<sup>11</sup>. En el estado vítreo los movimientos moleculares afectan a muy pocos eslabones de la cadena polimérica, en el estado gomoso, a tramos largos de cadena comprendidos entre nudos y en el estado viscoso a toda la cadena. Estos movimientos necesitan un cierto tiempo para producirse, así, para una misma temperatura, el tiempo requerido para producir los escasos movimientos propios del estado vítreo, es más corto que el requerido para movimientos más extensos del estado gomoso y este a su vez, más corto que el requerido por toda la cadena para su desplazamiento en el estado viscoso.

Tobolsky<sup>12</sup> propone un comportamiento viscoelástico para los polímeros amorfos en el que se distinguen 5 regiones distintas que aparecen sucesivamente en función del tiempo y de la temperatura (Figura 2. 8):

- Zona vítrea (1), caracterizada por valores altos del módulo, del orden de  $10^9$  Pa.
- Zona de transición vítrea (2), caracterizada por una caída brusca en el módulo hasta valores del orden de  $10^6$  Pa.
- Zona elastomérica (3), con valores del módulo comparables al del caucho, del orden de  $10^6$  Pa.
- Zona de flujo elastomérico (4), en la cual el módulo sigue disminuyendo.
- Zona de flujo viscoso (5), con valores del módulo comparables a los de los líquidos viscosos.

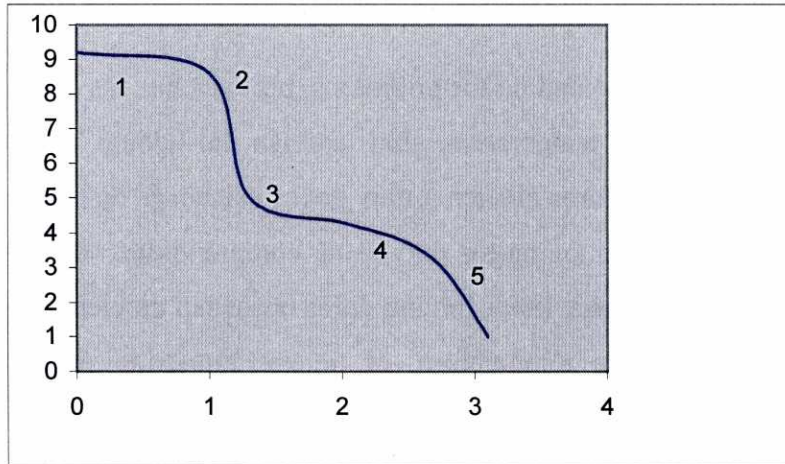


Figura 2.8. Distintas regiones de la viscoelasticidad en los polímeros amorfos

En el caso de los polímeros entrecruzados, el comportamiento es algo distinto, observándose solamente las 3 primeras regiones y desapareciendo las zonas de flujo. Para tiempos cortos los polímeros se comportan como un vidrio con un módulo de Young muy alto, mientras que para tiempos de observación más largos, el valor del módulo es típico de polímeros elásticos, observándose para tiempos mayores, que el módulo es parecido al del caucho.

Es bien conocido el comportamiento de los materiales puramente elásticos o viscosos y las leyes físicas que verifican. Los materiales sometidos a una tensión uniaxial experimentan un comportamiento distinto según sean elásticos o viscosos. Los primeros sufren una deformación instantánea directamente proporcional a la tensión, mientras que en los materiales viscosos la velocidad de deformación es directamente proporcional a la fuerza aplicada. Las leyes que rigen estos comportamientos se conocen como ley de Hooke y ley de Newton:

$$\sigma = E \varepsilon, \text{ ley de Hooke} \quad (2.1)$$

$$\sigma = \mu \frac{d\varepsilon}{dt}, \text{ ley de Newton} \quad (2.2)$$

Los coeficientes de proporcionalidad:  $E$  y  $\mu$ , se denominan Módulo de Young y coeficiente de viscosidad respectivamente. Las variables son la tensión  $\sigma$ , definida como fuerza por unidad de sección y la deformación  $\epsilon$ , definida como el alargamiento por unidad de longitud.

En general los materiales no presentan comportamientos estrictamente elásticos o viscosos, salvo en condiciones ideales. Todos los materiales tienen memoria estructural y la velocidad con que el sistema vuelve a su configuración inicial después de ser sometido a una perturbación define su naturaleza líquida o sólida. En los líquidos ordinarios la reorganización molecular se realiza muy rápidamente y la memoria estructural a nivel molecular es pequeña. La respuesta es esencialmente viscosa, en consecuencia el tiempo necesario para que el sistema olvide su configuración previa a la perturbación es muy pequeña. En los sólidos, por el contrario la respuesta es esencialmente elástica. No obstante la distinción entre sólido (elástico) y líquido (viscoso), no es una diferencia absoluta entre diferentes clases de materiales.

Desde un punto de vista estricto, los materiales tienen comportamientos viscoelásticos, si bien la capacidad de respuesta elástica o viscosa depende en la mayoría de los casos de la escala de tiempo del experimento.

Los polímeros son los sistemas viscoelásticos más importantes. A ciertas temperaturas la respuesta de estos materiales a perturbaciones mecánicas provoca distintos tipos de movimientos moleculares y como consecuencia las cadenas poliméricas presentan una amplia distribución en los tiempos de relajación. Para tiempos cortos la respuesta es fundamentalmente elástica y a tiempos largos fundamentalmente viscosa. Obviamente la componente elástica de la deformación es recuperable y la viscosa no.<sup>13</sup>

## 2.2.- Resinas Epoxi

Las resinas epoxi se caracterizan por contener dos o más grupos epoxi por molécula. (Figura 2.9)

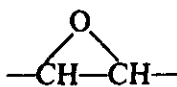


Figura 2.9. Grupo epoxi

El término resina epoxi se utiliza tanto para designar al prepolímero, como al polímero obtenido por la apertura del anillo epoxi. Este proceso tiene lugar con la presencia de catalizadores o endurecedores reactivos y en general durante la reacción no se desprenden sustancias volátiles. La reacción de las resinas epoxi y los endurecedores produce polímeros termoestables.

La utilidad comercial de las resinas epoxi fue puesta de manifiesto por primera vez por I. G. Farben en 1939. En 1943, Cyba Company desarrolló una resina epoxi de relevancia comercial en Estados Unidos y ya en 1948 se habían descubierto varias aplicaciones comerciales, como recubrimientos y adhesivos.<sup>14</sup>

La mayor parte de las resinas epoxi que se utilizan actualmente se derivan de bisfenol A y epocloridrina<sup>15</sup>. El bisfenol A se obtiene por condensación de acetona y fenol (Figura 2.10)

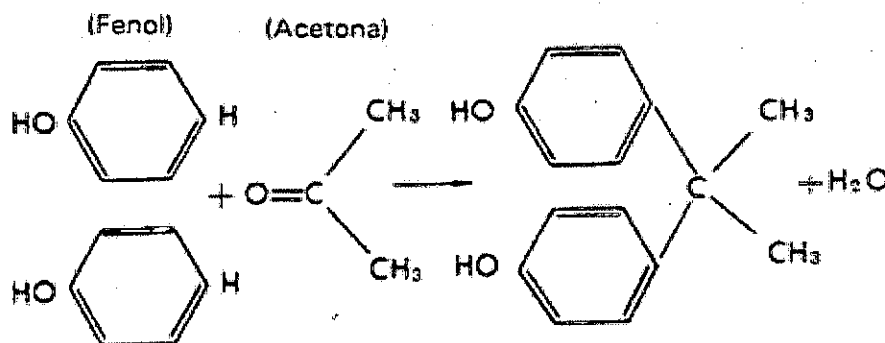


Figura 2.10. Producción de bisfenol A

La epiclorhidrina se obtiene por cloración del propileno (Figura 2.11)

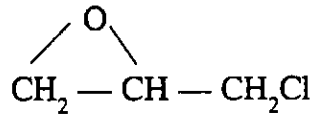


Figura 2.11. Epiclorhidrina

### 2.2.1.- DGEBA

En este estudio se utilizó diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), cuya síntesis se realiza en un medio alcalino a temperatura moderadamente elevada y con exceso de epiclorhidrina<sup>16</sup>, tal como aparece esquematizado en la figura 2.12. El producto comercial empleado fue Araldite GY 260 de Ciba-Geigy.

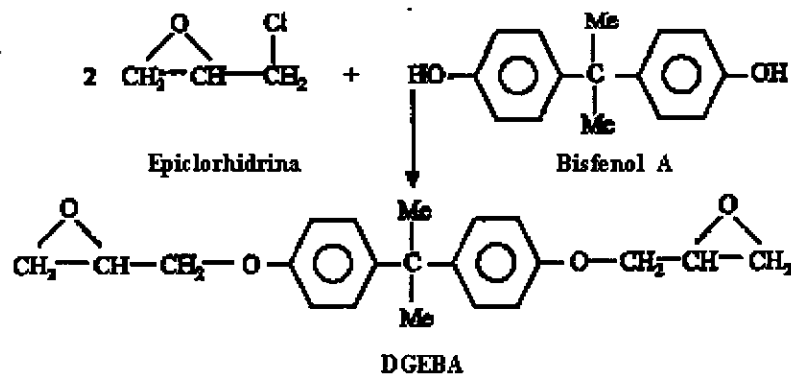


Figura 2.12. Proceso de síntesis del DGEBA

En la tabla 2.1 se muestran algunas de sus principales características. La determinación del equivalente epoxi se realizó en nuestro laboratorio mediante análisis químico, obteniéndose un valor de 205.1 g/eq.



Equivalente epoxi (g/eq):194-209
Funcionalidad: 2
Viscosidad a 25°C (mPas): 10.000
Aspecto visual al ambiente: Semisólido
Color blanquecino

Tabla 2. 1 Propiedades del DGEBA

### 2.3.- Endurecedores

Se denominan endurecedores o agentes de curado a aquellas sustancias químicas que provocan el proceso de curado de los polímeros, favoreciendo la unión y la reticulación de los monómeros.

Usualmente para las resinas epoxi se utilizan aminas alifáticas y aromáticas así como anhídridos ácidos. En la figura 2.13, se presenta el curado de una resina epoxi mediante la reacción del prepolímero con una amina.<sup>17</sup>

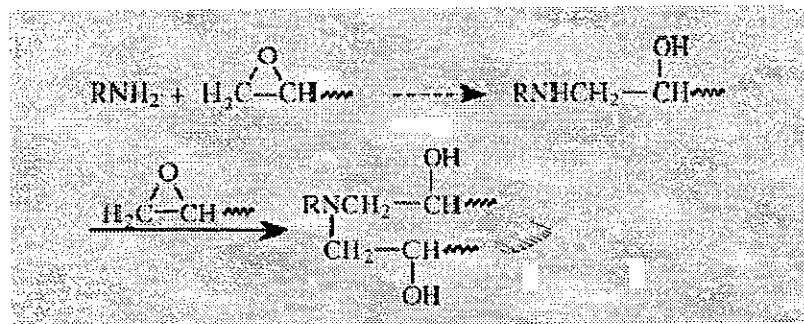


Figura 2.13. Curado de una resina epoxi por reacción de un prepolímero con una amina

Además de las aminas y anhídridos se pueden utilizar otros endurecedores, según cuales sean las propiedades que exijamos al producto final, entre ellos podríamos citar: amidas, poliamidas (las más utilizadas en los adhesivos domésticos) y dicianodiamida (también para adhesivos).

### 2.3.1.- 1,3-BAC

En este trabajo se utilizó como agente de curado una diamina cicloalifática, 1,3-BAC (1,3- Bisaminometilciclohexano), que se obtiene por hidrogenización de la metaxilendiamina y cuya fórmula química aparece en la figura 2.14. Se trata de un material de baja densidad que proporciona gran estabilidad al calor. El producto utilizado para este trabajo fue suministrado por Aldrich Chem.

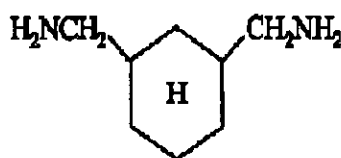


Figura 2.14. Fórmula química del 1,3-BAC

En la tabla 2.2 se muestran algunas de sus características:

Peso molecular: 142.25
Densidad relativa ( $d_4^{20}$ ): 0.945
Punto de solidificación ( $^{\circ}\text{C}$ ): $<-70$
Viscosidad a $20^{\circ}\text{C}$ (mPas): 9.06
Calor específico a $20^{\circ}\text{C}$ ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ): 143
Calor de combustión a $30^{\circ}\text{C}$ ( $\text{J kg}^{-1}$ ): $2.089 \times 10^3$
Calor de vaporización a $220^{\circ}\text{C}$ ( $\text{J kg}^{-1}$ ): $18.9 \times 10^3$
Grado de pureza (mínimo): 99%

Tabla 2. 2. Características del 1,3-BAC

### 2.3.2.- Proceso de Curado

El curado de las resinas epoxi supone la formación de cadenas largas y reticulaciones mediante la unión de los extremos del monómero epoxi. Este proceso se

consigue mediante la adición de sustancias químicas denominadas de forma genérica endurecedores o agentes de curado.

La reacción de curado se inicia con la formación de cadenas lineales que a su vez se entrecruzan entre sí produciéndose una estructura tridimensional. Conforme avanza la reacción el peso molecular crece muy rápidamente y el material se transforma de un líquido viscoso en un gel elástico. Esta transformación continua e irreversible se denomina gelificación.

Antes de empezar la gelificación la mezcla es soluble en algunos disolventes y una vez alcanzado el punto de gel coexisten en la mezcla una parte soluble y otra no soluble, que corresponde a la parte gel. Según avanza la reacción la parte soluble va disminuyendo a favor de la parte gel llegando a formarse una red tridimensional infinita con un alto grado de entrecruzamiento.

En este proceso no solo crece el peso molecular del material sino que también aumenta la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Cuando esta temperatura se aproxima a la temperatura de curado se produce la vitrificación del material. Este fenómeno puede ocurrir en cualquier momento del curado y produce la transformación de un líquido viscoso o un gel elástico en un sólido amorfo. Además una vez producida la vitrificación el proceso de curado se hace muy lento y puede considerarse que la reacción se detiene. Por tanto para aquellos productos en los que sea necesaria un grado de polimerización elevado se suele realizar un poscurado a temperaturas superiores a la  $T_g$ .

## **2.4.- Modificadores**

Con este término se indica una amplia gama de sustancias químicas que se añaden a los polímeros con el objeto de variar algunas de sus características o propiedades.

Además de los endurecedores ya citados, los aditivos usados mas frecuentemente se pueden englobar entre otras, en las siguientes categorías: antioxidantes, colorantes, estabilizantes térmicos, modificadores del impacto, plastificantes<sup>14</sup>.

Conviene señalar que entre los polímeros termoestables, quizás los mas utilizados en distintos campos industriales son las resinas epoxi, ya sea como matriz de materiales compuestos o como adhesivos, debido a que son materiales de altas prestaciones, pues poseen buenas propiedades mecánicas, resistencia química y térmica y gran resistencia a la deformación entre otras, sin embargo se trata de materiales demasiado frágiles, lo que limita su utilización en muchas aplicaciones.

Es por ello que durante muchos años se han investigado distintos métodos que permitiesen aumentar la tenacidad de estos materiales sin disminuir otras propiedades importantes de los mismos<sup>18, 19</sup>, como pueden ser el módulo y la  $T_g$ <sup>20</sup>.

Muchos de estos métodos se basan en la incorporación de aditivos a las resinas, entre los que destacan elastómeros y termoplásticos. Si bien también es bastante común añadir distintos tipos de rellenos para modificar de una forma u otra las propiedades de las resinas epoxi reduciendo su coste<sup>21</sup>.

#### **2.4.1.- Resinas Epoxi Modificadas con Elastómeros**

Los elastómeros son materiales poliméricos naturales o sintéticos. La particularidad que los distingue es que pueden ser estirados, incluso a temperatura ambiente, hasta muchas veces su propia longitud, para luego recuperar su longitud inicial sin sufrir ninguna deformación permanente. El caucho natural es uno de los materiales englobados en esta categoría.

Algunos estudios se basan en la modificación de resinas mediante elastómeros líquidos, sin embargo esto produce una disminución en la temperatura de transición vítrea<sup>22</sup>, fundamentalmente cuando los elastómeros se utilizan en cantidades suficientemente altas que permitan mejorar sensiblemente la tenacidad a la fractura.

#### **2.4.2.- Resinas Epoxi Modificadas con Termoplásticos**

Aunque la mejora de la tenacidad de las resinas con la adición de termoplásticos de  $T_g$  alta es menor que la producida con la adición de cauchos, se evita el descenso del módulo elástico y de la temperatura de transición vítrea, por ello en los últimos años la modificación de las resinas epoxi para aumentar su tenacidad, pasa por la incorporación de materiales termoplásticos que combinen buenas propiedades mecánicas con una temperatura de transición vítrea elevada además de ser suficientemente solubles en el prepolímero a modificar<sup>23</sup>.

Algunos estudios han demostrado que la adición de distintos termoplásticos como: polietersulfonas (PES)<sup>24</sup>, polieterimidias (PEI)<sup>25</sup>, polióxido de fenileno (PPO)<sup>26</sup>, así como policarbonato de bisfenol A<sup>27</sup>, pueden mejorar la resistencia a la fractura del material sin afectar de forma considerable a otras propiedades del material, como la  $T_g$

#### **2.4.3. – ABS**

El ABS es un termoplástico amorfo obtenido por polimerización de acrilonitrilo – butadieno – monómeros de estireno. (Figura 2.15) en proporciones que pueden variar, dando lugar a un gran número de características posibles.

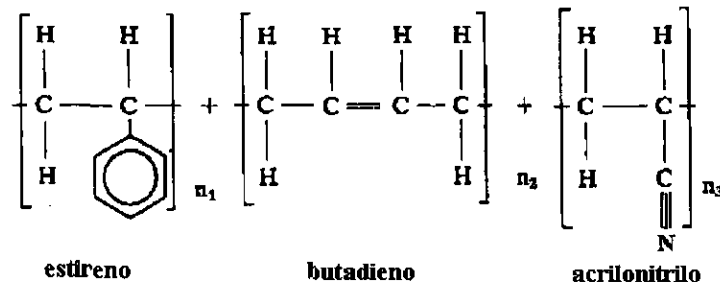


Figura 2.15. Estructura Polimeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno.

Debido al caucho por lo general no son traslúcidos y presentan un color blanco amarillento. Presentan una excelente procesabilidad.

Entre las propiedades mecánicas cabe señalar su rigidez y resistencia, incluso a temperaturas bajas. Presenta gran resistencia al impacto.

En cuanto a sus propiedades térmicas tiene buena estabilidad al calor, se puede usar entre  $-45$  y  $+85^\circ \text{C}$ , e incluso algunos tipos a temperaturas superiores a los  $100^\circ \text{C}$ . Además de poseer una absorción de humedad muy baja entre el 0.3-0.5%.

Su densidad ( $\text{g/cm}^3$ ) varía entre 1.04 y 1.07, la masa molecular promedio en peso ( $m_w$ ) es de 163000 y su índice de polidispersidad ( $m_w/m_n$ ) vale 2.59.

Su resistencia química es buena y aumenta con el contenido de acrilonitrilo. Arde generando un humo denso.

En el mercado se conoce por diferentes nombres comerciales, en este estudio se utilizó el Polidux Qi-300.<sup>28, 29, 30</sup>

## 2.5.- Disolventes

Los disolventes son uno de los grupos de especies químicas industriales de mayor utilización. Son producidos y empleados en grandes cantidades en las industrias y denominados en forma muy variada. En su mayoría son muy volátiles por lo que deben ser utilizados con precaución para no resultar nocivos<sup>III</sup>.

#### Principales Aplicaciones:

- Medio de reacción para síntesis química
- Procesos industriales de extracción
- Limpieza de superficies, sobre todo de carácter metálico
- Plaguicidas
- Otros

#### Principales Industrias en las que se utilizan:

- Industria de los plásticos
- Industria textil
- Industria química y farmacéutica
- Refinerías de petróleo
- Industria de la madera
- Industria del caucho
- Otras

#### Clasificación de los disolventes más representativos:

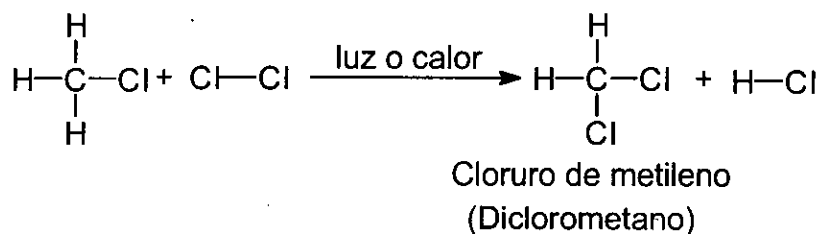
- Hidrocarburos alifáticos
- Hidrocarburos alicíclicos
- Hidrocarburos aromáticos
- Hidrocarburos halogenados
- Alcoholes

- Glicoles
- Éteres
- Ésteres
- Cetonas
- Existen otras mezclas, que por su composición variable no se encuadran en las familias citadas, pero son de uso frecuente en la industria: disolvente para soldaduras, naftas, etc.

### 2.5.1.- $\text{Cl}_2\text{CH}_2$

A la hora de llevar a cabo reacciones o aislar productos es necesaria una buena elección de los disolventes a usar.

En este trabajo se utilizó como disolvente para favorecer la mezcla entre la resina y el termoplástico, el diclorometano ( $\text{Cl}_2\text{CH}_2$ ), también denominado cloruro de metileno. Este disolvente se encuadra dentro de los hidrocarburos halogenados y tiene una temperatura de ebullición de  $39^\circ\text{C}$  a una atmósfera de presión. En la figura 2.16 se puede ver la formación de este compuesto a partir del cloruro de metilo.



*Figura 2.16. Formación de cloruro de hidrógeno y  $\text{Cl}_2\text{CH}_2$ , a partir de cloruro de metilo*





**CAPÍTULO 3**  
**TÉCNICAS**



## 3.1. –ANÁLISIS TÉRMICO

### 3.1.1. – Introducción

El término análisis térmico se utiliza frecuentemente para describir todas las técnicas experimentales que estudian el comportamiento de un material en función de la temperatura y el tiempo. Esta definición es tan amplia, que incluye todos los métodos relacionados con la temperatura. Así en la práctica, el análisis térmico está referido a la determinación de propiedades físicas en función de la temperatura.

La Conferencia Internacional para el Análisis Térmico (ICTA) lo define como el "conjunto de técnicas mediante las cuales, una propiedad física o química de un material es medida en función de la temperatura".

Estas técnicas son ampliamente utilizadas para la caracterización de los polímeros debido a que sus condiciones de fabricación así como su historia y tratamiento térmico influyen de forma decisiva en las propiedades últimas del material polimérico, resultando imprescindibles en todo proceso de control de fabricación de los mismos.

La decisiva influencia 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. En los sistemas viscosos toda la energía proporcionada al sistema se transforma en calor, mientras que en los elásticos esta se almacena como energía potencial. Esta dualidad en la naturaleza de los polímeros les confiere un comportamiento muy complejo y al mismo tiempo muy interesante.

Las ventajas comparativas de estas técnicas frente a otros métodos de análisis se pueden resumir como sigue<sup>31</sup>:

- Las muestras pueden ser estudiadas en un intervalo amplio de temperaturas y usando distintos programas de temperaturas
- Se pueden utilizar muestras en distintos estados físicos (sólidos, líquidos, geles) y con distintas geometrías
- Se requieren pequeñas cantidades de producto (de 0.1  $\mu\text{g}$  a 10 mg)
- Se puede controlar la atmósfera alrededor de la muestra
- El tiempo requerido para cada experimento varía entre varios minutos a varias horas
- El precio de los instrumentos requeridos para el Análisis Térmico no es excesivo

### **3.1.2. – Aplicación del Análisis Térmico**

Dado que prácticamente todas las propiedades varían con la temperatura, las técnicas de Análisis Térmico son muy amplias, basándose todas ellas en la medida de la propiedad correspondiente, bien en función de la temperatura, mientras se somete la muestra a un programa controlado de la misma, o en función del tiempo, manteniendo la temperatura constante.

Sin embargo, conviene señalar que los resultados obtenidos deben de analizarse muy cuidadosamente, debido a la complejidad de los materiales estudiados así como a la misma naturaleza de los ensayos.

Son muchas las propiedades físicas que permiten su evaluación, utilizando estas técnicas, pues prácticamente todas varían con la temperatura, entre otras se pueden citar:

- Transiciones físicas: temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusión ( $T_m$ ), transiciones entre fases...
- Cinéticas de reacción

- Estabilidad térmica del material
- Módulos dinamomecánicos

Las técnicas de análisis térmico más utilizadas para la caracterización de los polímeros son: la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la termogravimetría (TG) así como el análisis dinamomecánico (DMA) considerada también como técnica de análisis térmico. Estas dos últimas se tratarán con detenimiento en los siguientes capítulos pues serán algunas de las técnicas utilizadas para el desarrollo del presente trabajo.

La técnica DSC mide los cambios de energía que experimenta una muestra con la temperatura. La velocidad del flujo de calor de la muestra es medida en función de la temperatura o del tiempo, según un programa establecido. Son muchos los campos de aplicación de esta técnica y se utiliza tanto para la caracterización de materias primas así como en el control de los procesos de fabricación y de calidad de los productos terminados.

### **3.1.3. Análisis Dinamomecánico**

La técnica dinamomecánica es una de las técnicas de análisis térmico más potente para el estudio de la influencia de la estructura molecular sobre las propiedades físicas de los polímeros. Además del módulo y la temperatura de transición vítrea se pueden medir otras transiciones secundarias más difícilmente evaluables con otras técnicas. Mediante el análisis dinamomecánico también es posible estudiar otros fenómenos interesantes como pueden ser la gelificación, el envejecimiento físico y el entrecruzamiento, entre otros.

Se puede aplicar a un gran número de materiales: amorfos o cristalinos; de distintos módulos y con geometrías diversas.

Dado que la deformación de los polímeros en la región no lineal es excesivamente compleja, aún en el caso de tensiones uniaxiales<sup>32</sup>, y que con la utilización de modelos lineales se han conseguido éxitos razonables en el diseño de componentes y otras aplicaciones, en esta técnica de ensayo, se supone que el material presenta un comportamiento viscoelástico lineal, y por consiguiente se utilizan las teorías relativas a dicho comportamiento.

La técnica DMA consiste en esencia en someter al material a una carga periódica, que puede ser de tensión o deformación, mientras se varía la temperatura (o la frecuencia) y debido al carácter viscoelástico de los polímeros, se produce una diferencia de fase entre la tensión aplicada al materia y la deformación producida en el mismo.

El fundamento de este procedimiento se basa en la aplicación de una fuerza sinusoidal variable en función del tiempo  $t$ , de frecuencia angular  $\omega$  que produce una deformación también variable sinusoidalmente. Tanto la tensión,  $\sigma$  como la deformación  $\varepsilon$ , puede ser representadas por las ecuaciones:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (3.1)$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \text{sen } \omega t \quad (3.2)$$

siendo  $\sigma_0$  y  $\varepsilon_0$  la amplitud de la tensión y <sup>de la</sup> deformación máxima respectivamente. La magnitud de la diferencia de fase,  $\delta$ , entre la tensión aplicada y la deformación depende de la estructura del material.

Aplicando la teoría lineal de la viscoelasticidad, la relación existente entre  $\sigma(t)$  y  $\varepsilon(t)$  viene dada por:

$$\sigma(t) = E^*(\omega) \varepsilon(t) \quad (3.3)$$

$$E^*(\omega) = E' + iE'' \quad (3.4)$$

donde  $E^*(\omega)$  es el módulo dinamomecánico complejo, siendo  $E'$  el módulo de almacenamiento, componente de la razón entre la tensión y la deformación aplicada en fase, y  $E''$  es el módulo de pérdidas, correspondiente a la componente desfasada  $90^\circ$  de la razón antes citada.

Para un polímero viscoelástico  $E'$  mide la capacidad del polímero para almacenar energía (comportamiento elástico), mientras que  $E''$  representa la tendencia del material para disipar energía, generalmente en forma de calor (comportamiento viscoso).

La razón entre las dos componentes del módulo, mide la tangente del ángulo de fase, denominado factor de pérdidas,  $\tan \delta$ :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (3.5)$$

Salvo en la región correspondiente a la transición vítrea, los polímeros presentan valores de  $E''$  muy pequeños en comparación con  $E'$ , con lo cual el módulo dinamomecánico, es prácticamente igual al módulo de almacenamiento.

En la figura 3.1 se presentan unas curvas típicas del análisis dinamomecánico, en donde aparece el módulo elástico y la  $\tan \delta$  en función de la temperatura.



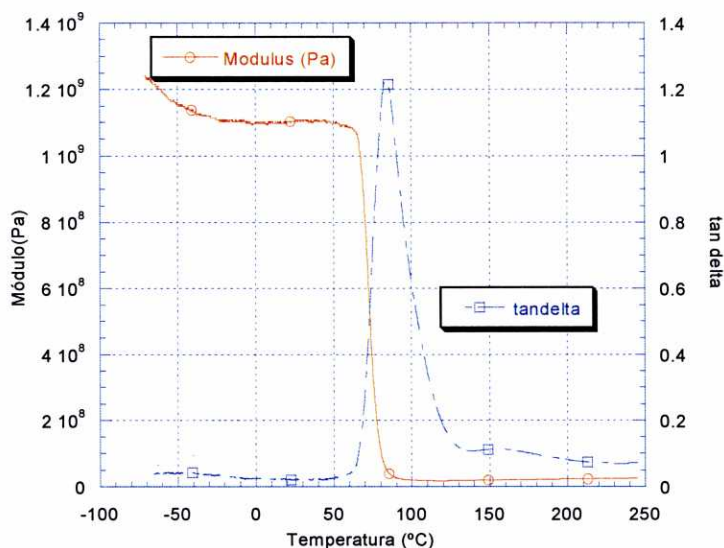


Figura 3.1. Curvas características del análisis dinámomecánico

### 3.1.3.1. – DMA-7 de Perkin-Elmer

El analizador dinámomecánico DMA 7, forma parte del Sistema de Análisis Térmico, Serie 7, de Perkin Elmer, y está compuesto, por:

- un analizador
- un ordenador provisto del Pyris™ Software para Windows, que puede conectarse a varios analizadores simultáneamente
- una impresora.

Puede ser provisto de los accesorios necesarios para la caracterización de una gran variedad de materiales, desde elastómeros y films hasta materiales cerámicos y composites. El DMA 7 está diseñado para medir la variación de las propiedades mecánicas de los materiales, como los módulos y el factor de pérdidas en función de la temperatura, el tiempo, la frecuencia o la tensión.

El analizador consta básicamente de cuatro componentes principales: un cuerpo central en donde se encuentra un sistema de medida intercambiable, un detector de desplazamientos de alta sensibilidad (LVDT), un motor de fuerza lineal y un horno, el sistema de medida está situado en la parte inferior del cuerpo central (Figura 3.2).



*Figura 3.2. Analizador DMA 7*

Sus características principales, según se recogen en el manual correspondiente al equipo<sup>33</sup>, son las siguientes (Tabla 3.1):

Modos de Operación	Barridos de Temperatura, de Tiempo, de Frecuencia y de Tensión Fluencia o Fluencia y Recuperación Fuerza Constante (TMA)
Sistemas de Medidas	Flexión en 3 y 4 puntos Flexión en voladizo Tensión Compresión
Rango de temperatura	De -170° C a 500° C
Velocidad de enfriamiento - calentamiento	De 0.1° C/min a 40° C/min
Rango de Módulos	De $10^3$ a $10^{12}$ Pa
Rango de frecuencias	258 frecuencias entre 0.01 Hz. a 51.0 Hz.
Rango de Amplitudes	Desde 1 $\mu$ m a 1000 $\mu$ m
Rango de Tan $\delta$	De $3 \times 10^{-5}$ a 10
Parámetros que se pueden obtener	Entre otros: Ángulo de Fase, Tan $\delta$ , Módulos, Tensión, Deformación, Temperatura, Tiempo y Fuerza
Informe	Forma Gráfica  Forma Tabular
Rutinas de Calibración Automática	Factor de pérdidas, Amplitud, Fuerza, Temperatura, Desplazamiento, Auto fase y Auto deformación

*Tabla 3.1. Especificaciones técnicas del analizador DMA 7.*

El equipo permite realizar distintos tipos de análisis atendiendo al Modo de Operación y al Sistema de Medida, aunque en general el procedimiento de ensayo es prácticamente el mismo en cualquiera de los tipos señalado. En los ensayos realizados en este trabajo se utilizó el Modo Barrido de Temperatura con el Sistema de Medida de Flexión en 3 Puntos. Se programó un intervalo de temperatura, variándose la misma a velocidad constante. La frecuencia y la carga también permanecen constantes durante el ensayo, aunque se realizaron ensayos a distintas frecuencias.

Cuando los ensayos se realizan a temperaturas inferiores al ambiente, como los llevados a cabo en esta investigación, son necesarios accesorios de refrigeración. En nuestro caso se utilizó un intracooler modelo 2.

Como con cualquier otro analizador, y para que los resultados obtenidos resulten fiables, es necesario que el aparato funcione correctamente en cuanto a la toma de datos y obtención de conclusiones, esto se consigue con una correcta calibración. En el caso del DMA, se trata de un proceso de varias horas que consta de varias etapas:

- Calibración del DMA: calibra la fricción, la amplitud de la onda y el sistema de amortiguamiento e inercia
- Calibración de la altura
- Calibración de fuerzas estática y dinámica
- Calibración de autodeformación: corrige los datos del analizador
- Calibración de temperatura: permite la calibración del termopar, para ello se realizan experimentos de fusión de algunas sustancias patrón y se comparan las temperaturas obtenidas con las esperadas (por ejemplo, agua destilada 0.00° C, indio 156.60° C y zinc 419.47° C)
- Calibración del horno: ajusta la temperatura del horno a la indicada por el termopar en nueve puntos en un intervalo de temperaturas seleccionado

Aunque no hay un periodo fijo entre dos calibraciones sucesivas, en el manual se señala que se debe efectuar un nuevo calibrado en los siguientes casos:

- En temperatura
  - Si se cambia el intervalo de temperaturas del experimento
  - Si se cambia el gas de purga o la velocidad de flujo
  - Si se sustituye el horno
  - Si se instala un nuevo termopar
- De Autodeformación
  - Si se cambian los sistemas de medida

### **3.1.4. – Aplicación del Análisis Dinamomecánico**

Esta técnica se considera fundamental para la caracterización de las propiedades viscoelásticas de los polímeros. Desde hace años, se considera que este tipo de test da más información acerca del material que otro tipo de ensayos<sup>34</sup>. Los ensayos dinamomecánicos realizados en un amplio rango de temperaturas y frecuencias son especialmente sensibles a la estructura físico-química de los materiales plásticos, además de considerarse los más adecuados para el estudio de la transición vítrea y las transiciones secundarias de los polímeros.

Las curvas más frecuentemente utilizadas son la del módulo y la de  $\tan \delta$ , en función de la temperatura. Los cambios en el módulo indican cambios en la rigidez del material, lo que permite determinar la temperatura de transición vítrea del polímero ( $T_g$ ), esta temperatura es uno de los parámetros de mayor importancia para la caracterización del material, pues se puede utilizar como medida indirecta de otros valores también importantes (compatibilidad, temperaturas de servicio, degradación química y ambiental, etc.).

El estudio de la curva  $\tan \delta$ , se asocia al comportamiento viscoso del material y la variación de la misma, en forma de picos, permite detectar transiciones, no solo la transición vítrea que también detectan otras técnicas de Análisis Térmico, aunque no de

forma tan sensible<sup>35</sup>, sino transiciones secundarias, que no pueden ser detectadas por otros métodos<sup>36</sup>.

En la medida de la temperatura de transición vítrea influyen distintos factores, relacionados con:

- Las características del material
- El equipo experimental
- Los parámetros del ensayo

Entre estos últimos podemos destacar, puesto que se va a utilizar en este trabajo, la influencia de la frecuencia. Durante la transición vítrea, el material sufre una relajación molecular, cuya velocidad está influida por la frecuencia, de manera que a medida que aumenta la frecuencia del ensayo, las relajaciones ocurren a mayor temperatura, incrementándose el valor de la  $T_g$ .

En la práctica y debido al limitado rango de frecuencias disponible en los analizadores dinamomecánicos, puede considerarse, con un margen de error aceptable, que la variación de la  $T_g$  con la frecuencia tiene un comportamiento exponencial y se ajusta de manera satisfactoria a la ecuación de Arrhenius que, en forma logarítmica, se expresa:

$$\log f = \log f_0 - \left( \frac{\Delta H}{R} \log e \right) \frac{1}{T} \quad (3.6)$$

Siendo:  $f$  la frecuencia,  $R$  la constante de los gases,  $T$  la temperatura absoluta y  $\Delta H$  la energía de activación correspondiente.

Esta relación de tipo Arrhenius se cumple también en las transiciones secundarias, observándose que la temperatura en estas transiciones es más sensible a la

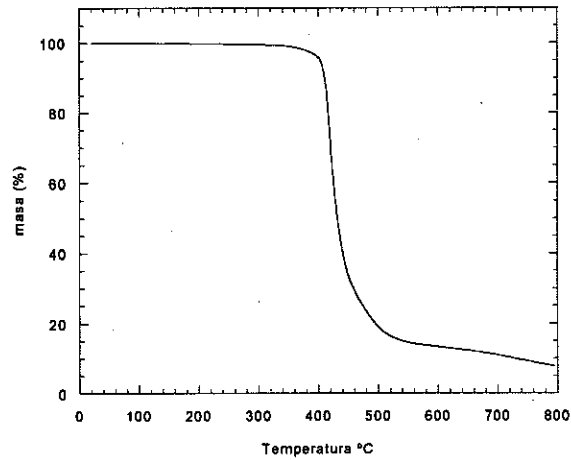
variación de frecuencias que la  $T_g$ , de modo que, en algunos casos, las energías de activación son menores que las de la transición vítrea<sup>37</sup>.

Además de las ya citadas transiciones o relajaciones, las propiedades dinamomecánicas también se utilizan para estudiar otra serie de características del material a las que son extremadamente sensibles<sup>34</sup>:

- Heterogeneidad estructural y morfología de los sistemas multifase
- Composición de copolímeros
- Grado de entrecruzamiento
- Procesos de gelificación y vitrificación
- Procesos de envejecimiento

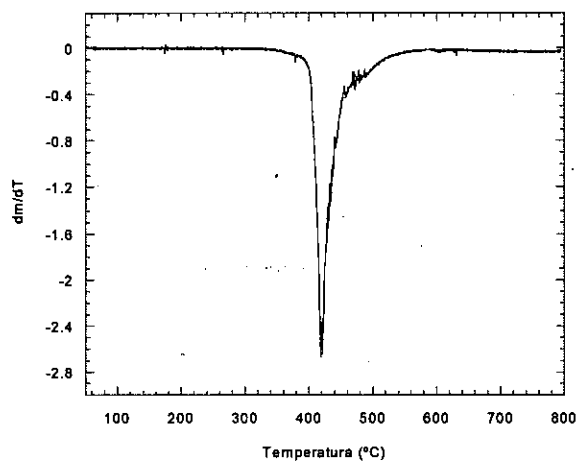
### **3.1.5. – Termogravimetría.**

Dentro de las distintas técnicas de análisis térmico se denomina Termogravimetría a aquella que mide los cambios de masa de una muestra en función de la temperatura o en función del tiempo. En el primer caso (método dinámico) se estudia el comportamiento de la muestra mientras es sometida a un programa de temperaturas a una cierta velocidad de calentamiento. En el otro caso (método isoterma), se estudia el comportamiento de la muestra en función del tiempo, mientras se mantiene a una temperatura constante. En la Figura 3.3 se muestra un termograma típico en donde la curva dibujada expresa el cambio de masa porcentual en función de la temperatura (o en función del tiempo).



*Figura 3.3. Curva T.G. de pérdida de masa de una muestra en función de la temperatura.*

En cualquiera de estos métodos 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 isoterma. La curva que representa el gradiente de la variación de masa, se corresponde con la derivada de la curva anteriormente descrita y su aspecto aparece en la figura 3.4.



*Figura 3.4. Curva D. T. G. derivada de la pérdida de masa en función de la temperatura*



Se considera una de las técnicas más apropiadas para la determinación de la estabilidad térmica de los materiales poliméricos.

Esta técnica se utiliza para caracterizar la descomposición y estabilidad térmica del material y examinar la cinética de los procesos físico-químicos que ocurren en la muestra así como para determinar composiciones en masa (por ejemplo, la existencia de cargas...). Los cambios de masa del material dependen en gran medida de las condiciones empleadas en el experimento. Factores como la masa, el volumen y el estado físico de la muestra, las características del horno, la presión de la atmósfera y la velocidad de calentamiento tienen una gran influencia en los resultados obtenidos en el ensayo<sup>38</sup>.

La masa de la muestra puede afectar a la curva TG de tres modos <sup>39</sup>:

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

Por todo ello es interesante determinar la masa óptima de la muestra según el tipo de ensayos.

El efecto de la atmósfera del horno en el resultado de los ensayos, ha sido profusamente estudiado<sup>40</sup> y su influencia depende de diversos factores, entre los que se pueden destacar:

- la naturaleza de la muestra,
- el tipo de reacción

Por último señalar que la velocidad de calentamiento tiene una gran influencia en el resultado del ensayo, resultando que el *onset* de la temperatura inicial de la reacción, es mayor cuanto mayor es la velocidad de calentamiento.

Se hace pues necesario establecer las condiciones óptimas para el análisis y esto conlleva la realización de varios ensayos previos. Es además esencial mantener las mismas condiciones durante todos los ensayos, solo así los resultados obtenidos en distintos experimentos pueden ser comparados.

Los cambios de peso (en general pérdida de peso) que se producen en la muestra, pueden ser debidos a varias causas, implicando cada una de ellas un tipo diferente de estudio y una información específica de la muestra. En el caso de los polímeros, la degradación térmica supone la producción de sustancias volátiles que se van eliminando mediante el gas de purga.

En los aparatos de análisis termogravimétrico el componente fundamental es la termobalanza, siendo los principales elementos de la misma una microbalanza, un horno y un programador de temperaturas. En el siguiente apartado se describe de forma detallada el analizador utilizado en este trabajo.

#### **3.1.5.1. – TGA-7 de Perkin-Elmer**

El equipo de análisis térmico de la TGA 7, también forma parte del Sistema de Análisis Térmico, Serie 7 de Perkin Elmer y está compuesto por (Figura 3.5):

- un analizador termogravimétrico
- un ordenador provisto del software correspondiente

- una impresora



*Figura 3.5. Equipo de análisis térmico TGA 7*

El analizador consta básicamente de dos elementos: una microbalanza y un horno. Sus características principales, según se recogen en el manual correspondiente al equipo <sup>41</sup>, son las siguientes (Tabla 3.2):

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, films y fibras
Atmósfera	Estática o dinámica

*Tabla 3.2. Especificaciones técnicas de la TGA 7*

Además de estos elementos, la TGA 7 dispone de un circuito de gas de purga argón y otro circuito de nitrógeno como gas neumático para poder desplazar el horno.

La termobalanza se calibra según las normas del fabricante, realizando la calibración en temperatura y peso.

### **3.3. –ANÁLISIS MECÁNICO**

#### **3.3.1. – Introducción**

Debido a que los materiales poliméricos se presentan en una gran variedad de formas, desde líquidos y elastómeros blandos hasta sólidos muy duros y rígidos. El comportamiento de los mismos cuando se someten a fuerzas externas es muy variable, dependiendo tanto de factores estructurales como: estructura química, peso molecular, grado de cristalinidad, grado de entrecruzamiento, etc., así como de factores ambientales: temperatura, humedad y otras características del ensayo.

Sin embargo el hecho de que muchos de estos materiales se utilicen en distintos campos industriales, por la buena relación existente entre sus propiedades mecánicas y sus costes, en comparación con otros materiales, hace que estas propiedades puedan ser consideradas como las más importantes para la mayoría de los polímeros y en particular para los polímeros de altas prestaciones.

Las propiedades mecánicas fundamentales para distintos materiales, entre ellos los polímeros son: la cohesión, la elasticidad y la plasticidad<sup>IV</sup>.

La cohesión es la resistencia que oponen los átomos a separarse unos de otros. La elasticidad es la capacidad de recobrar la forma primitiva que tienen los cuerpos elásticos, cuando cesa la deformación a que han sido sometidos y se denomina

plasticidad o viscosidad a la capacidad de adquirir deformaciones permanentes. Como ya se ha señalado, el comportamiento viscoelástico de los polímeros provoca que al ser sometidos a fuerzas externas una parte de la energía se almacena de forma reversible (comportamiento elástico), y otra parte de la misma se disipa en forma de calor, produciendo deformaciones permanentes en el cuerpo (comportamiento viscoso).

Son diversos los ensayos que permiten estudiar este tipo de propiedades: <sup>¿cuáles?</sup>

- La cohesión se valora mediante ensayos de Dureza
- La elasticidad y viscosidad se analizan por ensayos de Tracción y Flexión que pueden ser Estáticos y Dinámicos

Existen muchos tipos de ensayos mecánicos y técnicas instrumentales para el estudio de las propiedades mecánicas de los polímeros, algunos de los cuales han sido adaptados de los que ya existían para otros tipos de materiales. La mayoría de estos ensayos se encuentran normalizados y aparecen publicados en normas internacionales como las ISO o las ASTM<sup>42</sup>.

Los principales ensayos utilizados para la determinación de las propiedades mecánicas de los polímeros se pueden clasificar de la siguiente forma<sup>V</sup>:

- Ensayos estáticos
  - Dureza
  - Tracción
  - Fluencia
  - Compresión
  - Pandeo
  - Torsión

- Ensayos dinámicos
  - Resistencia al choque
  - Desgaste
  - Fatiga

### 3.3.2. Ensayos Tensión/Deformación

A pesar que el comportamiento viscoelástico de los polímeros, provoca que la interpretación de los ensayos de tensión deformación sea muchas veces más compleja que en otros análisis, tradicionalmente este tipo de ensayos han sido los más utilizados para la determinación de las propiedades mecánicas de estos materiales. En esencia consisten en someter a una probeta de forma y dimensiones determinadas a un esfuerzo de tracción o compresión en la dirección de su eje. Sus características se describen en las normas ASTM. D638M (Métrica)<sup>43</sup> y su equivalente ISO 527<sup>44</sup>.

En un ensayo típico de tensión/deformación se somete la probeta a una tensión  $\sigma$ , en general a temperatura y velocidad constante, y se mide la deformación  $\epsilon$  producida en la misma hasta la rotura de la probeta (Figura 3.6).

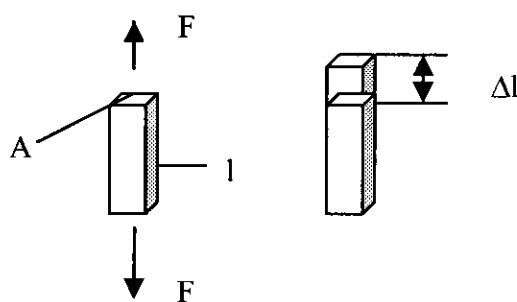


Figura 3.6. Tensión y deformación uniaxiales

Los valores de  $\sigma$  y  $\epsilon$  son respectivamente:

$$\sigma = \frac{F}{A}; \quad \varepsilon = \frac{\Delta l}{l} \quad (3.7)$$

siendo A el área inicial de la sección transversal, l la longitud inicial de la probeta y  $\Delta l$  la variación de la longitud en la dirección de la fuerza aplicada F.

Los resultados de estos ensayos se representan mediante curvas correspondientes a las gráficas de la función:  $\sigma = \sigma(\varepsilon)$ . Se observa que existen notables diferencias en los resultados obtenidos para polímeros distintos, lo que permite una clasificación de los mismos en quebradizos, dúctiles y elastoméricos<sup>45</sup>, aunque no hay que olvidar que por el carácter viscoelástico, un mismo polímero puede presentar cualquiera de estos comportamientos dependiendo de la temperatura y la velocidad del ensayo.

En la figura 3.7. se muestran las curvas típicas (a distintas escalas) que se obtienen para distintos materiales poliméricos en ensayos de tensión deformación, correspondiendo la curva (a) a un polímero quebradizo, la (b) a un polímero dúctil y la (c) a uno elastomérico. Los valores aproximados del máximo de  $\varepsilon$  (%), en las distintas curvas, son del orden 10%, 100% y 500%, respectivamente.

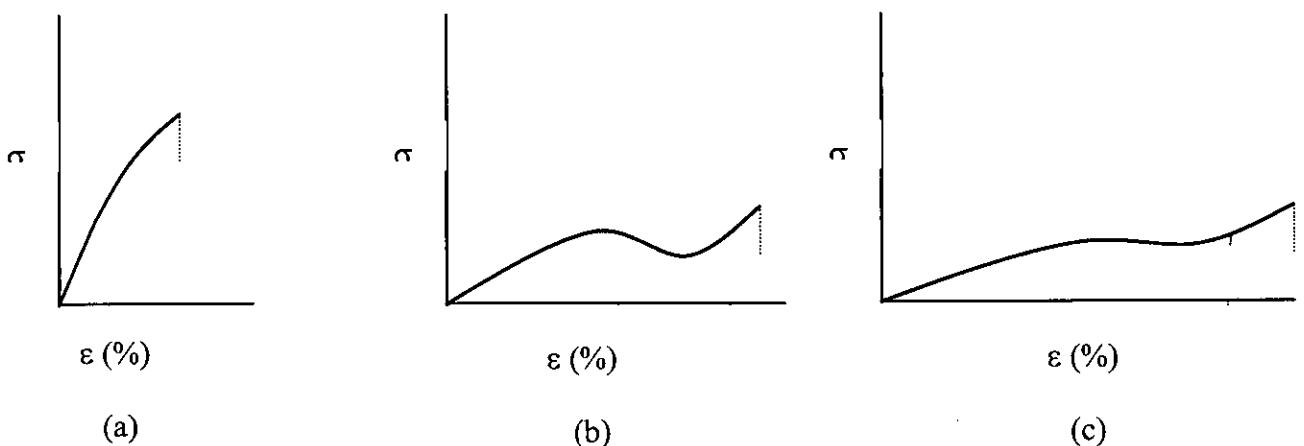


Figura 3.7. Curvas típicas de los ensayos tensión deformación

En la interpretación de estas curvas, se destaca:

- En la parte inicial, se verifica la ley de Hooke. La tensión y la deformación presentan una relación lineal, que corresponde a un comportamiento elástico del material hasta alcanzarse el punto llamado límite de proporcionalidad.
- A partir de este punto se entra en una zona de transición del comportamiento elástico (con deformaciones no permanentes), al comportamiento plástico (con deformaciones permanentes), hasta alcanzar el llamado "límite elástico", el punto que corresponde al máximo valor de la tensión que puede soportar un material sin adquirir deformaciones permanentes
- En la zona plástica el material sufre grandes deformaciones con pequeños aumentos de la tensión, incluso puede ocurrir que la deformación continúe habiendo cesado la carga. Se denomina punto de fluencia o cedencia (yield point), al punto correspondiente al primer máximo local en la curva y se representa por las coordenadas  $(\epsilon_Y, \sigma_Y)$ , a partir de este punto se produce deformación sin apenas incremento de la tensión
- La deformación plástica continua hasta la zona final de la curva que corresponde al punto de rotura de la probeta  $(\epsilon_B, \sigma_B)$
- Si la deformación plástica entre el límite elástico y el punto de rotura es grande, el material es dúctil (b).
- Si la rotura se produce en torno al límite elástico, el material es quebradizo (a).

Existe una cierta relación entre la ductilidad o fragilidad del material y la tenacidad (resistencia a la rotura), de ahí que este concepto se relacione con el área encerrada bajo la curva  $\sigma = \sigma(\epsilon)$ . De hecho cuanto más dúctil sea un material, mayor será la energía empleada en la rotura y el área encerrada bajo la curva es mayor. Si bien



hay que tener en cuenta que un material frágil si soporta tensiones muy altas puede ser un material tenaz.

### 3.3.2.1. – Máquina Universal de Ensayos Instron 5566

La serie 5500 de sistemas INSTRON para ensayos de materiales, permite realizar una amplia gama de ensayos, entre otros, de tracción, compresión, flexión, cizalladura y desgarramiento.<sup>46</sup>

La Máquina universal de ensayos Instron 5566, es uno de los modelos de esta serie. Está conectada a un ordenador provisto del software Merlin para Windows, desarrollado por Instron que permite la configuración, el control, el análisis de resultados y la preparación del informe de los ensayos realizados



*Figura 3.8. Máquina de ensayos Instron 5566*

Como puede observarse en la figura 3.8., la máquina está formada por un bastidor que consta de una mesa, dos columnas, una cruceta superior fija y una inferior

móvil. Cada columna consta de un sistema propulsor conectado a la cruceta inferior por medio de un husillo de recirculación de bolas. La mesa contiene un motor y el mecanismo de transmisión correspondiente, que hace girar los husillos, permitiendo que la cruceta se desplace en movimiento ascendente o descendente.

La probeta de ensayo se sujeta mediante unas mordazas, entre la mesa y la cruceta móvil, de modo que al moverse la cruceta se transmite a la probeta la fuerza necesaria. Esta fuerza se mide con una célula de carga. Es también posible medir la deformación que sufre la probeta, mediante el uso de distintos tipos de extensómetros que pueden ser conectados a la máquina.

El método de operación es sencillo y permite obtener una gran cantidad de información.

En la tabla 3.3, se presentan algunas de las características técnicas de esta máquina:

Capacidad de carga	10 kN
Rango de velocidades	De 0.005 a 500 mm / min
Recorrido total de la cruceta	1135 mm
Resolución del control de posición	0.057 $\mu$ m
Precisión de la medida de carga	$\pm 0.01\%$ del fondo de escala o $\pm 0.5\%$ de la lectura (el mayor de los dos)
Precisión de la medida de deformación	$\pm 0.05\%$ de la escala total o $\pm 0.5\%$ de la lectura (el mayor de los dos)
Tipo de mordazas empleadas	De acción de cuña de 25 mm de ancho, Capacidad máxima 30 kN De acero inoxidable Uso entre -70° C y 315° C

Tabla 3.3. Especificaciones técnicas de la máquina Instron 5566

### 3.3.3.- Ensayos de Dureza

La dureza superficial de un material se define como la resistencia que ofrece a ser rayado o penetrado por otro. También se determina en función de la altura del rebote de un cuerpo al caer sobre la superficie del material a ensayar<sup>47</sup>.

El primer ensayo de dureza que se conoce fue establecido por Mohs en 1822. Mohs estableció una escala que todavía se usa en mineralogía, formada por 10 cuerpos, cada uno de los cuales es rayado por el siguiente. Para determinar la dureza de un material, se intenta rayarlo con el cuerpo más duro, el diamante, y se continúa probando cuerpos cada vez más blandos en la escala, hasta llegar a un cuerpo que no raya al material ni es rayado por él, en cuyo caso se dice que el material tiene la dureza de este.

Los métodos existentes para la medición de la dureza se distinguen básicamente por la forma del penetrador, las condiciones de aplicación de la carga y por la propia forma de medir la dureza. La elección del método a aplicar depende de distintos factores relacionados con la forma y naturaleza del material.

Los ensayos de dureza pueden clasificarse en tres categorías<sup>48</sup>:

- **Ensayos de dureza a la penetración:** Consisten en producir una huella en el material que se ensaya aplicándole un penetrador con una presión determinada y hallando el índice de dureza en función de la presión ejercida y la profundidad o diámetro de la huella.

Los métodos más utilizados son los de Brinell<sup>49</sup>, Rockwell<sup>50</sup>, Vickers<sup>51</sup> y Knopp (éste se utiliza para medidas de microdurezas y se diferencia del Vickers únicamente en la base del penetrador)

- **Ensayos de dureza al rebote:** Se mide la dureza por el método Shore en función de la altura que alcanza en el rebote un cuerpo al caer desde una altura

- **Ensayos de dureza al rayado:** Como el método Mosh ya citado y el método Bierbaum

Muchos de los distintos tipos de ensayos utilizados son combinaciones de la 1ª y 2ª categoría, como algunos tipos de dureza Rockwell.

La viscoelasticidad de los polímeros, también en este caso, introduce dificultades en la interpretación de los ensayos de dureza. Pues además de la temperatura, los resultados dependen del tiempo de aplicación de la carga y de la rapidez en la medida de la huella dejada por el penetrador. Los ensayos más adecuados para el análisis de la dureza en estos materiales, son los Rockwell para plásticos relativamente duros y Shore para plásticos de menor dureza.

La medición de la dureza por el método Rockwell es ampliamente aceptada por su facilidad de realización y como se ha señalado se basa en la medición de la profundidad de la huella dejada por el penetrador al ser aplicado bajo la acción de una carga prefijada. El número de dureza Rockwell se mide en unidades convencionales y es igual al tamaño de la penetración sobre cargas determinadas. Como el método puede utilizar diferentes penetradores, una determinada combinación penetrador-carga constituye una "escala de medición", y siendo la dureza un número arbitrario, es necesario señalar en que escala fue obtenida.

### **3.3.3.1. -- Durómetro Wolper Día-Testor 722**

El durómetro Wolper Día -Testor 722 ( Figura 3.9.), permite realizar ensayos de dureza Rockwell, Brinell y Vickers.



*Figura 3.9. Durómetro Wolper Día-Testor 722*

En la parte inferior se encuentra una base móvil mediante una rueda conectada a un tornillo sin fin donde se sitúan las muestras

Contiene un cuerpo central que comprende el penetrador y los objetivos ópticos intercambiables

En la parte superior tiene un visor provisto de una escala para observar las muestras y realizar las medidas Brinell y Vickers y un dial para las medidas Rockwell.

En la Tabla 3.4. se presentan algunas de las características técnicas de esta máquina, proporcionadas por el fabricante<sup>52</sup>.

Cargas de ensayo Vickers (N)	9.807; 29.42; 49.03; 98.07; 196.1; 294.2; 392.3; 490.3; 980.7
Cargas de ensayo Brinell (N)	49.03; 98.07; 153.2; 294.2; 306.5; 612.9; 1226; 1839; 2452
Cargas de ensayo Rockwell (N)	580.4; 980.7; 1471
Precargas de ensayo Rockwell (N)	98.07
Altura disponible	De 0 a 300 mm
Aumentos ópticos	140X; 20X; 44X; 70X

*Tabla 3.4. Especificaciones técnicas del durómetro Wolper Día-Testor 722*

Por las características del material utilizado en este trabajo, los ensayos de dureza se realizaron según la norma ASTM D785 y utilizando la escala Rockwell M con valores asociados de precarga de 98.07 N y carga máxima de 980.7 N y un penetrador de diámetro de  $6.350 \pm 0.0025$  mm, lo que obliga a seguir el primer procedimiento descrito en la norma (procedimiento A), que en esencia consta de los siguientes pasos:

- Ajustar la máquina al ensayo Rockwell a realizar
- Seleccionar la carga de trabajo deseada
- Seleccionar y posicionar el penetrador y la muestra
- Utilizar el torno sin fin de modo que la superficie de la muestra entre en contacto con el penetrador y aplicar una precarga durante 10s, manteniendo el controlador en la posición inicial.
- Aplicar la carga de ensayo durante 15s, liberando el controlador de carga
- Contar el número de veces que la aguja pasa por el cero de la escala correspondiente:  $n_1$
- Transcurrido el tiempo de aplicación de la carga, volver el controlador a la posición inicial
- Volver a contar el número de veces que la aguja pasa por el cero de la escala correspondiente:  $n_2$

- Realizar la lectura (L) sobre la escala correspondiente del dial, transcurridos 15s y con la precarga actuando
- Retirar la muestra bajando el torno
- Si  $n_1 - n_2 = \begin{cases} 0 & \text{el valor asignado es } L + 100 \\ 1 & \text{el valor asignado es } L \\ 2 & \text{el valor asignado es } L - 100 \end{cases}$

### 3.3.4.- Ensayos de Impacto

Se denomina ensayo de impacto al ensayo realizado para medir la resistencia al choque de un material.

En todos los ensayos los parámetros analizados se ven influidos por las condiciones de los mismos: forma y tamaño de la probeta, temperatura, velocidad de aplicación de la carga, etc. En el caso de la tenacidad, estos factores afectan de manera más intensa que en otros ensayos. Por esta circunstancia pueden existir diversos ensayos definitorios de la tenacidad

Los ensayos de impacto, constituyen un tipo de ensayos de propiedades mecánicas de uso frecuente. En este tipo de ensayos se mide la resistencia a la rotura del material cuando la muestra es golpeada a altas velocidades, del orden de entre cien y mil veces superior a las velocidades utilizadas en los ensayos tensión-deformación. Esta resistencia al choque es una medida de la tenacidad del polímero, definida como la capacidad de absorción de energía antes de aparecer la rotura súbita del material.

En la práctica se utilizan distintos métodos de ensayos de impacto, pero, en general todos ellos presentan bastantes dificultades para su análisis y posterior utilización en el diseño de materiales<sup>38</sup>. Sin embargo su utilización se justifica, entre otros, por el hecho de proporcionar una medida rápida y fácil de evaluar de la energía necesaria para romper una probeta, información que también se puede obtener a partir

de las curvas obtenidas en ensayos de tensión-deformación con mayor dificultad y tiempo

Los ensayos de impacto mas ampliamente utilizados son:

- Impacto por caída libre de bolas o dardos, en los que la energía requerida para la rotura de la muestra se obtiene a partir del peso del proyectil y la altura desde la que cae.
- Impacto por caída libre de una carga ligada a un péndulo desde una altura prefijada (Figura 3.10.).



*Figura 3.10. Péndulo de impacto*

El péndulo dispone de una masa "m" montada en el extremo de un brazo, de longitud l. El ensayo de impacto consiste en golpear una probeta, con la masa del péndulo en caída libre desde una altura prefijada "h". La energía absorbida,  $E_a$ , por la probeta para producir su fractura es la medida de la tenacidad del material en las condiciones del ensayo.

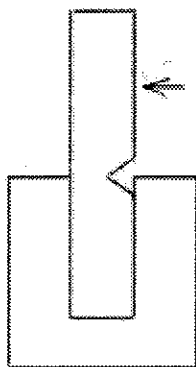


La energía absorbida por la probeta en su fractura se cuantifica por la diferencia de alturas de la masa del péndulo desde su posición inicial y su posición final.

El ensayo se realiza usualmente sobre probetas de formas variables, en las que previamente se ha practicado algún tipo de muesca o entalla. Su variabilidad es determinada por los parámetros siguientes:

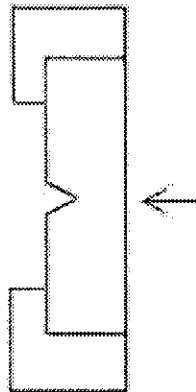
- Forma de la entalla que se le realiza en el centro de la probeta (U, V, herradura)
- Tipo de apoyo de la probeta en el péndulo, que clasifica los ensayos de tipo Charpy o Izod

En el ensayo Izod: la pieza se coloca en voladizo en posición vertical y el péndulo la golpea del lado de la entalla (Figura 3.11.). Las normas utilizadas para la realización de estos son ISO 180<sup>53</sup> y ASTM D256<sup>54</sup>



*Figura 3.11. Colocación de la probeta en el ensayo Izod*

En el ensayo Charpy: la probeta se coloca apoyada y en posición horizontal. El péndulo la golpea por la cara opuesta a la entalla. (Figura 3.12.).



*Figura 3.12. Colocación de la probeta en el ensayo Charpy*

En este caso las normas utilizadas son la ISO 179<sup>55</sup> y ASTM D256 B<sup>54</sup>. Este ensayo es el que se ha utilizado en este trabajo.

En el caso de las probetas con entalla, los valores de resistencia al impacto obtenidos son inferiores a los que se alcanzan cuando la probeta no tiene entalla, debido a que esta actúa como concentrador de esfuerzos y provocando el inicio de la fractura en sus proximidades. La velocidad de transmisión es muy elevada, de manera que el mayor consumo de energía se produce en la propagación de la grieta. También presenta una notable influencia sobre la resistencia al impacto, el radio del fondo de la entalla, por el efecto desfavorable de la concentración de tensiones, por ello las normas exigen un riguroso control para que los resultados obtenidos sean comparables.

Además del efecto de la entalla y la velocidad de aplicación de la carga, hay otros factores que influyen de forma más o menos significativa en la resistencia al impacto del material.

En los polímeros amorfos y en la mayoría de los cristalinos, la resistencia al impacto aumenta con la temperatura, de forma más notable cuando esta alcanza valores próximos a los de la transición vítrea, debido a que a temperaturas cercanas a la  $T_g$ , se producen movimientos moleculares suficientemente importantes para liberar las

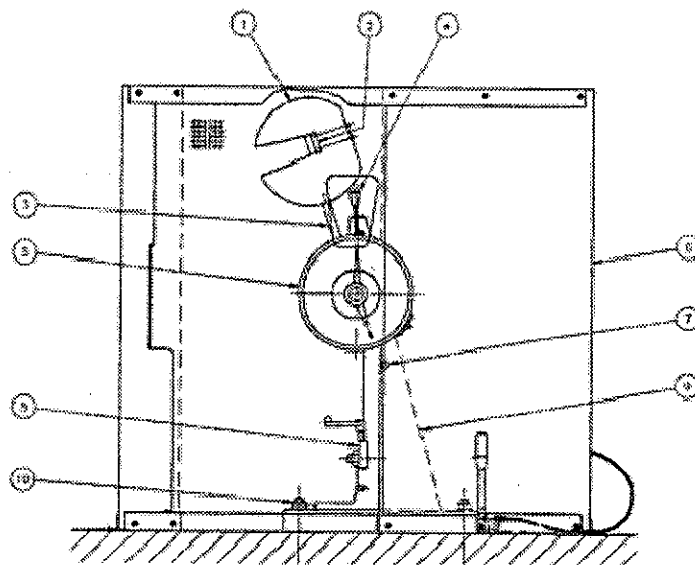
concentraciones de esfuerzos, lo que permite que pueda ser liberada mucha energía en forma de calor por amortiguamiento mecánico, incrementándose la energía necesaria para la rotura.

Otro efecto que influye en la resistencia al impacto es la orientación. Cuando la fuerza se aplica en dirección paralela a la orientación molecular la resistencia al impacto es generalmente mayor que cuando se aplica perpendicularmente.

Es de destacar que en general los resultados obtenidos con los distintos test de impacto no resultan concordantes, por lo que la comparación de los valores de resistencia al impacto de materiales distintos, deben de ser referidos a un mismo test.

#### 3.3.4.1. – Péndulo de Impacto de Instron-Wolpert PW5

En este trabajo se utilizó el péndulo con cuchilla instrumentada, PW5 de Instron-Wolpert, cuyo esquema aparece en la figura 3.13.



1.- Martillo	6.-Mampara de protección
2.- Cuchilla	7.-Dispositivo para el transporte del equipo
3.- Barra del péndulo	8.-Soporte
4.- Dispositivo de sujeción del péndulo	9.-Rejilla
5.- Indicador analógico	10.- Tornillos de seguridad

Figura 3.13. Esquema del péndulo PW5 de Instron-Wolpert

Este péndulo, como ocurre de forma casi general, permite realizar ensayos Charpy e Izod, sin más que cambiar el dispositivo de apoyo de la probeta. En este trabajo se realizaron ensayos del tipo Charpy. Para obtener los resultados de los ensayos, el equipo se encuentra conectado a un PC con el software correspondiente que permite obtener y representar, entre otros, datos de fuerza /tiempo, deformación /tiempo, fuerza /deformación y energía /deformación. En la figura 3.14 se muestran dos curvas típicas obtenidas en los ensayos de impacto instrumentados: fuerza (F) y energía (W) en función del tiempo.

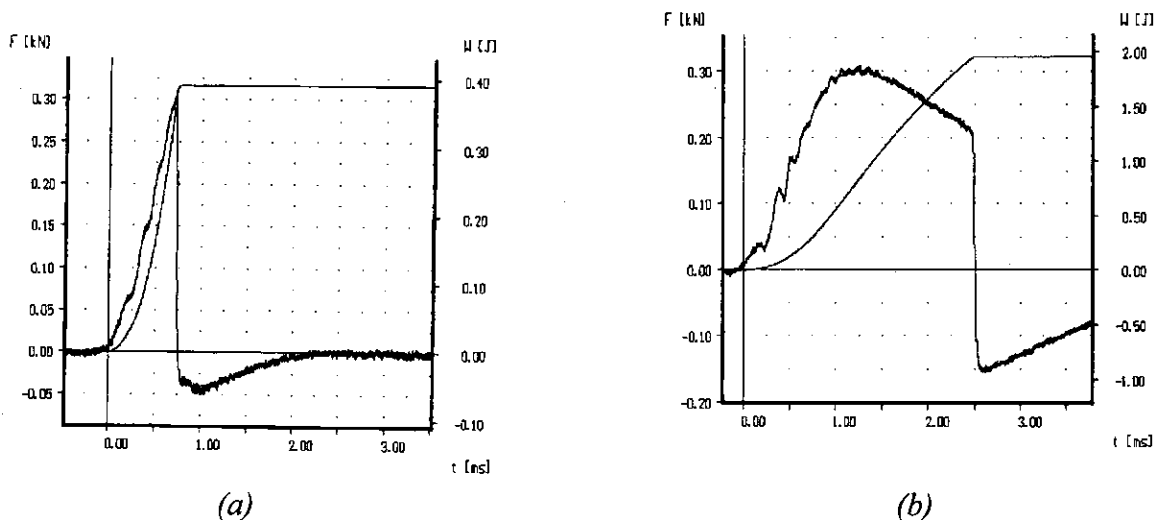


Figura 3.14. Curvas típicas de un ensayo de impacto para el sistema epoxi DGEBA/1,3BAC (a) y el ABS (b)

Además del sistema de medida instrumentado, el péndulo posee un indicador analógico que permite medir la energía consumida en cada ensayo con una alta precisión.

Las especificaciones del aparato correspondientes al modo de trabajo realizado y según normas ISO, se presentan en la tabla 3. 5.

Energía Nominal	7.5 J
Velocidad Inicial de Impacto	3.85 m /s
Fuerza Nominal Máxima de la Cuchilla	2 k N
Longitud del péndulo	0.390 m
Angulo	160.30°
Altura	0.757 m

*Tabla 3.5. Especificaciones técnicas del péndulo PW5 de Instron-Wolpert*

### **3.4. - Otras Técnicas**

Para completar el estudio sobre la superficie de fractura del material, se utilizaron técnicas de microanálisis, en concreto microscopía electrónica de barrido (SEM). Estos análisis se llevaron a cabo en los Servicios Generales de Apoyo a la Investigación de la Universidad de A Coruña. En lo que sigue se hace una breve referencia a los fundamentos de esta técnica, así como al equipo utilizado.

#### **3.4.1.- Microscopía Electrónica de Barrido**

El avance tecnológico experimentado en los últimos años ha estado fuertemente influenciado por la obtención de nuevos materiales y por el desarrollo de los materiales

ya existentes. Debido a que las propiedades macroscópicas de los materiales son fuertemente dependientes de las microscópicas (tamaño y morfología del grano, inclusiones, porosidad, distribución de fases,...) es importante ser capaz de entender la microestructura durante la fase de producción o desarrollo de nuevos materiales. En este sentido, la microscopía electrónica de barrido (SEM), junto con otras técnicas microscópicas son especialmente interesantes tanto para los procesos de control de calidad durante la fabricación como en la recepción de materiales. Así mismo constituye una herramienta especialmente útil en la correlación entre la estructura y microestructura, preparación y conformado, propiedades y prestaciones de los diferentes tipos de materiales

La microscopía electrónica de barrido posibilita la observación y estudio de superficies muy reducidas de cualquier tipo de material orgánico o inorgánico, convenientemente preparado para que sea conductor de la electricidad. Esta preparación tiene por objeto prevenir la acumulación de cargas sobre la superficie a estudiar, lo que distorsionaría la imagen obtenida. Para ello se aplica sobre la superficie a observar una fina capa (15-20 nm) de algún material conductor, en nuestro caso, oro. Este procedimiento se realizó con el equipo recubridor BALZERS SCD 004, que permite controlar el espesor del recubrimiento.

Los microscopios electrónicos de barrido están diseñados para proporcionar imágenes de alta resolución espacial, usando normalmente la señal de electrones secundarios. La imagen mostrada en un tubo de rayos catódicos (CRT) se crea barriendo de una forma determinada con un haz focalizado de electrones cierta área de la muestra mientras que simultáneamente se barre en sincronismo de la misma manera el CRT. El brillo del CRT se modula en base a la intensidad de la señal de interés. Los SEM típicamente utilizan voltajes aceleradores de entre 5 y 30 keV. La preparación de la muestra suele ser mínima y la resolución espacial que se puede obtener es de pocos nanómetros.

La función fundamental de un microscopio electrónico de barrido es producir imágenes de alta resolución y gran profundidad de campo. Si cuenta, además, con un sistema de análisis por energías dispersivas de rayos X (EDX), puede identificar los elementos existentes en las áreas de observación. Su funcionamiento se basa en la incidencia de una haz de electrones sobre la muestra a investigar, que provoca la emisión, entre otras señales, de electrones secundarios y rayos X característicos

La superficie objeto de estudio se denomina microvolumen y se estudia mediante la irradiación con un fino haz de electrones, el cual genera una serie de señales que se utilizan para el estudio de diversas características de la muestra: topografía superficial mediante el análisis de los electrones secundarios, la estructura tridimensional y la composición por medio de los electrones retrodispersados.

El microscopio electrónico de barrido -SEM- es el mejor método adaptado al estudio de la morfología de las superficies. A diferencia de un microscopio óptico que utiliza fotones del espectro visible, la imagen entregada por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones que "barre" un área determinada sobre la superficie de la muestra. El bombardeo de electrones sobre la muestra produce varias formas simultáneas de radiación, entre ellas, la emisión de electrones secundarios. La detección de esa señal en un gran número de puntos sobre el área barrida, previa transformación electrónica, genera la imagen que se visualiza en una pantalla de TV o es fotografiada mediante una cámara adosada al equipo. La excelente resolución (4nm) y la gran profundidad de foco (del orden de 2 micras) permite la aplicación del SEM a disciplinas del ámbito geológico-metalúrgico, biotecnológico y de la ciencia de los materiales.

Resulta muy adecuada para la observación de superficies rugosas, por su gran profundidad de campo, hasta 100 veces superior a la microscopía óptica. Además consigue aumentos en un amplio rango, de 10 a 100000 aumentos, lo que permite

observar zonas muy pequeñas con aumentos progresivos. Las principales características de esta técnica aparecen reflejadas en la tabla 3.6:

<b>Características</b>	
Tamaño del objeto	0.004 a 4000 $\mu\text{m}$
Profundidad de campo	Grande
Objetos	Estructuras superficiales
Ambiente	Alto vacío
Daño por radiación	Alguno
Preparación de las muestras	Sencilla
Detección de ordenación de cadenas	No

*Tabla 3.6. Características de la técnica SEM*

El comienzo de la aplicación de la microscopía electrónica de barrido para el estudio de la superficie de los polímeros data de los años 50<sup>57</sup>, y se ha utilizado para distintas aplicaciones entre ellas, el estudio de <sup>58</sup>:

- Detección de superestructuras en los polímeros semicristalinos
- Morfología de las mezclas de polímeros
- Morfología de las fases de los composites
- Superficies de fractura



El estudio de las superficies de fractura mediante técnicas microscópicas es actualmente una de las líneas de mayor importancia, pues la información proporcionada por estas técnicas se considera de gran utilidad para indicar la causa y los mecanismos fundamentales de este fenómeno<sup>59</sup>. En este trabajo, esta ha sido la utilización de esta técnica. Se estudiaron las superficies de fractura, producidas al romper probetas del material en los ensayos de tracción y de impacto.

Frecuentemente también se utiliza la microscopía electrónica de barrido para la observación de la microestructura de las diferentes composiciones en las mezclas. En el caso de las resinas epoxi modificadas con termoplástico, su morfología se ve afectada por los distintos porcentajes del modificador y por las condiciones de curado<sup>60</sup>.

#### **3.4.1.1. – Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM- 6400.**

El equipo utilizado en este trabajo, JEOL JSM-6400 (Figura 3.15.), es un microscopio de altas prestaciones que puede generar imágenes de electrones secundarios y de electrones retrodispersados acelerados, con tensiones desde 0,2 a 40 kV. Permite observaciones hasta 3,5 nm. de resolución y lleva acoplado un sistema computerizado de análisis de la energía de los rayos X dispersados eXL-10 de Link Analytical.



*Figura 3.15. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6400*

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

- La consola principal donde se introduce la muestra, que lleva montada la columna óptica, el espectrómetro de rayos X y el sistema de vacío
- Un sistema de control y presentación de imágenes, que contiene un sistema fotográfico instantáneo
- Un sistema contador de rayos X

Las principales especificaciones del equipo se enumeran a continuación:

- Resolución (modo imagen de electrones secundarios a 35 kV): 3.5 nm a 8mm y 10nm a 39mm
- Voltaje de aceleración: de 0.2 a 40 kV
- Ampliación: 10x a 300,000x
- Modos de proyección de la imagen: SEI, BEI, ECP
- 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

**CAPÍTULO 4**  
**ESTUDIO EXPERIMENTAL**



## 4.1. -Introducción

En el segundo capítulo de este trabajo, se describió con carácter general la naturaleza y los procesos de curado de las resinas epoxi, así como la influencia que sobre estas ejerce el tratamiento con aditivos. En el tercero, se introdujeron de manera pormenorizada las distintas técnicas experimentales utilizadas para la caracterización y estudio de las distintas propiedades de estos materiales.

En este capítulo se describe la aplicación de dichas técnicas al estudio del sistema epoxi que se obtiene mediante la reacción estequiométrica de la resina diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) con el endurecedor 1.3 bisaminometil ciclohexano (1.3 BAC), sin modificar y modificado en distintos porcentajes con un terpolímero mezcla de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS), sometido a dos procesos de curado diferentes y posteriormente a degradación térmica.

## 4.2.- Preparación de las Muestras

Como ya se ha señalado, el material que se emplea en este estudio es un sistema epoxi que se obtiene mezclando la resina diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), suministrada por Ciba-Geigy con nombre comercial Araldite GY 260 y como agente de curado la diamina cicloalifática, 1,3 BAC (1.3-Bisaminometilciclohexano), suministrado por Aldrich Chemical, como aditivo fue utilizado el termoplástico amorfo obtenido por polimerización de acrilonitrilo-butadieno-monómeros de estireno (ABS) y con nombre comercial Polidux Qi-300.

Todos los componentes son productos comerciales y se utilizaron sin purificación previa. La relación del DGEBA/1.3-BAC es estequiométrica, 100g de DGEBA por 17g de BAC. La modificación del sistema con el termoplástico se realizó añadiendo 5, 10 y 15 partes en peso de ABS por 100 de la resina DGEBA y los resultados se compararon con los obtenidos para el sistema epoxi sin modificar.

Relaciones no estequiométricas resina / endurecedor, también influyen en las distintas propiedades de material<sup>61</sup>.

Por estudios previos se conoce la miscibilidad y compatibilidad inicial de la resina con el termoplástico. Siendo las fuerzas de interacción del DGEBA con el ABS débiles, aunque el sistema es miscible<sup>62</sup>.

La resina y el termoplástico estuvieron almacenados en lugar seco y oscuro a temperatura ambiente, mientras que la diamina se mantuvo guardada en frigorífico. Previamente a su utilización el termoplástico fue sometido a un proceso de secado en horno a 80° C para eliminar la humedad.

Las pesadas sucesivas se realizaron en una balanza digital de precisión 0.01g.

El procedimiento seguido para la preparación de las mezclas fue el siguiente:

- Se disuelve la cantidad correspondiente de ABS en diclorometano utilizando un agitador magnético durante un tiempo aproximado de 2 horas.
- Una vez disuelto se añade el DGEBA a temperatura ambiente, en la proporción correspondiente a cada una de las mezclas.
- Previamente a añadir el endurecedor se debe eliminar el disolvente introducido y para ello se mantiene la mezcla resina - termoplástico en un baño térmico a 80° C, removiendo periódicamente para facilitar la evaporación. Para controlar la evolución se realizan pesadas periódicas, siendo necesario subir la temperatura del baño a 100° C cuando la cantidad de disolvente se aproxima al 5%. Este proceso es mas lento (alrededor de 24h) conforme se aumenta la proporción de termoplástico, debido al incremento de la viscosidad.

- Finalmente se añade el endurecedor correspondiente (cuando la proporción de disolvente es menor al 1%), agitando manualmente la mezcla con una varilla de vidrio para conseguir un buen entremezclado de los componentes y que la mezcla sea homogénea. No obstante, como el tiempo de gelificación es corto, aún a temperatura ambiente, es importante que la maniobra de mezclado no exceda de un par de minutos, porque si se prolonga excesivamente el tiempo de agitación, la reacción avanzaría y aumentaría la viscosidad de tal forma que el producto no sería manipulable
- La mezcla se vierte en un molde vertical rectangular previamente impregnado con un producto desmoldeante. El uso de este tipo de molde vertical facilita una mejor eliminación de las burbujas introducidas en el proceso de mezclado, frente a los moldes horizontales, observándose una migración de las mismas hacia la superficie, además de garantizar un espesor más uniforme de la lámina, de 4.0 mm
- Una vez en el molde las láminas se sometieron a dos procesos de curado:
  - De ciclo corto: 2 h a temperatura ambiente seguidas de 5 h a 40° C y 8 h a 60° C.
  - De ciclo largo: 2 h a temperatura ambiente seguidas de 5 h a 40° C, 8 h a 60° C y un poscurado de 24h a 150° C.
- El desmoldeo se realizó entre los 40° C y 60° C., para evitar que la lámina se agrietara durante el proceso de curado, debido a las tensiones propias del mismo.

Con posterioridad las planchas fueron mecanizadas serrando piezas rectangulares y fresando con la ayuda de una plantilla, para obtener las probetas utilizadas en los distintos tipos de ensayo, con las dimensiones fijadas por las normas en cada caso. Estas piezas se guardaron debidamente marcadas en recipientes herméticos que contenían silicagel, situados en un lugar oscuro y a temperatura ambiente, hasta el momento de realizar los ensayos.



La fabricación de probetas con porcentajes relativamente altos de termoplástico fue complicada, debido a que a medida que aumentaba éste, disminuía el tiempo de gelificación, lo que dificultaba la homogeneidad de la mezcla y la migración de las burbujas hacia la superficie. Debido a estas dificultades, el trabajo se realizó con porcentajes de termoplástico no superiores al 15 %

### **4.3.- Comportamiento Termogravimétrico**

La termogravimetría es una técnica que proporciona información de tipo cinético sobre degradación, oxidación, evaporación, etc, estudiando el cambio de masa de una muestra (pérdida o ganancia), en función de la temperatura y / o del tiempo. Se trata de una técnica relativamente sencilla y de una gran sensibilidad.

Uno de los problemas más importantes que se plantean en los distintos campos de utilización de las resinas epoxi, es el de la estabilidad térmica, de hecho muchos trabajos de investigación realizados en los últimos años se refieren al estudio de la degradación térmica de estos materiales<sup>63</sup>, ya que muchas de sus aplicaciones exigen estabilidad térmica a largo plazo.

Los análisis de degradación térmica, permiten predecir el comportamiento de los materiales cuando son sometidos a altas temperaturas durante tiempos prolongados. En el caso de los sistemas epoxi modificados, la estabilidad térmica depende 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 del material modificado.

Este capítulo se centra en el estudio de la degradación térmica del sistema epoxi DGEBA/1.3 BAC, neto y modificado con porcentajes del 5%, 10% y 15% (phr) de ABS, sometido a los dos procesos de curado señalados anteriormente.

Los análisis se realizaron con la balanza termogravimétrica TGA-7 de Perkin-Elmer, descrita de forma pormenorizada en el apartado 3.1.3.1 del capítulo anterior. Los ensayos se realizaron mediante barridos dinámicos a una velocidad de calentamiento de 20° C /min, en un rango de temperaturas de 30° C a 800° C.

### 4.3.1. – Curado Ciclo Corto

De las láminas obtenidas mediante el procedimiento descrito y sometidas al curado llamado de ciclo corto: 2h a temperatura ambiente, 5h a 40° C. y 8h a 60° C. se extrajeron muestras, cuya masa puede variar entre 10 y 15 mg.

Las gráficas de la figura 4.1. muestran los termogramas para el sistema neto y modificado con los distintos porcentajes de ABS, realizados a velocidad de calentamiento constante de 20°/min

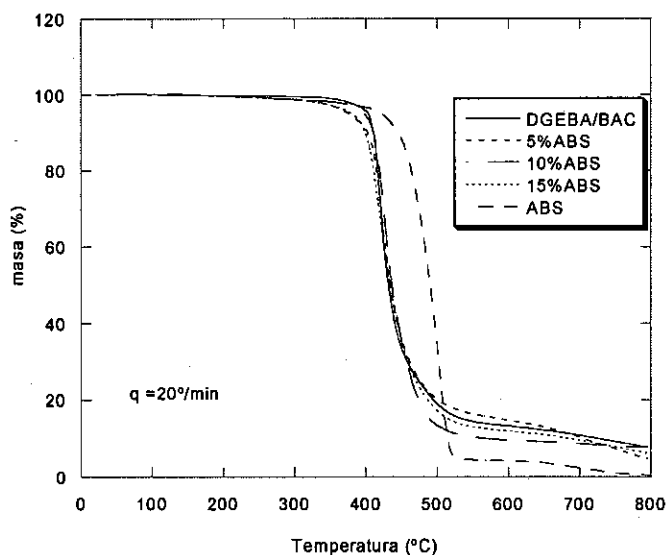
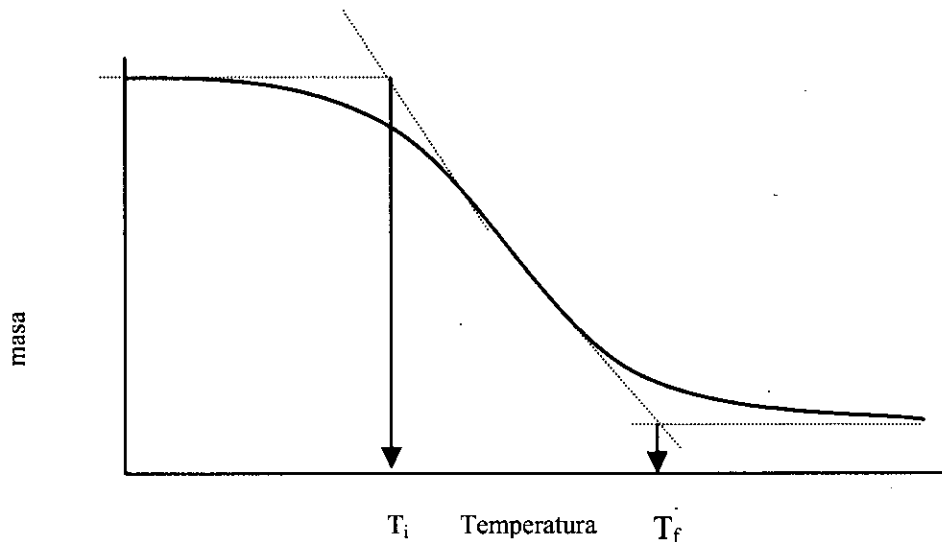


Figura 4.1. Termogramas dinámicos del sistema epoxi neto, del modificado con los distintos porcentajes de ABS y del ABS

En estas curvas se puede determinar la temperatura a la que se inicia la degradación así como la temperatura final, calculadas como el "onset" inicial y final del proceso. En la figura 4.2, se muestra el método utilizado para determinar estas temperaturas:



*Figura 4.2. Cálculo de  $T_i$  y  $T_f$*

Para homogeneizar los valores calculados, se ha seguido el siguiente criterio:

- $T_i$  se asigna a la intersección de las tangentes a la curva en un punto anterior al decrecimiento brusco de la curva y el punto de inflexión de la misma
- $T_f$  se asigna a la intersección de las tangentes a la curva en un punto posterior al decrecimiento brusco de la curva y el punto de inflexión de la misma

En la tabla 4.1, se muestran los datos correspondientes a las temperaturas  $T_i$ ,  $T_f$  y el residuo de masa (W) a 800° C, en los ensayos realizados.

% ABS/ epoxi	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	W (%)
0	412	452	7.75
5	411	459	6.76
10	418	465	7.67
15	405	465	6.16
ABS neto	473	517	0.46

*Tabla 4.1. Temperaturas inicial y final de la degradación y masa residual a 800 °C.*

Del análisis de la figura 4.1 y de la tabla 4.1, se observa que el epoxi neto tiene menor estabilidad térmica que el ABS, pero la estabilidad térmica del material apenas se ve modificada por la adición del termoplástico. De hecho la temperatura del inicio de la degradación no se ve afectada con respecto al sistema neto para la mezcla que contiene un 5% de ABS, aumentado ligeramente para la que contiene un 10% de ABS. Mientras que el termograma de la mezcla que contiene el 15% de ABS inicia la degradación a una temperatura algo menor, lo que indica una pequeña disminución en la estabilidad térmica en comparación con el sistema epoxi neto y con los otros dos sistemas modificados.

En cuanto al residuo a 800° C, observamos que es prácticamente despreciable para el ABS neto y que se mantiene a un valor casi constante y próximo al del epoxi neto en todas las mezclas.

Las medidas cuantitativas de los cambios de masa de la muestra se pueden determinar en la curva  $m(T)$  o  $m(t)$ , midiendo la distancia entre dos puntos de interés o utilizando la curva derivada  $\frac{dm(T)}{dT}$  o  $\frac{dm(t)}{dt}$ .

En cuanto a la información que se obtiene de la curva derivada comparándola con la obtenida en la curva inicial, hay discrepancia entre distintos autores, así según Dunn.<sup>64</sup>:

- Presenta la información de manera más visible, aunque no contienen información adicional
- Permite medir la temperatura a la cual se produce el mayor cambio de masa
- El área encerrada por la gráfica de  $\frac{dm(T)}{dT}$ , es directamente proporcional al cambio de masa
- La altura de los puntos de esta curva, corresponde al cambio de masa a la temperatura correspondiente y estos valores pueden ser usados para obtener información cinética

También Erdey<sup>65</sup> y Newkirk<sup>66</sup>, consideran ciertas ventajas comparativas del estudio de la curva derivada frente a la inicial pues permite determinar con más precisión la temperatura a la que se produce el máximo cambio de masa.

En la figura 4.3 aparecen las curvas derivadas  $dm / dT$  del epoxi neto, del ABS y de la mezcla del 15% de ABS

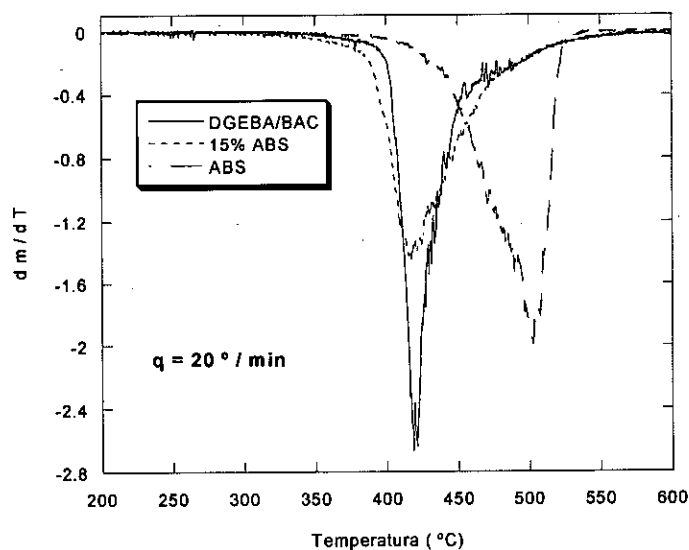


Figura 4.3. Curvas DTG del epoxi neto, modificado con 15% de ABS y del ABS

En la tabla 4.2 se presentan los valores de la temperatura correspondientes al mínimo de dichas curvas para los distintos porcentajes de ABS. En este punto se produce la variación más rápida de masa en la muestra.

%ABS/epoxi	T (°C)
0	425
5	432
10	437
15	427
ABS neto	506

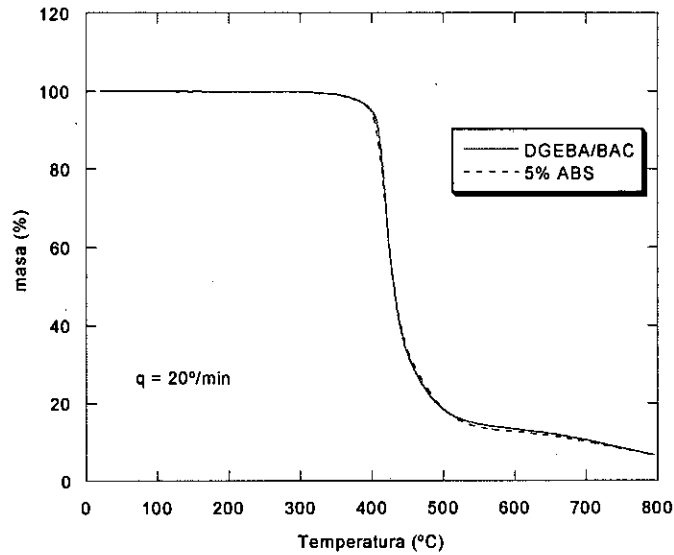
*Tabla 4.2. Temperatura correspondiente a los valores mínimos de las curvas derivadas de los termogramas de la figura 4.3*

Estos valores coinciden con los correspondientes a los puntos de inflexión utilizados en la figura 4.3.

### **4.3.2. – Curado Ciclo Largo**

Del estudio efectuado en el apartado anterior, se observa que las muestras modificadas prácticamente no presentan disminución en las propiedades térmicas, por ello se efectuaron ensayos termogravimétricos de la mezcla con 5% de ABS, sometidas al curado llamado de ciclo largo (2h a temperatura ambiente, 5h a 40° C, 8h a 60° C y 24h a 150° C) y se compararon con el sistema sin modificar y curado con la misma secuencia

Las gráficas de la figura 4.4 muestran los termogramas para el sistema neto y modificado con el 5% de ABS, sometido al curado descrito y realizados a velocidad de calentamiento constante de 20°/min



*Figura 4.4. Termogramas dinámicos del sistema epoxi neto y del modificado con 5% de ABS sometido al curado de ciclo largo*

En la tabla 4.3, se muestran los datos correspondientes a las temperaturas  $T_i$ ,  $T_f$  y el residuo de masa (W) a 800 °C, así como los valores de la temperatura  $T_m$ , correspondiente al mínimo de la curva  $\frac{dm(T)}{dT}$ , en los ensayos realizados.

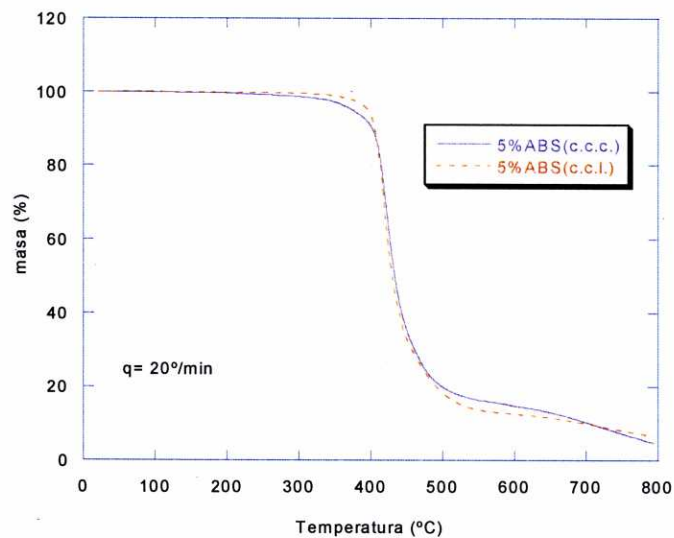
% ABS/epoxi	$T_i$ (°C)	$T_f$ (°C)	W (%)	$T_m$ (°C)
0	412	454	6.67	423
5	407	451	6.68	422

*Tabla 4.3. Temperaturas inicial, final y de máxima rapidez de la degradación y masa residual a 800° C*

Estos datos al igual que la figura 4.4, confirman para este curado largo la leve influencia que provoca en la estabilidad térmica del material la adición de pequeños porcentajes del termoplástico ABS, al contrario de lo que le ocurre al mismo sistema epoxi con un ciclo de curado similar al analizado en este apartado y modificado con PEI

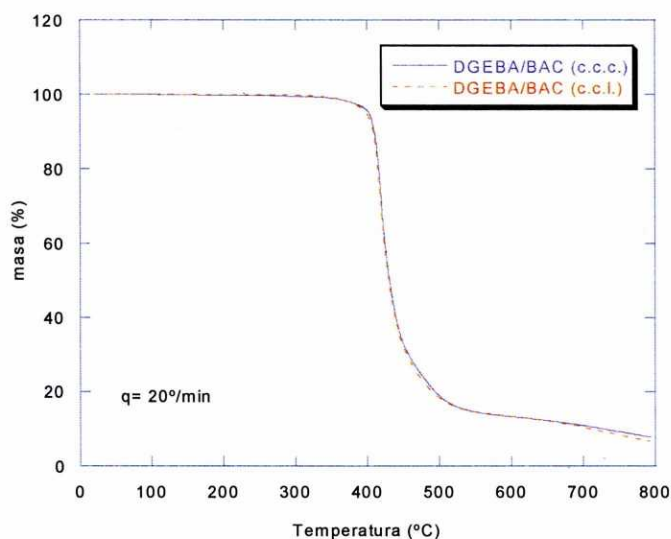
(polieterimida), en ese caso la adición del termoplástico provocaba un decrecimiento notable en la estabilidad térmica de la mezcla frente al sistema epoxi neto<sup>67</sup>.

Con los resultados obtenidos en los ensayos termogravimétricos anteriores, se puede analizar la influencia del ciclo de curado y de la adición del 5% de ABS, en la estabilidad térmica del material. De la observación de las Figuras 4.5 y 4.6, puede concluirse que no aparecen diferencias significativas en la degradación térmica de la mezcla ni del epoxi neto, con uno u otro curado



*Figura 4.5. Termogramas dinámicos del sistema epoxi modificado con el 5% de ABS, con curados de ciclo corto y largo*





*Figura 4.6. Termogramas dinámicos del sistema epoxi neto, con curados de ciclo corto y largo*

El comportamiento del material apenas se ve modificado con la adición del ABS en un pequeño porcentaje ni con la variación introducida en el curado.

#### **4.4.- Propiedades Dinamomecánicas**

Como ya se ha señalado en el apartado 3.1, el estudio de las propiedades dinamomecánicas del material se realizaron con el analizador DMA 7 de Perkin Elmer, conectado a un intracooler, que posibilitó la realización de ensayos a temperaturas por debajo del ambiente.

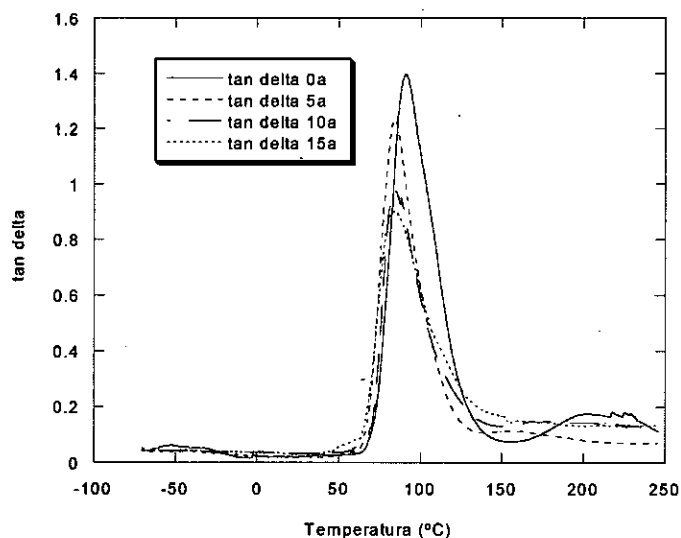
Los ensayos se realizaron en el modo barrido de temperaturas entre  $-50^{\circ}\text{C}$  y  $250^{\circ}\text{C}$ , en atmósfera inerte de helio con un flujo de  $40\text{ cm}^3/\text{min}$ , a una velocidad de calentamiento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , manteniéndose constante en cada ensayo la frecuencia y la tensión dinámica aplicada. El sistema de medida utilizado fue el de flexión en 3 puntos.

Las probetas son de geometría rectangular, mecanizadas a partir de las láminas fabricadas por el procedimiento descrito en 4.2. y de dimensiones  $18 \times 6 \times 4 \text{ mm}^3$ .

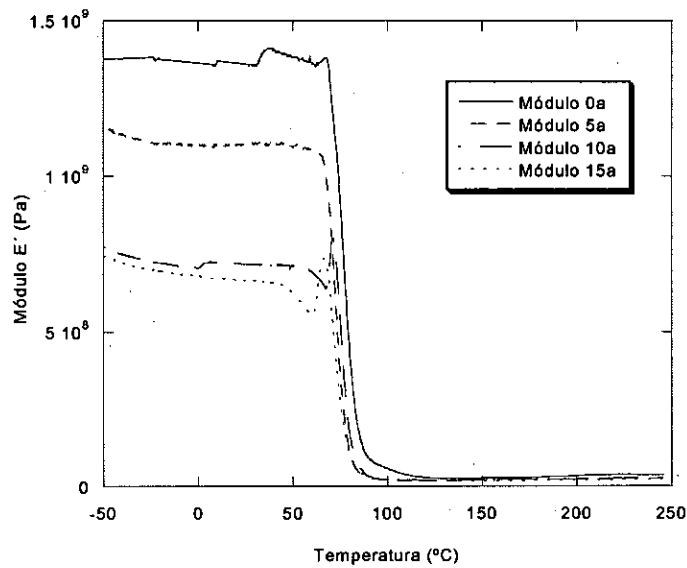
Para la caracterización del material todos los ensayos se realizaron a una frecuencia de 1 Hz, excepto para el material neto y modificado con un 5% de ABS, en cuyo caso se utilizaron frecuencias de 0.01 Hz, 0.1 Hz, 1 Hz y 10 Hz, con el fin de determinar la influencia de la misma en las transiciones y calcular la energía de activación de la transición vítrea de ambos sistemas.

#### 4.4.1. - Curado Ciclo Corto

En las figuras 4.7 y 4.8, se muestran las curvas correspondientes a  $\tan \delta$  y al módulo de almacenamiento (módulo elástico)  $E'$  para el sistema neto y para el modificado con los porcentajes de 5, 10 y 15 % de ABS, sometido al proceso de curado, denominado de ciclo corto ( 2h a temperatura ambiente, 5h a  $40^\circ \text{C}$  y 8h a  $60^\circ$  )



*Figura 4.7. Curvas correspondientes a los valores de  $\tan \delta$  para los distintos porcentajes de ABS*



*Figura 4.8. Curvas correspondientes a los valores del módulo elástico para los distintos porcentajes de ABS*

El pico en la curva  $\tan \delta$  es característico de la transición vítrea (transición  $\alpha$ ), y como puede observarse en la zona de la transición vítrea se produce una fuerte caída en el módulo de almacenamiento  $E'$ .

Como se ha señalado en 3.2, esta técnica proporciona una buena información acerca de las variaciones producidas en el módulo de almacenamiento y en el módulo de pérdidas de un material sometido a una carga periódica bajo un programa determinado de temperaturas, y por consiguiente, el valor de:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (4.1)$$

también se ve afectado en este proceso, permitiendo analizar los distintos tipos de transiciones que se producen en los polímeros.

En todas las gráficas se observa claramente la zona de la transición vítrea, caracterizada por una fuerte caída en el valor del módulo  $E'$  y por tanto un notable pico en la curva  $\tan \delta$ , esta transición es considerada como la transición principal y se denomina transición  $\alpha$ .

Es posible detectar con esta técnica, mediante la observación de otras caídas menores en el módulo y los correspondientes picos en  $\tan \delta$ , otras transiciones que aparecen a menos temperatura y que se asocian a movimientos moleculares más locales que involucran un número pequeño de átomos, las llamadas transiciones secundarias e identificadas por las letras  $\beta, \gamma, \dots$

En la figura 4.7, se aprecia con dificultad los picos correspondientes a la transición  $\beta$ , debido a que el extremo inferior del rango de temperaturas que puede alcanzarse con el sistema de refrigeración utilizado, está demasiado próximo al valor esperado para esta transición, en torno a los  $-50^\circ \text{C}$ , y a la pequeña intensidad y gran anchura del pico de la transición  $\beta$ .

Con la técnica DMA, la temperatura de transición vítrea puede ser determinada utilizando distintos criterios. Las diferencias en los valores obtenidos según los distintos métodos son pequeñas y tanto menores cuanto mejor definida aparezca esta transición y cuanto mayor sea el grado de curado<sup>68</sup>.

Los criterios más utilizados para la determinación de la temperatura de transición vítrea  $T_g$ , son:

- La temperatura del máximo en la curva  $\tan \delta$  o en la curva  $E''$
- El punto medio de la transición en la curva logaritmo de  $E'$
- El punto de intersección (onset) de las tangentes a la curva logaritmo de  $E'$  en un punto anterior al inicio de la transición y en el punto de inflexión de dicha curva

En este trabajo tomaremos como temperatura de la transición, la correspondiente al pico de  $\tan \delta$ , debido a la mayor precisión e intensidad del mismo.

La tabla 4.4, muestra los valores de las temperaturas correspondientes a los máximos en la curva  $\tan \delta$ , para los distintos porcentajes de termoplástico:

% ABS /epoxi	Temperatura (° C)	$\tan \delta$
0	90	1.40
5	84	1.23
10	84	0.97
15	85	0.90

*Tabla 4.4. Valores de la temperatura en los máximos de las curvas  $\tan \delta$  para los distintos porcentajes de ABS*

En la zona de la transición vítrea se observa un ligero descenso de la temperatura y de la altura del pico en el material modificado. Lo que no supone una pérdida significativa de propiedades con la adición del termoplástico. El ligero descenso de la  $T_g$  con los diferentes contenidos de termoplástico, también ha sido observado por otros autores<sup>69</sup>.

Es bien conocido que los materiales con valores de  $T_g$  relativamente bajos, tienen limitado su uso para aplicaciones estructurales debido a la caída considerable del módulo en la zona de la transición vítrea. En este caso el origen de los valores ciertamente bajos de la  $T_g$ , tanto para el material neto y para el modificado, puede ser debido al proceso de curado, que conlleva un bajo entrecruzamiento del material.

### 4.4.2. - Curado Ciclo Largo

En las figuras 4.9 y 4.10, se muestran las curvas correspondientes a  $\tan \delta$  y al módulo de almacenamiento  $E'$  para el sistema neto y para el modificado con el 5 % de ABS, sometido al proceso de curado denominado de ciclo largo (2h a temperatura ambiente, 5h a 40° C, 8h a 60° C y 24h a 150° C) y se compararon con las obtenidas en el apartado anterior para el mismo material con el curado de ciclo corto.

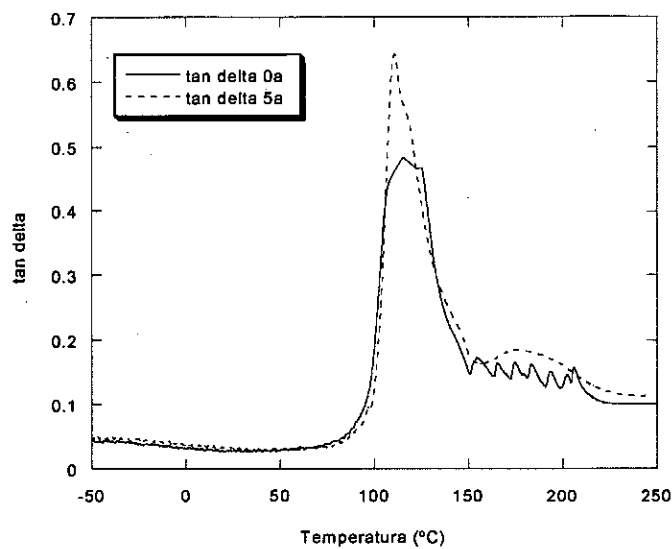
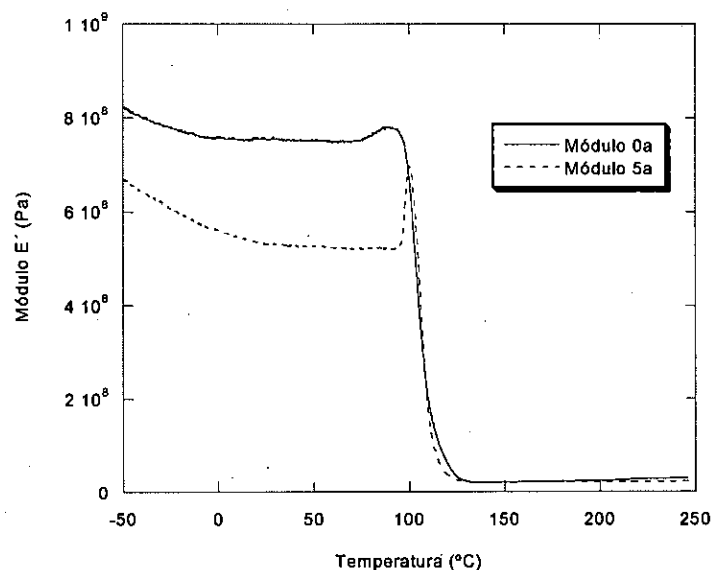


Figura 4.9. Curvas  $\tan \delta$  para el sistema neto y el modificado con 5% de ABS



*Figura 4.10. Curvas del módulo elástico para el sistema neto y el modificado con 5% de ABS*

La tabla 4.5. muestra los valores de las temperaturas correspondientes a los máximos en la curva  $\tan \delta$ , para el material sin modificar y modificado con el 5% de ABS, sometido al curado de ciclo largo.

% ABS / epoxi	Temperatura (° C)	$\tan \delta$
0	115	0.48
5	111	0.64

*Tabla 4.5. Valores de la temperatura en los máximos de las curvas  $\tan \delta$  para los distintos porcentajes de ABS*

Si comparamos los valores de esta tabla con los obtenidos en la tabla 4.4, para el material curado con el ciclo corto, se observa un aumento en la  $T_g$ , tanto en el sistema neto como en el modificado con el 5% de ABS. Este comportamiento ha sido también relatado en otros trabajos de investigación<sup>70</sup>.

Diversos autores han estudiado la relación existente entre la temperatura de transición vítrea y el grado de entrecruzamiento del polímero, obteniéndose que dicha temperatura aumenta con el grado de conversión<sup>71</sup> y disminuye con el porcentaje de ABS, debido a que a una misma temperatura la conversión máxima disminuye progresivamente a medida que aumenta la cantidad de ABS<sup>4</sup>.

#### 4.4.3. Energía de activación de la transición vítrea

En términos generales, se denomina energía de activación a la energía mínima necesaria para que comience una reacción química. Puede decirse que es la energía necesaria para romper los enlaces primitivos y permitir la formación de enlaces nuevos<sup>72</sup>. En nuestro caso consideramos como energía de activación correspondiente a la transición vítrea la energía necesaria para que se produzca esta transición.

Las temperaturas de las transiciones son características del material para cada frecuencia. Es bien conocido que la temperatura correspondiente a las transiciones  $\alpha$  y  $\beta$  aumenta con la frecuencia del ensayo<sup>73</sup>, pudiéndose calcular la energía de activación de cada transición.

Como ya se ha indicado, el estudio del comportamiento dinamomecánico para distintas frecuencias presenta un considerable interés, pues además de otras aplicaciones, permite obtener los valores de la energía de activación para las distintas transiciones.

La energía de activación se puede obtener a partir de la posición del pico de  $\tan \delta$  para distintas frecuencias, obteniéndose una ecuación lineal de la forma:

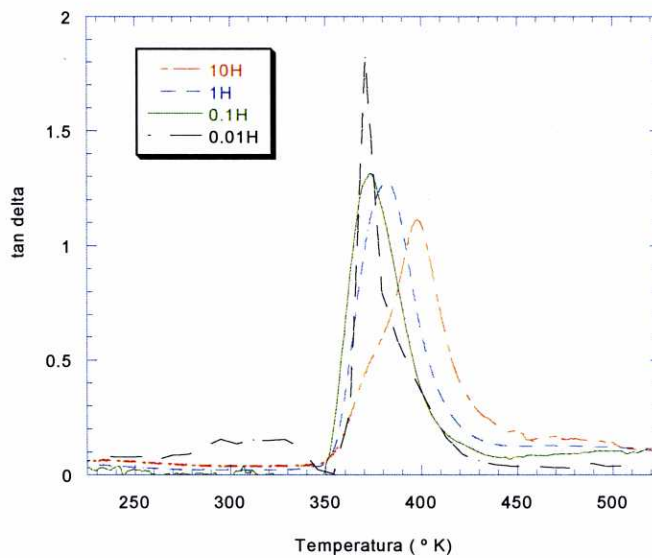
$$\log f = \log f_0 - \left( \frac{E \log e}{R} \right) \frac{1}{T} \quad (4.2)$$



donde  $f$  es la frecuencia y  $T$  la temperatura absoluta correspondiente a la transición vítrea.

#### 4.4.3.1.- Sistema Neto.

En la figura 4.11, se presentan las curvas  $\tan \delta$  obtenidas en los ensayos realizados a las frecuencias de 0.01, 0.1, 1 y 10 Hz para el material sin modificar sometido al curado de ciclo corto.



*Figura 4.11. Tan  $\delta$  para el sistema neto con curado de ciclo corto a distintas frecuencias*

En la figura, se observa un desplazamiento en la posición de los picos en la zona de la transición vítrea hacia temperaturas más altas a medida que aumenta la frecuencia.

En la figura 4.12, se presentan los valores experimentales y la recta de regresión correspondientes a dichos puntos. El valor estimado para la energía de activación es de

281.5 kJ/mol. Como podemos observar, presenta un coeficiente de regresión de valor 0.96, lo que conlleva a considerar una buen ajuste de los datos.

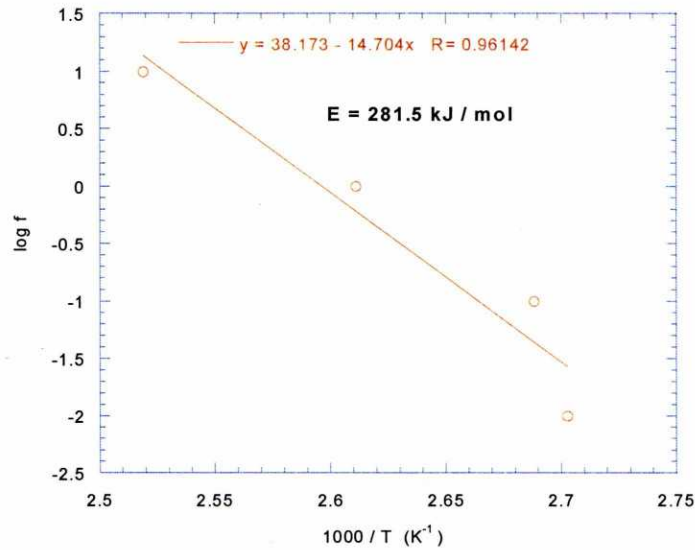
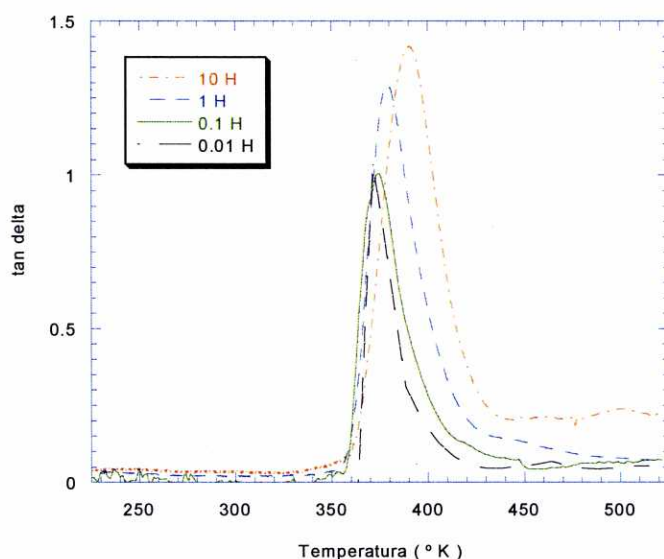


Figura 4.12. Energía de activación de la transición  $\alpha$ , para el sistema neto.

El valor obtenido para la energía de activación es menor que el reportado para este mismo sistema, sometido a curados más fuertes<sup>73</sup>. El hecho de que el valor de la energía de activación aumente con el curado, aparece también reflejado en distintos trabajos de investigación<sup>74</sup>, debido a que un mayor grado de entrecruzamiento del material supone la necesidad de un mayor aporte de energía para llevar a cabo la transición

#### 4.4.3.2.- Sistema Modificado

En la figura 4.13, se presentan las curvas  $\tan \delta$  obtenidas en los ensayos realizados a las frecuencias de 0.01, 0.1, 1, 10 Hz, para el material modificado con un 5% de ABS, sometido al curado de ciclo corto

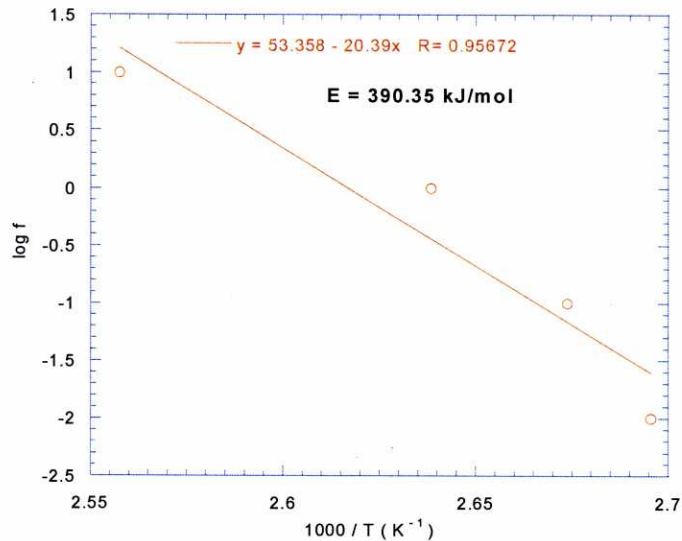


*Figura 4.13. Tan  $\delta$  para el sistema modificado con el 5% ABS, curado de ciclo corto, a distintas frecuencias*

Se observa, como en el caso del sistema neto, un desplazamiento en la posición de los picos en la zona de la transición vítrea, hacia temperaturas más altas a medida que aumenta la frecuencia.

Con los datos obtenidos de la temperatura de transición vítrea a las distintas frecuencias y suponiendo como en 4.4.3.1, que ésta verifica una relación lineal del tipo Arrhenius, se calcula como en el caso anterior el valor de la energía de activación del sistema.

En la figura 4.14, se presentan los valores experimentales y las rectas de regresión correspondientes a dichos puntos. También en este caso el coeficiente de regresión obtenido permite considerar un buen ajuste de los datos. Obteniéndose un valor para la energía de activación de 390.35 kJ/mol.



*Figura 4.14. Energía de activación de la transición  $\alpha$  para el sistema modificado con 5% de ABS.*

Una vez analizados los resultados, observamos que la energía de activación aumenta ligeramente con la adición del termoplástico, lo que supone la necesidad de un mayor aporte de energía para la transición, quizá debido a que el ABS dificulta el movimiento de las cadenas moleculares. En otros trabajos de investigación, también se observa esta tendencia, respecto al porcentaje del 5% de ABS<sup>75</sup>.

## 4.5. –Propiedades Mecánicas

Como ya se ha señalado entre los polímeros termoestables los más utilizados en distintos campos industriales son las resinas epoxi, debido a que son materiales de altas prestaciones, sin embargo se trata de materiales frágiles lo que limita su utilización en muchas aplicaciones.

Uno de los objetivos de este trabajo de modificación de resinas epoxi con termoplásticos sometidos a distintos procesos de curado, es obtener un material final que presente una mejora en las propiedades mecánicas.

En este apartado se estudian algunas propiedades mecánicas del sistema DGEBA/ 1.3 BAC neto y modificado con los distintos porcentajes de ABS y sometido a distintos procesos de curado. Se realizaron ensayos de tracción en la máquina universal de ensayos de 10 kN, INSTRON 5566; de dureza Rockwell, utilizando la máquina de dureza WOLPER DIA-TESTOR 722 y de Impacto con el péndulo instrumentado Instron-Wolpert PW5.

#### 4.5.1. – Ensayos Tensión -Deformación

Los ensayos se realizaron con la máquina universal de ensayos INSTRON 5566 de 10 kN, cuyas características han sido descritas de manera pormenorizada en el apartado 3.2.2.1 y según las normas ASTM D638M (Métrica)<sup>43</sup> y su equivalente ISO 527<sup>44</sup>.

Este tipo de análisis proporciona valores de distintos parámetros, entre otros, los siguientes:

- **Resistencia a la tracción:** para ello se sujetan los extremos de la probeta y se trata de estirarla. Durante este proceso se mide la fuerza ejercida y mediante la expresión:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (4.3)$$

se obtiene la tensión que experimenta la muestra. Se continua con el estiramiento hasta producirse la rotura de la probeta. La tensión requerida para esta rotura se denomina  $\sigma_B$ . En general, según se señaló en 3.2.2,

este valor no coincide con la tensión máxima ( $\sigma_M$ ), soportada por la muestra.

- **Deformación:** nos da información del estiramiento que ocurre en la muestra mientras está sometida a tensión. En general se habla de deformación porcentual  $\varepsilon(\%)$ . La mayor deformación alcanzada ( $\varepsilon_B$ ), se produce en el punto de rotura y su valor es fundamental para todos los materiales que van a estar sometidos a tensiones, pues representa hasta que punto puede ser estirado el material sin llegar a romperse.
- **Módulo:** como ya se ha señalado, es el parámetro que permite conocer hasta que punto se puede deformar un material. Para medirlo, aumentamos lentamente la tensión ejercida sobre la muestra y medimos la deformación que se produce en cada intervalo hasta el punto de rotura. Si construimos la gráfica tensión-deformación obtenemos una curva que podría tener una forma semejante a la de la figura 4.15, en la cual a medida que la tensión aumenta la pendiente varía. En este caso generalmente se asigna al módulo el valor de la pendiente inicial.
- **Tenacidad:** representa la energía mecánica por unidad de volumen que una muestra puede absorber antes de romperse. Es por tanto, una medida de la resistencia a la rotura del material. En la gráfica de la figura 4.15, la tenacidad se puede medir como el área bajo la curva tensión-deformación.

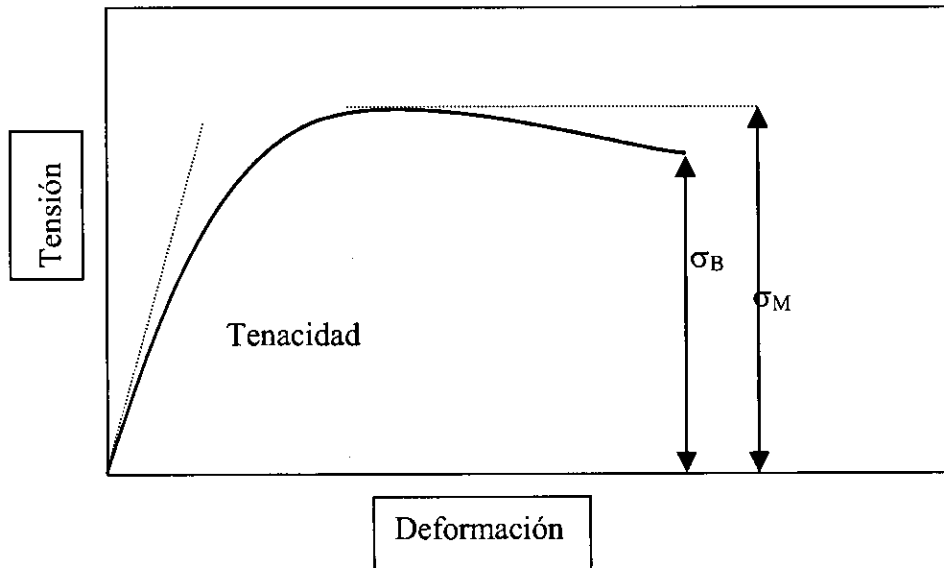


Figura 4.15. Magnitudes significativas en una curva típica tensión-deformación

Las probetas utilizadas fueron del tipo M-II, tal como especifica la norma ASTM-D638M, mecanizadas de forma manual a partir de las planchas obtenidas previamente mediante el procedimiento señalado en 4.2. La forma y dimensiones de las mismas se muestran en la figura 4.16 y en la tabla 4.6, respectivamente.

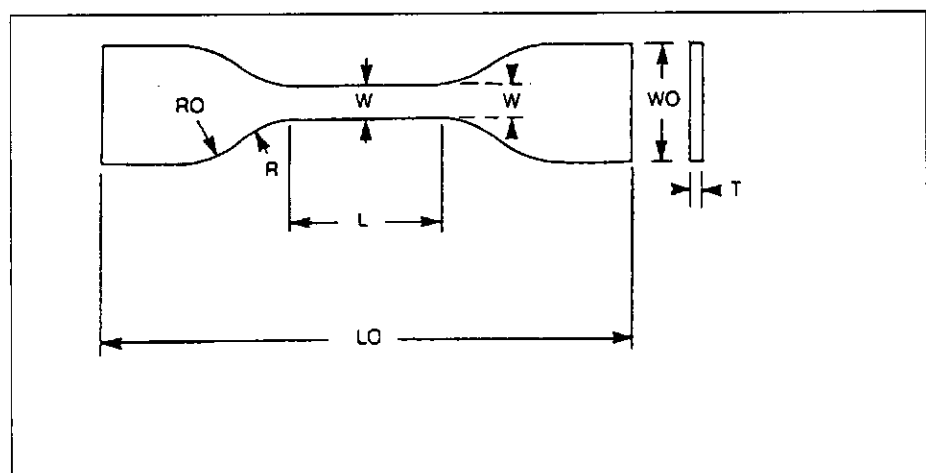
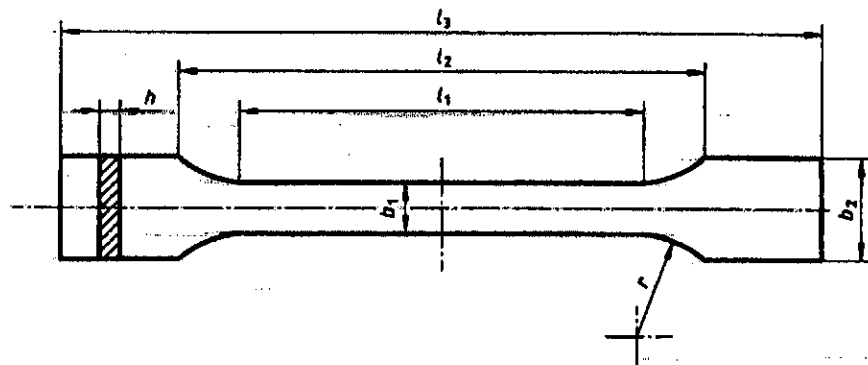


Figura 4.16. Forma de las probetas tipo M-II

	<b>Dimensión</b>	<b>Valor (mm)</b>
W	Ancho de la sección estrecha	6.0±0.5
L	Longitud de la sección estrecha	33.0±0.5
W0	Ancho total, mínimo	25.0±0.5
L0	Longitud total, mínimo	115 (no máx)
R	Radio	14.0±1
R0	Radio externo	25.0±1
T	Espesor	4.0±0.2

*Tabla 4.6. Dimensiones de las probetas tipo M-II*

Los ensayos correspondientes al ABS se realizaron con probetas obtenidas por inyección con la forma y dimensiones especificadas en la norma ISO 3167:1993(E) para probetas "multiuso". La forma y dimensiones de las mismas se muestran en la figura 4.17 y en la tabla 4.7.



*Figura 4.17. Dimensiones de las probetas de ABS (multiuso)*



	Dimensión	Valor (mm)	
		A	B
b <sub>1</sub>	Ancho de la sección estrecha	10.0±0.2	
l <sub>1</sub>	Longitud de la sección estrecha	80±2	60.0±0.5
b <sub>2</sub>	Ancho total	20.0±0.2	
l <sub>3</sub>	Longitud total	≥ 150	
r	Radio	20-25	≥ 60
l <sub>2</sub>		104-113	106-120
h	Espesor	4.0±0.2	

*Tabla 4.7. Dimensiones de las probetas multiuso tipos A y B*

Todos los ensayos se realizaron a velocidad de desplazamiento constante de 1mm/min y a temperatura ambiente de 23±1 ° C.

Para el análisis de los resultados se excluyeron las probetas en las que la rotura no se produjo en la sección central L, o la duración del ensayo fue inferior al tiempo mínimo establecido en la norma de 0.5 min. Para el cálculo de los valores promedio de los distintos parámetros, también siguiendo la norma, se analizaron al menos cinco probetas.

Se conoce, por estudios previos, las propiedades mecánicas del sistema sin modificar con muestras sometidas a curados más severos que el que se utiliza en este trabajo<sup>76</sup>, presentando este material un comportamiento particularmente quebradizo.

#### **4.5.1.1.- Curado Ciclo Corto**

La tabla 4.8 muestra los valores medios y las desviaciones típicas de las propiedades mecánicas más relevantes obtenidos en los ensayos de tracción en función

de los distintos porcentajes de ABS utilizados: la tensión y deformación en el punto de rotura,  $\sigma_B$  y  $\varepsilon_B$ ; el módulo E, y la tenacidad medida como el área bajo la curva tensión - deformación.

% ABS/ epoxi	$\sigma_B$ (MPa)	$\varepsilon_B$ (%)	E (MPa)	Tenacidad (MPa)
0	$44.7 \pm 8.7$	$2.8 \pm 0.6$	$1695.4 \pm 33.0$	$0.66 \pm 0.24$
5	$56.8 \pm 7.9$	$3.9 \pm 0.6$	$1616.1 \pm 38.4$	$1.20 \pm 0.36$
10	$52.2 \pm 5.8$	$3.5 \pm 0.5$	$1649.5 \pm 29.4$	$0.96 \pm 0.23$
15	$38.2 \pm 2.7$	$2.5 \pm 0.1$	$1662.2 \pm 35.5$	$0.49 \pm 0.05$
ABS neto	$34.3 \pm 0.4$	$36.9 \pm 3.2$	$1524.8 \pm 20.2$	$12.46 \pm 1.11$

*Tabla 4.8. Propiedades mecánicas en función del porcentaje de ABS*

Los módulos elásticos para el material modificado apenas presentan variación con respecto al material sin modificar, manteniéndose en todos los casos del orden de 1.6 GPa, en contraposición a lo que ocurre con otros sistemas epoxis basados en DGEBA y modificados con caucho, en los cuales el módulo decrece casi linealmente con el contenido de caucho<sup>77</sup>. Los valores de  $\sigma_B$  y  $\varepsilon_B$  sí se ven influidos por los distintos porcentajes de termoplástico en la mezcla, observándose una mejora en estas propiedades para las mezclas del 5% y 10%, si bien para el 15% se observa una disminución en estos valores con respecto incluso al material sin modificar.

La tenacidad sigue el mismo comportamiento que los parámetros  $\sigma_B$  y  $\varepsilon_B$ , sin embargo es apreciable la mejora de esta propiedad para el porcentaje del 5%, llegando a duplicar su valor con respecto al sistema neto. La figura 4.18 ilustra este resultado.

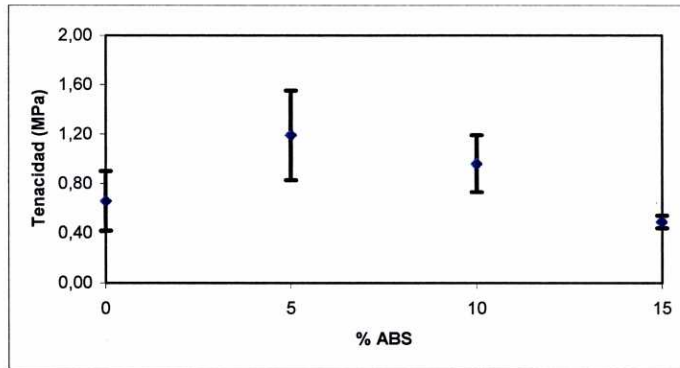


Figura 4.18. Valores de la tenacidad con las desviaciones típicas en función de los distintos porcentajes de ABS

Es interesante analizar las curvas tensión - deformación para el material sin modificar y modificado con los distintos porcentajes de ABS, pero puesto que en cada experimento se analizan al menos 5 probetas, considerando como resultado del ensayo el valor promedio de las mismas, convendría dibujar las curvas correspondientes a estos valores, como habitualmente se refleja en la literatura<sup>78</sup>. En estas condiciones las curvas carga - desplazamiento y tensión - deformación correspondientes a los distintos porcentajes de ABS, se presentan en las Figuras 4.19 y 4.20 respectivamente.

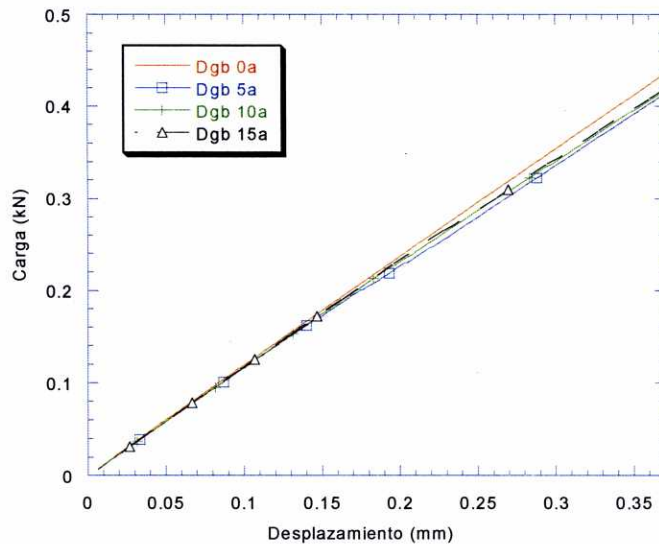


Figura 4.19. Curvas carga-desplazamiento para los distintos porcentajes de ABS

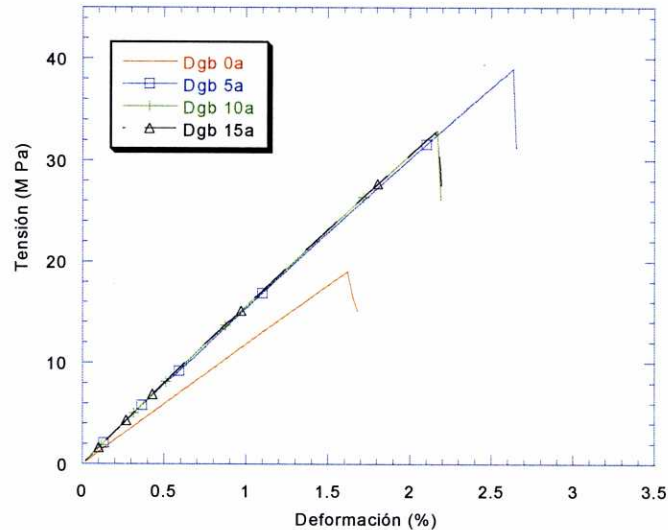


Figura 4.20. Curvas tensión-deformación para los distintos porcentajes de ABS

A partir de estos resultados, comparando los valores de los parámetros analizados en función de los distintos porcentajes de ABS, concluimos:

- Los valores del módulo se mantienen altos, del orden de 1.6 GPa
- En ningún caso aparecen puntos de "yield", lo que significa que la tensión y deformación máximas coinciden con los valores correspondientes al punto de rotura.
- El material se muestra frágil y quebradizo, con deformaciones en el punto de rotura inferiores al 5%.
- La deformación porcentual y la tensión en el punto de rotura así como la tenacidad presentan una ligera mejora para la mezcla que contiene un 5% de ABS, mientras que la mezcla del 15% de ABS, presenta valores inferiores que el material sin modificar. En las figuras 4.21 y 4.22, se analiza este hecho.
- El ABS si presenta un punto de fluencia y su deformación a rotura y tenacidad son mucho más elevadas que las del epoxi neto o modificado,

como corresponder a un material dúctil. (Figura 4.23)

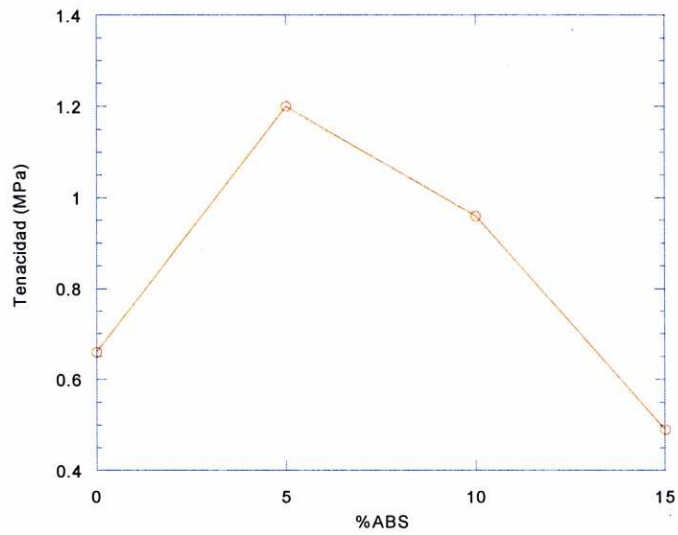


Figura 4.21. Valores de la tenacidad en el punto de rotura para los distintos porcentajes de ABS

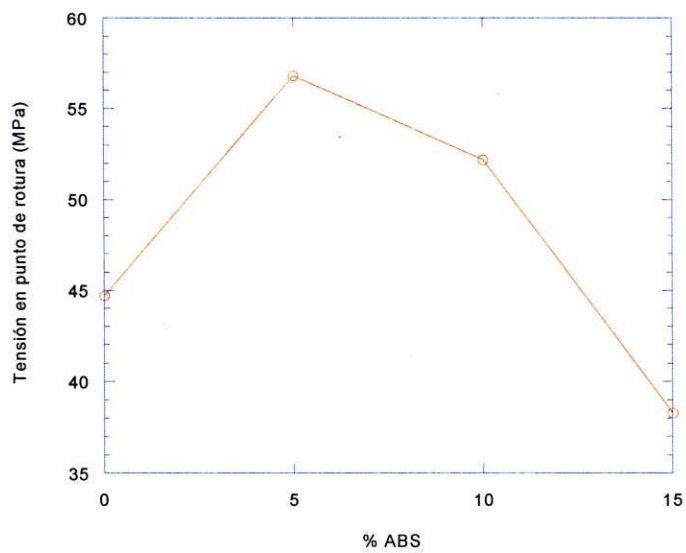


Figura 4.22. Valores de la tensión en el punto de rotura para los distintos porcentajes de ABS

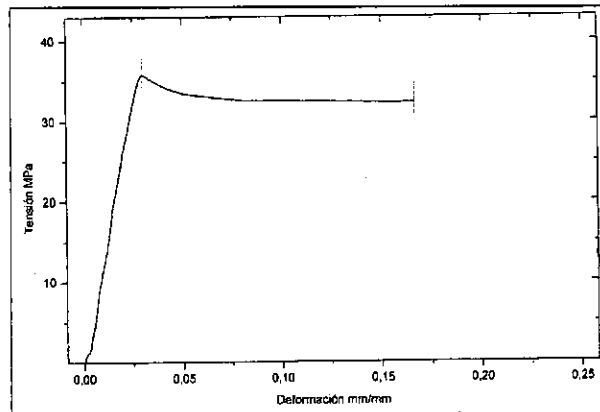


Figura 4.23. Curvas tensión-deformación para el ABS

#### 4.5.1.2.- Curado Ciclo Largo

En este apartado se analizan las propiedades mecánicas del material neto y modificado sujeto al curado denominado de ciclo largo: 2h a temperatura ambiente, 5h a 40° C, 8h a 60° C y 2h a 150° C. Por lo señalado anteriormente no se considera para el estudio la mezcla que contiene un 15 % de ABS.

De manera análoga al apartado anterior en la tabla 4.9 se presentan los valores medios y las desviaciones típicas de las propiedades mecánicas más relevantes obtenidos en los ensayos de tracción, en función de los distintos porcentajes de ABS.

% ABS/ epoxi	$\sigma_B$ (MPa)	$\epsilon_B$ (%)	E (MPa)	Tenacidad (MPa)
0	85.9 ± 5.1	9.6 ± 1.3	1440.0 ± 65.8	5.14 ± 1.16
5	79.9 ± 10.5	6.7 ± 1.3	1553.7 ± 56.4	3.06 ± 1.05
10	66.5 ± 4.7	5.9 ± 0.5	1392.3 ± 51.3	2.19 ± 0.35

Tabla 4.9. Propiedades mecánicas en función del porcentaje de ABS

En las figuras 4.24, 4.25 y 4.26 se presentan de forma comparativa los valores de la deformación porcentual en el punto de rotura; la tensión en dicho punto y la tenacidad

para los distintos porcentajes de termoplástico correspondientes a los dos curados objeto de este estudio:

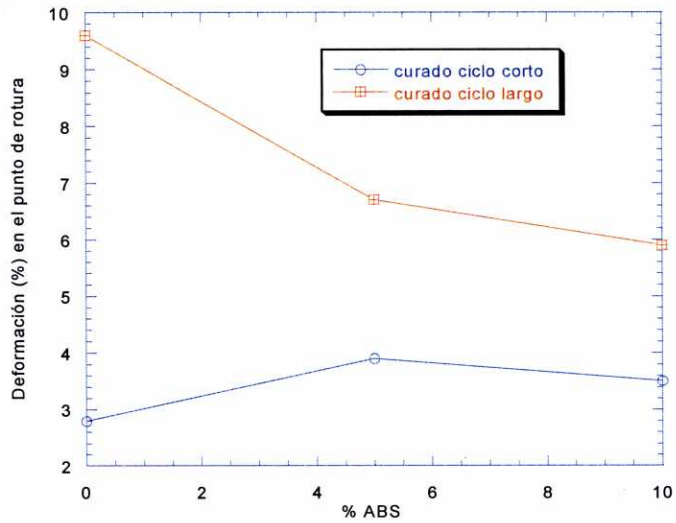


Figura 4.24. Deformación (%) en el punto de rotura en función del porcentaje de ABS para los curados de ciclo corto y ciclo largo

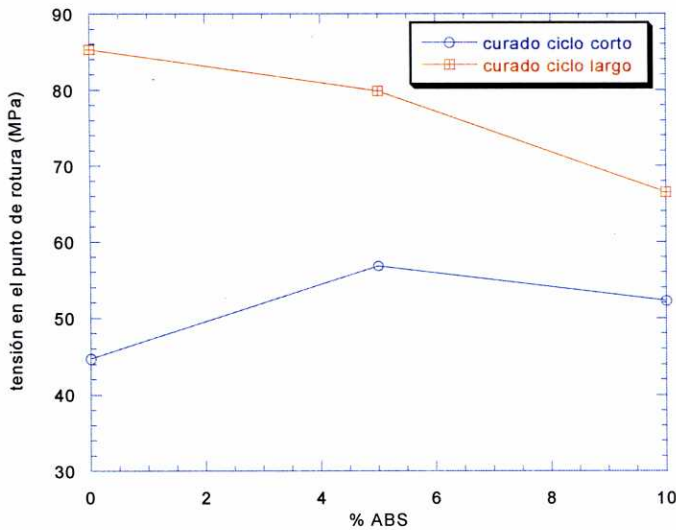
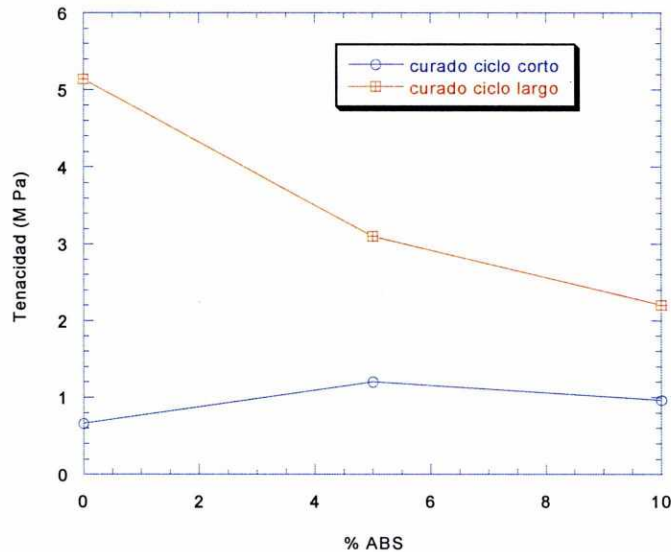


Figura 4.25. Tensión en el punto de rotura en función del porcentaje de ABS para los curados de ciclo corto y ciclo largo



*Figura 4.26. Tenacidad (MPa) en función del porcentaje de ABS para los curados de ciclo corto y ciclo largo*

En todos los casos se observa que los valores correspondientes al curado más largo son superiores a los del curado más corto, obteniéndose para cada porcentaje de termoplástico una mejora en las propiedades analizadas. Excepto en los valores correspondientes al módulo que no obstante sigue manteniendo valores altos del orden de 1.4 Gpa.

#### **4.5.2. – Dureza**

En el apartado anterior se hizo referencia a la Tenacidad del material como medida de la energía absorbida antes de la rotura. En este apartado vamos a evaluar la llamada Dureza superficial, que es la resistencia del material a ser rallado por otro. En general no representa ninguna propiedad fundamental de la materia, sin embargo al ser una propiedad directamente relacionada con las propiedades elásticas y plásticas del material los ensayos tienen una importancia fundamental desde el punto de vista práctico.



Este tipo de ensayos se realizan con penetradores en forma de esferas, pirámides o conos que se cargan contra el material y se mide el tamaño de la huella que dejan. En general se trata de ensayos fáciles de realizar y no destructivos.

Existen distintos tipos de analizadores para estos ensayos. En nuestro caso como ya se ha señalado, el estudio se realizó con el durómetro Wolper Día-Testor 722, cuyas características se describieron en el apartado 3.3.3.1. El tipo de ensayos realizados fue del tipo Rockwell, siguiendo el primer procedimiento descrito en la norma ASTM D785 que ha sido explicado de forma detallada en el apartado citado.

En la realización de los ensayos el control del tiempo debe de ser estricto ya que la naturaleza viscoelástica del material ocasiona una recuperación en la superficie del mismo disminuyendo la profundidad de la penetración y por consiguiente el número de dureza. También debido a la viscoelasticidad del material, se recomienda descartar las primeras medidas realizadas al cambiar el penetrador o al comenzar a medir.

Para cada ensayo se tomaron muestras correspondientes a las mismas planchas y se midieron al menos seis valores de dureza, descartándose el primero de ellos, según se refleja en el párrafo anterior. Los valores que se muestran corresponden a los valores medios y las desviaciones típicas correspondientes.

#### **4.5.2.1.- Curado Ciclo Corto**

Se realiza un estudio previo para obtener cual es el ensayo de dureza Rockwell mas adecuado al material, correspondiendo al Rockwell M.

La tabla 4.10 muestra los valores de dureza Rockwell M, determinados para cada porcentaje de ABS y correspondientes a dos láminas distintas. La homogeneidad de los valores obtenidos en cada par de láminas nos indica que el procedimiento de obtención de las mismas es adecuado.

	Lámina 1	Lámina 2	Valor Medio
% ABS/epoxi	Dureza Rockwell M	Dureza Rockwell M	Dureza Rockwell M
0	88.3 ± 0.28	88.8 ± 1.89	88.5
5	86.9 ± 0.85	87.7 ± 0.36	87.3
10	75.7 ± 0.43	76.9 ± 0.74	76.3
15	66.2 ± 1.55	68.1 ± 2.33	67.2

Tabla 4.10. *Valores Dureza Rockwell en función del porcentaje de ABS*

En cuanto a los valores obtenidos se observa una mayor dureza a la penetración para el sistema sin modificar, disminuyendo ésta conforme aumenta el porcentaje de termoplástico. Cabe señalar, no obstante, que para el porcentaje del 5% la disminución es muy pequeña (inferior al 1.5%), e incluso para el porcentaje del 10% su valor no es muy inferior a los de epoxis estandar basadas en bisfenol<sup>79</sup>. Este comportamiento es similar al observado en las otras propiedades mecánicas.

#### 4.5.2.2.- Curado Ciclo Largo

Según se ha visto en el apartado anterior los valores obtenidos en los ensayos de dureza no se ven afectados por la lámina utilizada, por ello en los ensayos siguientes consideraremos solamente los valores obtenidos para una de las láminas.

También en el caso del material sometido al curado de ciclo largo se comprueba que la escala que mejor se ajusta es también la Rockwell M. Y los ensayos se realizan utilizando las mismas condiciones que en el caso anterior.

La tabla 4.11 muestra los valores medios y las desviaciones típicas, obtenidos para el material sin modificar y modificado con los distintos porcentajes de ABS.

% ABS/epoxi	Dureza Rockwell M
0	90.5 ± 0.41
5	90.3 ± 0.75
10	78.3 ± 1.37
15	87.8 ± 0.47

Tabla 4.11. *Valores Dureza Rockwell en función del porcentaje de ABS*

Los valores de la tabla indican que el comportamiento del material en estas condiciones de curado es análogo al que se observa en el curado de ciclo corto con respecto a los porcentajes de termoplástico, no obstante, en todas las mezclas, este curado proporciona un material mas duro que con el curado mas suave.

#### **4.5.3.- Resistencia al Impacto**

La energía para romper una muestra en un péndulo de impacto convencional (no instrumentado), se mide por la diferencia de altura del martillo del péndulo antes y después del impacto. Esta energía se señala sobre una escala analógica incorporada al sistema.

En los péndulos de impacto instrumentados, un sensor colocado en la cuchilla del martillo que golpea la muestra, mide la fuerza aplicada ( $F(t)$ ) en cada instante, desde el inicio hasta producirse la rotura de la muestra. Es posible obtener las gráficas de  $F(t)$  y de  $F(s)$ ; y por integración calcular la energía de impacto ( $W$ ) necesaria para producirse la rotura de la muestra.

En general las curvas obtenidas en los ensayos de impacto instrumentados, presentan oscilaciones notables, tal vez debidas a los impactos repentinos a que son sometidas las muestras. A veces la amplitud de las oscilaciones es tan grande que dificulta la determinación de las características del ensayo. Es posible eludir este

problema y mejorar el aspecto de la curva  $F(t)$  filtrando la señal sin alterar significativamente los valores obtenidos<sup>80</sup>.

En los ensayos realizados la amplitud de las oscilaciones se redujeron amortiguando el golpe mediante una goma colocada en la cuchilla y filtrando la señal con un filtro electrónico de 10 kHz.

También debe de tenerse en cuenta que solo una parte de la energía de impacto medida es usada como energía de fractura, pues otra parte se convierte en energía cinética de traslación y rotación. Estas energías cinéticas son más importantes para materiales que presentan un comportamiento frágil. Para materiales dúctiles los valores de las energías cinéticas son más pequeños y en muchos casos resultan despreciables.

Como se señaló en el apartado 3.3.4 los ensayos de impacto llevados a cabo en este trabajo son del tipo Charpy y se realizaron con el péndulo de impacto instrumentado Instron-Wolpert PW5, de energía nominal de 7.5 J. y velocidad de impacto de 3.85 m/s. La cuchilla instrumentada tiene una fuerza nominal máxima de 2 kN.

Las probetas utilizadas se obtuvieron en el caso del sistema epoxi neto y del modificado, a partir de las planchas obtenidas mediante el procedimiento descrito en 4.2 utilizando una fresadora. Las probetas de ABS se obtuvieron por inyección. Las probetas tienen forma de prisma rectangular, de dimensiones 80 x 10 x 4 mm<sup>3</sup>, tal como se especifica en la norma ISO 179<sup>55</sup>.

En algunas muestras de cada composición se efectuaron entallas en forma de V, de acuerdo con la norma ISO 179<sup>55</sup> y ISO 2818<sup>81</sup>. Las entallas se realizaron con la entalladora ATS FAAR y las dimensiones fueron: radio de 0.25mm, anchura de 8mm y ángulo de 45°.

Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y el número de experimentos fue superior a cinco para cada composición.

#### 4.5.3.1.- Curado Ciclo Corto

En las figuras 4.27 y 4.28, se presentan las curvas  $F(t)$  para el sistema epoxi neto y para el ABS correspondientes a ensayos realizados con probetas sin entalla. Se observa que las curvas tienen una forma muy distinta, como corresponde al comportamiento de un material frágil, como es el sistema epoxi y al de un material dúctil como el ABS. En el caso del sistema epoxi la fuerza aumenta de forma lineal hasta alcanzar su valor máximo en el momento en que se produce el inicio y propagación de la grieta hasta la rotura de la probeta. Sin embargo en la curva correspondiente al material termoplástico, se observa que la propagación de la grieta se produce después de que la fuerza haya superado su valor máximo.

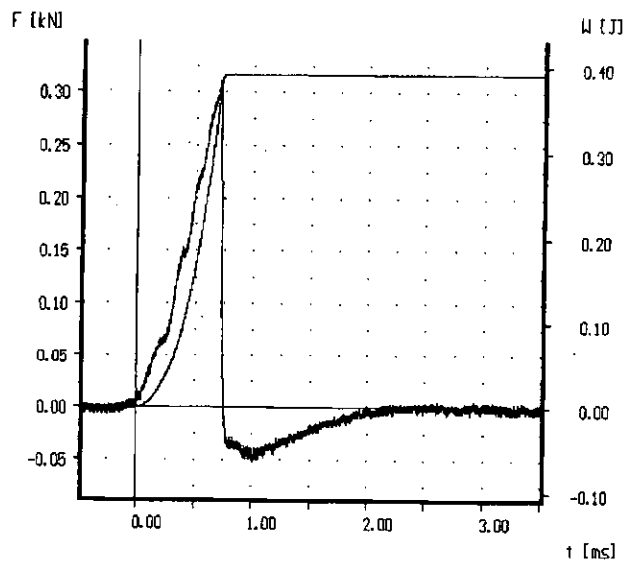


Figura 4.27. Curva  $F(t)$  correspondiente al sistema epoxi neto con probetas sin entalla

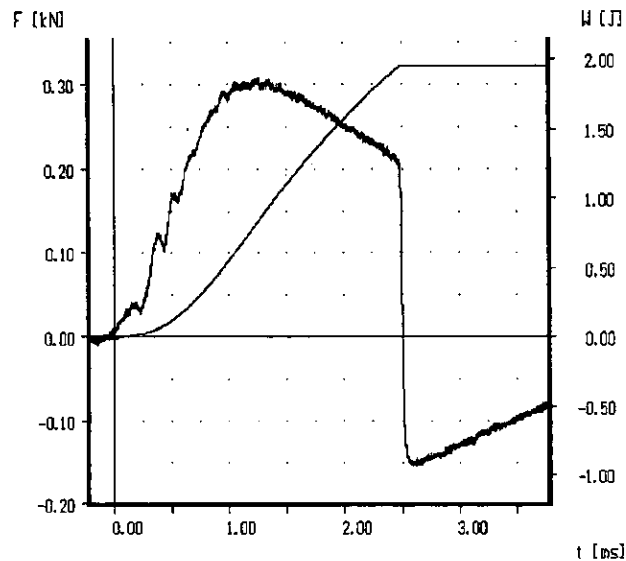
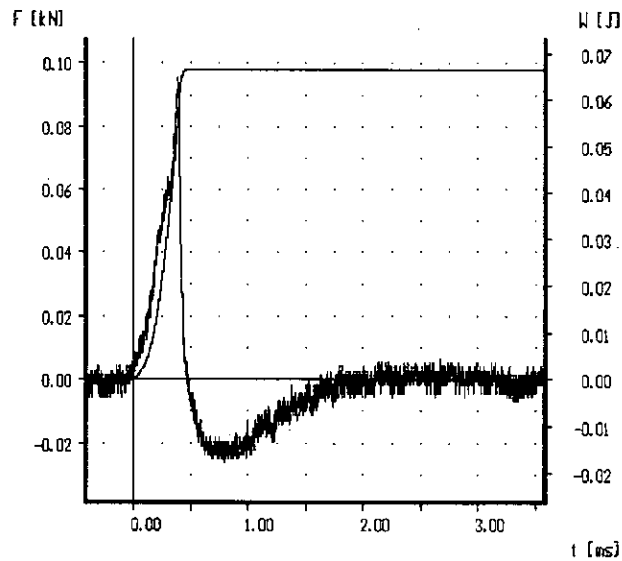


Figura 4.28. Curva  $F(t)$  correspondiente al ABS con probetas sin entalla

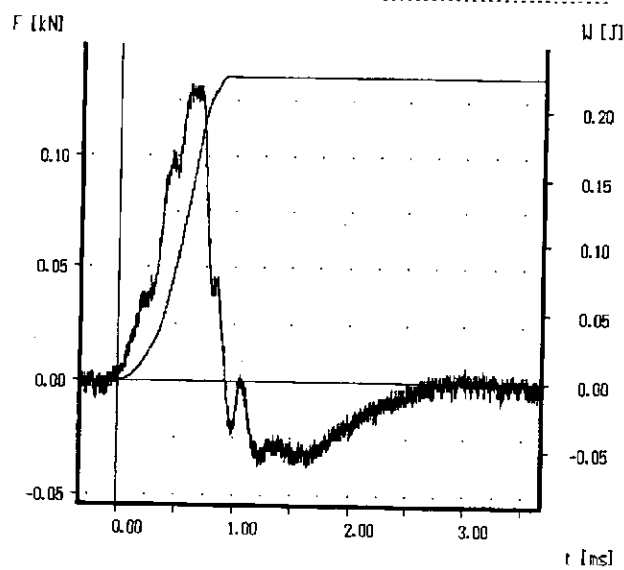
La curva  $F(t)$  también proporciona información sobre dos parámetros característicos de los ensayos de impacto: el tiempo total del impacto (tiempo transcurrido entre  $F(0) = 0$  y  $F(t) = 0$  después del impacto), que generalmente es del orden de ms y sobre el valor máximo de la fuerza. En las figuras anteriores se observa que el tiempo total de impacto es mayor para el ABS que para el sistema epoxi neto ( 2.5ms y 0.75 ms respectivamente), este mismo comportamiento se observa para el valor máximo de la fuerza y en consecuencia la energía absorbida  $W$  en el impacto (área de la región situada debajo de la gráfica  $F(t)$ ) es claramente mayor para el ABS que para el sistema epoxi sin modificar ( 2 J y 0.4 J respectivamente).

En la figuras 4.29 y 4.30 se muestran las curvas  $F(t)$  correspondientes a ensayos realizados sobre probetas con entalla, para el sistema epoxi neto y para el ABS, en ambos casos tanto el tiempo total de impacto y el valor máximo de la fuerza son menores que los obtenidos para las probetas sin entalla y consiguientemente también disminuye la energía absorbida en el impacto. La forma de las curvas  $F(t)$  siguen manteniendo las características del carácter frágil y dúctil de los materiales. En el caso del ABS la energía de fractura se puede descomponer en dos partes, como ocurre en la

fractura de probetas con entalla correspondientes a otros materiales<sup>82</sup>. La "energía para el inicio de la grieta", asociada con el área bajo la curva  $F(t)$  desde  $t = 0$  hasta el valor de  $t$  correspondiente al inicio de la grieta una vez alcanzado el valor máximo de la fuerza y la "energía para la propagación de la grieta" asociada con el área residual desde que se produce el inicio de la grieta hasta la terminación del ensayo.

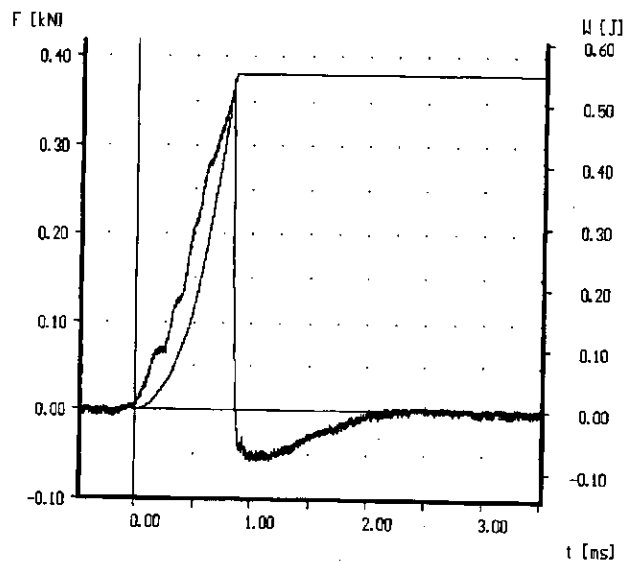


*Figura 4.29. Curva  $F(t)$  correspondiente al sistema epoxi neto con probetas con entalla*



*Figura 4.30. Curva  $F(t)$  correspondiente al ABS con probetas con entalla*

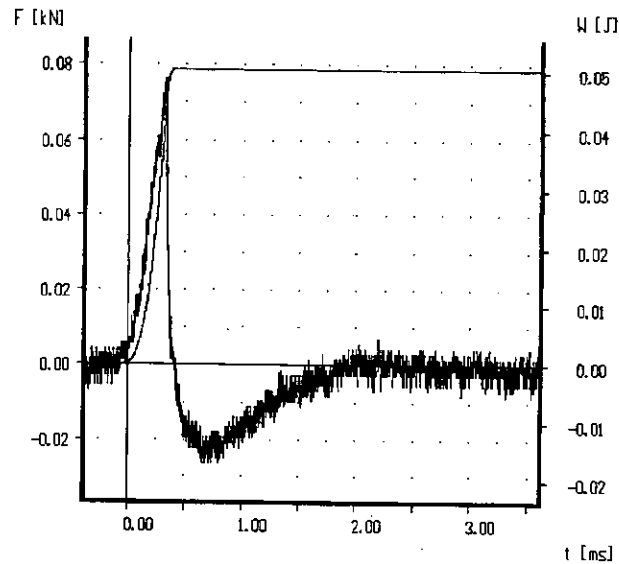
La figura 4.31 presenta la curva  $F(t)$  correspondiente al ensayo realizado sobre probetas sin entalla para el material modificado con el 5% de ABS. Se observa que el tiempo total de impacto y el valor máximo de la fuerza son mayores que los valores correspondientes al sistema neto (Figura 4.27) y por consiguiente la energía absorbida también es mayor.



*Figura 4.31. Curva  $F(t)$  correspondiente al sistema epoxi modificado con el 5% de ABS con probetas sin entalla*

En las probetas con entalla el comportamiento es muy similar al correspondiente al sistema neto (Figura 4.32).





*Figura 4.32. Curva  $F(t)$  correspondiente al sistema epoxi modificado con el 5% de ABS con probetas con entalla*

Las tablas 4.12 y 4.13 muestran los valores medios y las desviaciones típicas de los parámetros  $W_t$ , energía absorbida en la rotura de la muestra calculada sobre la curva carga-desplazamiento;  $A_v$ , energía absorbida calculada a partir del ángulo medido por el codificador de ángulos del aparato y  $E$ , energía absorbida leída directamente en el dispositivo analógico, obtenidos en los ensayos de impacto realizados con probetas con y sin entalla en función de los distintos porcentajes de ABS. Para obtener estos valores se realizaron al menos cinco ensayos de cada material.

% ABS/ epoxi	Probetas sin entalla		
	$W_t$ (J)	$A_v$ (J)	$E$ (J)
0	$0.32 \pm 0.12$	$0.51 \pm 0.15$	$0.64 \pm 0.18$
5	$0.55 \pm 0.22$	$0.83 \pm 0.24$	$0.88 \pm 0.29$
10	$0.25 \pm 0.01$	$0.48 \pm 0.12$	$0.47 \pm 0.11$
ABS neto	$1.95 \pm 0.35$	$3.05 \pm 0.70$	$3.37 \pm 0.61$

*Tabla 4.12. Energías de fractura para probetas sin entalla en función de los distintos porcentajes de ABS*

% ABS/ epoxi	Probetas con entalla		
	$W_t$ (J)	$A_v$ (J)	E (J)
0	$0.07 \pm 0.02$	$0.20 \pm 0.03$	$0.23 \pm 0.04$
5	$0.05 \pm 0.01$	$0.26 \pm 0.03$	$0.20 \pm 0.00$
10	$0.06 \pm 0.01$	$0.22 \pm 0.03$	$0.23 \pm 0.02$
ABS neto	$0.22 \pm 0.01$	$0.56 \pm 0.03$	$0.63 \pm 0.02$

*Tabla 4.13. Energías de fractura para probetas con entalla en función de los distintos porcentajes de ABS*

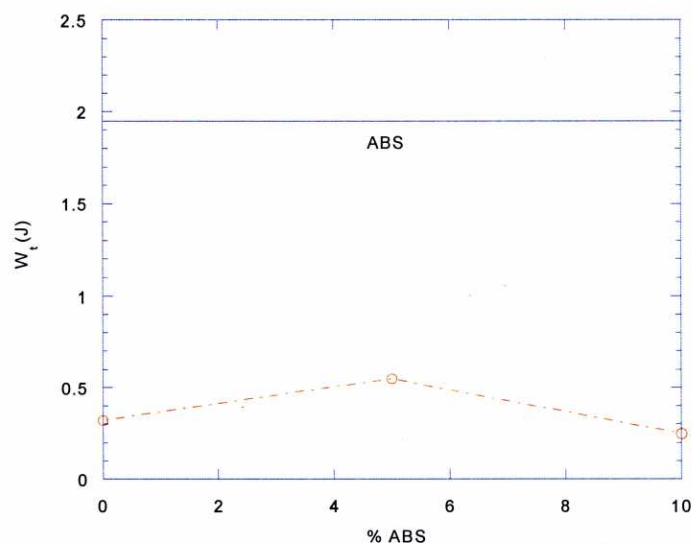
En ambas tablas se observa que los valores de  $A_v$  y E son similares para cada porcentaje de ABS, mientras que los valores correspondientes al parámetro  $W_t$  son menores que los correspondientes de E y  $A_v$ . En adelante las consideraciones del estudio se harán sobre el parámetro  $W_t$ , que es el que está directamente relacionado con el área bajo la curva F(s).

El valor de  $W_t$  es significativamente mayor en el caso del ABS que para el sistema neto y las distintas composiciones, tanto para las probetas con entalla y sin entalla. Estos valores concuerdan con el carácter dúctil y frágil de los materiales.

También se observa que los valores de  $W_t$  obtenidos para las muestras sin entalla son superiores a los obtenidos en las muestras con entalla en todos los casos estudiados. Este comportamiento es general para todos los polímeros<sup>34</sup>, debido a que en la entalla se produce una concentración de tensiones que facilita el comienzo de la grieta. Este hecho también provoca que las desviaciones típicas en los ensayos de muestras con entalla sean menores que para las muestras sin entalla.

En las probetas sin entalla, los valores de la energía  $W_t$  presentan un ligero aumento para la mezcla del 5% de ABS, sí bien en la mezcla del 10 % se observa una disminución en este valor con respecto incluso al material sin modificar (Figura 4.33).

No obstante con los valores que presentan las desviaciones típicas, relativamente altos, estas conclusiones se deben de considerar con ciertas reservas.



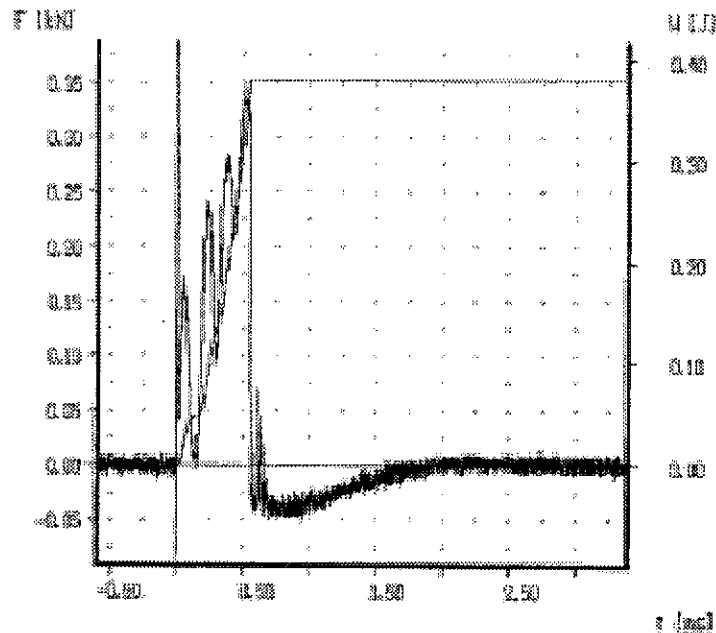
*Figura 4.33. Valores de  $W_t$  para los distintos porcentajes de ABS en probetas sin entalla*

En las tablas 4.12 y 4.13 también observamos que los valores de las desviaciones típicas son menos significativos para las probetas de ABS tal como se señaló en 4.5.1.1. Este hecho puede atribuirse a la mayor homogeneidad del material y de las dimensiones de las probetas obtenidas por inyección. Es bien conocido que la mecanización en la preparación de las muestras influye en el acabado de las mismas y en la homogeneidad de su estructura<sup>81</sup>. En consecuencia es más probable la presencia de defectos en las probetas obtenidas por mecanización que por inyección y por consiguiente el inicio de la grieta y la fractura se produce de forma menos aleatoria en el ABS.

### 4.5.3.2.- Curado Ciclo Largo

En este apartado se estudian las propiedades de impacto del material neto y modificado con el 5% de ABS sometido al curado que hemos denominado de ciclo largo: 2h a temperatura ambiente, 5h a 40° C, 8h a 60° C y 2h a 150° C.

En la figura 4.34, se muestra la curva  $F(t)$  para el sistema epoxi neto correspondiente a un ensayo realizado con probetas sin entalla.



*Figura 4.34. Curva  $F(t)$  correspondiente al sistema epoxi neto con probetas sin entalla*

La figura 4.35, presenta la curva  $F(t)$  correspondiente a un ensayo realizado con probetas sin entalla para el material modificado con el 5% de ABS.

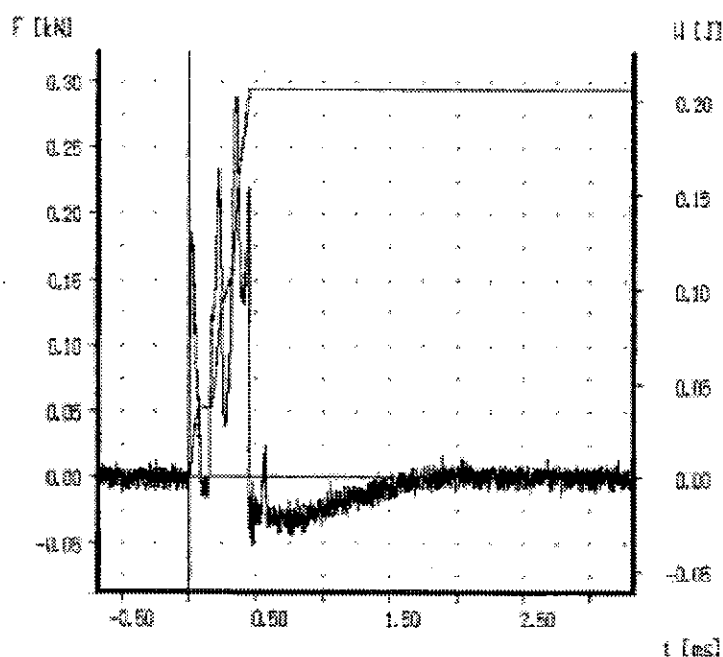


Figura 4.35. Curva  $F(t)$  correspondiente al sistema epoxi modificado con el 5% de ABS con probetas sin entalla

Como puede observarse en las figuras 4.34 y 4.35 la curva presenta oscilaciones de mayor amplitud que las reflejadas en el apartado anterior. Este hecho se debe a que los ensayos se realizaron sin amortiguar.

En la tabla 4.14 se muestran los valores medios de los parámetros  $W_t$  y  $A_v$ , obtenidos en los ensayos de impacto realizados con probetas sin entalla en función del porcentaje de ABS.

% ABS/ epoxi	$W_t$ (J)	$A_v$ (J)
0	0.38	0.47
5	0.21	0.35

Tabla 4.14. Energías de fractura para probetas sin entalla. Material neto y modificado con el 5% de ABS

En las figuras 4.36 y 4.37 se presentan comparativamente los valores de los parámetros  $W_t$  y  $A_v$ , Para el sistema epoxi neto y modificado correspondientes a los

dos curados considerados en el estudio.

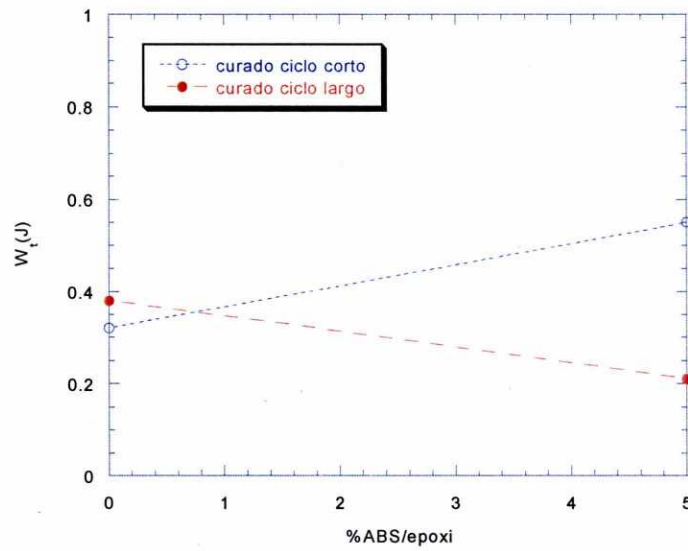


Figura 4.36. Valores de  $W_t$  para el sistema neto y modificado relativos a los dos curados

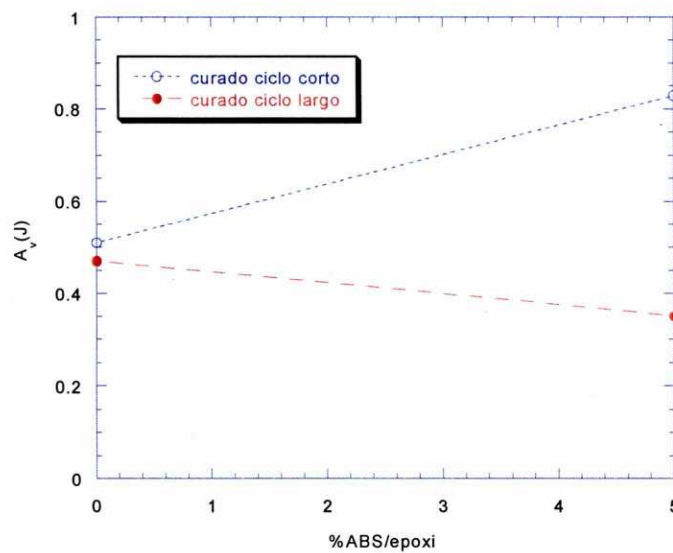


Figura 4.37. Valores de  $A_v$ , para el sistema neto y modificado, relativos a los dos curados estudiados.

## 4.6.- Degradación Térmica del Sistema

Las distintas aplicaciones de los sistemas epoxi exigen, en general, que sus propiedades se mantengan de manera aceptable durante periodos prolongados de tiempo. La pérdida o disminución de las mismas a lo largo del tiempo se puede considerar como un envejecimiento del material.

Uno de los elementos más perjudiciales respecto a la vida útil de los polímeros son las altas temperaturas durante tiempos prolongados. En el apartado 4.3 de este trabajo ya se hizo referencia a la importancia del estudio de la degradación térmica de los sistemas epoxi sometiendo las muestras a temperaturas elevadas mediante un programa determinado de temperaturas en atmósfera controlada y evaluando la pérdida de masa ocurrida durante el proceso.

En este apartado el estudio se centrará en analizar el efecto de la degradación sobre las propiedades termogravimétricas, dinamomecánicas y mecánicas. Cabe señalar que también las propiedades ópticas del material se ven afectadas por la degradación produciéndose una alteración en la coloración del material, siendo observable a simple vista que manteniéndolo a altas temperaturas las muestras pasan de transparentes y translúcidas a una tonalidad amarillenta y opaca.

En la figura 4.38 se muestran probetas del material sin modificar y modificado con el 5% de ABS, identificadas con los códigos DGB $\phi$ A y DGB5A respectivamente, sometidas al curado denominado de ciclo corto y mantenidas con posterioridad a 150° C durante 240h en horno convencional y de vacío, estas últimas marcadas con los códigos DGB $\phi$ ADV y DGB5ADV. Con objeto de analizar de manera sencilla la transparencia u opacidad del material, las probetas se colocaron sobre una base en la que se dibujó una raya, claramente se observa que tanto la adición de termoplástico como la degradación del material influyen en las propiedades ópticas del mismo Este hecho fácilmente

identificable se puede utilizar como un indicador de que se está produciendo una degradación.



Figura 4.38. Degradación a 150° C en vacío y en aire del epoxy neto y modificado

Para efectuar los ensayos de degradación, se utilizó un procedimiento de fabricación de las muestras similar al descrito en el apartado 4.2 para el curado denominado de ciclo corto. Una vez mecanizadas las probetas según el método de ensayo a realizar se mantuvieron durante 240 horas a una temperatura de 150° C, observándose, como ya se ha señalado, una distinta coloración de las mismas con respecto al material sin degradar. Las piezas se guardaron como en los casos anteriores en recipientes herméticos con silicagel, situados en un lugar oscuro y a temperatura ambiente. Pues en otro caso a la degradación por temperatura se podría añadir una degradación debida a la absorción de agua y a la luz, cuestión ajena a este trabajo de investigación.



#### 4.6.1.- Influencia de la degradación en el Comportamiento Termogravimétrico

Los ensayos se realizaron según el método descrito en 4.3, en la balanza termogravimétrica TGA-7 de Perkin - Elmer mediante barridos dinámicos a velocidad de calentamiento de 20° C / min, en un rango de temperaturas de 30 ° C a 800° C.

Las muestras utilizadas con un peso aproximado a los 12mg, se prepararon a partir de las láminas obtenidas según el procedimiento indicado en el apartado anterior.

Las gráficas de las figuras 4.39 y 4.40 muestran los termogramas del sistema neto y modificado con un 5% de ABS sometidos al curado llamado de ciclo largo, comparándolos respectivamente con los mismos sistemas mantenidos con posterioridad a 150° C durante 240h.

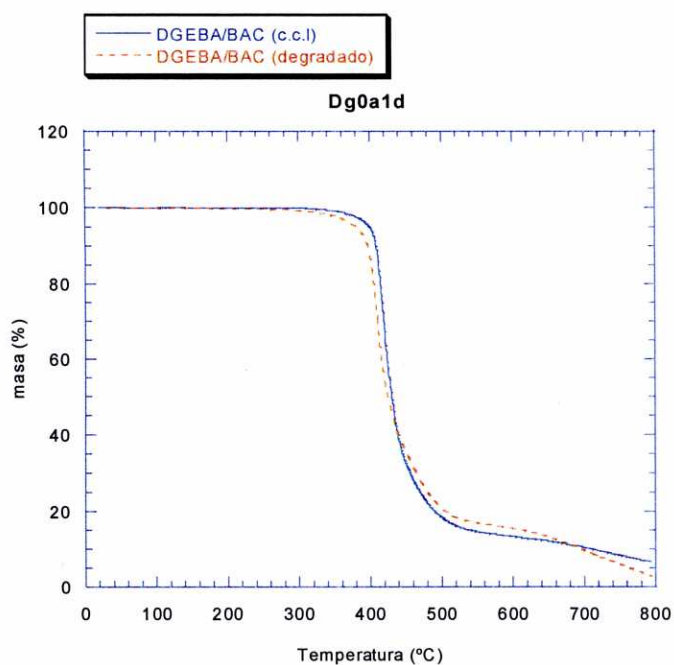


Figura 4.39. Termograma dinámico del sistema epoxi neto

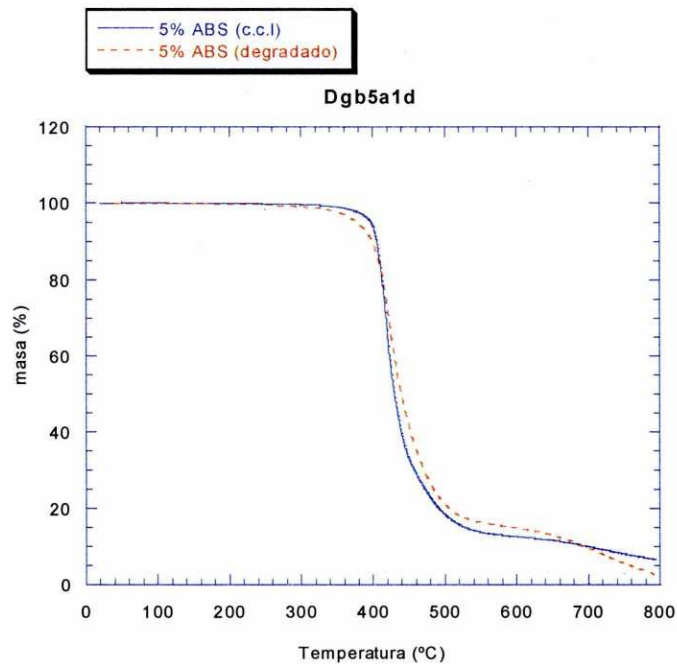


Figura 4.40. Termograma dinámico del sistema epoxi modificado con el 5% de ABS

El hecho de que los termogramas obtenidos para los mismos sistemas sean casi superponibles indica que haber mantenido el sistema 240h a una temperatura suficientemente elevada (150° C) no influye en las propiedades termogravimétricas pues el inicio de la degradación se mantiene aproximadamente a la misma temperatura.

Como era fácilmente esperable el residuo a 800° C es menor para este último material, según se desprende de los datos de la Tabla 4.15, sin observarse ninguna variación importante con la adición de ABS en la muestra.

% ABS /epoxi	Ciclo de Curado	Masa residual a 800° C
0	Curado ciclo largo	6.67
	Curado ciclo corto + 240h a 150° C	2.97
5	Curado ciclo largo	6.68
	Curado ciclo corto + 240h a 150° C	2.72

Tabla 4.15. Degradación en la termobalanza

Las gráficas de las Figuras 4.41 y 4.42 muestran la derivada de los termogramas dinámicos realizados a 20°C/min para las muestras del material sin modificar y modificado con un 5% de ABS, sometido a los dos curados denominados de ciclo corto y ciclo largo y posteriormente al proceso de degradación térmica mencionado en el apartado anterior. Según lo argumentado en 4.3.1 estas curvas permiten analizar con mas precisión la temperatura a la cual se produce el máximo cambio de masa.

Las curvas en alguno de los ensayos presentan bastante ruido, fundamentalmente en la muestra que contiene el 5% de ABS lo que dificulta el cálculo de la temperatura en el extremo de las curvas.

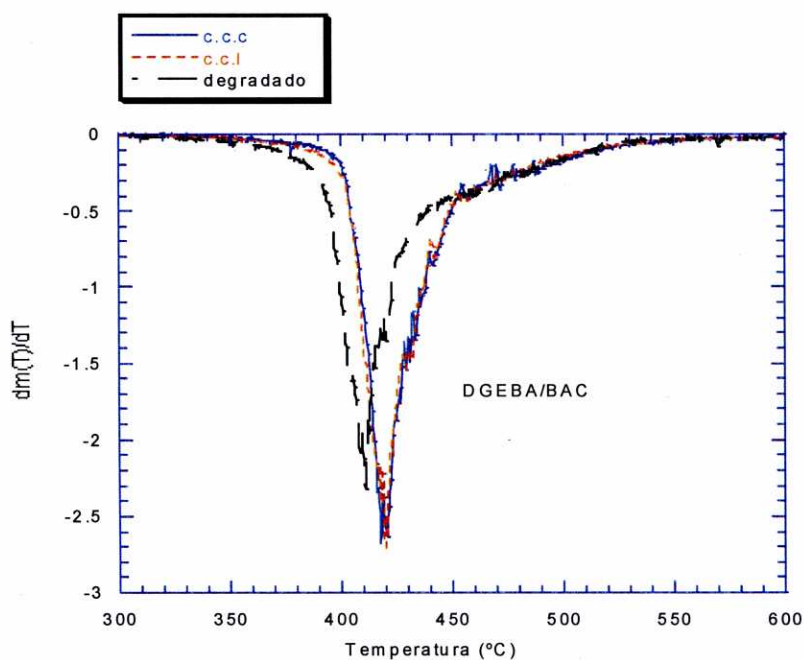


Figura 4.41. Curvas DTG del epoxi neto

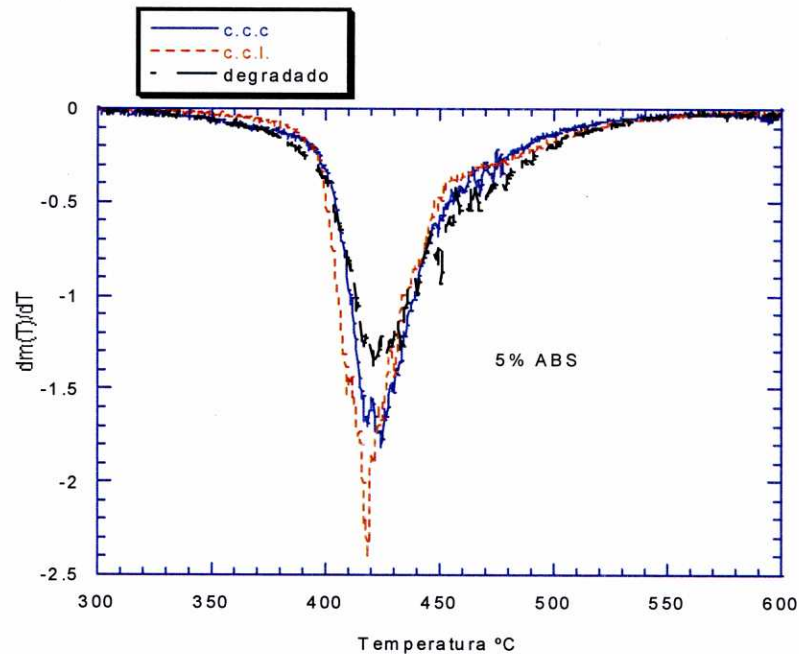


Figura 4.42. Curvas DTG del sistema epoxi modificado con el 5% de ABS

#### 4.6.2.- Influencia de la degradación en las Propiedades Dinamomecánicas

Mediante la técnica dinamomecánica descrita en 3.2 y 4.4 se realizaron los ensayos de las probetas degradadas con el analizador DMA 7 de Perkin Elmer, en modo barrido de temperatura entre 40° C y 800° C, en atmósfera inerte de helio y a velocidad de calentamiento y frecuencia constantes de 5°C/min y 1 Hz respectivamente, utilizando el sistema de medida de flexión en tres puntos como en el caso del material sometido al curado de ciclo corto y largo.

Las probetas utilizadas corresponden al sistema neto DGEBA/1.3 BAC y modificado con el 5% de ABS. Tienen geometría rectangular y se obtuvieron mecanizando las láminas obtenidas según el procedimiento descrito en 4.6.

Las figuras 4.43 y 4.44 muestran las curvas correspondientes a los valores de  $\tan \delta$  del sistema neto y modificado con un 5% de ABS sometidos al curado de ciclo largo,

comparándolos respectivamente con los mismos sistemas mantenidos con posterioridad a 150° C durante 240h.

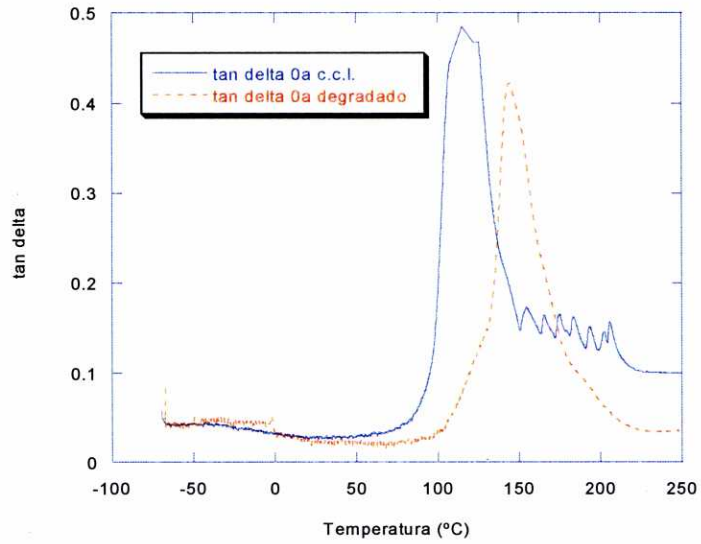


Figura 4.43. Curvas correspondientes a los valores de  $\tan \delta$  para el sistema neto

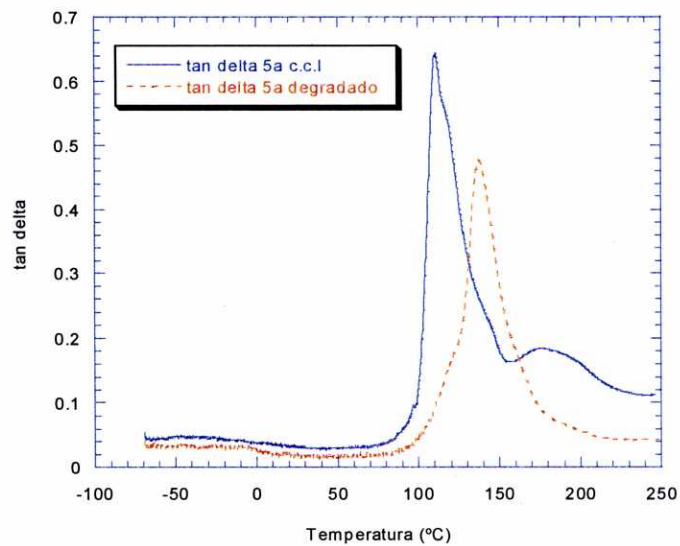
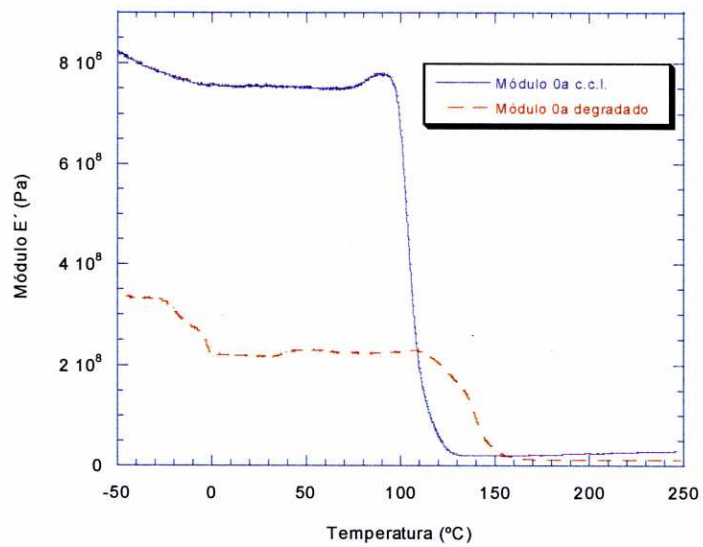
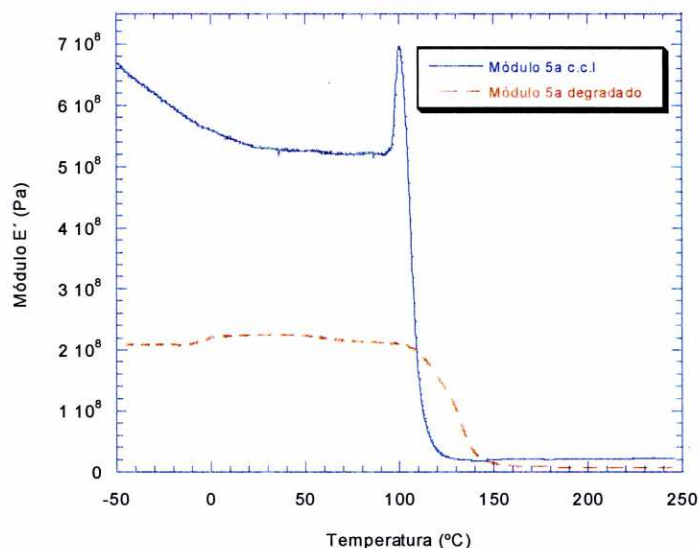


Figura 4.44. Curvas correspondientes a los valores de  $\tan \delta$  para el sistema epoxi modificado con el 5% de ABS

En ambas figuras se observa con el aumento de horas de degradación, un desplazamiento hacia mayores temperaturas del pico en la curva  $\tan \delta$ , así como una disminución en la altura del mismo y en el área limitada bajo dicha curva y como se aprecia en las Figuras 4.45 y 4.46 el módulo disminuye de forma notable.



*Figura 4.45. Curvas correspondientes a los valores del módulo elástico para el sistema neto*



*Figura 4.46. Curvas correspondientes a los valores del módulo elástico para el sistema epoxi modificado con el 5% de ABS*

Un comportamiento similar se observó también en otros sistemas epoxídicos sometidos a degradación térmica<sup>83</sup>.

### **4.6.3.- Influencia de la degradación en las Propiedades Mecánicas**

En este apartado se estudian los efectos de la degradación térmica sobre algunas de las propiedades mecánicas del sistema DGEBA/1.3BAC sin modificar y modificado con el 5% y 10% de ABS, sometido al ciclo de curado denominado largo con una degradación posterior de 240h a 150° C como se describe en 4.6.

#### 4.6.3.1. – Ensayos Tensión –Deformación

Como en los casos anteriores los ensayos se realizaron con la máquina universal de ensayos Instron 5566, siguiendo las normas establecidas según se refiere en 4.5.1.

La tabla 4.16 muestra los valores medios y las desviaciones típicas de las propiedades mecánicas más relevantes del epoxi neto y modificado con curado y posterior degradación, obtenidos en los ensayos de tracción en función de los distintos porcentajes de ABS utilizados: la tensión y deformación en el punto de rotura  $\sigma_B$  y  $\epsilon_B$ ; el módulo E, y la tenacidad medida como el área bajo la curva tensión - deformación.

% ABS/ epoxi	$\sigma_B$ (MPa)	$\epsilon_B$ (%)	E (MPa)	Tenacidad (MPa)
0	33.9±4.8	2.4± 0.4	1513.0 ± 46.6	0.43±0.12
5	26.8 ±2.3	1.9 ± 0.1	1491.5 ± 67.0	0.27 ± 0.04
10	23.2 ± 5.6	1.6 ± 0.5	1610.9 ± 43.5	0.20 ± 0.09

*Tabla 4.16. Propiedades mecánicas en función del porcentaje de ABS*

En las figuras 4.47, 4.48 y 4.49 se representan gráficamente la variación de la tensión y deformación en el punto de rotura y de la tenacidad del material en función de los distintos porcentajes de termoplástico y del proceso de curado.



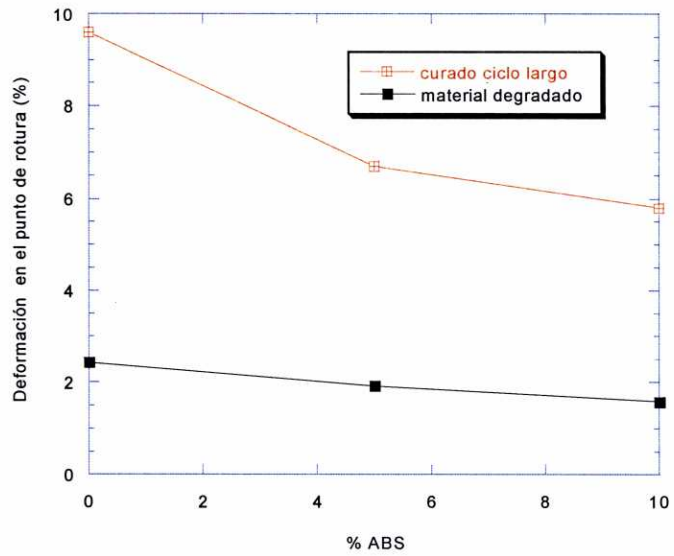


Figura 4.47. Variación de la deformación en el punto de rotura con el contenido de ABS.

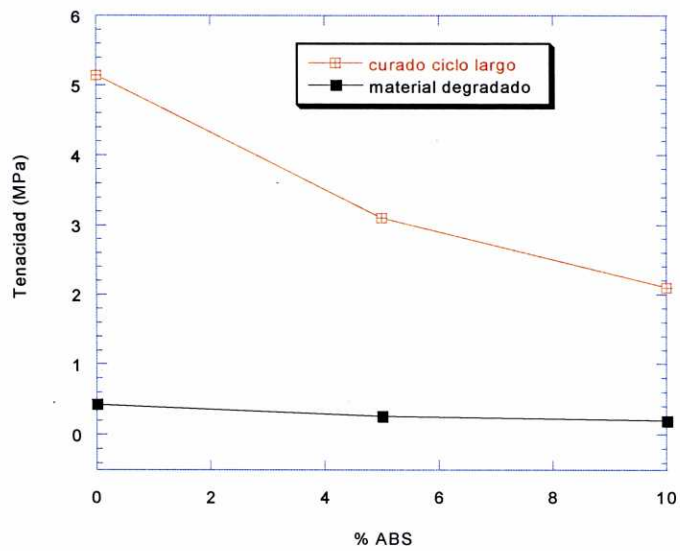
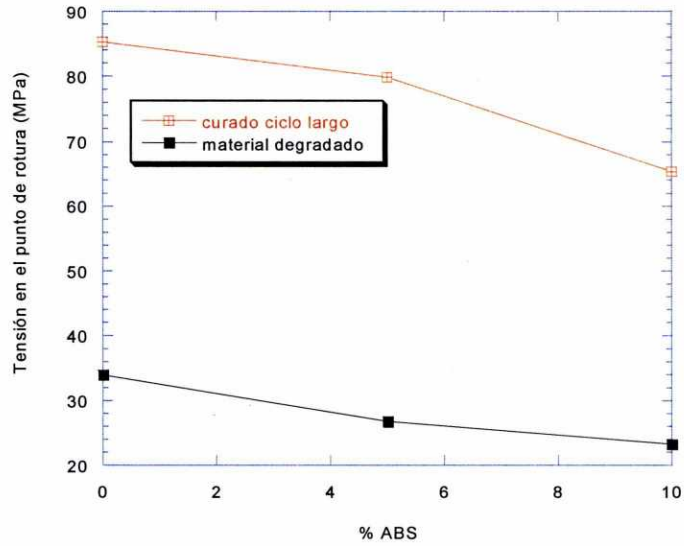


Figura 4.48. Variación de la tenacidad con el contenido de ABS



*Figura 4.49. Variación de la tensión en el punto de rotura con el contenido de ABS.*

En todos los casos se observa una importante disminución de dichas propiedades con el tiempo de degradación<sup>84</sup> y una pequeña disminución al aumentar el contenido de ABS.

En lo relativo al módulo, la figura 4.50, muestra de forma comparativa sus valores en función de los distintos porcentajes de termoplástico y del tiempo de curado:

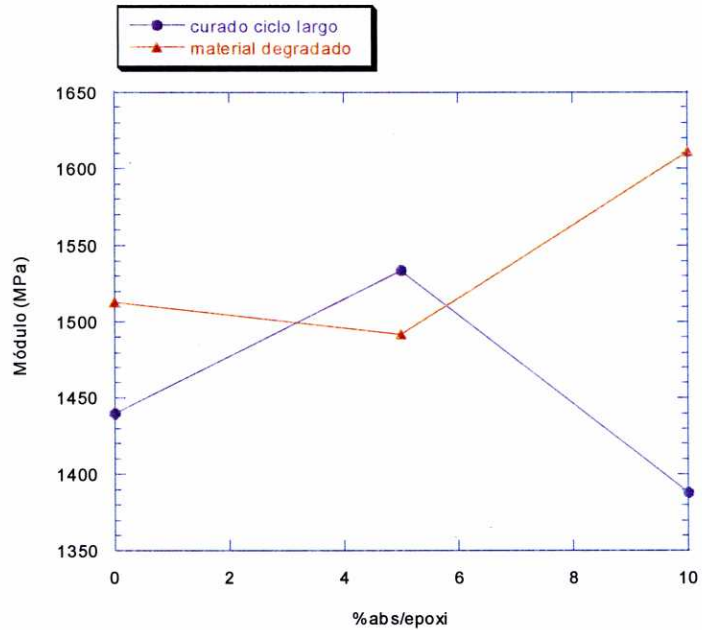


Figura 4.50. Variación del módulo elástico con el contenido de ABS.

Estos resultados no muestran una clara tendencia en su comportamiento.

De todos estos factores podemos concluir que el material se vuelve más frágil y quebradizo al aumentar el tiempo de degradación<sup>83</sup>.

#### 4.6.3.2. – Ensayos de Dureza

La tabla 4.17 muestra los valores de dureza Rockwell M, determinados para el epoxi neto y modificado con curado y posterior degradación

% ABS/epoxi	Dureza Rockwell M
0	96.8 ± 0.67
5	92.8 ± 0.82

Tabla 4.17. Dureza Rockwell M en función del porcentaje de ABS

En la figura 4.51 puede observarse el aumento de la dureza con la degradación térmica tanto en el epoxi neto como en el modificado con el 5% de ABS y puede decirse que la elevada temperatura de 150 ° C durante tiempos largos no solo no degradan sino que mejoran esta propiedad

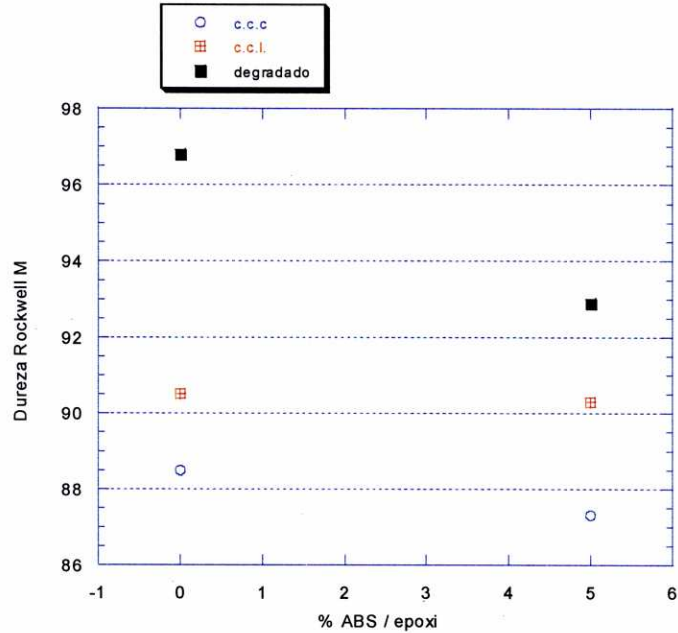


Figura 4.51. Variación de la dureza Rockwell M en función del curado y del porcentaje de ABS

#### 4. 7.- Microscopía

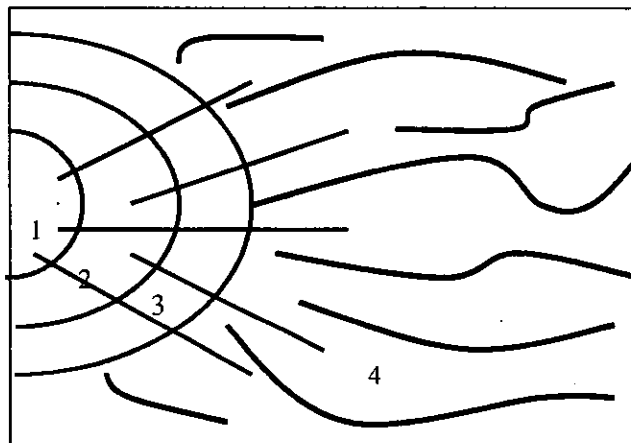
En este trabajo se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM) para analizar las superficies de fractura producidas en los ensayos de tensión - deformación y de impacto Charpy y también para analizar la separación de fases en las mezclas.

La observación microscópica de las superficies de fractura permite establecer los mecanismos fundamentales de la fractura e indicar la causa por la que rompen los componentes<sup>59, 85</sup>.

#### 4.7.1- Superficie de Fractura en Ensayos Tensión -Deformación

La superficie de fractura de las resinas epoxi y de otros materiales cuando rompen en ensayos de tracción en general presentan cuatro zonas características<sup>86, 87</sup> (Figura 4.52):

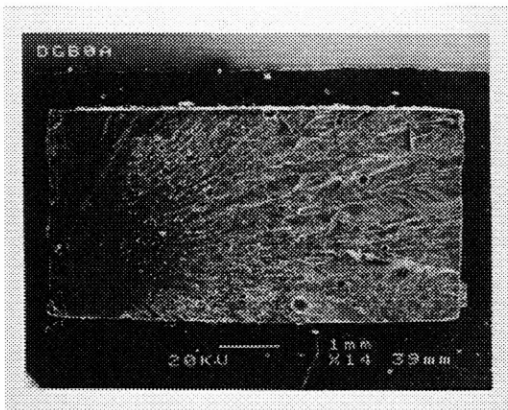
- Zona donde se inicia la rotura (1)
- Una región que apenas presenta rugosidad próxima al inicio de la rotura (2)
- Zona de transición, de poca rugosidad (3)
- La zona más alejada del inicio de la rotura de rugosidad pronunciada (4)



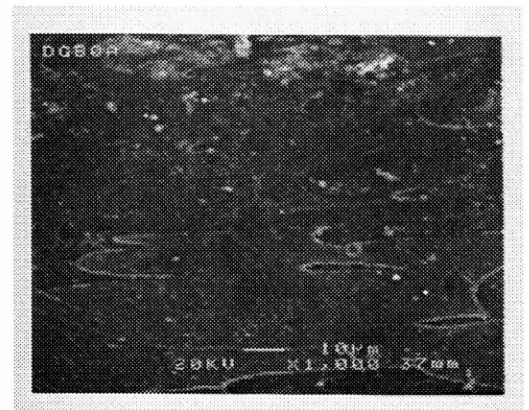
*Figura 4.52. Distintas zonas de la superficie de fractura del sistema epoxi en un ensayo tensión- deformación*

En la figura 4.53 se presentan los microgramas correspondientes a las cuatro zonas características de la superficie de fractura de tensión- deformación de una probeta del sistema epoxi neto sujeta al curado de ciclo corto. En la figura 4.53 (a) aparece la superficie de fractura completa con pocos aumentos (x 14), apreciándose las cuatro zonas de rugosidad variable esquematizadas en la figura 4.52. Los trazos rectos apuntan hacia el punto o zona (1) donde se inició la fractura. También hacia esa misma zona se

dirigen los ejes de algunas marcas parabólicas que se aprecian a mayores aumentos (x 1000) en las zonas (2) y (3) de la superficie de fractura (Figuras 4.53 (a) y (b)). Se sabe que las zonas (2), (3) y (4) de rugosidad pequeña, intermedia y grande respectivamente, se corresponden con velocidad de propagación de la grieta pequeña, intermedia y grande<sup>88</sup>.



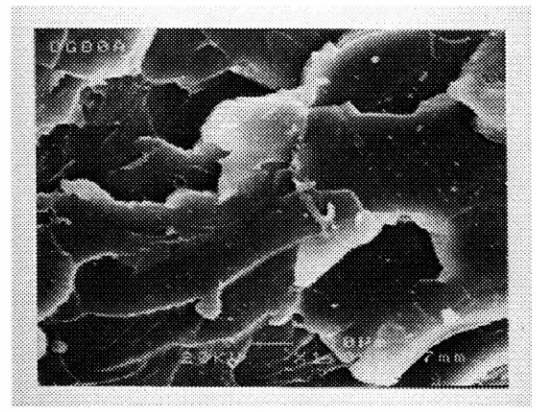
(a)



(b)



(c)

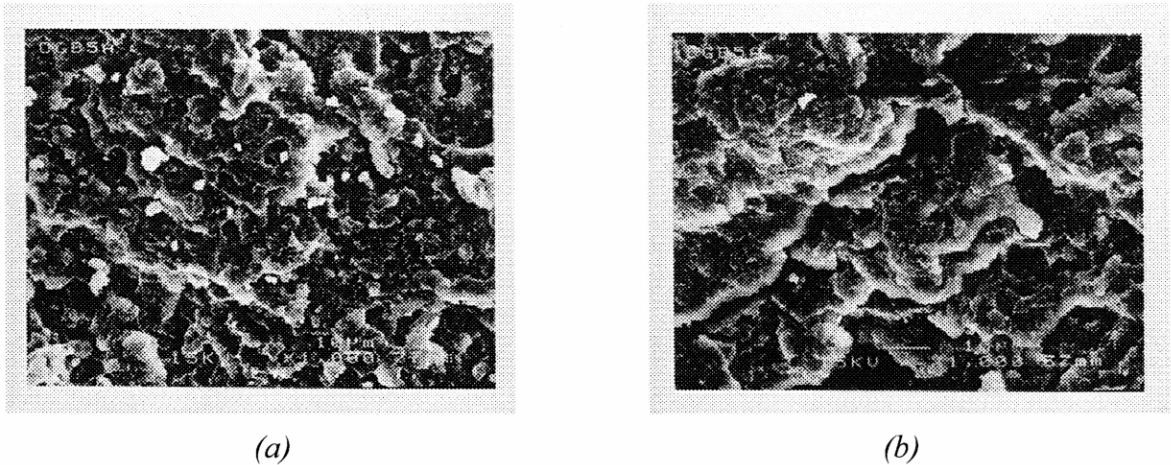


(d)

*Figura 4.53. Distintas zonas en la superficie de fractura en un ensayo tensión-deformación para el sistema epoxi neto con curado de ciclo corto*

En la figura 4.54 (a y b) se presentan dos microgramas de x 1000 aumentos de las zonas de transición y de la zona más alejada del inicio de la rotura, correspondientes a las zonas 2 y 3 del esquema de la figura 4.52 para el sistema epoxi modificado con el

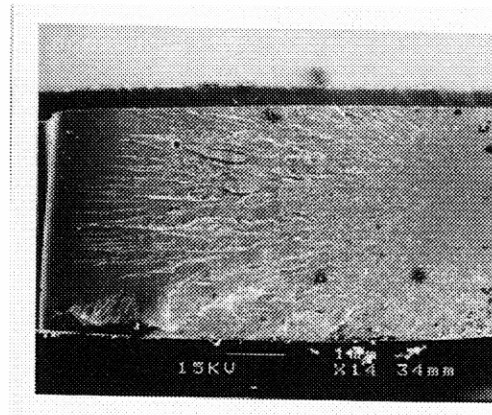
5% de ABS y con el curado de ciclo corto. Se observa una mayor rugosidad en esta última zona (c) respecto a la zona intermedia de transición (b).



*Figura 4.54. Zonas de transición (a) y zona de mayor rugosidad (b) para el sistema epoxi modificado con el 5% de ABS y con curado de ciclo corto*

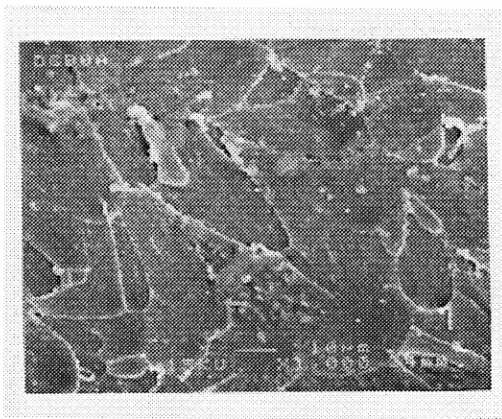
#### **4.7.2- Superficie de Fractura en Ensayos de Impacto**

La figura 4.55 presenta un micrograma de bajos aumentos (x14) de la superficie de fractura de impacto correspondiente a una probeta de DGEBA/1.3BAC sin entalla. Se observa que la rotura se inicia en la parte derecha de la superficie, zona opuesta al punto en el que ocurre el impacto y que la grieta se propaga en dirección derecha - izquierda. Se distinguen varias zonas con distintas rugosidades según nos alejamos del punto en que se inicia la fractura.

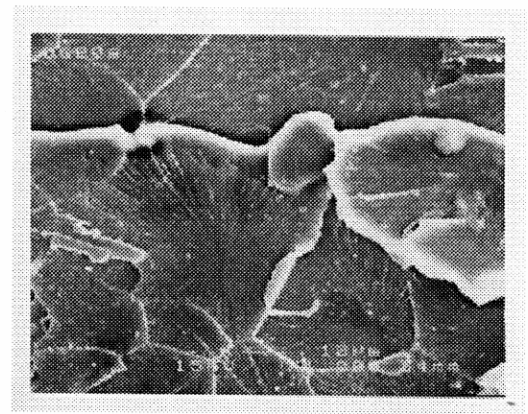


*Figura 4.55. Superficie de fractura de impacto del sistema epoxi neto con curado de ciclo corto*

En la figura 4.56 (b, c, d, e, f) se presentan los microgramas correspondientes a estas zonas obtenidos de la superficie anterior con aumentos de x 1000 (excepto para la zona e que para optimizar la imagen se optó por un aumento x 100)

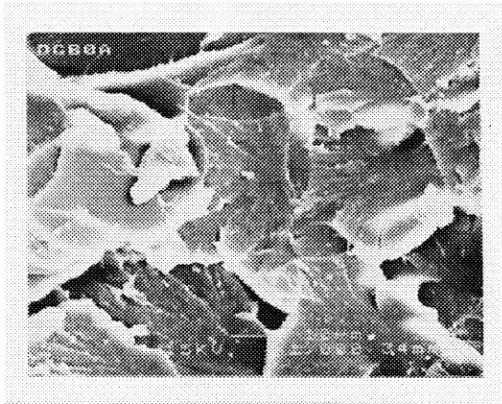


(b)

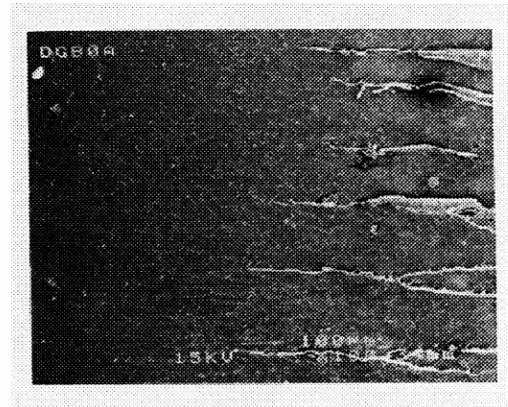


(c)

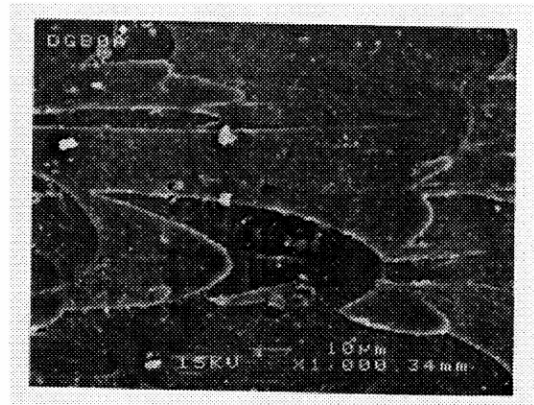




(d)



(e)

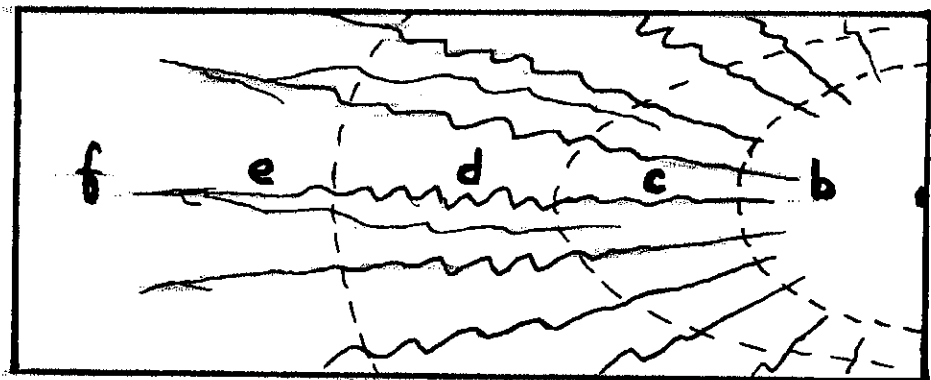


(f)

*Figura 4.56. Distintas zonas en la superficie de fractura de impacto del sistema epoxi neto con curado ciclo corto*

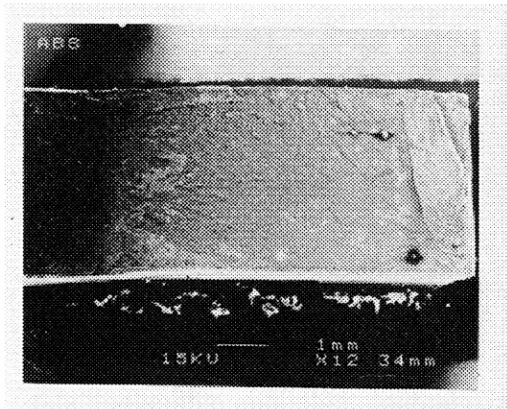
Como se observa la rugosidad es mínima en la zona b (cerca del borde donde se inicia la grieta) y en la zona opuesta f. En ambas zonas se pueden ver algunas marcas parabólicas. Las zonas c y e son de transición y presentan una rugosidad media, en tanto la rugosidad máxima aparece en la zona intermedia de la probeta d.

Si relacionamos esta situación con la señalada en el apartado anterior observamos que la región situada más a la derecha presenta un comportamiento similar. Este hecho se puede explicar considerando que la zona donde se inicia la grieta está sometida a un esfuerzo de tensión y sin embargo la zona opuesta, se halla sometida a un esfuerzo de compresión similar a los ensayos de flexión en tres puntos. En la figura 4.57 se presenta un esquema de esta situación en donde se señalan las distintas zonas de fractura correspondientes a la región sometida a tensión (zonas a, b, c y d) y sometida a compresión (zonas e y f).

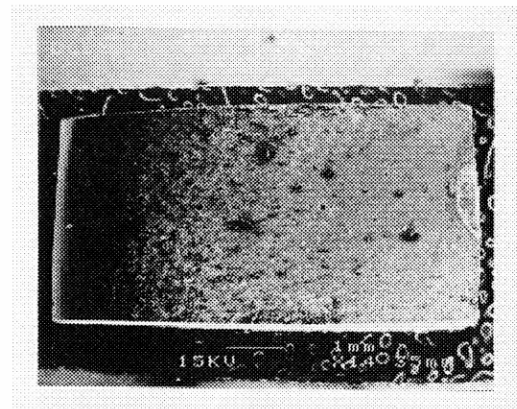


*Figura 4.57. Esquema de las distintas zonas en la superficie de impacto del sistema epoxi neto*

La figura 4.58 (a y b) corresponden respectivamente, a las superficies completas de fractura de una probeta de ABS y del sistema epoxi modificado con el 5% de ABS. En ambas el sentido de propagación de la grieta es también de derecha a izquierda. La rugosidad de las superficies es algo diferente que en el sistema epoxi neto, no obstante también es posible distinguir la zona de tensión y compresión.



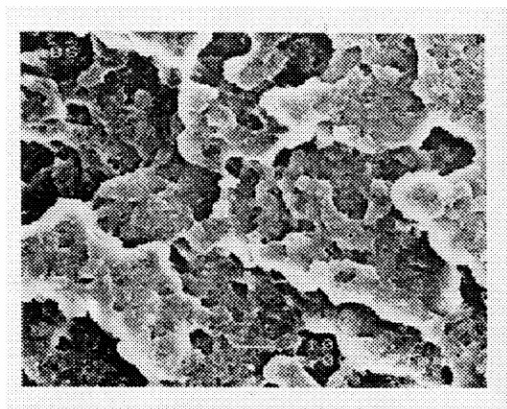
(a)



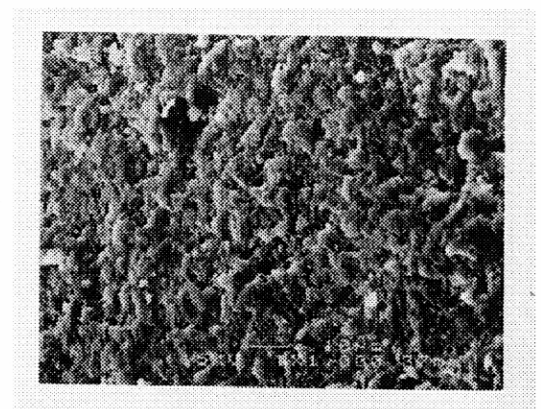
(b)

*Figura 4.58. Superficie de fractura de impacto del ABS (a) y del sistema epoxi modificado con el 5% de ABS, curado ciclo corto (b)*

En las figura 4.59 (a y b), se observan las regiones centrales de las superficies anteriores con aumentos x 1000. La mayor rugosidad que se aprecia en la superficie de fractura del ABS al compararla con la observada en la del sistema epoxi modificado con el 5% de ABS está en concordancia con el carácter dúctil y frágil respectivamente de ambos materiales<sup>56</sup>.



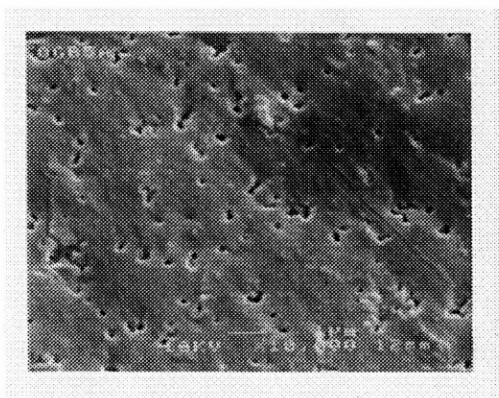
(a)



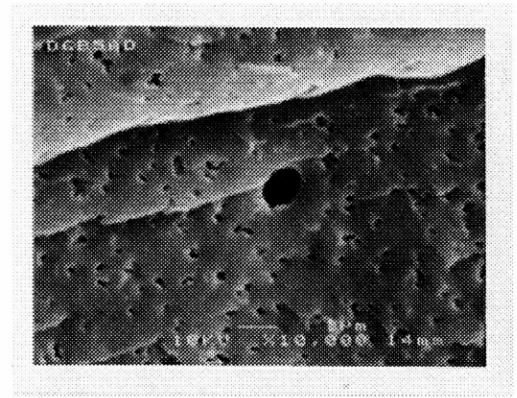
(b)

*Figura 4.59. Regiones centrales de la superficie de fractura del ABS (a) y del sistema epoxi modificado con el 5% de ABS, curado ciclo corto (b)*

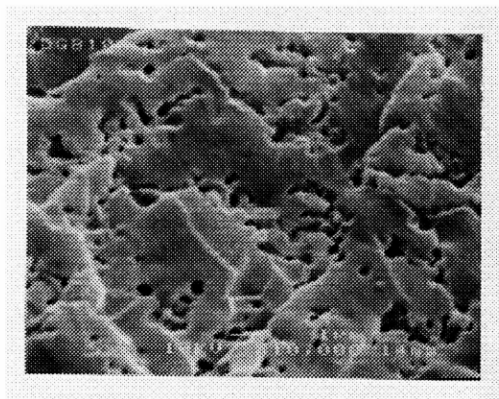
Los microgramas de la figura 4.60 corresponden a probetas sometidas a etching, del sistema epoxi modificado con el 5% de ABS sometidas a curado de ciclo corto (Figura 4.60 a) y ciclo largo (Figura 4.60 b) y probetas del material modificado con el 10% de ABS con los dos curados (Figura 4.60 c y d). En todas ellas se observan pequeños dominios oscuros (inferiores a  $1\ \mu\text{m}$ ) correspondientes a los agujeros producidos en la superficie de las probetas por la eliminación del ABS en el proceso de etching. Podemos pues considerar que el ABS aparece disperso en la matriz epoxi y distribuido homogéneamente en todo el volumen de la muestra.



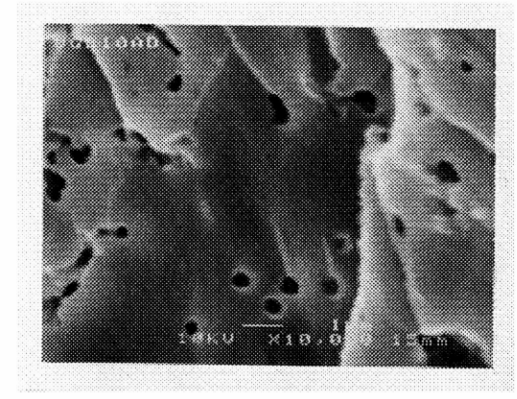
(a)



(b)



(c)



(d)

*Figura 4.60. Morfología del sistema epoxi modificado con el 5% de ABS (a y b) y con el 10% de ABS (c y d)*

En la figura 4.60 (a) correspondiente el material modificado con el 5% de ABS, se observa que los dominios del termoplástico tienen una forma bastante regular con tamaños inferiores a 0.5  $\mu\text{m}$ . El comportamiento es distinto para el material modificado con el 10% de ABS. En este caso los dominios de termoplástico tienen una forma más irregular y su tamaño es mayor que en el caso anterior.

De lo anterior, podemos deducir que la morfología de la mezcla epoxi-termoplástico, depende tanto del contenido de ABS como de las condiciones del curado. También otros sistemas similares de resinas epoxi modificadas con termoplástico<sup>60, 89</sup> presentan una morfología en la que el termoplástico aparece disperso en la matriz epoxi cuando su contenido es inferior al 10%, dándose otras morfologías para porcentajes superiores de termoplástico en la mezcla.

En la figura 4.60 (c y d) correspondiente al material modificado con el 10% de ABS, parece observarse más claramente dos distribuciones distintas de las partículas con tendencia unimodal para el material sometido al curado de ciclo corto y bimodal para el material curado con ciclo largo. Según se ha visto en el apartado 4.5.1.2 el material presenta mejores propiedades mecánicas con el curado de ciclo largo. Se puede deducir por tanto, una relación entre las propiedades mecánicas y la morfología. Las propiedades mecánicas son mejores con una distribución bimodal de las partículas<sup>90</sup>.

Se observa que el poscurado a elevada temperatura del material de ciclo largo no altera el tamaño de los dominios de ABS dispersos en la matriz epoxi debido a que la formación de estos dominios tiene lugar antes de la gelificación y ésta tiene lugar en la primera parte del curado.

**CAPÍTULO 5**  
**ANÁLISIS ESTADÍSTICO**



## 5.1. - Introducción

El Diseño de Experimentos<sup>91</sup> permite inferir de un experimento dado, la más amplia y precisa información posible. Cuando realizamos un experimento queremos estudiar el efecto que sobre la llamada "variable respuesta", tiene un conjunto de otras variables denominadas "variables experimentales o factores".

En este estudio las variables respuesta, son cada una de las propiedades del material que hemos medido: módulo, deformación, dureza, etc..., y el factor único es la concentración de termoplástico, cuyo efecto se estudia a distintas concentraciones. En todos los casos suponemos que la variable de respuesta es continua y que los factores se fijan durante el experimento a varios niveles predeterminados; dichos niveles se denominan "tratamientos".

El experimento consiste en seleccionar ciertas unidades experimentales, fijar los valores de los factores a distintos niveles y observar el valor de la variable respuesta en cada unidad experimental. El objetivo del experimento es comparar la respuesta observada de los tratamientos sobre las unidades experimentales. En general, el experimento presenta una variabilidad que es necesario cuantificar y por muy controlados que se tengan los tratamientos y las condiciones del experimento, el azar provoca un error experimental que debe reducirse al valor más pequeño posible<sup>92,93</sup>.

Un diseño experimental tiene dos estructuras básicas: la estructura del diseño y la estructura del tratamiento. En nuestro estudio consideramos diseños completamente aleatorizados, es decir, suponemos que todas las unidades experimentales son homogéneas y que los tratamientos se asignan al azar. Además, en el planteamiento de un diseño, los niveles del factor pueden ser fijos o aleatorios. En nuestro caso consideramos un modelo de efectos fijos, pues los niveles del factor se fijan de antemano y tienen valores constantes.



## 5.2. - Análisis de Varianza (ANOVA)

Tradicionalmente el análisis estadístico de experimentos se efectúa mediante el método de Análisis de la Varianza (ANOVA).

El experimento más sencillo es el que compara el efecto de un solo factor sobre una variable respuesta y se denomina "Experimento completamente aleatorizado, de un solo factor y de efectos fijos". Es este tipo de experimento el que consideraremos en este estudio.

Suponemos que las observaciones se describen adecuadamente mediante el siguiente modelo estadístico:

$$y_{ij} = \mu + \alpha_i + \varepsilon_{ij}; \quad i = 1, 2, \dots, k, \quad j = 1, 2, \dots, n_i \quad (5.1)$$

donde:

- $y_{ij}$  es la respuesta obtenida en la  $j$ -ésima observación al aplicar el  $i$ -ésimo tratamiento
- $\mu$  es la media global
- $\alpha_i$  es el efecto debido al tratamiento  $i$ -ésimo
- $\varepsilon_{ij}$  representa la componente de error aleatorio para la  $j$ -ésima observación, bajo el tratamiento  $i$ -ésimo. Supondremos que los errores son variables aleatorias independientes y normalmente distribuidas con media 0 y varianza  $\sigma^2$ . De modo abreviado diremos que los errores son NID  $(0, \sigma^2)$ .

Aludiremos al modelo descrito en la ecuación 5.1, con el nombre de modelo de análisis de la varianza con un único factor de efectos fijos. El principal interés en el análisis de este modelo radica en contrastar la igualdad de los efectos de los tratamientos, es decir, en resolver el siguiente contraste de hipótesis:

$$\begin{cases} H_0: \alpha_i = 0, i=1,2,\dots,k \\ H_1: \alpha_i \neq 0, \text{ para al menos un } i \end{cases} \quad (5.2)$$

En este análisis de la varianza, la construcción de un contraste formal de las hipótesis anteriores procede a través de la descomposición de la variabilidad de los datos en dos componentes: variabilidad debida a los tratamientos (factor) y debida al azar (error), y utilizando distintas cantidades relativas a la variabilidad de la respuesta:

- Suma de cuadrados debida al factor

$$SCF = \sum_{i=1}^k n_i (\bar{y}_i - \bar{y}_{..})^2 \quad (5.3)$$

donde:

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^{n_i} y_{ij}}{n_i} \quad (5.4)$$

$$\bar{y}_{..} = \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} y_{ij}}{\sum_{i=1}^k n_i} \quad (5.5)$$

- Suma de cuadrados debida al error

$$SCE = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \quad (5.6)$$

- Cuadrados medios

$$MCF = \frac{SCF}{k-1} \quad (5.7)$$

$$MCE = \frac{SCE}{\sum_{i=1}^k n_i - k} \quad (5.8)$$

El estadístico de contraste para el contraste señalado en la ecuación 5.2, es:

$$F_0 = \frac{MCF}{MCE} \quad (5.9)$$

Un resultado bien conocido establece que su distribución, bajo la hipótesis nula, es F de Fisher-Snedecor, con  $k-1$  y  $\sum_{i=1}^k n_i - k$  grados de libertad.

El p-valor del contraste se calcula como la probabilidad de que una variable aleatoria con distribución F de  $k-1$  y  $\sum_{i=1}^k n_i - k$  grados de libertad tome valores mayores que el valor observado del estadístico de contraste.

En este y en otros tipos de contrastes de hipótesis que hagamos a lo largo de este estudio, aplicaremos un criterio más bien conservador en la interpretación del p-valor. Así, consideraremos que p-valores comprendidos en el intervalo (0.01,0.05), indican que la evidencia en contra de  $H_0$  no llega a ser concluyente.

Los resultados obtenidos en el método ANOVA, se representan en una tabla denominada también de análisis de la varianza. Habitualmente las tablas de análisis de varianza, se expresan de la forma que aparece en la tabla 5.1.

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	$F_0$	p-valor
Tratamientos	$k-1$	SCF	MCF	$\frac{MCF}{MCE}$	$P(F_{k-1, \sum_{i=1}^k n_i - k} > F_0)$
Error	$\sum_{i=1}^k n_i - k$	SCE	MCE		

Tabla 5.1. Tabla ANOVA

No debemos olvidar que la validez de las conclusiones obtenidas del análisis de la tabla ANOVA reposa sobre la propia validez de las hipótesis enunciadas en el modelo

de la ecuación 5.1 y fundamentalmente de la hipótesis de que los errores sean NID  $(0, \sigma^2)$ .

Por esta razón es conveniente incluir en el análisis estadístico de los datos procedimientos destinados a la detección de las posibles violaciones del modelo. En este sentido, los métodos más comúnmente empleados se basan en el análisis de los residuos, es decir, de las diferencias entre las observaciones y sus correspondientes estimaciones según el modelo. Se trata, en general de técnicas gráficas y, por tanto, algo subjetivas, que permiten valorar cada una de las partes de la hipótesis NID  $(0, \sigma^2)$ .

Así, puede diagnosticarse la normalidad de los errores mediante un gráfico Q-Q (cuantil-cuantil), en que se compara la función de distribución empírica de los residuos frente a la teórica de los cuantiles de los residuos frente a los correspondientes cuantiles de la distribución teórica (normal).

Por otra parte, la homoscedasticidad u homogeneidad de los errores, esto es, que la varianza de la variable sea constante en los grupos definidos por los niveles del factor<sup>VI</sup>, puede investigarse mediante un gráfico que representa los residuos frente a los valores ajustados según el modelo ANOVA. Este tipo de gráficos permiten revelar con facilidad patrones en los que la heteroscedasticidad se manifiesta como un aumento o disminución de la varianza con la magnitud de la respuesta.

En este estudio combinaremos este enfoque con uno más formal, consistente en plantear, de modo previo al análisis de la varianza, el siguiente contraste de hipótesis:

$$\begin{cases} H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \dots = \sigma_k^2 \\ H_1: \text{la igualdad anterior no se cumple para algún } \sigma_i^2 \end{cases} \quad (5.10)$$

Aquí empleamos el denominado contraste de Levene<sup>94</sup> para resolver el anterior contraste.

En los casos en que el contraste sea estadísticamente significativo, la manera habitual de proceder es tratar de encontrar una transformación adecuada de los datos que estabilice la varianza. Aunque existen procedimientos sistemáticos para ello (p. ej. el método de Box-Cox<sup>95</sup>), aquí nos limitamos, con un criterio heurístico y dado que todos los datos son positivos, a ensayar la transformación logarítmica, que como veremos parece un procedimiento razonable y suficiente en las situaciones que se nos presentan.

De todos modos, conviene apuntar que, el estadístico de contraste para el modelo de análisis de varianza con un factor es bastante robusto frente a la heterogeneidad de la varianza, así como frente a la normalidad cuando los tamaños de los grupos son aproximadamente iguales<sup>96</sup>, como en nuestro caso.

En general, mediante el análisis de la varianza no interesa solamente constatar que diferentes niveles del factor producen respuestas distintas, sino que además interesa determinar concretamente qué niveles provocan un efecto que difiere de los otros.

Con este fin, lo más habitual es emplear procedimientos denominados "métodos de comparación múltiple". Uno de los métodos mejor conocido es el utilizado en este trabajo, denominado método de Tukey. En este método se realizan comparaciones múltiples entre todos los posibles pares de medias de tratamientos, construyéndose intervalos de confianza simultáneos para todas las comparaciones. Una vez construidos dichos intervalos se analiza si contienen o no el cero y en caso afirmativo, se deduce, al nivel de confianza prefijado, que no existen diferencias significativas entre las medias de los dos tratamientos que se comparan.

En este mismo sentido, a veces interesa plantear una serie de contrastes ortogonales. Cuando los niveles del factor están ordenados en una sucesión equiespaciada (como en nuestro caso: 0%, 5%, 10% y 15%), se pueden emplear contrastes ortogonales de tipo polinómico, que permiten estimar una tendencia lineal, cuadrática... según el número de grados de libertad de los efectos.

## 5.2.1.- Ensayos Tensión-Deformación

### 5.2.1.1- Curado Ciclo Corto

Consideramos los datos de las tablas 5.2, 5.3, 5.4 y 5.5. en donde se presentan los valores numéricos de las cuatro propiedades mecánicas evaluadas en los ensayos de tracción (realizados con la máquina universal de ensayos de 10 kN, INSTRON 5566), en función de los distintos porcentajes de ABS para el curado de ciclo corto (2 h a temperatura ambiente, 5 h a 40° C y 8 h a 60° C), los valores señalados corresponden a las distintas probetas ensayadas para cada material.

Probeta n°	0 % ABS	5 % ABS	10% ABS	15% ABS
1	2.550	3.535	3.157	2.303
2	3.035	3.454	3.899	2.439
3	1.828	4.485	3.990	2.500
4	3.162	4.263	3.490	2.626
5	2.778	4.687	3.732	2.581
6	3.430	3.217	2.758	

*Tabla 5.2. Deformación (%) en el punto de rotura en función del porcentaje de ABS para el material con curado de ciclo corto.*

Probeta nº	0 % ABS	5 % ABS	10% ABS	15% ABS
1	40.930	52.022	48.277	34.074
2	46.368	49.035	58.781	38.134
3	30.134	64.271	53.672	37.940
4	50.878	60.855	52.010	40.685
5	44.661	66.294	57.370	40.437
6	55.331	48.466	43.294	

*Tabla 5.3. Tensión (MPa) en la carga máxima en función del porcentaje de ABS, para el material con curado de ciclo corto.*

Probeta nº	0 % ABS	5 % ABS	10% ABS	15% ABS
1	1738.336	1583.004	1651.219	1628.732
2	1641.372	1620.720	1684.049	1690.406
3	1705.580	1674.706	1596.195	1647.006
4	1700.006	1569.178	1646.065	1635.825
5	1676.686	1609.062	1654.988	1708.986
6	1710.379	1640.002	1664.805	

*Tabla 5.4. Módulo (MPa) en función del porcentaje de ABS para el material con curado de ciclo corto.*

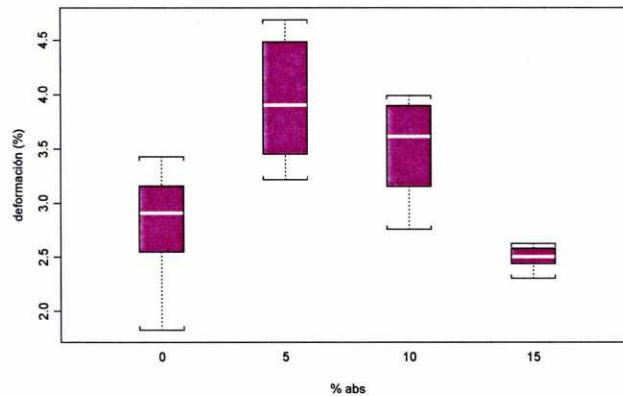
Probeta nº	0 % ABS	5 % ABS	10% ABS	15% ABS
1	0.539	0.953	0.782	0.406
2	0.726	0.885	1.194	0.475
3	0.279	1.535	1.142	0.487
4	0.826	1.360	0.939	0.541
5	0.633	1.654	1.109	0.534
6	0.976	0.803	0.609	

*Tabla 5.5. Tenacidad (MPa) en función del porcentaje de ABS para el material con curado de ciclo corto.*

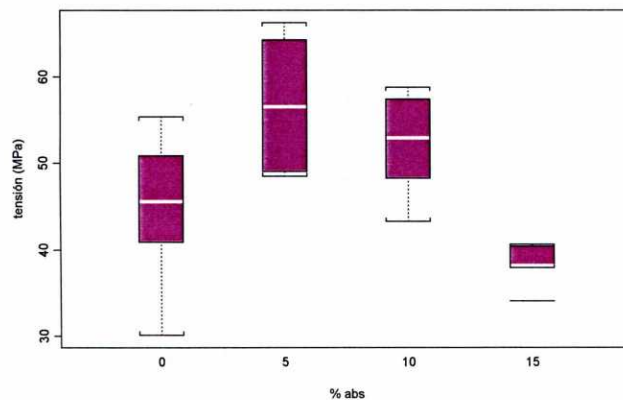
En todos los casos se considera que las distintas propiedades evaluadas son variables de respuesta continuas y que el factor (porcentaje de ABS) tiene cuatro niveles fijados de antemano.

El interés principal es determinar el efecto de la concentración de termoplástico en la mezcla en las distintas propiedades analizadas. Este tipo de estudio estadístico se realiza utilizando el método ya citado de Análisis de la Varianza.

Realizamos en primer lugar un análisis exploratorio de los datos. En la figura 5.1 (a, b, c y d), se presentan los diagramas de caja de las distintas propiedades evaluadas, para los distintos porcentajes de ABS.

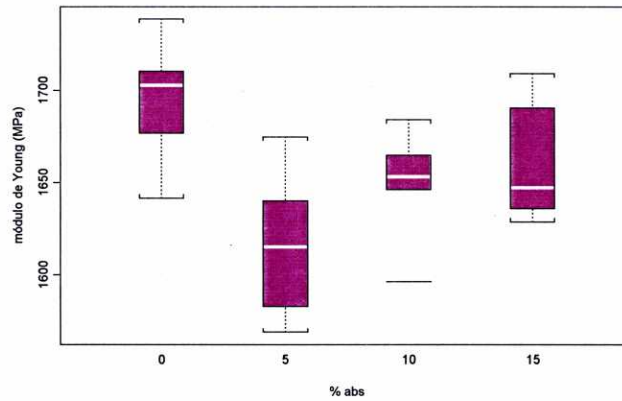


(a)

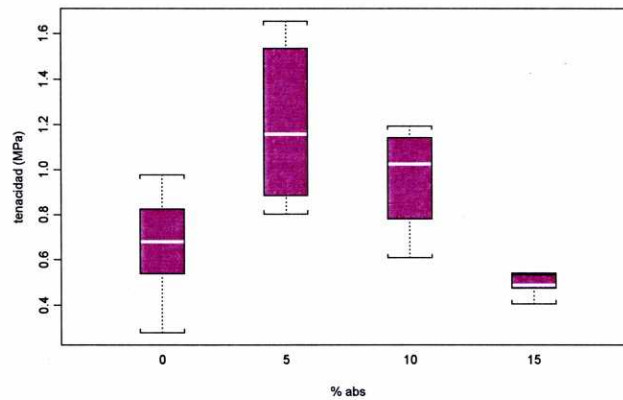


(b)





(c)



(d)

Figura 5.1. Diagramas de caja correspondientes a la deformación (a), tensión (b), módulo (c) y tenacidad (d), según los distintos porcentajes de ABS, para el material con curado de ciclo corto.

Estos gráficos indican:

- Que el porcentaje de ABS tiene efecto sobre deformación porcentual, la tensión en el punto de rotura, el módulo y la tenacidad del material.
- En general, las respuestas para el material modificado con el 5% y el 10% de ABS son similares.
- Las medianas correspondientes a la deformación porcentual, a la tensión en el punto de rotura y a la tenacidad son superiores para el material modificado con el 5% de ABS.

La tabla 5.6 muestra el resultado del contraste de Levene para la homogeneidad de la varianza.

Variable	F <sub>1</sub>	gl1	gl2	p-valor
Deformación	3.396	3	19	0.039
Tensión	2.205	3	19	0.121
Módulo	0.405	3	19	0.751
Tenacidad	6.227	3	19	0.004

*Tabla 5.6. Contraste de Levene para la deformación, la tensión, el módulo y la tenacidad.*

En el caso de la tenacidad, el p-valor de 0.004 nos lleva a rechazar claramente la hipótesis de homoscedasticidad. Como se muestra en la tabla 5.7, la transformación logarítmica es beneficiosa, en el sentido de estabilizar la varianza.

Variable	F <sub>1</sub>	gl1	gl2	p-valor
Log(Tenacidad)	1.906	3	19	0.163

*Tabla 5.7. Contraste de Levene correspondiente al logaritmo de la tenacidad.*

De acuerdo con los criterios que formulamos en el apartado 5.2, no consideraremos concluyente para rechazar la hipótesis de homoscedasticidad la evidencia marginal en su contra que indica el p-valor de 0.039 obtenido.

A continuación se presentan las tablas ANOVA para la deformación porcentual (Tabla 5.8), tensión en el punto de rotura (Tabla 5.9), el módulo (Tabla 5.10) y el logaritmo de la tenacidad (Tabla 5.11).

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	F <sub>0</sub>	p-valor
% ABS	3	7.3345	2.4448	9.9704	0.0004
Contrastes Polinómicos					
Lineal	1	0.3231	0.3231	1.3176	0.2653
Cuadrático	1	6.7143	6.7143	27.3818	0.0001
Cúbico	1	0.2971	0.2971	1.2117	0.2848
Error	19	4.6590	0.2452		

*Tabla 5.8. ANOVA para la deformación.*

Fuente	Grados de libertad	Suma de Cuadrados	Cuadrados Medios	F <sub>0</sub>	p-valor
% ABS	3	1110.034	370.011	7.8445	0.0013
Contrastes Polinómicos					
Lineal	1	116.141	116.141	2.4780	0.1320
Cuadrático	1	978.036	978.036	20.8672	0.0002
Cúbico	1	15.857	15.857	0.3383	0.5676
Error	19	890.522	46.870		

*Tabla 5.9. ANOVA para la tensión.*

Fuente	Grados de libertad	Suma de Cuadrados	Cuadrados Medios	F <sub>0</sub>	p-valor
% ABS	3	19293.84	6431.28	5.5111	0.0068
Contrastes Polinómicos					
Lineal	1	1574.34	1574.34	1.3491	0.2599
Cuadrático	1	12424.18	12424.18	10.6465	0.0041
Cúbico	1	5295.32	5295.32	4.5377	0.0464
Error	19	22172.49	1166.97		

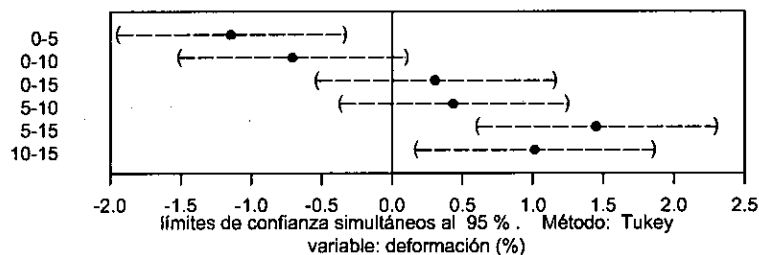
*Tabla 5.10. ANOVA para el módulo.*

Fuente	Grados de libertad	Suma de Cuadrados	Cuadrados Medios	F <sub>0</sub>	p-valor
% ABS	3	2.5533	0.8511	8.7646	0.0007
Contrastes Polinómicos					
Lineal	1	0.1585	0.1585	1.6318	0.2168
Cuadrático	1	2.3519	2.3519	24.220	0.0001
Cúbico	1	0.0429	0.0429	0.4422	0.5141
Error	19	1.8450	0.0971		

Tabla 5.11. ANOVA para el logaritmo de la tenacidad.

Las tablas 5.8, 5.9, 5.10 y 5.11, tienen una interpretación similar. El porcentaje de ABS tiene un efecto significativo sobre todas las propiedades estudiadas. Con más detalle, el efecto cuadrático es muy significativo, mientras que no lo son los efectos lineal y cúbico. Este resultado es coherente con la interpretación de los diagramas de caja de la figura 5.1.

En la figura 5.2 se representan para cada una de las variables los intervalos de confianza al nivel del 95% para la diferencia de medias entre todos los posibles pares de tratamientos, obtenidos mediante el método de Tukey.



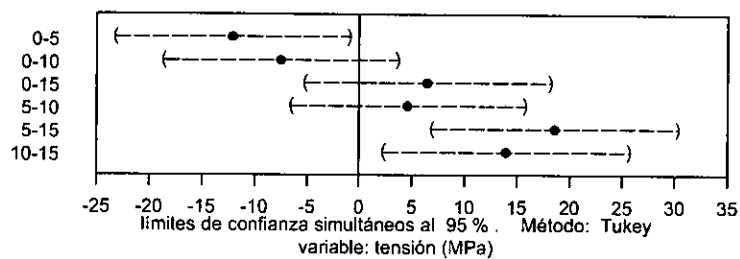
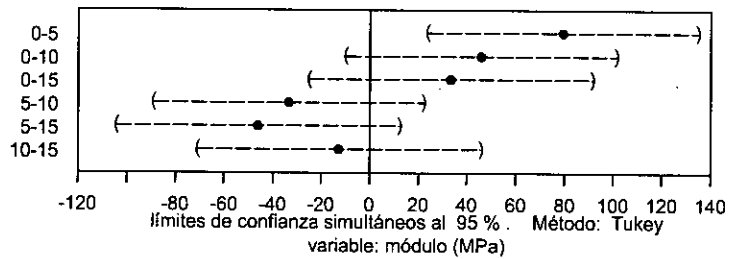
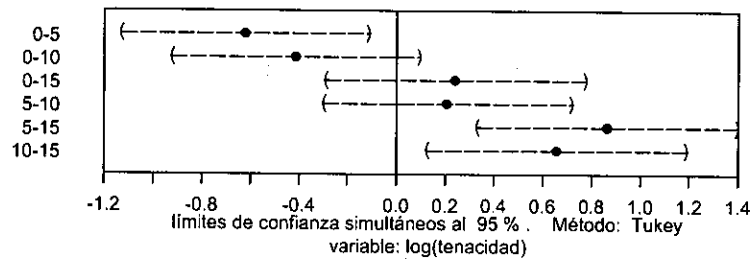


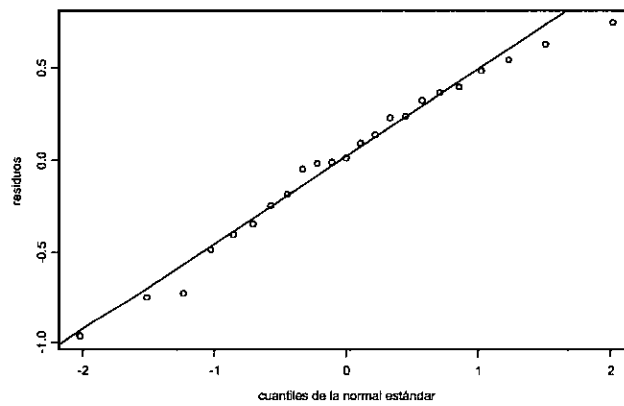
Figura 5.2. Comparación múltiple de medias por el método de Tukey, para el material con distintos porcentajes de ABS con curado de ciclo corto.

De la observación de la figura 5.2 se concluye:

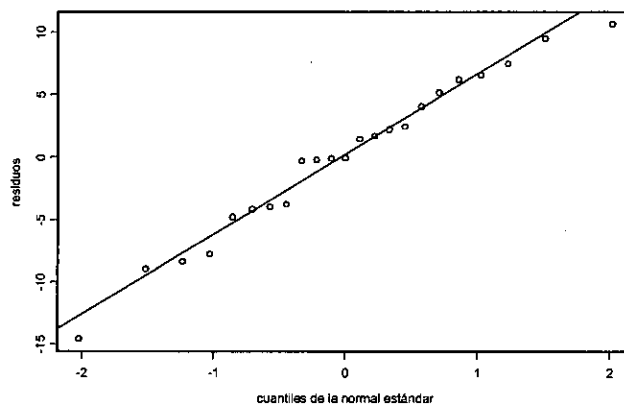
- El sistema neto y el modificado con el 5% de ABS presentan un comportamiento significativamente distinto respecto a todas las propiedades mecánicas evaluadas.

- Respecto a la deformación porcentual, la tensión y la tenacidad, el comportamiento del material modificado con el 15% de ABS es distinto al del sistema con el 5% y 10% de ABS.

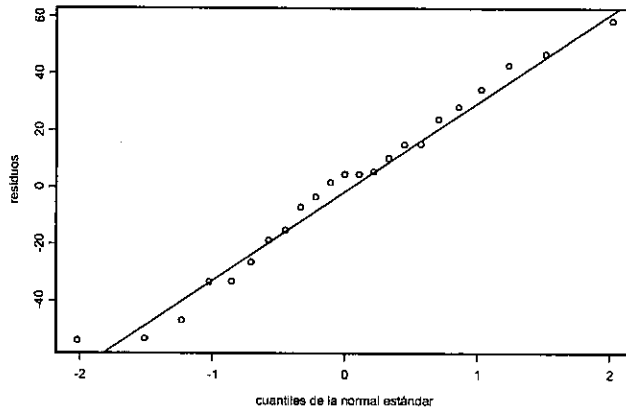
Los gráficos Q-Q de los residuos, que se muestran en la figura 5.3, no exhiben un patrón que haga dudar de la validez de la hipótesis de normalidad de los errores.



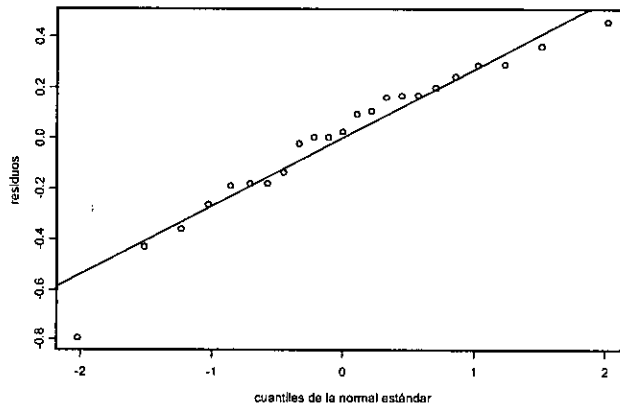
(a)



(b)



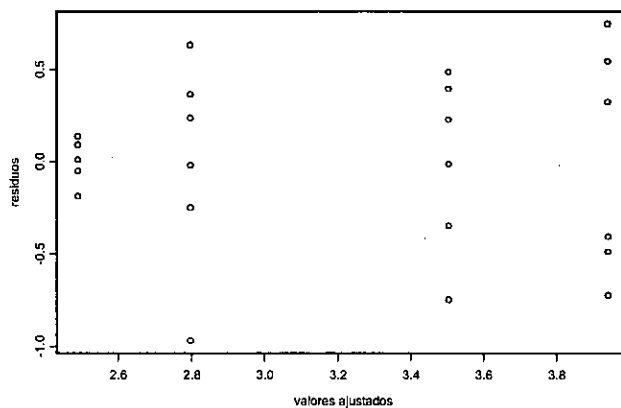
(c)



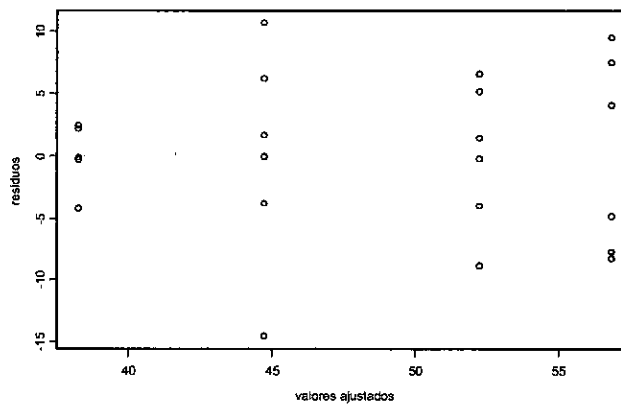
(d)

Figura 5.3. Gráficos  $Q-Q$ , correspondientes a la deformación (a), tensión (b), módulo (c) y logaritmo de la tenacidad (d), para el material con curado de ciclo corto.

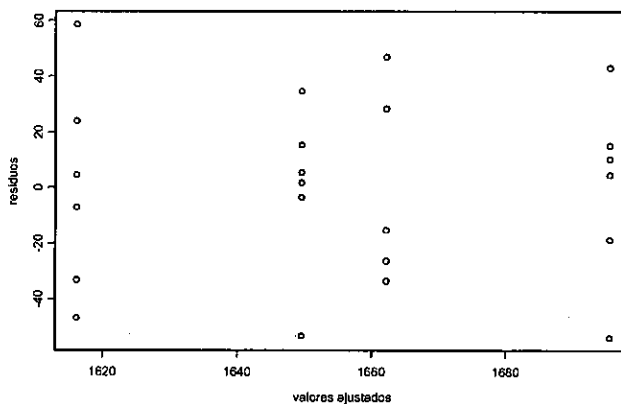
Por último, en la figura 5.4 se muestran los diagramas de dispersión de los residuos frente a los valores ajustados según el modelo. Salvo el correspondiente a la deformación, el cual parece sugerir que la varianza aumenta según la magnitud de la respuesta (un comportamiento que podría corregirse, en parte, con la transformación logarítmica), los gráficos son bastante compatibles con el supuesto de homoscedasticidad. Este resultado es consistente con el obtenido en el contraste de Levene.



(a)

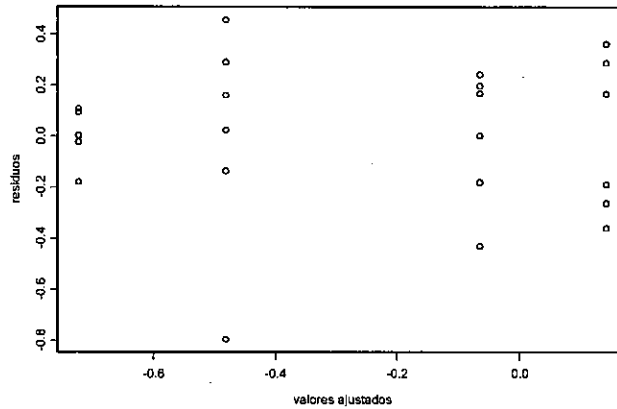


(b)



(c)





(d)

Figura 5.4. Gráfico de los residuos frente a los valores ajustados de la deformación (a), la tensión (b), el módulo (c) y el logaritmo de la tenacidad (d) para el material sometido a curado de ciclo corto.

### 5.2.1.2- Curado Ciclo Largo

Consideramos los datos de las tablas 5.12, 5.13, 5.14 y 5.15, en donde se presentan los valores numéricos de las cuatro propiedades mecánicas evaluadas en los ensayos de tracción, en función de los distintos porcentajes de ABS para el curado de ciclo largo (2 h a temperatura ambiente, 5 h a 40° C, 8 h a 60° C y 2 h a 120° C). Los valores reseñados corresponden a las distintas probetas ensayadas para cada material.

Probeta n°	0 % ABS	5 % ABS	10% ABS
1	9.934	5.263	6.404
2	9.621	5.141	5.652
3	7.409	6.459	6.439
4	10.970	8.237	5.384
5	10.722	8.045	5.525
6	8.742	6.980	6.212

Tabla 5.12. Deformación (%) en el punto de rotura, en función del porcentaje de ABS, para el material con curado de ciclo largo.

Probeta n°	0 % ABS	5 % ABS	10% ABS
1	87.739	68.997	70.312
2	87.514	64.932	64.775
3	75.426	87.320	73.358
4	89.048	90.515	63.921
5	87.697	86.338	60.394
6	84.242	81.545	66.122

*Tabla 5.13. Tensión (MPa) en la carga máxima, en función del porcentaje de ABS, para el material con curado de ciclo largo.*

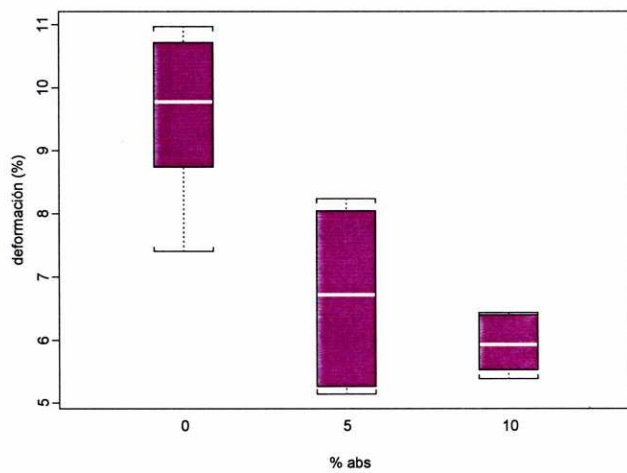
Probeta n°	0 % ABS	5 % ABS	10% ABS
1	1475.871	1543.113	1430.736
2	1491.367	1451.456	1347.453
3	1324.060	1624.456	1470.840
4	1484.403	1533.728	1395.420
5	1399.685	1543.008	1336.708
6	1465.036	1506.290	1372.539

*Tabla 5.14. Módulo (MPa) en función del porcentaje de ABS, para el material con curado de ciclo largo.*

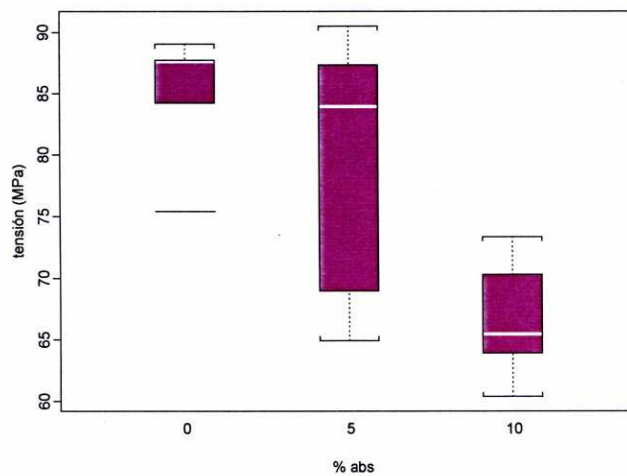
Probeta n°	0 % ABS	5 % ABS	10% ABS
1	5.498	1.940	2.528
2	5.263	1.770	1.991
3	3.190	3.052	2.642
4	6.490	4.326	1.862
5	5.920	4.081	1.824
6	4.479	3.188	2.275

*Tabla 5.15. Tenacidad (MPa) en función del porcentaje de ABS, para el material con curado de ciclo largo.*

En la figura 5.5 se presentan los diagramas de caja de las distintas propiedades analizadas según los distintos porcentajes de ABS.



(a)



(b)

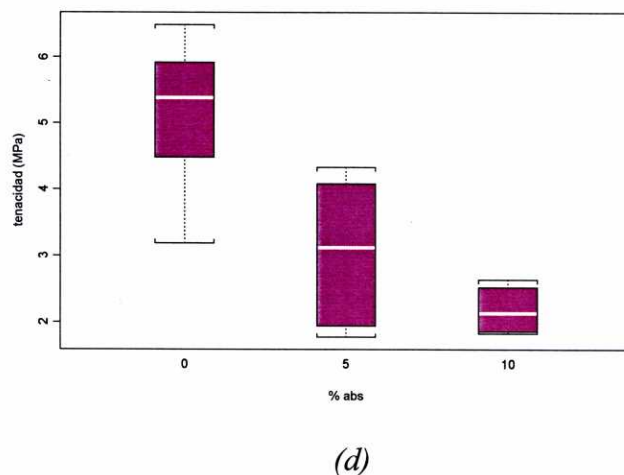
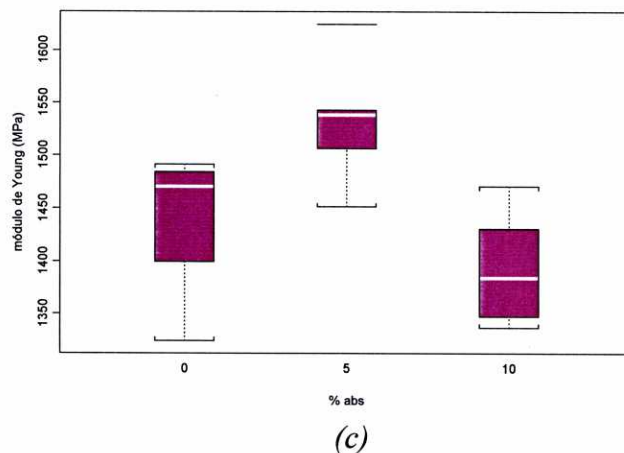


Figura 5.5. Diagramas de caja correspondientes a la deformación (a), tensión (b), módulo (c) y tenacidad (d), según los distintos porcentajes de ABS, para el material con curado de ciclo largo.

Se observa que las medianas para el material modificado están a distintas alturas que para el material sin modificar, lo que sugiere pensar en la posible existencia de diferencias significativas entre las medianas de las cuatro propiedades evaluadas en los materiales sometidos a las distintas modificaciones. En particular la mediana del módulo para el material modificado con el 5% de ABS es superior que en los otros porcentajes.

Como en el apartado anterior contrastamos la homogeneidad de la varianza con el contraste de Levene (Tabla 5.16).

Variable	F <sub>1</sub>	gl1	gl2	p-valor
Deformación	2.339	2	15	0.131
Tensión	4.070	2	15	0.039
Módulo	0.360	2	15	0.703
Tenacidad	2.214	2	15	0.144

*Tabla 5.16. Contraste de Levene para la deformación, la tensión, el módulo y la tenacidad, para el material con curado de ciclo largo.*

De los valores de la tabla decidimos no rechazar la hipótesis de homogeneidad de la varianza para ninguna de las variables estudiadas.

A continuación, se muestran las tablas ANOVA para la deformación porcentual (Tabla 5.17), tensión en el punto de rotura (Tabla 5.18), módulo (Tabla 5.19) y tenacidad (Tabla 5.20).

Fuente	Grados de libertad	Suma de Cuadrados	Cuadrados Medios	F <sub>0</sub>	p-valor
% ABS	2	44.0635	22.0317	17.6891	0.0001
Contrastes Polinómicos					
Lineal	1	39.5380	39.5380	31.7446	<0.0001
Cuadrático	1	4.5255	4.5255	3.6352	0.760
Error	15	18.6825	1.2455		

*Tabla 5.17. ANOVA para la deformación.*

Fuente	Grados de libertad	Suma de Cuadrados	Cuadrados Medios	F <sub>0</sub>	p-valor
% ABS	2	1126.024	563.012	10.6542	0.0013
Contrastes Polinómicos					
Lineal	1	1060.019	1060.019	20.0592	0.0004
Cuadrático	1	66.005	66.005	1.2490	0.2813
Error	15	792.665	52.844		

Tabla 5.18. ANOVA para la tensión.

Fuente	Grados de libertad	Suma de Cuadrados	Cuadrados Medios	F <sub>0</sub>	p-valor
% ABS	2	62092.13	31046.07	9.1947	0.0025
Contrastes Polinómicos					
Lineal	1	6859.30	6859.30	2.0314	0.1745
Cuadrático	1	55232.83	55232.83	16.3579	0.0011
Error	15	50647.93	3376.53		

Tabla 5.19. ANOVA para el módulo.

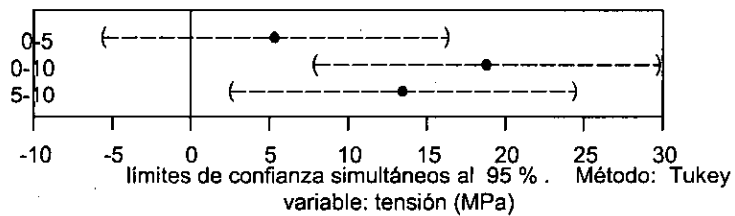
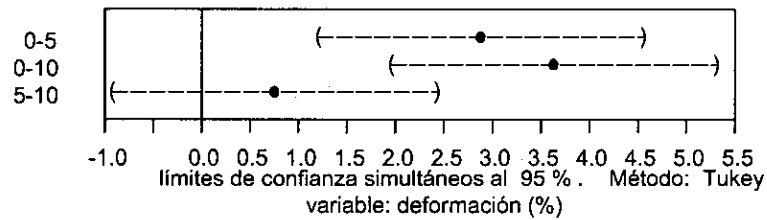
Fuente	Grados de libertad	Suma de Cuadrados	Cuadrados Medios	F <sub>0</sub>	p-valor
% ABS	2	27.6199	13.8010	15.9338	0.0002
Contrastes Polinómicos					
Lineal	1	26.1606	26.1606	30.1840	0.0001
Cuadrático	1	1.4593	1.4593	1.6837	0.2140
Error	15	13.0006	0.8667		

Tabla 5.20. ANOVA para la tenacidad.

Las tablas 5.17, 5.18, 5.19 y 5.20, tienen una interpretación similar. El porcentaje de ABS tiene un efecto significativo sobre todas las propiedades estudiadas. El efecto lineal es muy significativo para la deformación, la tensión y la tenacidad,

mientras que para el módulo es más significativo el efecto cuadrático. Este resultado es coherente con la interpretación de los diagramas de caja de la figura 5.5.

En la figura 5.6, vemos representados los intervalos de confianza de la diferencia de medias entre los tratamientos, considerados dos a dos, con el método de Tukey. Se observa que la modificación del 5% de ABS presenta diferencias significativas en la deformación porcentual, el módulo y la tenacidad con respecto al material sin modificar, mientras que en el material modificado con el 10% de ABS las diferencias más notables respecto al sistema neto aparecen en la deformación porcentual, la tensión y la tenacidad.



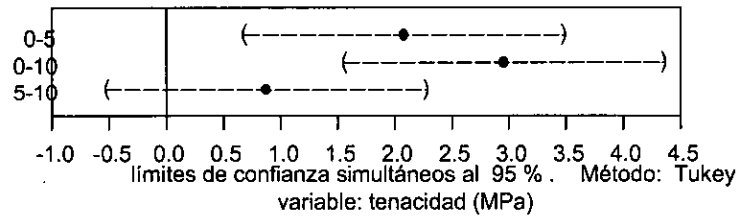
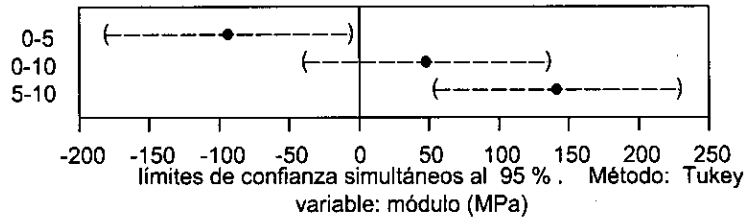
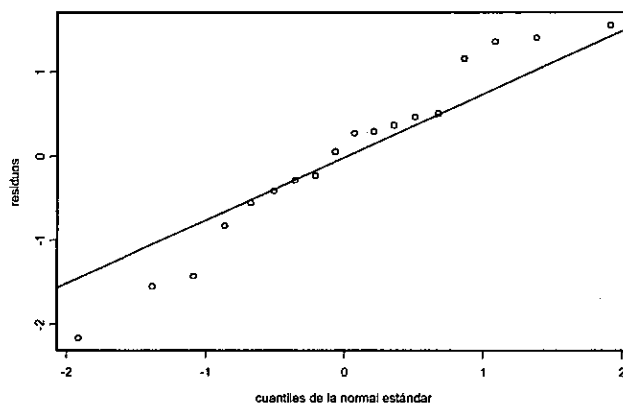


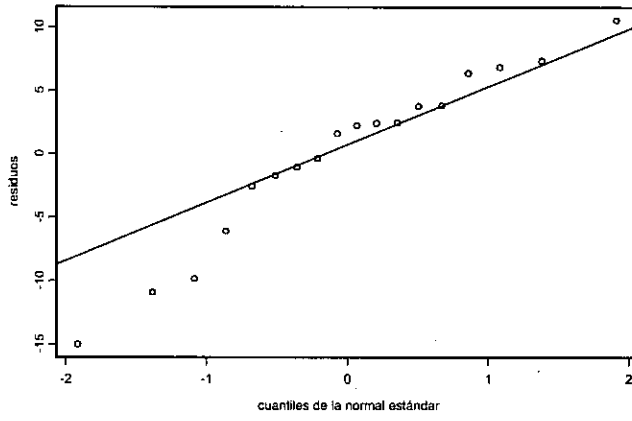
Figura 5.6. Comparación múltiple de medias por el método de Tukey, para el material con distintos porcentajes de ABS con curado de ciclo largo.

En la figura 5.7 se presentan los gráficos Q-Q de los residuos para las distintas propiedades:

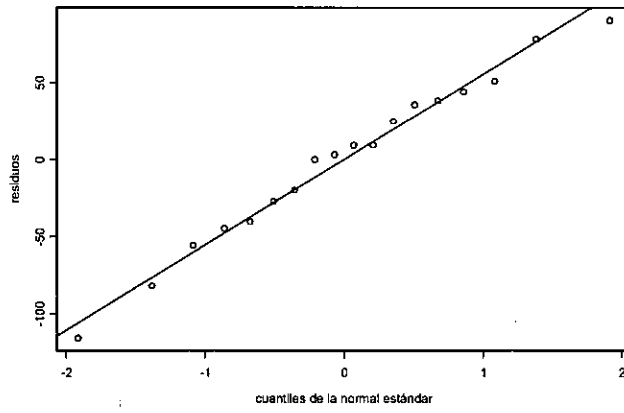


(a)

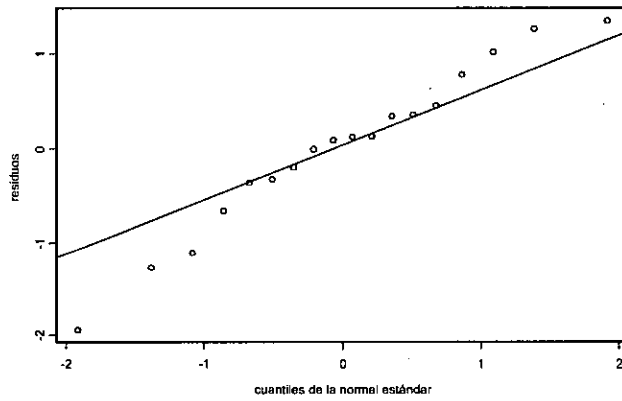




(b)



(c)

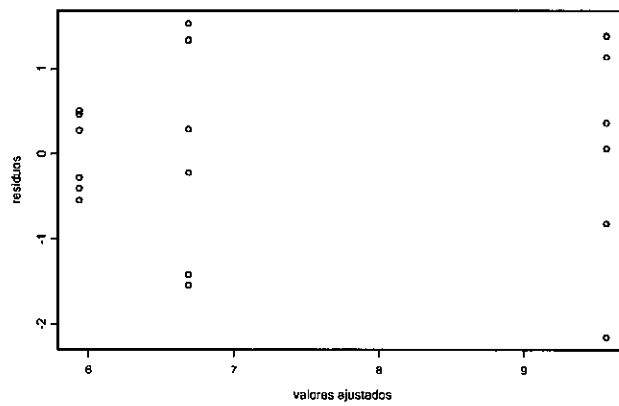


(d)

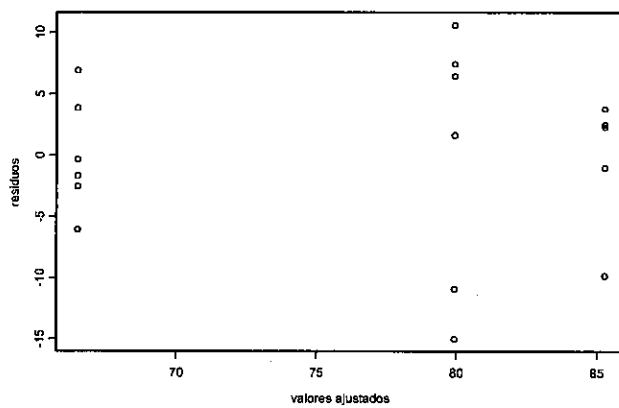
Figura 5.7. Gráficos Q-Q correspondientes a la deformación (a), tensión (b), módulo (c) y tenacidad (d), para el material con curado de ciclo largo.

Estos gráficos ponen de manifiesto cómo, salvo en el caso del módulo, la distribución de los residuos tiene colas más largas que las esperadas bajo la hipótesis de normalidad.

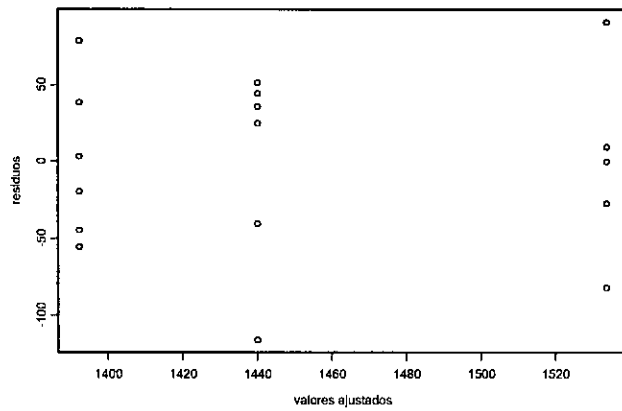
En la figura 5.8, se presentan los gráficos correspondientes a los residuos:



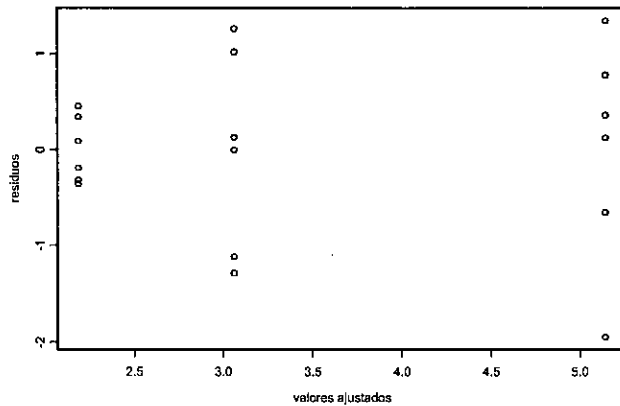
(a)



(b)



(c)



(d)

*Figura 5.8.- Gráfico de los residuos frente a los valores ajustados de la deformación (a), la tensión (b), el módulo (c) y la tenacidad (d) para el material sometido a curado de ciclo largo.*

De nuevo, encontramos patrones similares a los que comentamos en el apartado 5.2.1.1. Consideradas en conjunto, las figuras 5.7 y 5.8 no parecen cuestionar muy seriamente la aplicabilidad del análisis de la varianza.

## 5.2.2.- Ensayos de Dureza

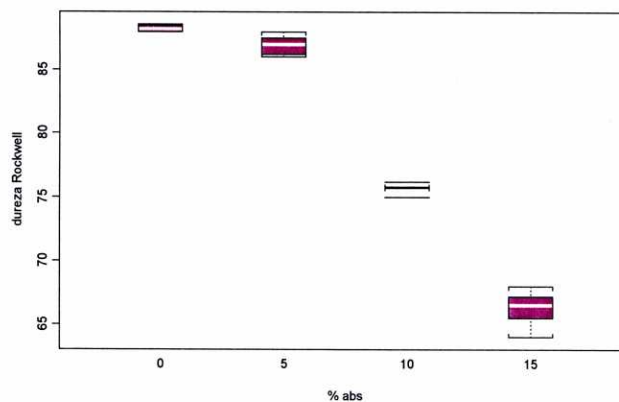
### 5.2.2.1- Curado Ciclo Corto

Consideramos los datos de la tabla 5.21, en donde se presentan los valores de dureza Rockwell obtenidos en los ensayos realizados con el durómetro Wolper Día-Testor 722 en función de los distintos porcentajes de ABS para el material sometido al curado de ciclo corto. Los valores corresponden a las 5 probetas ensayadas para cada material.

Probeta n°	0 % ABS	5 % ABS	10% ABS	15% ABS
1	88.0	86.2	75.7	66.5
2	88.0	87.0	76.2	67.2
3	88.0	86.0	75.0	68.0
4	88.6	88.0	75.8	65.5
5	88.5	87.5	75.8	64.0

*Tabla 5.21. Dureza Rockwel IM en función del porcentaje de ABS para el material con curado de ciclo corto.*

Realizamos previamente, como en los casos anteriores un análisis exploratorio de los datos. En la Figura 5.9 se presentan los diagramas de cajas de la dureza en función del porcentaje de ABS en la mezcla.



*Figura 5.9. Diagrama de caja de la dureza según los distintos porcentajes de ABS, para el material con curado de ciclo corto.*

Se observa que las cajas correspondientes al material sin modificar y al modificado con el 5% de ABS, están casi a la misma altura, lo que sugiere que no existen diferencias importantes entre los dos materiales con respecto a este parámetro. Sin embargo las medianas de la dureza para el material modificado con el 10% y el 15% de ABS son bastante inferiores a los valores observados para las otra dos modificaciones.

Como en los apartados anteriores, realizamos el contraste de Levene sobre la igualdad de las varianzas (Tabla 5.22).

Variable	F <sub>1</sub>	gl1	gl2	p-valor
Dureza Rockwell M	4.429	3	16	0.019

Tabla 5.22. Contraste de Levene para la dureza, para el material con curado de ciclo corto.

De acuerdo con el criterio adoptado, los valores observados en el contraste de Levene, aunque por escaso margen, no nos llevan a rechazar la hipótesis de homoscedasticidad.

A continuación, se muestran las tablas ANOVA para la dureza Rockwell M (Tabla 5.23).

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	F <sub>0</sub>	p-valor
% ABS	3	1610.869	536.956	631.899	<0.0001
Contrastes Polinómicos					
Lineal	1	1493.822	1493.822	1757.955	<0.0001
Cuadrático	1	82.825	82.825	97.469	<0.0001
Cúbico	1	34.223	34.223	40.274	<0.0001
Error	16	13.596	0.850		

Tabla 5.23. ANOVA para la dureza Rockwell M

La interpretación de la tabla 5.23, sugiere que el porcentaje de ABS tiene un efecto muy significativo sobre la dureza. Los efectos lineal, cuadrático y cúbico son significativos en este caso, aunque destaca la importancia del efecto lineal sobre los otros dos.

En la figura 5.10, se representan los intervalos de confianza de la diferencia de medias entre los tratamientos, considerados dos a dos, con el método de Tukey

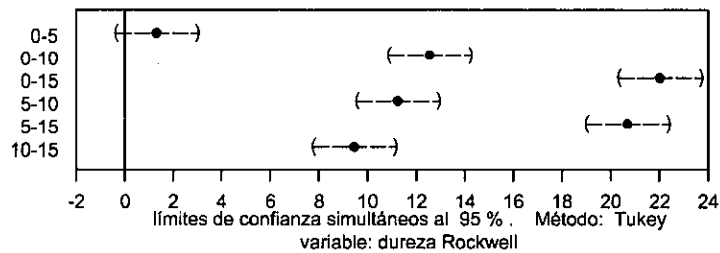


Figura 5.10. Comparación múltiple de medias por el método de Tukey, para el material con distintos porcentajes de ABS y curado de ciclo corto.

Esta gráfica refuerza la interpretación efectuada sobre los diagramas de caja de la figura 5.8, al no existir diferencias significativas con respecto a la dureza, entre el sistema neto y el material modificado con el 5% de ABS y sí en los otros casos.

En la figura 5.11, se presenta el gráfico Q-Q de los residuos.

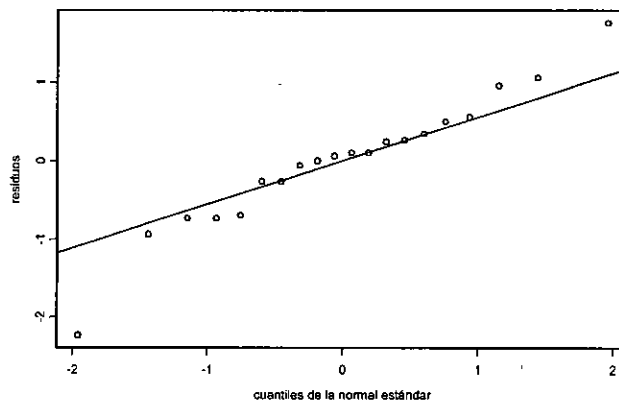
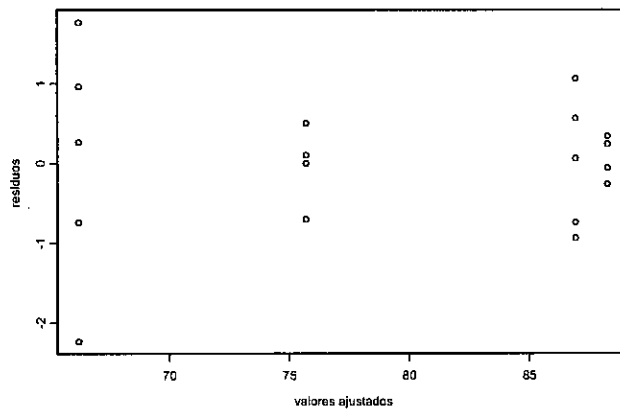


Figura 5.11. Gráfico Q-Q correspondiente a la dureza.

Este gráfico es compatible con la hipótesis de normalidad de los errores.

En la figura 5.12 se presenta el gráfico correspondiente a los residuos.



*Figura 5.12.- Gráfico de los residuos frente a los valores de dureza ajustados para el material sometido a curado de ciclo corto.*

### 5.2.2.2- Curado Ciclo Largo

En la tabla 5.24 se presentan los valores de dureza Rockwell M, en función de los distintos porcentajes de ABS, para el material sometido al curado de ciclo largo. Los valores corresponden a las distintas probetas ensayadas para cada material.

Probeta nº	0 % ABS	5 % ABS	10% ABS	15%ABS
1	90.4	89.8	79.5	88.0
2	90.2	89.8	76.0	88.0
3	90.8	91.6	79.0	87.0
4	91.0	90.2	78.8	87.8
5	90.0	90.0	78.0	88.2

*Tabla 5.24. Dureza Rockwell M en función del porcentaje de ABS para el material con curado de ciclo largo.*

En la figura 5.13 se presentan los diagramas de caja correspondientes a la dureza para los distintos porcentajes de ABS y para el material sometido al curado de ciclo largo.

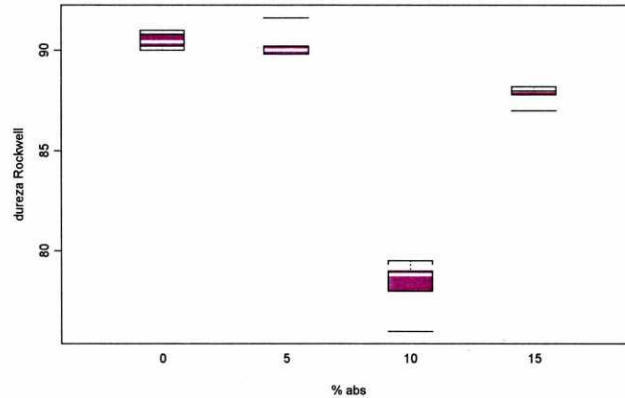


Figura 5.13. Diagrama de caja de la dureza según los distintos porcentajes de ABS para el material con curado de ciclo largo.

Observamos un comportamiento semejante al del material con el curado de ciclo corto en el caso del sistema neto y del sistema modificado con el 5% de ABS. Para el material modificado con el 15% de ABS, vemos que esta propiedad mejora sensiblemente el resultado obtenido con el curado anterior sin poscurado.

El p-valor obtenido en el contraste de Levene sugiere que no hay suficiente evidencia en contra de la hipótesis de homogeneidad de la varianza (Tabla 5.25).

Variable	F <sub>1</sub>	gl1	gl2	p-valor.
Dureza Rockwell M	2.136	3	16	0.136

Tabla 5.25. Contraste de Levene correspondiente a la dureza, para el material con curado de ciclo largo.

El resultado del análisis de la varianza se muestra en la tablas 5.26.



Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	F <sub>0</sub>	p-valor
% ABS	3	497.7415	165.9138	91.4521	<0.0001
Contrastes Polinómicos					
Lineal	1	100.6009	100.6009	141.0952	<0.0001
Cuadrático	1	118.4845	118.4845	166.3177	<0.0001
Cúbico	1	278.5561	278.5561	390.6818	<0.0001
Error	16	11.4080	0.7130		

Tabla 5.26. ANOVA para la dureza Rockwell M, para el material con curado de ciclo largo.

Del análisis de la tabla 5.26 se desprende que el porcentaje de ABS tiene un efecto muy significativo sobre la dureza. Los efectos lineal, cuadrático y cúbico son significativos, aunque destaca la importancia del efecto cúbico sobre los otros dos.

En la figura 5.14 se representan los intervalos de confianza de la diferencia de medias entre los tratamientos construidos según el método de Tukey. Se observa un comportamiento análogo al del material sometido al curado de ciclo corto. No existen diferencias significativas con respecto a la dureza, entre el sistema neto y el material modificado con el 5% de ABS y sí en los otros casos.

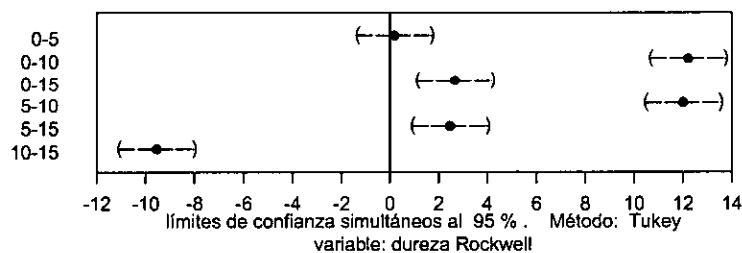


Figura 5.14. Comparación múltiple de media por el método de Tukey, para el material con distintos porcentajes de ABS y curado de ciclo largo.

En las figuras 5.15 y 5.16, se analizan gráficamente los residuos.

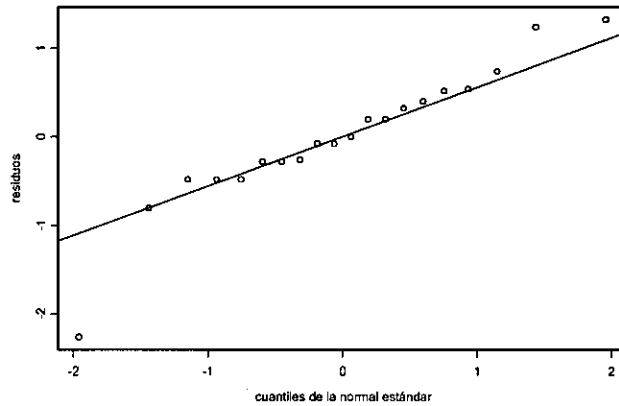


Figura 5.14. Gráfico Q-Q de los residuos para la dureza del material sujeto a curado de ciclo largo.

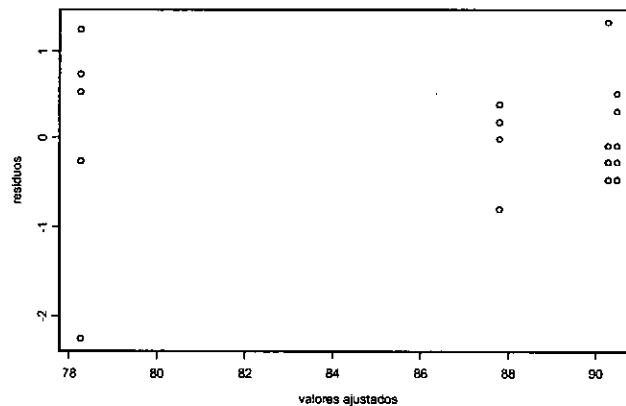


Figura 5.15. Gráfico de los residuos frente a los valores de dureza ajustados para el material sometido a curado de ciclo largo.

Ninguno de los dos gráficos revela violaciones importantes de las hipótesis del modelo, aunque quizá sí la posible presencia de un valor extremo (**outlier**) en el grupo con el 10% de ABS.

En cualquier caso, insistimos en la relativa robustez del análisis empleado frente a desviaciones ligeras de las hipótesis del modelo.



**CAPÍTULO 6**  
**CONCLUSIONES**



## CONCLUSIONES

A lo largo de este trabajo se han estudiado varios sistemas poliméricos:

- El sistema epoxi DGEBA/1.3 BAC, sometido a dos ciclos de curado y posterior degradación:
  - Curado de ciclo corto: 2 h a temperatura ambiente seguidas de 5 h a 40° C y 8 h a 60° C.
  - Curado de ciclo largo: 2 h a temperatura ambiente seguidas de 5 h a 40° C, 8 h a 60° C y un poscurado de 24h a 150° C.
  - Degradación: 2 h a temperatura ambiente seguidas de 5 h a 40° C y 8 h a 60° C + 240h a 150° C.
- el terpolímero ABS
- modificaciones del sistema DGEBA/1.3 BAC con distintos porcentajes de ABS:
  - Curado de ciclo corto
  - Curado de ciclo largo
  - Degradación

Y se emplearon distintas técnicas experimentales y estadísticas:

- Análisis térmico:
  - Dinamomecánico
  - Termogravimétrico
- Análisis mecánico:
  - Tensión - Deformación
  - Dureza
  - Impacto
- Microscópicas:
  - Microscopía electrónica de barrido

- Análisis de la varianza

En los capítulos 4 y 5 se presentaron los resultados obtenidos en los distintos ensayos experimentales efectuados así como del estudio estadístico de los mismos, señalando algunas tendencias significativas que permiten relacionar las propiedades evaluadas con las estructuras de los sistemas considerados.

A continuación se relacionan con carácter global los resultados más significativos que se pueden concluir del estudio realizado:

- El epoxi neto tiene menor estabilidad térmica que el ABS y la estabilidad térmica del material apenas se ve influida por la adición del termoplástico con uno u otro curado.
- En cuanto al residuo a 800° C observamos que es prácticamente despreciable para el ABS neto y que se mantiene a un valor casi constante y próximo al del epoxi neto en todas las mezclas.
- Las muestras modificadas prácticamente no presentan disminución en las propiedades térmicas.
- En la zona de la transición vítrea se observa un ligero descenso de la temperatura y de la altura del pico en el material modificado y sometido a curado de ciclo corto sin embargo para el material con curado de ciclo largo se observa un aumento en la  $T_g$ , tanto en el sistema neto como en el modificado con el 5% de ABS.
- La presencia de ABS altera los valores de la energía de activación asociada en las distintas composiciones con respecto al sistema epoxi neto aumentando ligeramente con la adición del termoplástico.
- Con respecto al material sometido al curado de ciclo corto, el porcentaje óptimo para los parámetros de los ensayos de tracción es el que contiene el 5% de ABS<sup>97</sup>.
- Los valores de los parámetros en los ensayos de tensión-deformación correspondientes al curado más largo son superiores a los del curado más

corto, obteniéndose para cada porcentaje de termoplástico una mejora en las propiedades analizadas.

- El ABS presenta un punto de fluencia y su deformación a la rotura y tenacidad son mucho más elevadas que las del epoxi neto o modificado, como corresponde a un material dúctil.
- Se observa una mayor dureza a la penetración para el sistema sin modificar, disminuyendo ésta conforme aumenta el porcentaje de termoplástico. Cabe señalar, no obstante, que para el porcentaje del 5% la disminución es muy pequeña (inferior al 1.5%).
- La energía absorbida en la fractura es significativamente mayor para las probetas sin entalla, en todas las composiciones y el valor obtenido presenta un ligero aumento para la mezcla del 5% de ABS con respecto a los valores de las otras composiciones y del material sin modificar. No obstante como los valores que presentan las desviaciones típicas son relativamente altos, estas conclusiones se deben de considerar con ciertas reservas.
- El ABS neto absorbe mucha más energía en la rotura por impacto que el sistema epoxi DGEBA/1.3 BAC, en correspondencia con la naturaleza frágil y dúctil de los materiales.
- De la observación por SEM, se deduce que tanto el sistema neto como el modificado presentan diferente rugosidad en las zonas de tensión y compresión de la superficie de fractura.
- En los sistemas modificados con el 5 % y 10 % de ABS, se observa una separación de fases y el tamaño de los dominios dispersos de ABS crece con el contenido de termoplástico en la mezcla.
- Se puede deducir una cierta relación entre las propiedades mecánicas y la morfología. Las propiedades mecánicas son mejores con una distribución bimodal de las partículas.
- La morfología del sistema depende tanto del contenido de ABS como de las condiciones del curado.



- Las propiedades termogravimétricas del sistema no se ven alteradas después de haber mantenido el sistema 240h a una temperatura de 150° C.
- El aumento de horas de degradación produce un desplazamiento hacia mayores temperaturas del pico en la curva  $\tan \delta$ , así como una disminución en la altura del mismo y en el área limitada bajo dicha curva y el módulo disminuye de forma notable.
- En todos los casos se observa una importante disminución de todas las propiedades mecánicas con el tiempo de degradación pudiéndose concluir que el material se vuelve más frágil y quebradizo.
- Del análisis estadístico realizado a los resultados de los ensayos tensión-deformación, parece deducirse que el porcentaje de ABS en la mezcla tiene un efecto significativo sobre las distintas propiedades mecánicas evaluadas, correspondiendo al material modificado con el 5% de ABS valores superiores de las medianas.
- Con respecto a la dureza, el análisis estadístico sugiere que el porcentaje de ABS tiene un efecto muy significativo sobre la misma. No existiendo diferencias significativas entre el sistema neto y el modificado con el 5% de ABS y sí en los otros casos.
- En todos los casos, el análisis de la varianza se presenta relativamente robusto frente a desviaciones ligeras de las hipótesis del modelo.

### **6.1. - Sugerencias para Futuras Líneas de Investigación**

En este trabajo se han utilizado fundamentalmente dos técnicas para evaluar las propiedades mecánicas del compuesto DGEBA-1,3 BAC modificado con distintos porcentajes de ABS: Ensayos de Tracción en una Máquina Universal de Ensayos y Ensayos de Impacto con un Péndulo Instrumentado.

Puesto que las resinas epoxis presentan un comportamiento frágil a la rotura, sería adecuado ampliar el estudio realizado con otro tipo de ensayos:

- Ensayos de flexión en tres puntos
- Ensayos de compresión
- Ensayos Charpy con probetas con distintas longitudes de entalla

Además sería interesante, avanzar en el estudio de la Mecánica de la Fractura, con objeto de determinar parámetros esenciales en el comportamiento de los materiales ante la rotura:

- Balance energético de Griffith (G)
- Factor de intensidad de tensiones (K)
- Integral J

En cuanto al estudio estadístico, este podría ser ampliado utilizando la teoría de Weibull, basada en la aleatoriedad de las tensiones de rotura y que deben tratarse, en consecuencia, como variables aleatorias que siguen una determinada función de distribución, la denominada función de distribución de probabilidad de Weibull.



**REFERENCIAS**



**REFERENCIAS**

1. Confederación Española de Empresarios de Plásticos. Informe de 2000
2. A. F. Yee, J. Du y M. D. Thouless, En Polymer blends. Volumen 2: Performance, D. R. Paul and C. B. Bucknall, John Wiley and Sons, New York. (2000)
3. R. A. Pearson. Advances in Chemistry Series 233,17, 405-425. (1993)
4. M. J. Abad López, Tesis Doctoral, Santiago. (1999)
5. J. Cano Malagón, Tesis Doctoral, Santiago. (1995)
6. L. Miaw-Ling, C. Kuo-Hui, C. Feng-Chih, L. Ming-Shiu y M. M. Chen-Chi, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 35, 2183. (1997)
7. F. Fernández-Nograro, A. Valea, R. Llano-Ponte, I. Mondragón. Eur. Polym. J., 32, 257. (1996)
8. J. R. Fried en Polymer Science and Technology, Prentice Hall. Englewood Cliffs (NJ). (1995)
9. W. H. Carothers en Chem. Rew. 8, 353. (1931)
10. W. Michaeli, H. Greif, H. Kaufmann, F. J. Vossebürger en Introducción a la Tecnología de los Plásticos. Hanser Editorial, Barcelona (1998)
11. J. J. Aklonis y W. J. Macknighth en Introduction to Polymer Viscoelasticity, (2ª Ed). John Wiley & Sons, New-York. (1992)
12. A. V. Tobolsky en Properties and Structure of Polymers. John Wiley & Sons, New York. (1967)

13. E. Riande, R. Díaz-Calleja, M. Prolongo, R. Masegosa y C. Salom en *Polymer Viscoelasticity*. Marcel Dekker, New York. (2000)
14. T. L. Richardson y E. Lokensgard en *Industria del plástico: plástico industrial*. Paraninfo, Madrid. (2000)
15. J.A. Brydson en *Plastics materials*. Butterworth-Heinemann, Oxford. (1993)
16. E. Turi en *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Vol. II. Academic Press, San Diego. (1997)
17. J. R. Fried en *Polymer Science and Technology*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs New Jersey. (1995)
18. J. N. Sultan, R.C. Laible, F.J. McGarry, *J. Appl. Polym. Sci.* 6,127. (1971)
19. W. D. Bascom, R.L. Cottington, R.L. Jones, P. Peyser, *J. Appl. Polym. Sci.* 19, 2545. (1975)
20. B. Ellis en *Chemistry and Thechnology of Epoxy Resins*. Blackie Academic and Professional, London. (1993)
21. F. J. Juanes, A. Valea, I. Mondragón. *Macromoléculas, Coloides y Reología*, 4S-25. 26ª Reunión bienal de la Real Sociedad Española de Química, (1997)
22. R. A. Pearson y A. E. Yee en *Tough Composite Materials: Recent Developments*, p. 157. Noyes Publishing, Par Ridge, U. S. A. (1987)
23. Girard-Reydet, V. Vicard, J.P.Pascault, H.J. Sautereau. *J. Appl. Polym. Sci.* 65, 2433. (1997)
24. C. B. Bucknall, C. M. Gómez y I. Quintard, *Polymer* 35, 353. (1994)
25. D. J. Hourston y L. M. Lane, *Polymer* 33, 1397. (1992)
26. R. A. Pearson y A. F. Yee, *Polymer*. 34, 3658. (1993)

27. C. C. Su, J. F. Kuo y E. M. Woo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 33, 2235. (1995 )
28. W. Hellerich, G. Harsch, y S. Haenle en *Guía de Materiales Plásticos*. Hanser, Barcelona. (1992)
29. Copolímeros de Estireno. Hoja Técnica de Polidux. (1998)
30. Technical Information: Miwon ABS Resin. Miwon Petrochemical Corporation, Seoul. (1994)
31. T. Hatakeyama y F. X. Quinn en *Thermal Analysis. Fundamentals and applications to polymer science*. John Wiley & Sons, Chichester. (1994)
32. U. Eisele en *Introduction to Polymer Physics*. Springer- Verlag, Berlín. (1990)
33. Perkin Elmer, manual de DMA 7. Dynamic Mechanic Analyzer, 7 Series Thermal Analysis System. (1989)
34. E. Nielsen y R. F. Landel en *Mechanical properties of polymers and composites*. M. Dekker, New-York. (1994)
35. J. Foreman, S.R. Sauerbrunn y C.L. Marcozzi, *North Am. Therm. Anal. Conf.*, 22<sup>nd</sup>, pg.52. (1993)
36. E. Kaiserberger, *Proc.8th.ICTA.Thermochim.Acta*, 93, 291. (1985)
37. P. F. Nogueira López, Tesis Doctoral, Santiago. (1998)
38. B. Dickens y J. H. Flynn en *Polymer Characterization*. C. D. Craver, American Chemical Society, U. S. A. (1983)
39. A. W. Coats y J. P. Redfern. *Analyst*, 88, 906. (1963)
40. W. W. M. Wendlant en *Thermal Analysis*. John Wiley & Sons, New York. (1986)



41. Users Manual 1020 Series TGA7. Thermal Analysis System, The Perkin-Elmer Corporation. (1993)
42. R. P. Brown en Handbook of Plastics Test Methods. George Godwin, London. (1981)
43. ASTM D638M, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. (1993)
44. ISO/ DIS 527, Plastics Determination of Tensile Properties. (1993)
45. H. S. Kaufman en Polymers. Classification by Use and Properties, Corish, Pergamon Press. (1992)
46. Materials Testing Instruments Serie 500. Instruction Manuals, Instron Corporation. (1994)
47. J. M. Lasheras y J. F. Carrasquilla en Ciencia de Materiales. Editorial Donostiarra, San Sebastián. (1992)
48. J. J. Gouza, en Testing of Polymers, J. V. Schmitz, Interscience publisher, New York. (1996)
49. ASTM E10 Test, Method for Brinell Hardness of Metallic Materials. (1984)
50. ASTM D785 Standard Test Method for Rockwell Hardness of Plastics and Electrical Insulating Materials. (1993)
51. ASTM E92 Test, Method for Vickers Hardness of Metallic Materials. (1982)
52. Instron Wolpert. Hardness-Testing Machine Dia-Testor Series 700. Operating Manual. Instron Corporation. (1996)
53. ISO 180 Plastics. Determination of Izod Impact Strength. (1993)

54. ASTM D256 Impact Resistance of Plastics and Electrical Insulating Materials. Standard Test Methods for Determining the Pendulum Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics. (1993)
55. ISO 179 Plastics - Determination of Charpy Impact Strength, (1996)
56. J. Cano, A. Torres, M. J. Abad, L. Barral, F. Díez, J. López y C. Ramírez, Polym. Int. En prensa (2002)
57. J. Sikorski, 4th. International Conference, Electro Micro. Berlin 1, 686. (1958)
58. A. E. Woodward en Atlas of Polymer Morphology. Hanser Publishers, Munich. (1989)
59. D. Campbell y J. R. White, Polymer Characterization. Chapman and Hall, London. (1989)
60. S. C. Kim y L. H. Sperling en IPNs Around the World. John Wiley & Sons, Chichester. (1997)
61. M. Franco, I. Mondragón, C. B. Bucknall J. Appl. Polym. Sci. 72, 427-434. (1999).
62. L. Barral., J. Cano, J. López J, I. López - Bueno, P. Nogueira, M. J. Abad y C. Ramírez. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 38, 351 -361. (2000)
63. B C Burton, J. Apply Polym. Sci. 47, 1821. (1993)
64. J. G. Dunn, Application Note 250, Stanton Redcraft Ltd, London
65. L. Erdey, F. Paulik & J. Paulik, Nature 174, 885. (1954 )
66. A. E. Newkirk & E. L. Simons, Talanta 13, 489. (1962)

67. L. Barral, J. Cano, J. López, I. López-Bueno, P. Nogueira, C. Ramírez, A. Torres y M. J. Abad, *Thermochimica Acta* 344, 137-143. (2000)
68. B. Ellis, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. Blackie Academic & Professional, London. (1993)
69. I. Mondragón, P. M. Remiro, M. D. Martín, A. Valea, M. Franco y V. Bellenguer, *Polymer International*, 47, 152-158. (1998)
70. B. Ellis, M. S. Found. J. R. Bell, *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 1493. (1996)
71. A. Hale, C. W. Makoso. H. E. Bair. *Macromolecules*, 24, 2610, (1991)
72. B. Wunderlich en *Thermal Analysis*. Academic Press, Boston. (1990)
73. L. Barral, J. Cano, A. J. López, J. López, P. Nogueira y C. Ramírez, *J. Thermal Anal.*, 41, 1463. (1994)
74. F. Galloudec, F. Costa-Torro, F. Laupretre, y B. Jasse, *J. Apply. Polym. Sci.* 47, 823. (1993)
75. M. J. Abad, L. Barral, J. Cano, J. López, P. Nogueira, C. Ramírez, A. Torres *European Polym. J.* 37, 1613-1623. (2001)
76. L. Barral, J. Cano, J. López, P. Nogueira, C. Ramírez, *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 1841-1849. (1997)
77. K. Xiao and L. Ye en *Polym. Eng. Sci.* 40, 1. (2000)
78. D. I. Wimpenny, *Materials & Design*, 13, 1, 29-32. (1992)
79. V. Shah, *Handbook of Plastics Testing Technology*. John Wiley & Sons, New York. (1984)

80. J. F. Kalthoff. en *Impact and Dynamic Fracture of Polymers and Composites*, ESIS Publication 19. J. G. Williams & A. Pavan, Mechanical Engineering Publications, London. (1995)
81. ISO 2818, *Plastics-Preparation of test specimens by machining*, en ISO & IEC Selected Standard para la Industria del Plástico (1997)
82. E. Q. Clutton y A. D. Channell en *Impact and Dynamic Fracture of Polymers and Composites*, ESIS Publication 19, J. G. Williams & A. Pavan. Mechanical Engineering Publications, London. (1995)
83. L. Barral, J. Cano, J. López, I. López-Bueno, P. Nogueira, C. Ramírez, A. Torres y M. J. Abad, *J. Therm. Analy. Cal.* 56, 1025-1032. (1999)
84. P. Budrugaec and E. Segal, *J. Therm. Analys.* 53, 801-808. (1998)
85. J. R. M. D'Almeida and N. Cella, *J. Appl. Polym. Sci.* 77, 2486. (2000)
86. I. M. Ward y D. W. Hadley en *An introduction to the mechanical properties of solid polymers*. John Wiley & Sons, Chischester, England. (1993)
87. I. M. Ward, en *Mechanical properties of Solid Polymers*. John Wiley & Sons, Chischester, England. (1990)
88. P. C. Powell en *Engineering with Polymers*. Chapman & Hall, London New York. (1983)
89. J. López, C. Ramírez, M. J. Abad, L. Barral, J. Cano y F. J. Díez, *Polym. Internat.* En prensa (2002)
90. Tonghui Chen, Yaowen Bai, Renhui Sun. *J. Appl. Polym. Sci.* 67, 569-575. (1998)

91. D. C. Montgomery en Design and Análisis of experiments (4ª edition). John Wiley & Sons, New York. (1996)
92. M. D. Ugarte y A. F. Militino en Estadística Aplicada con S-Plus. Universidad Pública de Navarra, Pamplona. (2001)
93. C. R. Hicks en Fundamental Concepts in the Design of Experiments. Saunders College Publishing, New York. (1993)
94. G. A. F. Seber en Lineal Regression Analysis. John Wiley & Sons, New York. (1977)
95. G. E. P. Box, W. G. Hunter & J. S. Hunter. en Estadística para investigadores: introducción al diseño de experimentos, análisis de datos y construcción de modelos. Reverté, Barcelona. (1988)
96. E. Uriel Jiménez en Análisis de datos. Series temporales y análisis multivariante. A. C., Madrid. (1995)
97. A. Torres, M. J. Abad, L. Barral, J. Cano, F. J. Díez, J. López y C. Ramírez, Anales de Ingeniería Mecánica Vol. 2, 1219-1224. (2000)

- I. <http://www.anaip.es/index.html>
- II. <http://www.psrc.usm.edu/spanish/index.htm>
- III. <http://www.fittema.com/att/di1.htm>
- IV. <http://www.frg.utn.edu.ar/cienciad.pdf>
- V. <http://ttt.upv.es/~avicente/curso/unidad2/indicadores.html>
- VI. <http://www.uv.es/~aldas/ppdocen3.html#Documentación>



UNIVERSIDADE DA CORUÑA  
Servicio de Bibliotecas



1700759608