BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

Universidad de Santiago de Compostela

Estudio cinético, dinamomecánico y termogravimétrico del sistema epoxídico BADGE (n=0)/m-XDA mediante las técnicas de análisis térmico: DSC, DMA y TGA. Construcción de un diagrama TTT

Libertad Fraga Grueiro

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

Tesis de Doctorado

Facultad: Física

Director: Lisardo Núñez Regueira

2001

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

GRUPO DE INVESTIGACIÓN **TERBIPROMAT**

Estudio Cinético, Dinamomecánico y Termogravimétrico del Sistema Epoxídico BADGE (n=0)/m-XDA Mediante las Técnicas de Análisis Térmico: DSC, DMA y TGA. Construcción de un Diagrama TTT

Memoria presentada por:
Dña. Libertad Fraga Grueiro
Para optar al ***Grado de Doctora en Ciencias Físicas***

Santiago de Compostela, Junio de 2001

UNIVERSIDADE DE
SANTIAGO DE COMPOSTELA

TERBIPROMAT
TERMODINÁMICA DE BIOPROCESOS Y MATERIALES
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

Lisardo Núñez Regueira, Profesor Titular del Departamento de Física Aplicada de la Universidade de Santiago de Compostela.

INFORMO:

Que la memoria titulada "***Estudio Cinético, Dinamomecánico y Termogravimétrico del Sistema Epoxídico BADGE n=0/m-XDA Mediante las Técnicas de Análisis Térmico: DSC, DMA y TGA. Construcción de un Diagrama TTT***" ha sido realizada bajo su dirección y la de la Dra. Mª Rosa Núñez Pardo de Vera por la licenciada Dña Libertad Fraga Grueiro y constituye la Tesis doctoral que presenta para optar al Grado de Doctora en Ciencias Físicas.

Santiago de Compostela, a 15 de Junio de 2001

Fdo: Lisardo Núñez Regueira

Fdo: Mª Rosa Núñez Pardo de Vera

Prof. Dr. Lisardo Núñez Regueira. Director del Grupo de Investigación **TERBIPROMAT**
Dpto. de Física Aplicada. Facultade de Física. Universidade de Santiago
Telf./FAX: +34-981-524350 y 981-563100 ext.14007, e-mail: falisar1@uscmail.usc.es
Av. J. M. Suárez Núñez S/N. 15782. Santiago (Spain)

UNIVERSIDADE DE
SANTIAGO DE COMPOSTELA

TERBIPROMAT
TERMODINÁMICA DE BIOPROCESOS Y MATERIALES
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

El contenido de esta Tesis no podrá ser reproducido, ya sea en todo o en parte, bajo ningún tipo de soporte, ni en ninguna lengua ya sea nacional o extranjera, sin la autorización expresa del Prof. Dr. D. Lisardo Núñez Regueira.
Santiago de Compostela, a 15 de junio de 2001

Fdo: Libertad Fraga Grueiro

Fdo: Mª Rosa Núñez Pardo de Vera

Fdo: Lisardo Núñez Regueira

Prof. Dr. Lisardo Núñez Regueira. Director del Grupo de Investigación **TERBIPROMAT**
Dpto. de Física Aplicada. Facultade de Física. Universidade de Santiago
Telf./FAX: +34-981-524350 y 981-563100 ext.14007, e-mail: falisar1@uscmail.usc.es
Av. J. M. Suárez Núñez S/N. 15782. Santiago (Spain)

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

A mis padres

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

Agradecimientos

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

En primer lugar quiero agradecer tanto al *Profesor Lisardo Núñez Regueira* como a *María Rosa Núñez Pardo de Vera*, la oportunidad que me han dado al confiar y apoyar este trabajo desde el primer día.

A todos los compañeros que habéis pasado por el grupo Terbipromat, en particular los del grupo de polímeros, y aquellos que aún seguís, por vuestra colaboración y ayuda en todo momento.

A *Ana* y *Xurxo* por vuestra amistad tanto dentro como fuera del laboratorio.

A *mi familia*, en particular a quienes va dedicado este trabajo, porque habéis hecho todo lo que estuvo en vuestras manos para que este trabajo saliera adelante; desde luego, sin vosotros no estaría ahora escribiendo estas líneas. También a ti abuela "*Maruxa*", por haberme soportado durante los años más difíciles.

A *Antonio*, *Elena* y *María Elena*, por la cantidad de veces que habéis recorrido la carretera A Coruña - Santiago, para echarme una mano cuando os necesitaba.

A mi hijo *Eloi*, por haberme enseñado que siempre se tiene más paciencia y tiempo del que se cree tener.

Y por último a ti *José*, por estar a mi lado en todo momento y compartir las alegrías y penas que me ha llevado realizar este trabajo.

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

Índice

1. INTRODUCCIÓN 1

2. MATERIALES 3

2.1. Breve historia de los polímeros 3

2.2. Generalidades de los materiales poliméricos 4

2.3. Resinas Epoxi 5

2.4. Endurecedores 7

2.5. Proceso de curado 7

2.6. Bibliografía 9

3. CINÉTICA DE CURADO 11

3.1. Modelo cinético 11

3.1.1. Reacciones del grupo epoxi 12

3.1.2. Ecuaciones cinéticas 14

3.1.3. Control por difusión 16

3.2. Descripción del equipo. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) 20

3.2.1. Introducción 20

3.2.2. Descripción del DSC 21

3.2.3. Calibrado del DSC 24

3.2.4. Aplicaciones del DSC 27

3.3. Parte experimental 27

3.3.1. Determinación del calor de reacción. Régimen dinámico 29

3.3.2. Velocidad de reacción y grado de conversión 31

3.3.3. Aplicabilidad del modelo cinético elegido 35

3.4. Parámetros cinéticos 42

3.4.1. Órdenes de reacción 42

3.4.2. Parámetros de difusión 45

3.4.3. Energías de activación 46

3.4.4. Separación de la contribución de las reacciones de orden-n y autocatalítica 48

3.4.5. Estudio Termodinámico 50

3.5. Bibliografía 53

4. DIAGRAMA DE TRANSFORMACIÓN TIEMPO-TEMPERATURA (TTT)..... 56

4.1. Gelificación 56

4.1.1. Tiempos de gel 57

4.2. Energía de activación de polimerización 58

4.3. Dependencia de T_g con la conversión y las condiciones de curado 59

4.4. Vitrificación 63

4.5. Correspondencia Tiempo-Temperatura con los datos calorimétricos 65

4.6. Construcción e interpretación del diagrama TTT 68

4.6.1. Ciclo de curado 69

4.7. Bibliografía 71

5. ANÁLISIS DINAMOMECÁNICO..... 72

5.1. Bases del análisis dinamomecánico 72

5.2. Descripción del equipo. Analizador Dinamomecánico DMA 7..... 75

5.2.1. Introducción 75

5.2.2. Descripción del DMA 7 77

5.2.3. Calibrado del DMA 7 79

5.2.4. Aplicaciones 80

5.3. Desarrollo experimental 81

5.4. Energía de activación y Masas moleculares 84

5.5. Bibliografía 86

6. CINÉTICA DE TERMODEGRADACIÓN 88

6.1. Mecanismo de reacción 88

6.1.1. Métodos diferenciales 92

6.1.2. Métodos integrales 94

6.1.2.1.Método de Flynn-Wall-Ozawa 94

6.1.2.2. Método de Cotas-Redfern 95

6.1.2.3. Método de Van Krevelen y Horowitz-Metzger 96

6.1.2.4. Método de Criado para la determinación del mecanismo de reacción..... 96

6.2. Descripción del equipo. Termobalanza gravimétrica TGA7..... 97

6.2.1. Introducción 97
6.2.2. Características de la termobalanza TGA 7 99
6.2.3. Calibrado de la TGA 7 100
6.2.4. Parámetros característicos en las curvas termogravimétricas 102
6.2.5. Análisis de un termograma y de su derivada 103
6.3. Procedimiento Experimental 104
6.4. Predicción del Tiempo de Vida Media 118
6.4.1. Introducción 118
6.4.2. Determinación del tiempo de vida media considerando el mecanismo de reacción 121
6.5. Bibliografía 125

7. CONCLUSIONES 127

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

1. Introducción

1. INTRODUCCIÓN

El éxito de los materiales poliméricos radica en el balance equilibrado que poseen entre sus propiedades físicas, sus excelentes características de adhesión, y bajas contracciones en el curado. Dentro de los materiales poliméricos se encuentran los termoestables cuyo progreso está íntimamente ligado a la evolución del análisis térmico. Las técnicas termoanalíticas están siendo en la actualidad ampliamente utilizadas en la caracterización de polímeros en estado sólido debido a que tanto sus condiciones de fabricación como su historia y tratamiento térmicos son decisivos para la obtención de las propiedades finales del material, por lo que su conocimiento mediante análisis térmico es imprescindible. Por otro lado, el avance en la instrumentación las dota de gran rapidez y sensibilidad y las convierte en técnicas óptimas para el estudio de los polímeros.

El sistema polimérico estudiado está compuesto por la resina epoxi, diglicidil éter de bisfenol A (BADGE n=0) y la diamina aromática metaxililene diamina (m-XDA) como endurecedor. Como los polímeros experimentan transformaciones físicas y químicas que pueden determinarse mediante análisis térmico, el trabajo experimental y de interpretación de los resultados obtenidos se ha desarrollado en base a alcanzar los siguientes objetivos:

1. Preparar un sistema de dos componentes, basado en BADGE n=0, m-XDA.
2. Establecer su cinética de curado, para lo cual hemos empleado la calorimetría diferencial de barrido (DSC).
3. Posteriormente elaborar el diagrama de transformación tiempo-temperatura (TTT) que nos permita diseñar ciclos de curado encaminados a obtener materiales con características específicas.
4. Estudiar las propiedades dinamomecánicas del sistema epoxídico obtenido con dicho ciclo de curado, que se ha realizado con un analizador dinamomecánico (DMA).
5. Y por último, caracterizar el proceso de degradación térmica, mediante análisis termogravimétrico (TGA).

La memoria que se presenta a continuación se ha estructurado en siete capítulos.

El capítulo 1, aquí expuesto, introduce los temas objeto de investigación, plantea los objetivos y explica la organización de la memoria.

1. Introducción

En el siguiente capítulo, se explican los materiales que van a utilizarse en el trabajo. Se describen tanto las propiedades generales de los polímeros termoestables, a los cuales pertenece el sistema a estudiar, como las propiedades de las resinas epoxi y de los endurecedores. Por último se trata el proceso de curado de los materiales termoestables y su importancia.

El capítulo 3 trata sobre el estudio de la cinética de curado y el cálculo de los parámetros cinéticos, como pueden ser las energías de activación y los parámetros de difusión, y también el estudio termodinámico del sistema.

En el capítulo 4 se elabora el diagrama TTT, para posteriormente diseñar el ciclo de curado de nuestro sistema. El capítulo 5 describe el estudio dinamomecánico del sistema epoxídico a estudiar, y en el capítulo 6 se hace un estudio sobre la cinética de termodegradación de dicho sistema.

Cabe destacar que tanto en el capítulo 3, como en el 5 y 6, se describen las técnicas y los equipos empleados para llevar a cabo el procedimiento experimental, y que en el capítulo 5 se han utilizado datos obtenidos por medio de la técnica del DSC, ya explicada en el capítulo 3.

Por último, en el capítulo 7 se exponen las conclusiones del trabajo destacando que por primera vez se aportan datos acerca de las cinéticas de curado y de degradación térmica así como el diagrama TTT del sistema BADGE/m-XDA.

A lo largo de esta memoria se han empleado fundamentalmente las unidades del Sistema Internacional (SI). Se ha seguido el criterio de numerar las ecuaciones, figuras y tablas dentro de un mismo capítulo. Las referencias bibliográficas se han colocado al final de cada capítulo, siguiendo el orden en que aparecen citadas en el texto.

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

2. Materiales

2. MATERIALES

2.1 Breve historia de los polímeros

Los polímeros han jugado un papel crucial desde los comienzos de la vida: ADN, ARN, proteínas y polisacáridos, y otros polímeros naturales han sido explotados como materiales de decoración, material de escritura, etc. Sin embargo, al hablar de polímeros industriales se toma como referencia básica de sus orígenes los comienzos del siglo XIX. Cabe mencionar, en esta época el descubrimiento de Thomas Hancock sometiendo el caucho natural repetidamente a fuerzas de cizalla elevadas haciéndolo más fluido, más fácil de mezclar y moldeable. En 1851, Nelson Goodyear patentó el proceso de calentar el caucho natural con grandes cantidades de azufre mediante el proceso conocido como vulcanización, para obtener un material más duro conocido como caucho duro, ebonita o vulcanita.

También, el descubrimiento de la nitrocelulosa, por Christian Schönbien, en 1846, fue un progreso importante en el terreno de los polímeros industriales, como también lo fue la Parkesina, material fabricado por Alexander Parker, en 1862, que es una forma de nitrocelulosa plastificada. En 1870, John e Isaiah Hyatt patentaron un material similar, se trataba de una mezcla de alcanfor.

Pero hasta este momento todos estos materiales eran semisintéticos, pues se obtenían a partir de polímeros naturales. Es la resina formaldehido Bakelita de Leo Baekeland la que tiene la distinción de ser el primer polímero comercializado, completamente sintético, cuya producción comienza en 1910.

Aunque la industria de los polímeros ya estaba firmemente establecida, su desarrollo se veía restringido por la falta de comprensión de la naturaleza de éstos. Fue Staundinger quien introdujo, sobre los años 20, el término macromolécula [1] para describir a los polímeros. Staundinger aseveraba que los polímeros estaban compuestos por numerosas moléculas grandes que contenían grandes secuencias de unidades químicas simples unidas entre sí por enlaces covalentes. Así a comienzos de los años 30 la gran mayoría de científicos estaban convencidos de la estructura macromolecular de los polímeros, y fue entonces cuando comenzó a prosperar la ciencia de los materiales poliméricos. La producción industrial de las resinas epoxi [2], comenzó en el año 1947, pocos años antes de que hubiese comenzado la fabricación de plásticos de amplio uso como el polietileno, poliestireno, etc.

No es de sorprender pues, que a medida que avanzó la ciencia de las macromoléculas se produjeron, a nivel comercial, un gran número de polímeros sintéticos.

Si bien la ciencia polimérica está considerada como un campo ampliamente desarrollado, su crecimiento aún continúa, y esto requiere de científicos que se aventuren en esta ciencia multidisciplinar.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

2.2. Generalidades de los materiales poliméricos

Un polímero es una gran molécula construida por repetición de pequeñas unidades estructurales, unidades químicas simples, llamadas monómeros. En algunos casos la repetición es lineal, tanto que la cadena se constituye de sus uniones. En otros, las cadenas son ramificadas o interconectadas para formar una red tridimensional. La longitud de dichas cadenas viene dada por el número de unidades de repetición que contiene y se denomina grado de entrecruzamiento [3].

De manera general, las propiedades de un polímero vienen determinadas por la naturaleza de los monómeros que lo constituyen y de su modelo de distribución molecular, a través de reacciones de polimerización. Dichas propiedades son: fuerzas de cohesión, densidad de empaquetamiento y movilidad molecular que, de forma indirecta, controlan el comportamiento del polímero [4].

Los polímeros sintéticos se dividen en tres grandes grupos: termoplásticos, termoestables y elastómeros, siendo su principal diferencia la reticulación o no de su estructura molecular.

Los termoplásticos deben su nombre a la capacidad que tienen de ablandarse y plastificarse. Al ser calentados, o sometidos a presión, fluyen como un líquido viscoso y sus moléculas se hacen más grandes. Su estructura suele ser lineal, con o sin ramificaciones y sus moléculas quedan entrelazadas, pero sin reticular, por medio de enlaces covalentes. La mayoría de ellos son maleables, lo que permite recuperar el material un número determinado de veces.

Los elastómeros son polímeros sintéticos que pueden someterse a grandes deformaciones elásticas y después recuperar, total o parcialmente, su estructura original

cuando cesa el esfuerzo. Su estructura es reticulada aunque en menor grado que los termoestables [5].

Dentro del grupo de los termoestables se encuentran las resinas epoxi y las resinas poliéster. Estos polímeros son aquellos que por efecto de un agente inductor (calor o agentes químicos), sufren una serie de reacciones químicas que conducen a una alta reticulación, resultando un producto por lo general infusible o insoluble. Son materiales duros y rígidos incluso a altas temperaturas. Las propiedades del material vienen determinadas por:

1. Las unidades moleculares que componen la red.
2. La longitud y densidad de los entrecruzamientos, que depende del control de los procesos de entrecruzamiento.
3. El proceso de curado del material: control del tiempo y temperatura de curado, tratamientos de postcurado, etc.

En comparación con los termoplásticos tienen una mayor resistencia a la fluencia viscosa a temperatura elevada y una mayor estabilidad dimensional.

2.3. Resinas Epoxi

Las resinas epoxi, o epoxídicas, son productos obtenidos de la química del petróleo que se presentan en forma de sólidos o de líquidos más o menos viscosos. Por sí solos son solubles y fusibles y no poseen ninguna propiedad mecánica reseñable. Pero son capaces de reaccionar con endurecedores o agentes de curado para originar estructuras muy reticuladas, insolubles, infusibles, con excelente resistencia a ácidos, bases y disolventes [6] y con altísimas prestaciones mecánicas, de manera que se clasifican dentro de los polímeros termoestables.

En un amplio sentido, el término epoxi se aplica al grupo químico: $R - \overset{O}{\diagup\diagdown} CH - CH_2$, también conocido como anillo oxirano, presente en el prepolímero en estado líquido ó sólido. Las resinas epoxi poseen dos o más de estos grupos funcionales por molécula cuya apertura inicia la reacción de polimerización. Sin embargo, cuando el término se aplica a la resina curada, puede que no contengan estos grupos oxirano.

Alrededor del 80 % de las resinas [7] que se utilizan en el mercado son derivados de la reacción del bisfenol A y la epiclorhidrina. La unión de estos dos compuestos da origen a una resinas primarias lineales con grupos hidroxilo y epoxi que permiten una reticulación posterior mediante agentes químicos adecuados. Dependiendo de las proporciones de mezcla, los pesos moleculares de la resina final pueden ir desde pocos cientos hasta más de 50000 g mol^{-1}, variando las propiedades del producto final [6].

Las resinas primarias, prepolímeros, son compuestos no reticulados, que no tienen mucha utilidad práctica, puesto que no se polimerizan por sí mismas, dado que necesitan catalizadores reticulantes. Se utilizan agentes químicos que tengan hidrógenos reactivos en su molécula para originar resinas termoestables propiamente dichas. Las resinas epoxi y los endurecedores reaccionan a presión normal. El caso de la reacción epoxi-amina alifática, que tiene un curado en frío, liberando calor inclusive a temperatura ambiente. Cuando se trata de la mezcla epoxi con ácidos dicarbonílicos o con anhídridos reaccionan a altas temperaturas.

En general las propiedades que determinan sus aplicaciones pueden resumirse en:

1. Buenas propiedades mecánicas, alta resistencia al desgaste y muy alta resistencia al agrietamiento.
2. Buena resistencia a los agentes químicos superando muy ampliamente a sus antecesores, los poliésteres.
3. Buena resistencia dieléctrica y alta resistividad.
4. Mejores condiciones aislantes que los poliésteres.
5. Altos coeficientes de expansión y conductividades térmicas.
6. Buena adhesión gracias a la presencia de numerosos grupos polares en sus cadenas moleculares. Esto supone un gran inconveniente en el desmolde de piezas moldeadas.

Son muy resistentes a la abrasión e impermeables a los gases y vapores, por lo que son aptos como protección y recubrimiento de superficies. Su flexibilidad y resistencia al impacto son menores que la de los termoplásticos aunque la posibilidad de ser combinados con diferentes tipos de refuerzos (cargas, materiales orgánicos e inorgánicos), para aumentar sus propiedades mecánicas y eléctricas, han potenciado su uso en la industria electrónica y en el sector de la construcción.

En este trabajo, la resina utilizada es derivada del bisfenol A, BADGE (n=0), DER RESIN 332 de la casa SIGMA con un equivalente epoxídico de 173.6 g eq^{-1}. Fue utilizada sin purificación y se almacenó en una estufa a 40 °C para mantenerla en estado líquido.

2.4 Endurecedores

Son el complemento necesario para formar una resina termoestable a partir de una resina primaria. El número de endurecedores en el mercado es muy grande y su elección depende del producto final deseado, del tiempo de aplicación y de las condiciones de curado.

En general, los agentes reticulantes suelen ser polifuncionales como por ejemplo: resinas amínicas, poliamidas, anhídridos orgánicos o ácidos grasos. Las reacciones de curado con endurecedores ácidos son menos exotérmicas que las reacciones que emplean aminas, y algunos productos finales tienen temperaturas de distorsión al calor más elevadas. También mejoran sus propiedades físicas y químicas, aunque presentan menos resistencia a las bases. En la práctica, el uso de anhídridos está más extendido que el de los ácidos debido a que presentan mayor solubilidad en las aminas. Se suelen utilizar con más frecuencias las aminas porque curan más rápidamente y proporcionan mejor resistencia química, y pueden reaccionar a temperatura ambiente.

Para el curado de nuestra resina utilizamos un endurecedor amínico de la casa ALDRICH, la metaxililene diamina 99 % (m-XDA), cuya utilización, al igual que la resina, fue sin purificación, y se mantuvo en un desecador preservado de la luz, para evitar la oxidación del producto.

2.5. Proceso de curado

El proceso de curado de las resinas epoxi puede producirse a temperatura ambiente o aplicando calor [6]. Dicho proceso supone la formación de una estructura tridimensional rígida, a partir de la transformación de un líquido de bajo peso molecular en un polímero, sólido amorfo, de alto peso molecular al reaccionar la resina con el endurecedor. Lo que realmente hacen los endurecedores es facilitar y provocar el entrecruzamiento de las resinas. El agente de curado rompe el anillo epoxídico introduciéndose en la cadena, con lo que ésta se va

haciendo cada vez más larga, con el consiguiente aumento de peso molecular y desarrollo de estructuras ramificadas de peso molecular infinito.

Cuando aumenta el grado de entrecruzamiento, los cambios en las propiedades de las resinas epoxídicas son cada vez mayores. En un primer momento, la mezcla de la resina y el endurecedor es fluida pero, poco a poco, se va haciendo más viscosa hasta que se acaba formando un sólido elástico. A este punto crítico se denomina gelificación y se produce una vez alcanzada una temperatura característica denominada temperatura de transición vítrea, T_g. Este punto supone la transformación repentina e irreversible de un líquido viscoso a un gel elástico, con lo que el polímero pierde su fluidez [8].

La gelificación desde el punto de vista del procesado y uso del material, es característica de los materiales termoestables, ya que antes del punto de gelificación el material es soluble, pero después deja de serlo. Tras este punto, coexisten una fracción soluble (sol) y una fracción insoluble (gel). A medida que avanza la reacción, la fracción gel crece a expensas de la fracción sol y así continúa hasta que esta última es prácticamente cero en muchos de los productos epoxídicos curados. La gelificación no inhibe el proceso de curado, es decir, la velocidad de reacción no cambia, pero depende de la funcionalidad, reactividad y estequiometría de los componentes utilizados.

A medida que avanza la reacción, no sólo aumenta el peso molecular del polímero, sino que también se ve afectada la temperatura de transición vítrea, T_g, ya que aumenta a medida que aumenta el grado de entrecruzamiento [4] desde un valor inicial T_{g0}, que es el temperatura de transición vítrea cuando la resina y el endurecedor aún no han reaccionado, hasta $T_{g\infty}$ que es la temperatura de curado a la cual se alcanzaría la conversión total.

Durante el proceso de curado tiene lugar un punto que es el de vitrificación, que se produce cuando la temperatura de transición vítrea T_g alcanza el valor de la temperatura de curado isotermo, lo que supone la solidificación del material, es decir, el paso de líquido viscoso o gel elástico a un sólido vítreo, como consecuencia de un incremento del peso molecular y la densidad de entrecruzamiento. Puede ocurrir en cualquier etapa del curado, aunque, normalmente, es posterior a la gelificación.

En la vitrificación, a diferencia de la gelificación, la velocidad de curado se hace extremadamente lenta, de modo que cuando se necesita una reacción completa de todos los grupos epoxi se aconseja realizar un postcurado de las resinas a una temperatura elevada.

En la Figura 2.1 se muestra un esquema que resume cada una de las etapas por las que transcurre el curado de una resina epoxi. En ella, X_e representa la medida de la extensión de la reacción, siendo E_0 la concentración inicial de grupos epoxi y $E(t_c)$ su concentración para un tiempo de curado t_c. T_c es la temperatura de curado. W_s representa la fracción soluble, es decir, la relación entre el peso de las moléculas solubles y el peso total de la muestra. W_g representa la fracción gel, es decir, el cociente entre el peso de la red entrecruzada y el peso total de la muestra.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

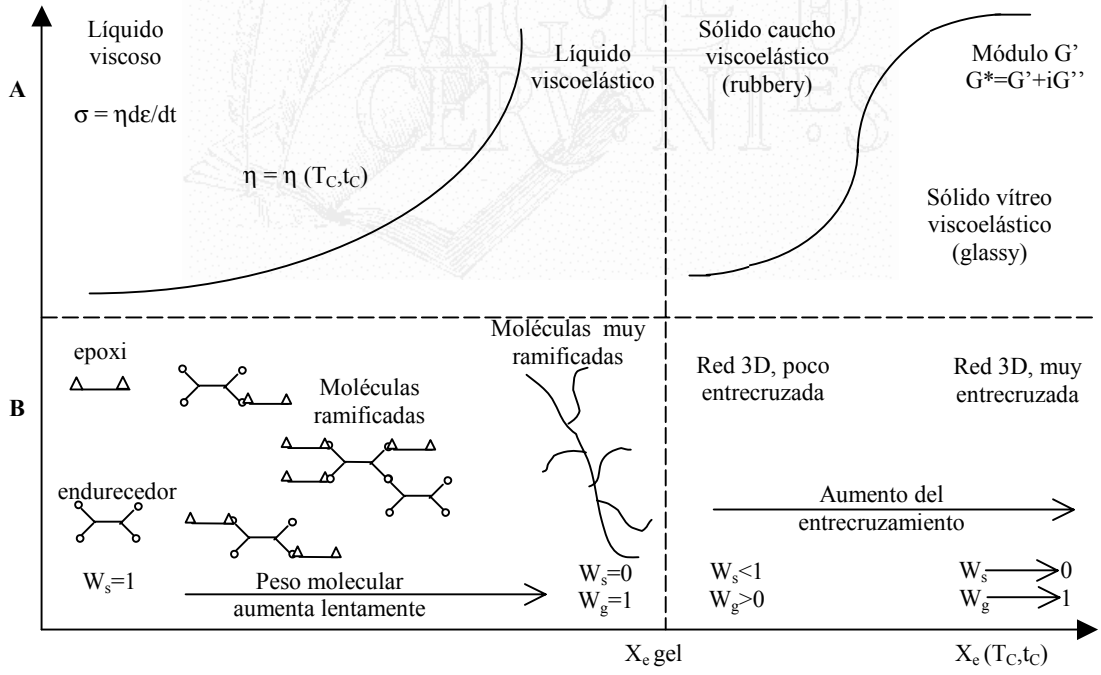


Figura 2.1. Etapas de curado de una resina epoxi.

Para la caracterización de un producto, y para el diseño de un programa de curado eficaz, es fundamental el conocimiento de la gelificación y la vitrificación, y es por ello que el diagrama de transformación tiempo-temperatura (diagrama TTT) de curado isotérmico adaptado a polímeros [8] es una herramienta de gran utilidad.

2.6. Bibliografía

1. R. J. Young, P. A. Lovell. Introduction to Polymers. Second Edition, Ed. Chapman & Hall, London, 1991.

2. F.W. Billmeyer, Textbook of Polymer Science. 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc. New York. 1984.
3. D.W. Van Krevelen, Properties of Polymers. 3rd Completely Revised Ed., Elsevier Science Publishers, B. V. Amsterdam. 1990.
4. C. A. Turi, Thermal Characterization of Polymeric Materials, Academic Press, Inc. San Diego. 1981.
5. C. A. May, Epoxy Resins. Chemistry and Technology, 2nd Ed., Ed. Clayton A. May, Marcel Dekker Inc., New York. 1988.
6. J. A. Brydson, Plastic Materials, 5th Ed., Ed. Butter Worth-Heinemann. 1989.
7. B. Ellis, Chemistry and Technology of Epoxy Resins, 1st Ed., Blackie Academic and Professional. Great Britain. 1993.
8. J. K. Gillham, Polym. Eng. Sci., **26**, 1429 (1986).

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

3. Cinética de Curado

3. CINÉTICA DE CURADO

Este capítulo se dedicará a la búsqueda de un modelo cinético capaz de describir la reacción de curado del sistema BADGE (n=0)/m-XDA mediante DSC, en todo el rango de conversión incluyendo el control por difusión observado para estos sistemas después de la vitrificación; con la finalidad de caracterizar las reacciones dinámicas de estos sistemas entrecruzados y su posterior uso.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

3.1. Modelo Cinético

Por lo general, el cálculo de parámetros cinéticos se basa en la hipótesis de que la velocidad de reacción puede describirse como el producto de una constante cinética, *k*, que depende de la temperatura y una función de la concentración de reactantes, que se supone independiente de la temperatura:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\, f(\alpha) \qquad [3.1]$$

la dependencia de la constante cinética con la temperatura se estima a través de la ley de Arrhenius:

$$k = A\, e^{-\frac{E}{RT}} \qquad [3.2]$$

donde A es una constante, E es la energía de activación [1] que se define como la energía necesaria para que un polímero alcance la relajación estructural, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta.

Para determinar la función f(α) se utiliza un modelo cinético, y puede realizarse a partir de aproximaciones mecanicistas o fenomenológicas [2]. En el primer caso proponen un mecanismo de reacción, es decir, una serie de pasos a través de los cuales tiene lugar la reacción, a partir de las especies que participan en la misma. Las aproximaciones fenomenológicas, sin embargo, sólo consideran los hechos más destacables de la reacción, sin tener en cuenta las reacciones individuales, por lo que al ser totalmente empíricas, aportan una información muy limitada sobre las reacciones químicas que tienen lugar durante el proceso de curado.

En este trabajo hemos seguido un tratamiento fenomenológico de la cinética de curado del sistema BADGE (n=0)/m-XDA, y a pesar de que se basa en ecuaciones de velocidad puramente empíricas, los resultados experimentales nos demuestran que se habrían obtenido análogos resultados a partir del mecanismo de reacción propuesto por Kamal *et al.* [3], que actualmente es la base de muchos estudios sobre la cinética del curado con distintas aminas.

Seguidamente, analizaremos las posibles reacciones que pueden tener lugar en el curado de un sistema epoxi con una amina, presentaremos las características más importantes del modelo de Kamal, así como los motivos por los cuales hemos descartado otros mecanismos que no justifican la función de velocidad desarrollada en este trabajo.

3.1.1. Reacciones del grupo epoxi

Las reacciones consideradas en este trabajo son las reacciones epoxi-amina catalizadas por los grupos hidroxilos generados en la reacción y por los grupos hidroxilo iniciales o impurezas. Las principales reacciones que tienen lugar en el proceso de curado se ilustran en la Figura 3.1.

La primera corresponde a la reacción entre una amina primaria y un anillo epoxi para producir una amina secundaria y un grupo hidroxilo. La amina secundaria, formada en esta primera reacción, puede reaccionar con un nuevo grupo epoxi para dar lugar a una nueva amina, pero esta vez terciaria, y un nuevo grupo hidroxilo. Los grupos hidroxilos, que sirven como catalizadores, son generados en estas dos reacciones iniciales de condensación.

La tercera reacción, tiene lugar entre un anillo epoxi y un grupo hidroxilo, y se denomina eterificación, puesto que es una reacción de adición en la que se forma un enlace éter y no hay cambio neto en el número de grupos hidroxilos, ya que un grupo OH^- se consume en la formación de un nuevo grupo hidroxilo.

Shechter *et al.* [4] descubrieron que esta última reacción no es relevante si se usan concentraciones estequiométricas de epoxi y amina. Dusek *et al.* [5] indican también que para razones equivalentes de grupos funcionales epoxi y amina o con exceso de amina, únicamente deben ser tenidas en cuenta las reacciones 1 y 2 . Otros autores [4, 6-9] estiman que la eterificación sólo tiene lugar durante el proceso de curado cuando éste se realiza a altas

temperaturas, aunque no puede ser despreciada si se trabaja en exceso de epoxi y va a depender siempre del sistema particular que se esté investigando.

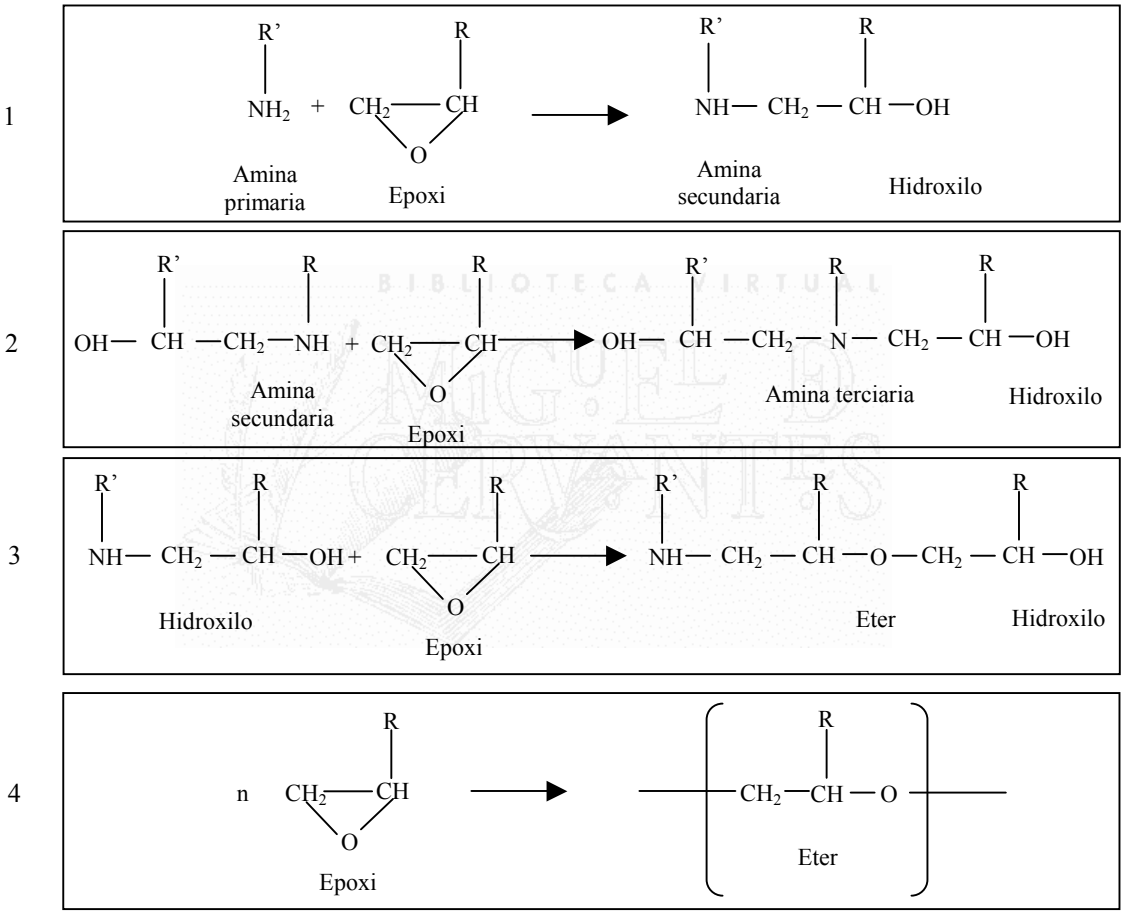


Figura. 3.1. Reacciones epoxi-amina.

Todavía podría darse una cuarta reacción, incluso aunque no hubiese aminas reactivas presentes, las resinas epoxi son capaces de reaccionar consigo mismas si la temperatura de curado es relativamente alta. Esta cuarta reacción se denomina homopolimerización. Es iniciada por impurezas presentes en la resina o por aminas no reactivas (terciarias). Esta situación es difícil de alcanzar, solamente se produciría mediante el uso de catalizadores específicos [1, 2, 10-15].

3.1.2. Ecuaciones cinéticas

Horie *et al.* [14] , proponen un mecanismo cinético en el cual la etapa que controla la velocidad de consumo de epoxi es la reacción entre las aminas primarias y secundarias con el grupo epoxi, sin tener en cuenta la homopolimerización ni la eterificación, que para nuestro sistema es válido puesto que, la primera no tiene lugar por razones obvias de temperaturas y la eterificación tampoco puesto que para nuestro sistema trabajamos con unas proporciones en exceso de amina.

Para nuestro sistema BADGE (n=0)/m-XDA el esquema propuesto sería el siguiente:

$$A_1+E+(HX)_A \xrightarrow{k_1} A_2+(HX)_A$$

$$A_1+E+(HX)_0 \xrightarrow{k'_1} A_2+(HX)_0$$

$$A_2+E+(HX)_A \xrightarrow{k_2} A_3+(HX)_A$$

$$A_2+E+(HX)_0 \xrightarrow{k'_2} A_3+(HX)_0$$

donde E, A_1, A_2 y A_3 representan, respectivamente, el epoxi, las aminas primarias, las aminas secundarias producidas por la reacción entre el epoxi y las aminas primarias y las aminas terciarias como producto final de la reacción del grupo epoxi con las aminas secundarias, $(HX)_0$ representa los catalizadores externos o impurezas inicialmente presentes en el sistema y $(HX)_A$ los grupos generados durante la reacción, que actúan como catalizadores.

A partir de este esquema de reacción, y suponiendo igual reactividad de los hidrógenos amínicos, además de admitir la posibilidad de un mecanismo autocatalizado [14, 15] y de otro externamente catalizado o de orden-n [16], Horie *et al.* [14], basándose en trabajos anteriores [17], proponen expresar la velocidad en términos de concentraciones, obteniéndose así cinéticas de curado de orden 3 en la región químicamente controlada [14]. Observaron que su modelo se ajustaba hasta los valores experimentales del 55-75 % de la conversión, puesto que la velocidad reducida experimentaba una brusca caída y al aplicar este modelo a sistemas epoxídicos se observaba que, a altas conversiones, la reacción de curado dejaba de estar controlada por la cinética química y las desviaciones del modelo fueron atribuidas a que la reacción empezaba a ser controlada por difusión.

Suponiendo que las aminas secundarias formadas en la reacción tienen el mismo grado de reactividad por los grupos epoxi que las aminas primarias originales, Sourour y Kamal [18] simplificaron la expresión de Horie para obtener la siguiente expresión cinética:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)(B-\alpha) \qquad [3.3]$$

donde k_1 es la constante de velocidad para la reacción catalizada por grupos hidroxilo inicialmente presentes en la resina, k_2 es la constante de velocidad de la reacción catalizada por los grupos hidroxilo generados en la reacción y B es la relación equivalente amina / epoxi (B=1 cuando se mezclan la amina y el epoxi en cantidades estequiométricas). Esta expresión tiene en cuenta las reacciones de naturaleza autocatalítica epoxi-amina, pero no considera las posibles reacciones de eterificación.

Kamal [3] desarrolló una modificación semiempírica para los casos en los que la ecuación anterior no es válida, incluyendo la influencia de los productos de reacción sobre la velocidad de reacción y el proceso de polimerización no autocatalítico [18]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \qquad [3.4]$$

donde k_1 y k_2 son constantes de velocidad y m y n parámetros ajustables que representan órdenes de reacción. Esta expresión generalizada, incluye el comportamiento de orden-n y el autocatalítico.

Es de clara evidencia que las ecuaciones [3.3] y [3.4] coinciden si B=1, y adición epoxi-amina es la única reacción existente durante el proceso de curado. En este caso, con los órdenes de reacción obtenidos experimentalmente, n=1.5 y m=1, la ecuación de Kamal representa las dos formas de abordar la determinación de la función de velocidad: mecanicista y fenomenológicamente. Con otros valores de los parámetros, el poder relacionar esta ecuación con los pasos que ocurren durante el curado es muy complicado. Por este motivo, han de ser considerados como parámetros de valor aproximado sin significado químico aparente.

Si los termoestables siguen cinéticas de orden-n, $d\alpha/dt$ es proporcional a la fracción de material no reaccionado, es decir,

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1-\alpha)^n \qquad [3.5]$$

siendo n el orden de reacción y k_1 la constante de velocidad. Los sistemas que obedecen cinéticas de este tipo tendrán una velocidad máxima de reacción para t=0.

La velocidad de reacción para reacciones de curado autocatalítico se describe como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_2 \alpha^m (1-\alpha)^n \qquad [3.6]$$

donde n y m son los órdenes de reacción y k_2 es la constante de velocidad específica.

De acuerdo con esto, la velocidad para una reacción autocatalítica es inicialmente cero ya que existe la posibilidad de que los reactivos puedan convertirse en productos mediante vías alternativas.

La introducción de los parámetros k_1, k_2, m y n permite obtener buenos ajustes experimentales. Los exponentes m y n representan el número de moléculas, átomos o grupos reactivos cuya concentración determina la velocidad de reacción y no dependen de la temperatura, de modo que la relación se cumple en un amplio rango de temperaturas.

Esta nueva modificación se ha aplicado con éxito a muchas reacciones de polimerización autocatalíticas, como es el caso del curado de epoxi con aminas [10, 19-23], con otros agentes como amidas [24] o con anhídridos [25, 26].

Podemos encontrar diversos métodos, en la bibliografía, para estimar los cuatro parámetros ajustables (k_1, k_2, m y n) a partir de los datos experimentales proporcionados por el DSC. Ryan y Dutta [27] propusieron un método numérico basado en el análisis de la velocidad inicial de la reacción y del máximo de la curva de velocidad en el que el orden global es n+m=2, restringiendo el rango de aplicación del análisis propuesto. Otros autores [28, 29] calcularon dichos parámetros mediante métodos de regresión no lineal pero suponiendo, igualmente, un orden global 2. En nuestro estudio, no se les ha impuesto ninguna restricción, como se ha hecho en otros estudios [10, 19, 22, 26]. Recientemente, Kenny [30] propone una combinación de métodos gráficos y analíticos en la cual no se le impone ningún tipo de restricción al orden global del sistema.

3.1.3. Control por difusión

Hasta aquí, se supuso que la reacción de curado de un epoxi con una amina está controlada por la reactividad química de los grupos funcionales, o lo que es mismo, por la cinética química. No obstante, los datos experimentales indican que no es así, puesto que a partir de una determinada conversión, los datos no se ajustan al modelo. Cuando hicimos

referencia al modelo de Horie, comentamos las discrepancias que existían a partir del 55-75 % de la conversión.

Este desajuste se atribuye a que si la reacción de curado de un sistema epoxi/amina fuese ideal, todas las constantes de velocidad deberían permanecer invariables en todo el rango de conversión y debería obtenerse una conversión limitante, α_c, a la cual la reacción de curado disminuiría drásticamente, incluso con niveles de amina y epoxi suficientes para que la reacción continuara. Dicha conversión limitante, α_c , es la conversión crítica para la cual la viscosidad del fluido reactante es tan alta que la difusión de los grupos funcionales reactivos se vería seriamente restringida. A partir de esta conversión, se formaría la red tridimensional entrecruzada, el peso molecular del polímero formado tendería a infinito y la viscosidad, consecuentemente, aumentaría drásticamente.

Para tener en cuenta el efecto del control por difusión sobre la velocidad de la reacción en el curado del sistema epoxi-amina, se ha utilizado un modelo semiempírico, basado en consideraciones de los volúmenes libres, propuesto por Chern y Poehlein [31] y utilizado por Cole *et al.* [32] y Khanna y Chanda. [26]

El volumen libre es el espacio en una muestra sólida o líquida que no está ocupado por moléculas de polímero, es decir, el espacio intermolecular "vacío".

En el estado líquido se supone que el volumen libre es grande y por tanto los movimientos moleculares pueden tener lugar fácilmente, puesto que las moléculas tienen espacio suficiente para moverse y cambiar sus conformaciones libremente [33]. Antes de la gelificación o vitrificación del sistema, la reacción de curado transcurre en estado líquido, las moléculas pueden moverse libremente y cambiar sus configuraciones, con lo que la reacción está cinéticamente controlada.

En la reacción de curado, el monómero inicial desaparece muy pronto, y a medida que avanza la reacción, disminuye el volumen libre, de forma que cuando se alcanza el valor de la conversión crítica, α_c, un número importante de grupos funcionales están "encajados" en la red (reticulados de las cadenas) y sus movilidades, por tanto, se ven parcial o totalmente restringidas. A partir de aquí, la difusión comienza a controlar la reacción, es decir, las reacciones controladas por difusión son cada vez más importantes con el continuo refuerzo de la red tridimensional.

Los cambios que experimentan las constantes de velocidad debidos al aumento del grado de conversión, se relacionan con el volumen libre a través de la relación [34]:

$$\frac{k_d}{k_c} = e^{(-V^* \cdot (\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fc}}))} \qquad [3.7]$$

donde k_d es la constante de velocidad observada a un valor dado de la conversión; k_c es la constante de velocidad de la reacción controlada cinéticamente; V_f es el volumen libre fraccional del sistema reactivo para esa conversión; V_{fc} es el volumen libre fraccional cuando se forma la red tridimensional y V^* es una constante ajustable que puede considerarse como medida del grado en que la reacción está controlada por difusión. Arai y Saito [35] y Marten y Hamielec [36] proponen, por separado, una ecuación semiempírica para la variación de la constante de velocidad de propagación en la polimerización vía radicales libres. Esta ecuación fue modificada por Chern y Poehlein [31] tomando la forma de la ecuación [3.7].

Las reacciones que se producen en el curado de resinas epoxi son reacciones de condensación, que se caracterizan por la desaparición del monómero original en el transcurso de la reacción. Por esta razón, se usa una ecuación semiempírica que relaciona el volumen libre del material con el grado de conversión, ya que los volúmenes fraccionales libres no pueden ser medidos durante la reacción.:

$$\frac{V^*}{V_f} = A_0 + A_1\alpha + A_2\alpha^2 \qquad [3.8]$$

donde A_0, A_1, A_2 son constantes que dependen del tipo de resina y de la temperatura de curado isotermo.

Chern y Poehlein [31] proponen una relación lineal entre $1/V_f$ y el grado de conversión α:

$$\frac{V^*}{V_f} = A_0 + A_1\alpha \qquad [3.9]$$

Con lo que sustituyendo en la ecuación [3.7] se tiene:

$$k_d = k_c e^{(-C(\alpha - \alpha_c))} \qquad [3.10]$$

donde C es una constante y los restantes símbolos tienen el significado ya conocido.

Si analizamos la ecuación [3.10], observa un brusco inicio del control por difusión cuando $\alpha=\alpha_c$, sin embargo los mecanismos de reacción presentan un cambio más gradual y

hay una región en la que la reacción está controlada simultáneamente por difusión y por la cinética química.

De acuerdo con Rabinowitch [37-40], el tiempo para que desparezca uno de los reactivos es igual al tiempo necesario para que se produzca la difusión más el tiempo que tenga lugar la reacción química, es decir, la constante de velocidad efectiva, k_e, puede expresarse en función de k_d y k_c:

$$\frac{1}{k_e} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_c} \qquad [3.11]$$

Combinando la ecuación [3.10] con la expresión [3.11], podemos definir un factor de difusión como:

$$F(\alpha) = \frac{k_e}{k_c} = \frac{1}{1 + e^{C(\alpha - \alpha_c)}} \qquad [3.12]$$

Para valores de α bastante menores que el valor crítico α_c, el factor $f(\alpha)$ es aproximadamente 1 y el efecto de difusión es despreciable. Mientras α se acerca más a la conversión crítica, $F(\alpha)$ comienza a decrecer alcanzando el valor de 0.5 cuando α es igual a α_c. Posteriormente, para valores de α superiores a α_c el factor de difusión tiende a cero, la velocidad de reacción disminuye drásticamente y la reacción de curado se detiene.

En lo que se refiere a la constante C, que también es un parámetro a estudiar según la ecuación [3.12], influye sobre la conversión crítica y en principio se pensó que C debería depender de la temperatura de curado: a mayor T_c, menor efecto de difusión. Pero, se observó que C es invariable con la temperatura, ya que el efecto de la T_c sobre las reacciones controladas por difusión es insignificante comparado con el que tiene sobre las reacciones de entrecruzamiento.

De manera que la velocidad de reacción efectiva a cualquier conversión es igual a la constante de reacción química multiplicada por $F(\alpha)$:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_e = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_c F(\alpha) \qquad [3.13]$$

y sustituyendo la ecuación [3.4], en la ecuación anterior tenemos:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_e = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n F(\alpha) \qquad [3.14]$$

3.2. Descripción del equipo. Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)

3.2.1. Introducción

Por lo general, los parámetros más restrictivos a la hora de estudiar la aplicación de un polímero, son la estabilidad química y la estructural. Para el primer criterio es importante conocer las temperaturas a las cuales ocurren las transiciones físicas, y para lo segundo es necesario precisar la entalpía de la reacción química.

Cuando un material experimenta un cambio de estado físico, o una reacción química, tiene lugar un intercambio, desprendimiento o absorción, de calor. Los modernos calorímetros diferenciales de barrido están diseñados para determinar las entalpías de estos procesos, midiendo el flujo calorífico que se requiere para mantener la muestra del material y la de referencia a una misma temperatura, utilizando una velocidad de calentamiento programada para barrer un rango apropiado de temperaturas. Como muestra de referencia se toma aquella que no experimenta ningún tipo de cambio estructural o de reacción aparente.

Este tipo de calorímetros se suelen utilizar para medir la capacidad calorífica, emisividad térmica y pureza de muestras sólidas, además de facilitar información sobre los diagramas de fase y proporcionar datos cinéticos.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) usa un sistema que mide la energía absorbida o liberada por una muestra, a partir del flujo calorífico diferencial, necesario para mantener la muestra que se estudió y otra de referencia, inerte, a la misma temperatura. Este sistema se denomina *principio de balance nulo* de temperatura. Dicho sistema está dividido en dos bucles diferentes tal y como se muestra en el esquema de la Figura 3.2.

Uno de estos bucles controla la temperatura media, de modo que las temperaturas de la muestra y de la referencia aumentan a una velocidad programada, que es registrada. El segundo bucle tiene como misión asegurar que, si se produce una diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia debido a una reacción endotérmica o exotérmica en la muestra, se modifique la potencia de entrada a fin de anular esa diferencia. De este modo, las temperaturas de los portamuestras se mantienen iguales, mediante un ajuste continuo y automático de la potencia calefactora. Al mismo tiempo se registra una señal proporcional a la

potencia diferencial, dH/dt, obteniéndose una curva de potencia calorífica frente al tiempo o temperatura.

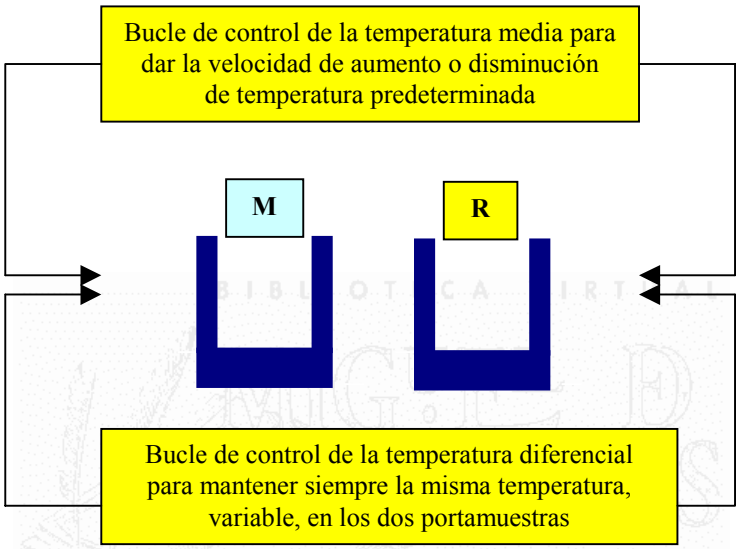


Figura 3.2. Bucles de control del DSC. Principio de balance nulo.

3.2.2. Descripción del DSC

En el presente estudio, todas las medidas calorimétricas fueron realizadas con un calorímetro diferencial de barrido DSC7, de Perkin Elmer, cuya principal característica [41] es que se trata de un calorímetro de compensación basado en el principio de balance nulo, antes mencionado. La potencia se registra frente al tiempo o frente a la temperatura cuya variación temporal puede ser seleccionada por el ordenador mediante un programa de temperaturas crecientes.

Acoplado al calorímetro, está un ordenador Perkin Elmer de la serie 1020 que controla el proceso de medida, el almacenamiento de datos y la representación gráfica en tiempo real. Además, este ordenador permite la salida y el análisis de los datos a través de un trazador de gráficos.

Para nuestras experiencias fue necesario proveer al calorímetro de un circuito de nitrógeno, como gas de purga, cuya finalidad es mantener seca tanto la atmósfera que rodea al

calorímetro como su interior y de un intracooler 2 para poder alcanzar temperaturas de hasta –50 °C, lo que nos permite una mejor estabilización de la temperatura de comienzo.

El DSC, utiliza dos portamuestras que contienen uno la muestra de estudio y el otro la muestra de referencia. Ambos portamuestras tienen menos de un centímetro de diámetro y están fabricados de una aleación de platino-iridio. Cada uno de ellos funciona como un calorímetro individual con su sensor de temperatura, que consiste en un termómetro de resistencia de platino, y un suministrador de calor que no es más que una resistencia de hilos también de platino. Todo esto está montado sobre un bloque que actúa como termostato (Figura 3.3).

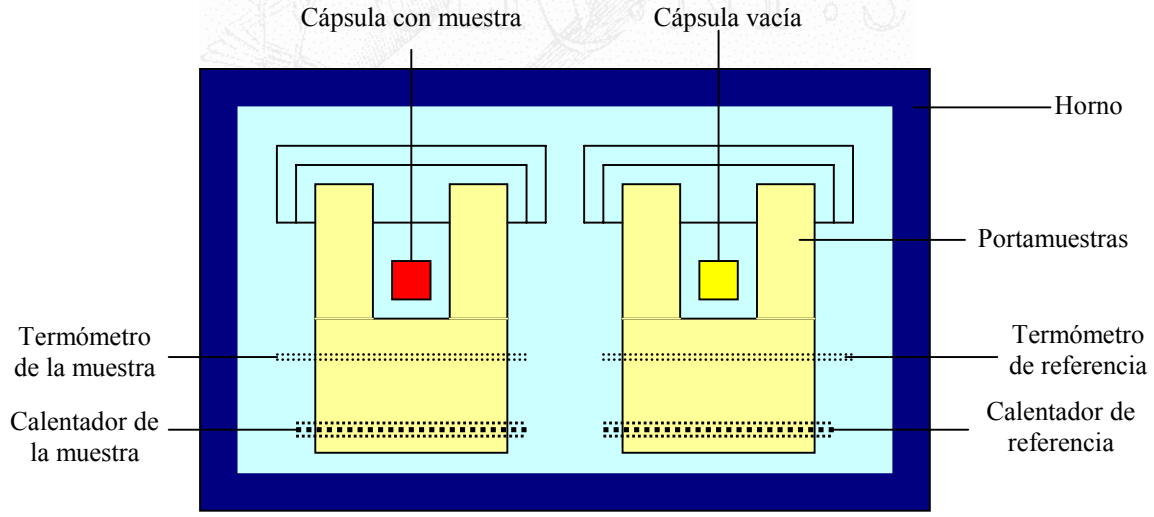


Figura 3.3. Diagrama esquemático del calorímetro.

En cada uno de los portamuestras tanto la cápsula, como el termómetro y el calentador están separados por finas capas de aislante eléctrico para que el material localizado entre la muestra y el termómetro ofrezca poca resistencia al flujo de calor y la masa total del portamuestras sea la mínima posible (Figura 3.4).

El aparato mantiene la muestra y la referencia a la misma temperatura suministrando distintas cantidades de calor al calorímetro que contiene la muestra estudiada y la muestra de referencia. La diferencia de potencias necesaria para mantener estas condiciones isotermas se registra como función de la temperatura o del tiempo. Para conseguir este fin, el instrumento consta de dos bucles de control, como los de la Figura 3.2.

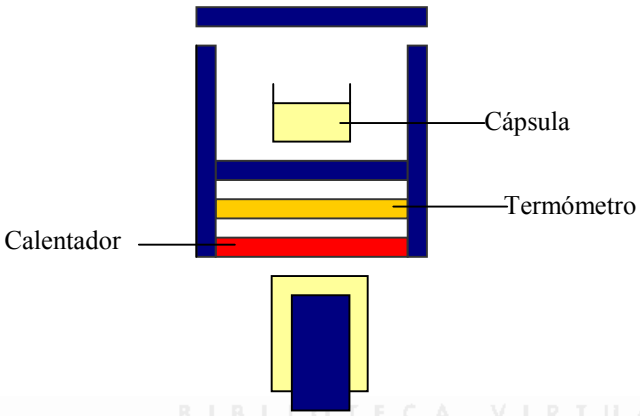


Figura 3.4. Esquema de la estructura del portamuestras.

Al mismo tiempo se registra una señal proporcional a la potencia diferencial, dH/dt, obteniéndose una curva de potencia frente al tiempo o temperatura. El área encerrada por la curva es directamente proporcional a la energía absorbida o liberada en el proceso (Figura 3.5).

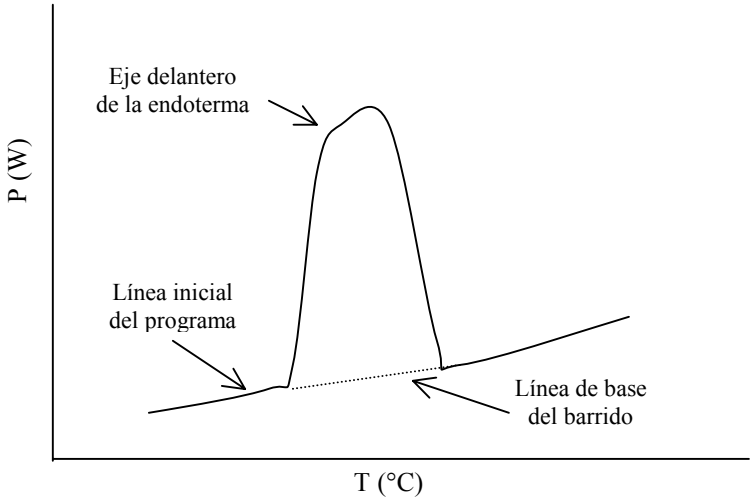


Figura 3.5. Curva de potencia.

3.2.3 Calibrado del DSC

Antes de llevar a cabo el calibrado del DSC, se registra la línea base [41]. Para ello, con las dos celdas vacías se registran los valores de potencia diferencial frente a la temperatura a

la velocidad de barrido que vamos a emplear y en un rango de temperaturas que contenga sobradamente el utilizado para los experimentos. Estos valores se guardan en un fichero y siempre que se desee, el ordenador restará las potencias correspondientes al mismo valor de la temperatura, cancelándose así la posible respuesta asimétrica de los portamuestras que pueda falsear las medidas [42].

La línea base de un termograma puede presentar dos desajustes característicos: la inclinación respecto a la horizontal y la curvatura. El calorímetro DSC7 permite corregir estos dos desajustes a través de dos mandos situados detrás del panel frontal. Son el "balance", que ajusta la curvatura y el "slope", que ajusta la pendiente. Estos dos mandos se controlan de forma manual, a la vista de la tendencia de la potencia en un barrido con las celdas vacías. Primero se ajusta al mando que actúa sobre la pendiente y una vez anulada ésta se corrige la curvatura, quedando al final un aspecto más constante, como se muestra en la Figura 3.6:

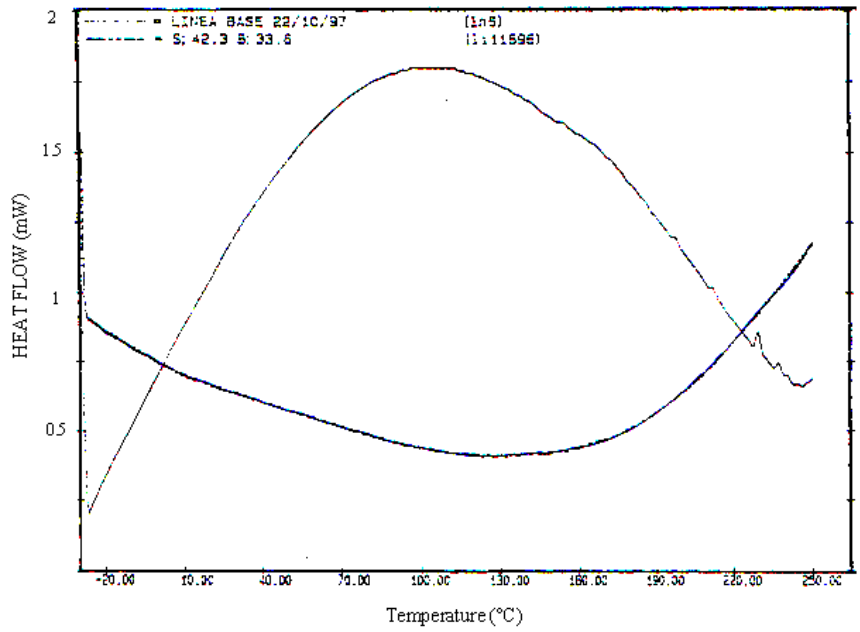


Figura 3.6. Termograma de la línea base.

Tanto la temperatura, como la potencia (dH/dt) en el DSC se determinan mediante constantes de proporcionalidad. El valor de estas constantes depende de muchas variables y la mejor forma de determinarlas es mediante un calibrado. Para ello, se utilizan compuestos

llamados estándares que poseen propiedades adecuadas para dicha finalidad [43-45]: tienen transiciones características a una temperatura dada y con calores de fusión conocidos.

En nuestro caso, hemos empleado para el calibrado dos sustancias estándares: indio de gran pureza y agua bidestilada. El número de sustancias estándar que deben utilizarse para un calibrado depende del intervalo de temperaturas necesario para nuestras experiencias. La transición que se produce en el indio es la fusión, a una temperatura de 156.6 °C y con un calor de fusión de 28.47 J g^{-1}. Para la segunda, la transición es también una fusión aunque a una temperatura de 0 ^{o}C y no es necesario conocer el calor de fusión del agua (variable según el tipo de agua utilizada), debido a que se necesita sólo un calor de fusión.

En el DSC es necesario realizar dos tipos de calibrados: calibrado en potencia (alturas) y calibrado en energía (áreas).

El aspecto típico de una transición de fusión es el siguiente:

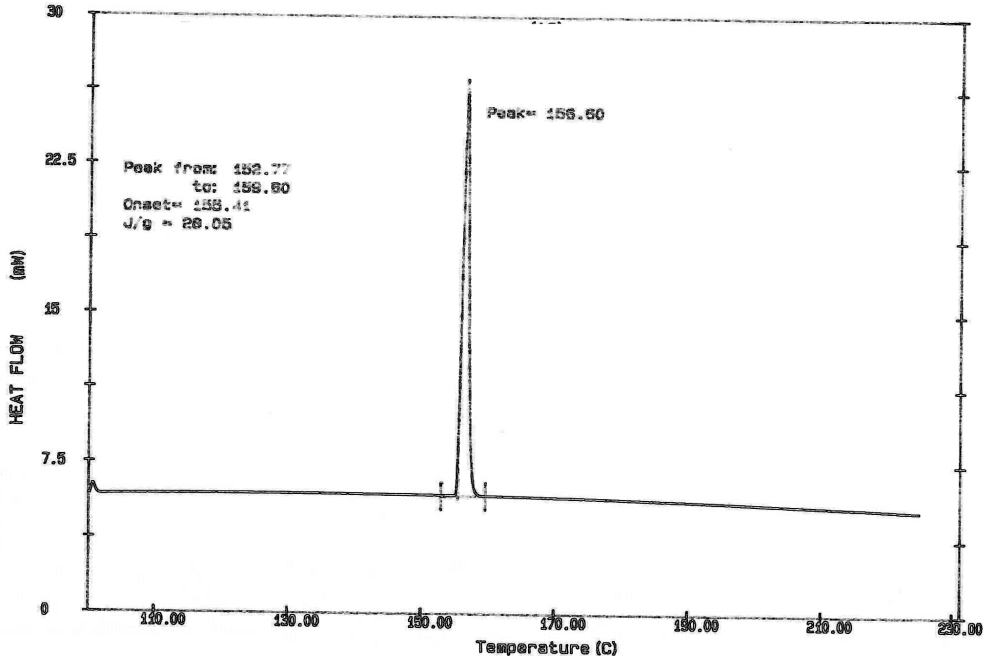


Figura 3.7. Calibrado del DSC con indio.

El pico acusado que se observa en la Figura 3.7, que corresponde a la curva de la fusión del indio es debido a la absorción de calor en la celda que contiene la muestra durante la fusión del material. Para el calibrado de la temperatura se toma el arranque de la transición. El comienzo de la fusión además de no ser fácil de determinar, no es reproducible, y por esta razón se toma el punto de arranque extrapolado T_0. Se determina el punto de corte de dos

rectas, la primera es la interpolación de la señal previa y posterior a la fusión y la segunda es la que corresponde a la recta de subida al máximo, T_m.

El calibrado en energía se realiza a partir del área del pico, que es la zona limitada por la curva y la interpolación de la línea base. Cuando la transición se presenta como potencia frente a temperatura, el área bajo la curva es proporcional a la energía de transición y la constante de proporcionalidad es la inversa de la velocidad de calentamiento.

Estas operaciones se realizan utilizando los programas suministrados por la casa fabricante. Utilizando los programas de análisis de picos, se obtiene la temperatura de arranque extrapolada y el área. Estos valores se introducen en el programa de calibrado que recalcula las constantes del termómetro y del amplificador.

Posteriormente al calibrado del equipo, también hay que ajustar una serie de parámetros opcionales de los cuales dependen los resultados, ya que su influencia puede ser cualitativamente muy diferente [42] y lo que interesa es la reproducibilidad de los resultados.

Los parámetros más importantes a tener en cuenta son:

1. Velocidad de calentamiento. Al aumentar la velocidad de barrido, la curva se desplaza a valores mayores de temperatura y se produce un aumento en el tamaño de la señal (altura del máximo), de manera que si la velocidad de calentamiento es rápida aumentamos la sensibilidad (valor mínimo de la potencia) mientras que disminuimos la precisión de la temperatura y la resolución de picos (podemos estar enmascarando picos próximos). Si en un barrido, a una velocidad determinada de calentamiento, todas las condiciones excepto la entalpía permanecen constantes significa que cambia la estructura de la muestra o que tiene lugar una reacción en la muestra.

2. Masa de la muestra. Si la muestra es grande se detectan mejor las transiciones de poca energía, puesto que el área bajo el pico es proporcional al calor de reacción, y por lo tanto a la masa de la muestra. Por tanto aumenta la sensibilidad y los picos de las curvas se ensanchan, lo que conduce a una baja resolución y poca exactitud en las temperaturas. Por el contrario, si la masa es pequeña se obtiene una buena resolución en los valores de la temperatura, es decir: obtenemos picos agudos pero de poca altura [2].

Los dos parámetros descritos afectan a la sensibilidad y a la resolución del calorímetro, pudiendo sumar o compensar sus efectos.

3. Atmósfera del horno. Siempre que en el proceso no se liberen o absorban gases, se obtiene una buena reproducibilidad si fluye regularmente un gas inerte. Cuando se opera por

encima de la temperatura ambiente, se usa frecuentemente, como gas de purga el nitrógeno. En todos los experimentos se utilizó como gas de purga nitrógeno estándar de pureza 99.9999 % y con un caudal de 25 ml min^{-1}. También se utiliza una purga de nitrógeno para la caja seca en la que se encuentra el horno. La velocidad de purga en este caso es de 40 ml min^{-1}.

3.2.4. Aplicaciones del DSC

La calorimetría diferencial de barrido, DSC, tanto en su modo de trabajo isotérmico como dinámico, ha sido ampliamente utilizada en el estudio de la cinética de los procesos de polimerización [42, 46, 47].

Sin embargo también puede aplicarse a numerosos estudios:

1. Cinética de reacción.
2. Determinación de cristalinidad.
3. Determinación de pureza.
4. Diagrama de fase.
5. Límite del contenido en agua.
6. Medida de capacidad calorífica.
7. Medida de entalpía .
8. Medida de temperatura.
9. Polimorfismo.
10. Reordenación molecular.
11. Retemplado.

3.3. Parte experimental

Utilizando el modelo cinético fenomenológico descrito, es posible calcular con bastante exactitud el grado de conversión del sistema BADGE (n=0)/m-XDA en todo el rango de curado, que hasta ahora no ha sido estudiado desde el punto de vista cinético.

Los productos de partida son los ya descritos en el capítulo 2. Las muestras se prepararon utilizando cantidades estequiométricas de BADGE (n=0) y m-XDA. Para ello, se

hicieron varias experiencias dinámicas a distintas proporciones y se eligió la de mayor entalpía: que correspondió a la proporción 100 g de BADGE (n=0) y 22 g de m-XDA.

Los reactivos se mezclaron bajo una atmósfera inerte (nitrógeno seco), con agitación manual continua hasta obtener una mezcla homogénea. La agitación debe detenerse antes de que el sistema aumente bruscamente su viscosidad. La masa de las muestras utilizadas en las experiencias fue de 5.5-6 mg, fueron selladas en cápsulas de aluminio de tapa lisa mediante una prensa. El procedimiento normal de sellado proporciona una cápsula fuertemente cerrada, pero no hermética. Debe tenerse en cuenta que la cantidad de muestra no es siempre la misma y su disposición dentro de la cápsula no es homogénea, lo que puede hacer variar el aspecto cualitativo del termograma, pero no modifica la entalpía de la reacción.

Para que no hubiese condensaciones en el interior del calorímetro a la hora de introducir la muestra, se dejaba estabilizar el equipo a 5 °C, antes de comenzar las experiencias. Inmediatamente, después de meter la muestra se enviaba el calorímetro a la temperatura de comienzo del experimento, que en nuestro caso era de –50 ^{o}C. Después de unos 35-45 minutos, tiempo en el que el calorímetro estabiliza la potencia térmica, iniciamos la toma de datos. El tiempo de espera para lograr dicha estabilización depende de la velocidad de enfriamiento y de las características del enfriador (intracooler), y puede suponerse que el error experimental cometido debido al calor no detectado por el calorímetro es despreciable, ya que una temperatura tan baja garantiza que la reacción no ha comenzado.

Todos los experimentos se llevaron a cabo utilizando nitrógeno como gas de purga, con un flujo de 30 ml min^{-1}. La elección de este gas permite obtener una exactitud en la temperatura de ±0.10 ^{o}C durante el experimento calorimétrico como ya fue discutido por Pella y Nebuloni [48].

En el DSC puede realizarse dos tipos de estudios: uno en régimen isotérmico donde se mide la entalpía de la reacción a una temperatura dada en función del tiempo y otro en régimen dinámico para medir la entalpía de reacción como función de la temperatura. De acuerdo con investigaciones previas, hemos considerado que, para el estudio de cinéticas de curado de materiales termoestables lo ideal es una mezcla de los dos: el dinámico para el cálculo de la entalpía máxima de un proceso y el isotermo para conocer el grado de conversión [49].

3.3.1. Determinación del calor de reacción. Régimen dinámico

El calorímetro se programó en régimen dinámico para que aumentara su temperatura desde –50 ^{o}C hasta 250 ^{o}C a una velocidad de calentamiento constante de 10 ^{o}C min^{-1}, la que nos proporciona una sensibilidad suficiente para nuestros experimentos, como ya se ha explicado en el capítulo anterior. Se descartó el régimen isotermo para la determinación del calor de reacción, porque teóricamente $T_{g\infty}$ es la temperatura de transición vítrea para un curado total, es decir, la temperatura a la cual el grado de conversión alcanza su valor teórico máximo (α=1), pero desde el punto de vista experimental, esto es imposible debido al efecto de la vitrificación.

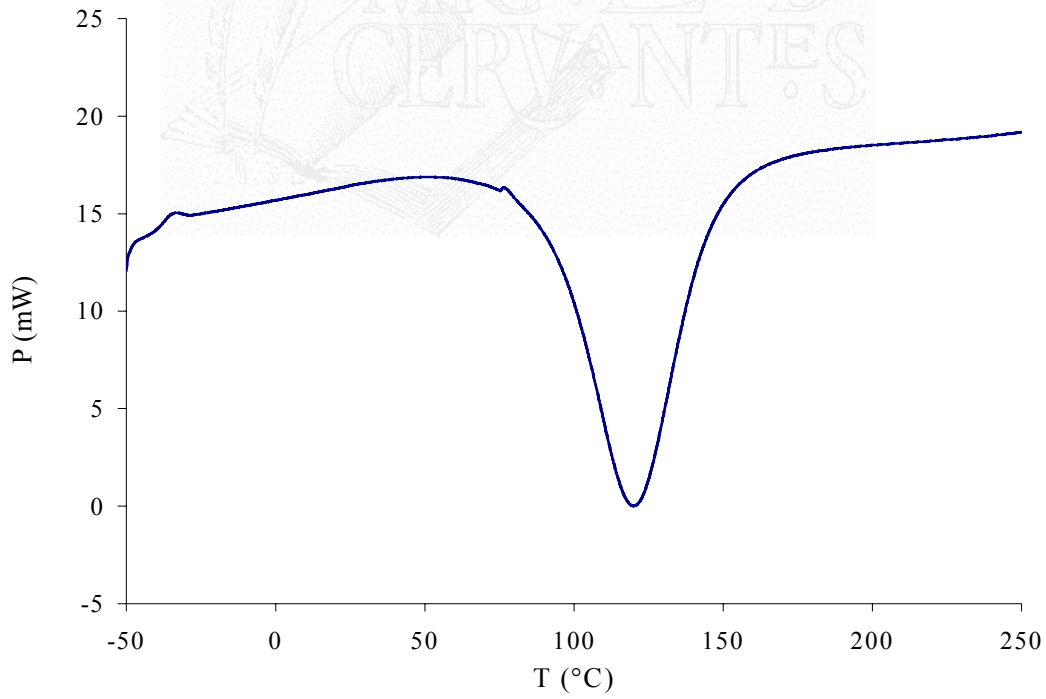


Figura 3.8. Barrido dinámico normalizado en función de la masa.

Después de realizar el barrido y normalizar la curva en función de la masa de la muestra introducida, se obtiene un experimento típico como el de la Figura 3.8. El valle mostrado en dicha figura representa la señal debida a la reacción de curado exotérmica.

En toda técnica calorimétrica, es necesaria una línea base, es decir, una referencia respecto a la cual comparar los resultados experimentales. Si la línea base no ha sido optimizada, pueden existir elementos de curvatura que conduzcan a confusiones a la hora de

interpretar los datos. Esta curvatura reproducible puede ser eliminada optimizando la línea base mediante distintos métodos [50].

Como podemos observar en la figura anterior, la gráfica muestra dos efectos: uno exotérmico, producido por la reacción de curado y otro endotérmico, debido al aumento de la capacidad calorífica de los productos frente a los reactivos. La señal del calorímetro recupera el valor que tenía justo antes de comenzar el experimento, y para determinar el calor de reacción hay que eliminar este efecto. Para ello, hemos supuesto un aumento lineal de la capacidad calorífica con la temperatura y por tanto la línea base se ha trazado uniendo con una recta los puntos inicial y final de la exoterma, considerados como los puntos donde cambia la tendencia de la señal.

La Figura 3.9 muestra una curva dinámica y la medida del calor desarrollado en la reacción.

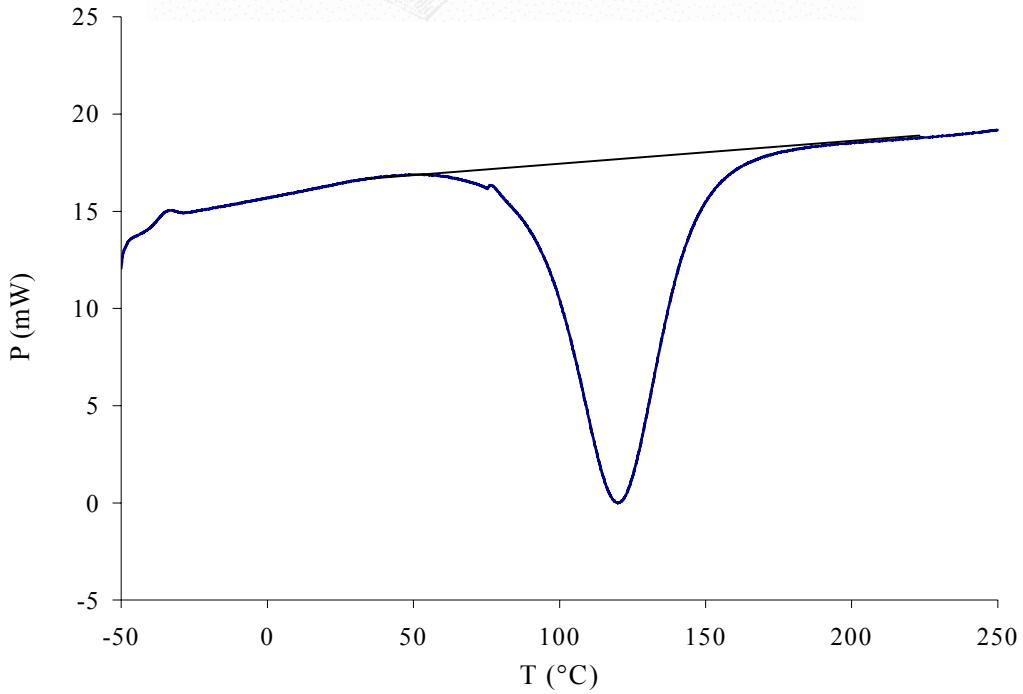


Figura 3.9. Medida del calor de reacción en un ensayo dinámico.

Para la determinación del calor total de reacción se realizaron varios experimentos dinámicos, como se ha explicado ya, a distintas proporciones estequiométricas y se tomó la de mayor entalpía, que en nuestro caso resultó ser de –521.33 J g^{-1}.

3.3.2. Velocidad de reacción y grado de conversión. Régimen isotermo

Para determinar el rango de temperaturas en el que se debe trabajar, se utiliza como indicador la temperatura de transición vítrea en un barrido dinámico. En primer lugar se han llevado a cabo estudios isotérmicos comprobando experimentalmente que, tanto por encima como por debajo de 110 ^{o}C, la variación de entalpía decrece, como muestra la Tabla 3.1:

T (°C)	ΔH (J g^{-1})
130	-482.56
120	-490.72
110	-504.03
100	-462.37
90	-449.65
80	-435.83
70	-419.43
60	-381.06

Tabla 3.1. Calor de reacción a las distintas temperaturas isotermas.

Analizando los resultados de la tabla anterior se observa que el intervalo de temperaturas óptimo de trabajo se sitúa entre 60 y 110 ^{o}C. Para describir el procedimiento seguido en este trabajo tomaremos como modelo de referencia el experimento isotermo a la temperatura de 80 ^{o}C. Todos los demás ensayos recibieron un tratamiento análogo.

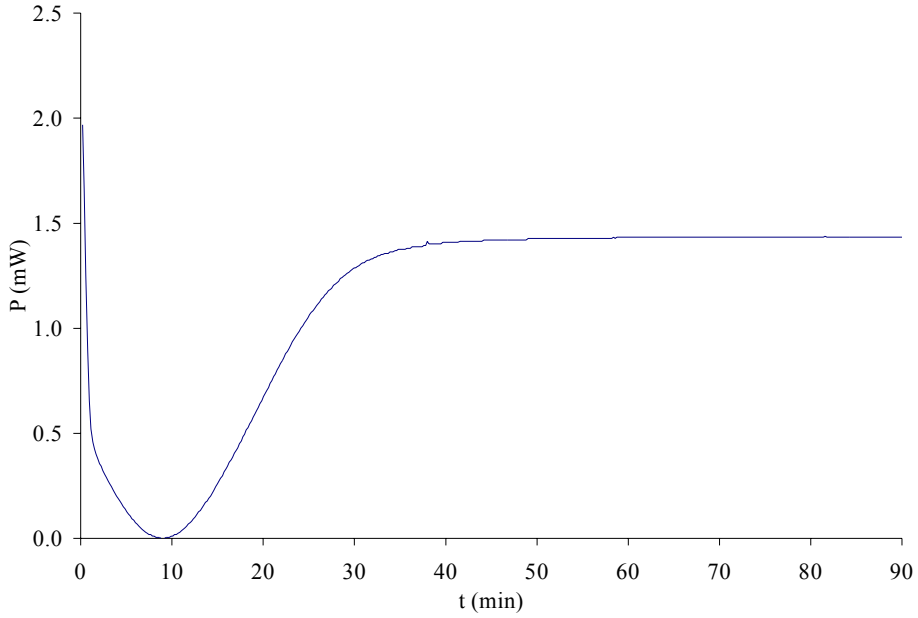


Figura 3.10. Curva isoterma correspondiente a la temperatura de curado de 80 °C.

La muestra se introduce en el calorímetro a 5 ^{o}C y es llevada a una velocidad de 100 °C min^{-1}, a la temperatura isoterma de realización de la experiencia, que es lo suficientemente rápida para evitar pérdidas de entalpía. Transcurrido el tiempo necesario para la estabilización de la potencia térmica del equipo, se inicia el barrido y se deja el tiempo necesario para que la señal se estabilice. La Figura 3.10 corresponde a un experimento isotermo a la temperatura de curado de 80 ^{o}C. El mínimo de la curva representa un máximo en el flujo de calor liberado durante la reacción. A partir de este mínimo la potencia aumenta hasta un valor constante, es decir, a medida que la reacción avanza, el flujo tiende a cero.

A la hora del análisis de un ensayo isotermo, los problemas más relevantes que se nos plantearon son la elección de la línea base y la determinación del origen de tiempos. Para ello, el calorímetro permanecería durante 1 minuto a la temperatura de curado deseada antes de comenzar la adquisición de datos, y hemos dejado que la experiencia se prolongue durante un periodo de tiempo largo que haga que la señal sea menor que las fluctuaciones del calorímetro.

Suponiendo que el único fenómeno que ocurre es el entrecruzamiento, el DSC permite medir la velocidad de reacción a partir de la velocidad de generación de calor mediante la siguiente expresión:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH/dt}{\Delta H_0} \qquad [3.15]$$

dH/dt es la ordenada de la curva normalizada por la masa, en un ensayo isotérmico y ΔH_o es la energía total de la reacción de curado, que se mide en un experimento dinámico. Las velocidades de reacción así calculadas se representan frente al tiempo para obtener gráficas como la que muestra la Figura 3.11 donde se observa el comportamiento típico de las reacciones catalizadas [51] a diferentes temperaturas de curado isotermo, en la que la velocidad de reacción parte de un valor inicial distinto de cero y luego crece hasta alcanzar un valor máximo.

Fava [52] observó que ΔH_o no es constante sino que depende de la temperatura, por lo que pueden utilizarse los datos provenientes de la curva dinámica donde la temperatura correspondiente al máximo de conversión es conocida. A medida que nos alejamos de ese valor máximo, la entalpía total decrece; por tanto, tomando como referencia el valor de entalpía correspondiente al máximo se obtienen las curvas conversión-tiempo a diferentes temperaturas. En experimentos dinámicos se observa que la variación de entalpía ΔH_0

depende de la velocidad de calentamiento; sin embargo, Prime [49] y otros autores, encontraron que ΔH_0 es independiente de la velocidad de calentamiento en el intervalo 2-20 °C min^{-1}, por lo que éste es el intervalo utilizado en nuestro estudio.

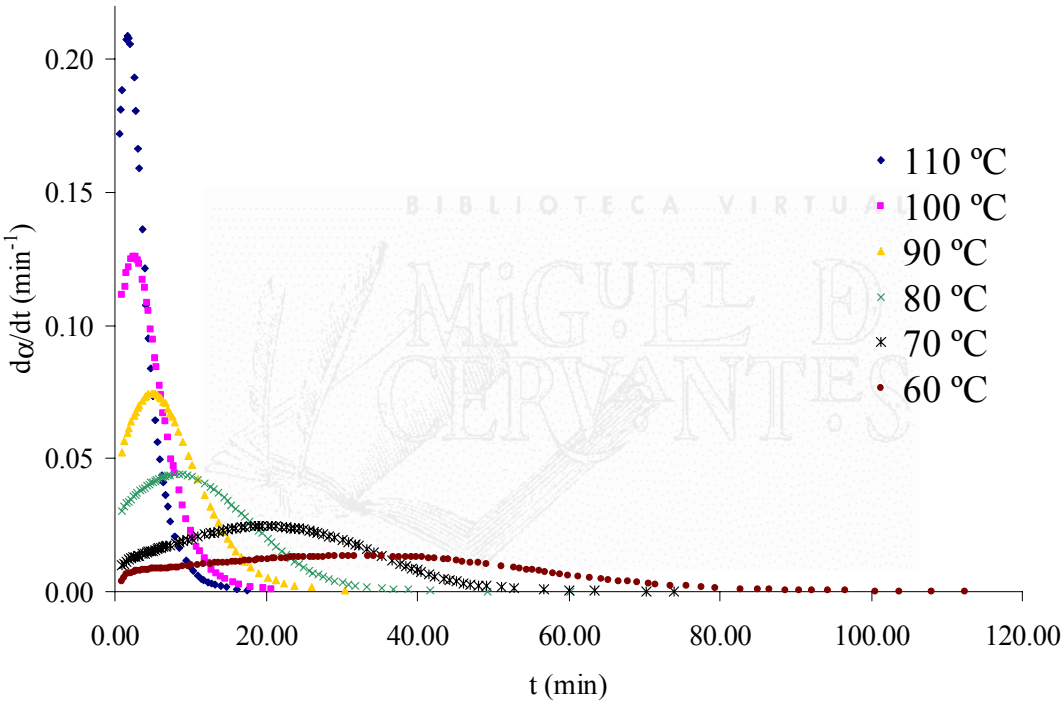


Figura 3.11. Velocidad de reacción frente al tiempo.

Como podemos observar, a medida que aumentamos la temperatura de curado la velocidad de reacción es más alta y tanto su aumento como su descenso son más bruscos.

Integrando la velocidad de reacción entre t=0 y un instante cualquiera t, se obtiene: α(t), o sea, el grado de conversión en función del tiempo. Como muestra la Figura 3.12, α crece muy rápidamente en los primeros minutos del curado hasta alcanzar el máximo de conversión y a partir de este valor, podemos considerar que la reacción se detiene ya que α se mantiene prácticamente constante e independiente del tiempo. Se observa que esto ocurre para todas las temperaturas de curado ensayadas, y este comportamiento es debido a que aumenta el peso molecular, las cadenas empiezan a ramificarse y entrecruzarse y, por tanto, la movilidad se hace prácticamente nula. Puede observarse también que, a medida que aumentamos la temperatura de trabajo la conversión que se alcanza es mayor.

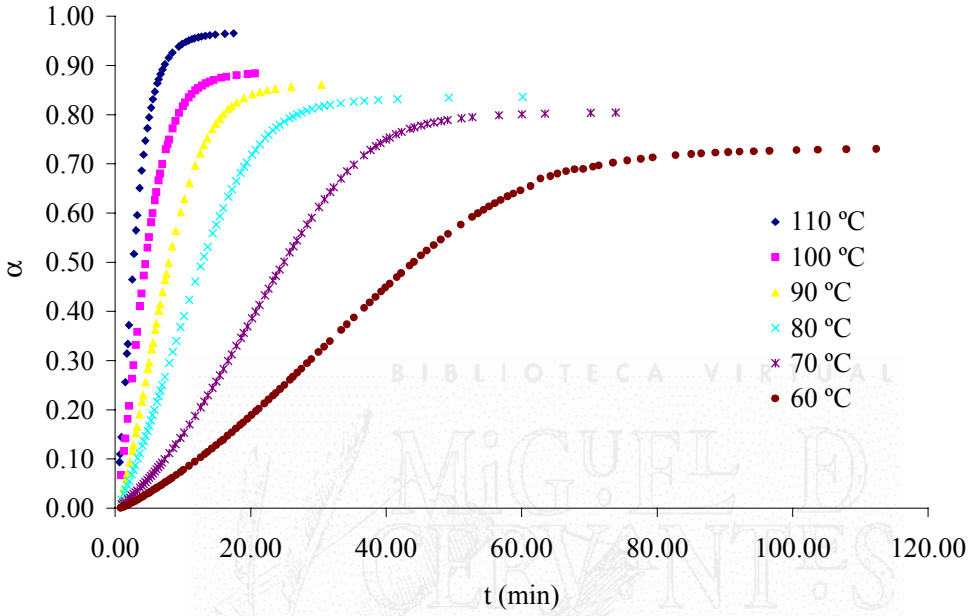


Figura 3.12. Conversión frente al tiempo a las distintas temperaturas de curado isotermo.

Al representar las velocidades de reacción (dα/dt) frente a las conversiones (α) comprobamos que aunque la forma de las gráficas varía ligeramente con la temperatura (Figura 3.13), en todas ellas la velocidad aumenta rápidamente al comienzo de la reacción debido a que a medida que crece la conversión aparecen más grupos hidroxilo que catalizan la reacción, y posteriormente disminuye, pero este cambio se hace menos brusco a medida que la temperatura de curado disminuye.

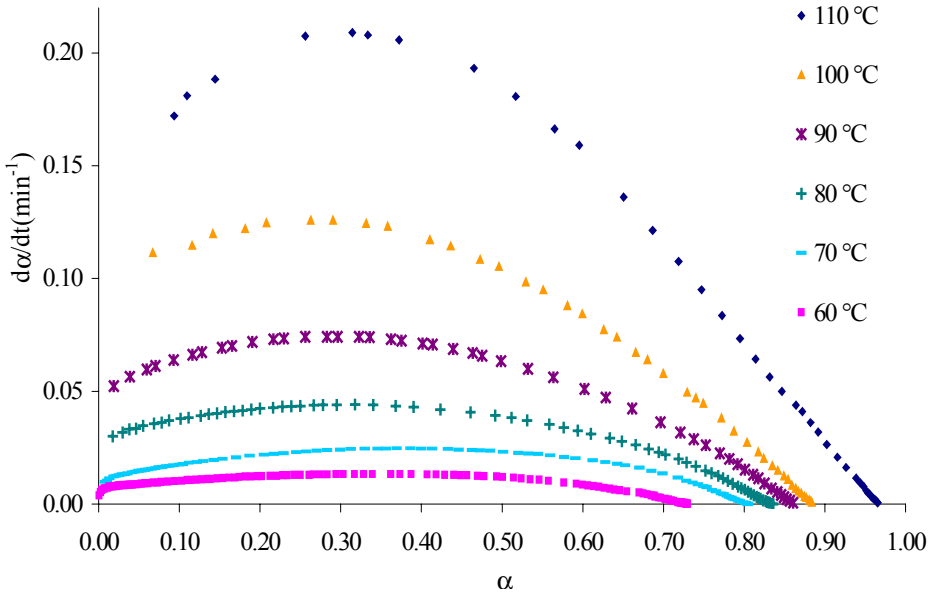


Figura 3.13. Velocidad de reacción frente a conversión, a distintas temperaturas.

A los datos experimentales obtenidos no se les ha impuesto ninguna tendencia. En el próximo apartado, estudiaremos si se ajustan a alguno de los modelos cinéticos descritos en la primera parte de este capítulo.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

3.3.3. Aplicabilidad del modelo cinético elegido

Al comienzo de este capítulo, hemos propuesto el modelo por Kamal, por tanto recordaremos que, la velocidad de desaparición de los grupos epoxi sigue la expresión [3.4]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \qquad [3.4]$$

donde k_1 y k_2 son constantes de velocidad que presentan una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura y m y n son los órdenes de reacción.

No obstante, deducimos también que a partir de una conversión crítica, α_c, la cinética química dejaba paso a la difusión para controlar la reacción. Con la intención de incluir este fenómeno, el modelo cinético se ha ampliado añadiendo un factor de difusión $F(\alpha)$, dependiente de la temperatura de curado, T_c.

El primer paso a seguir, es ajustar los datos experimentales para obtener los parámetros incluidos en el modelo. Los parámetros k_1, k_2, m y n se pueden determinar a partir del ajuste por mínimos cuadrados de $d\alpha/dt$ frente a α, sin ninguna restricción y a continuación serán la base para la determinación de C y α_c. Posteriormente C y α_c se obtienen a partir del ajuste de $F(\alpha)$ frente a α.

Cuando ajustamos los datos experimentales de velocidad de reacción frente a la conversión se han de tener en cuenta 3 factores: en primer lugar debemos prolongar el experimento el tiempo suficiente para disponer de un número significativo de puntos al comienzo del mismo, ya que la distribución de puntos no es uniforme frente al grado de conversión, aunque sí frente al tiempo. En segundo lugar, los puntos iniciales se ven afectados por el calentamiento del calorímetro al alcanzar la T_c, pero en nuestro sistema vimos que inclusive con estos tiempos se obtenían buenos ajustes, y se aproximaban muy bien a los datos experimentales. En tercer lugar, el ajuste debe realizarse sólo en la parte curva donde la cinética química controla claramente la reacción, y esto es hasta el 58 % de la conversión, ya

que según Flory [53] ésta es la conversión a la cual se produce la gelificación en estos sistemas epoxídicos, por lo que la cinética química se detiene, debido al control por difusión.

La Figura 3.14 muestra dicho ajuste y los valores de los parámetros m, n, k_1 y k_2 para la temperatura de 80 °C. Esta temperatura se ha escogido como referencia para explicar el procedimiento, todas las demás temperaturas se analizaron de igual modo.

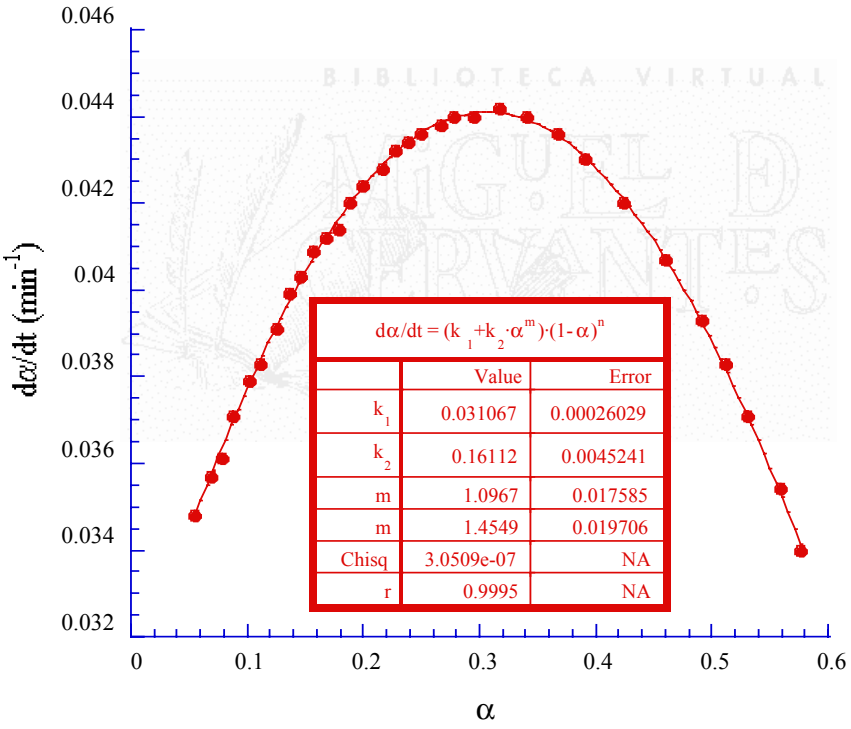


Figura 3.14. Determinación de los parámetros cinéticos k_1, k_2, m y n para T_c=80 °C.

Comparando los datos experimentales con los que se obtienen a partir del modelo cinético de Kamal, vemos que éste solamente es representativo para valores de conversión de hasta un 70 % y para velocidades de reacción por encima de 0.01 min^{-1}, como puede verse en las gráficas α-t y dα/dt-t que se muestran en la Figuras 3.15 y 3.16.

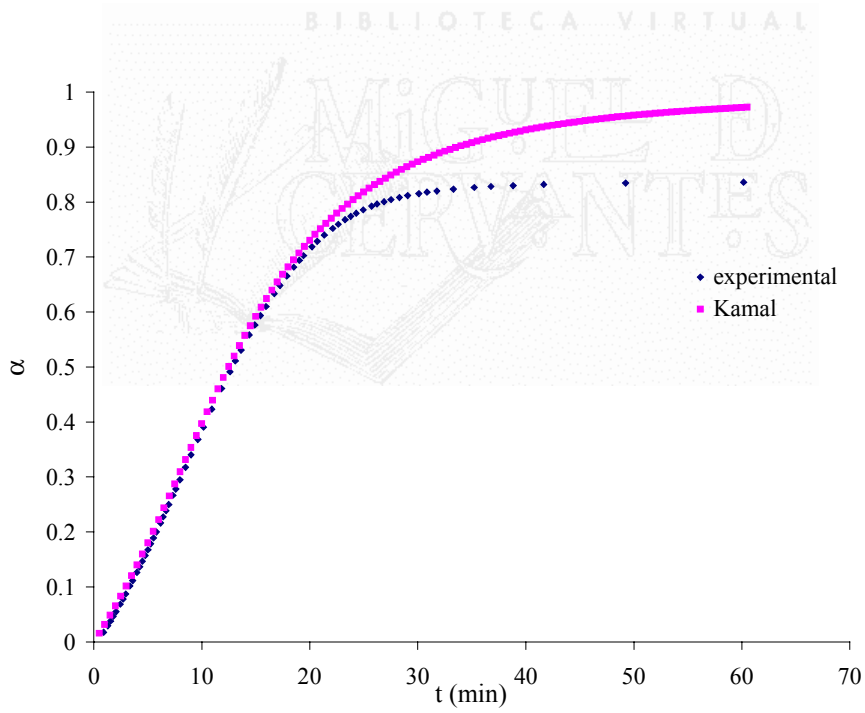


Figura 3.15. Desviación de los datos experimentales respecto al modelo propuesto por Kamal, para la conversión en función del tiempo (T_c=80 °C).

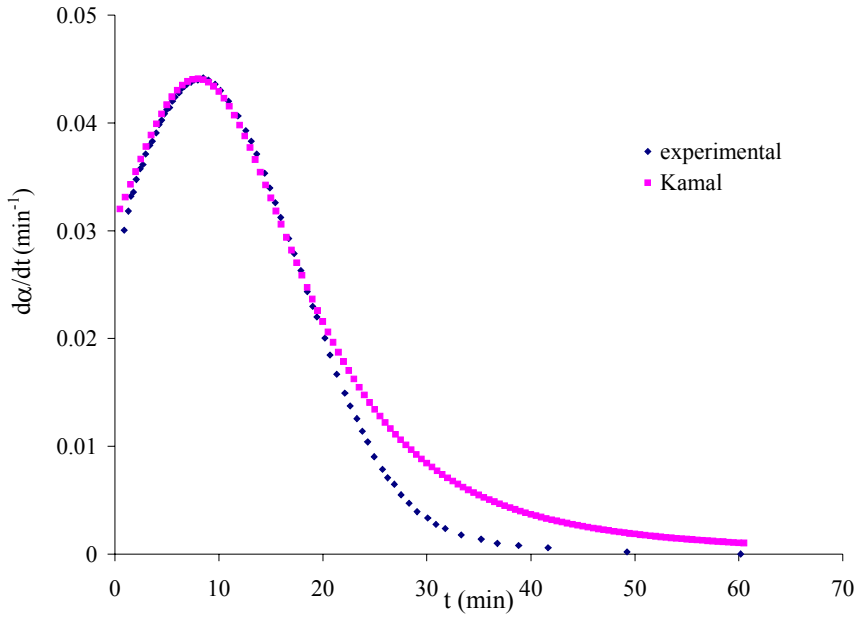


Figura 3.16. Desviación de los datos experimentales respecto al modelo propuesto por Kamal, para la velocidad de la conversión en función del tiempo (T_c=80 °C).

Como podemos observar, la reacción no está controlada totalmente por la cinética química, puesto que no se ajusta perfectamente a los datos experimentales en todo el rango de conversiones, por ello es necesario tomar en consideración el control por difusión que se introduce mediante el factor de difusión F(α) ya definido en la ecuación [3.12].

Los parámetros C y la conversión crítica α_c que aparecen en dicha ecuación se determinan aplicando una regresión no lineal [54, 55] de F(α) frente a α (Figura 3.17).

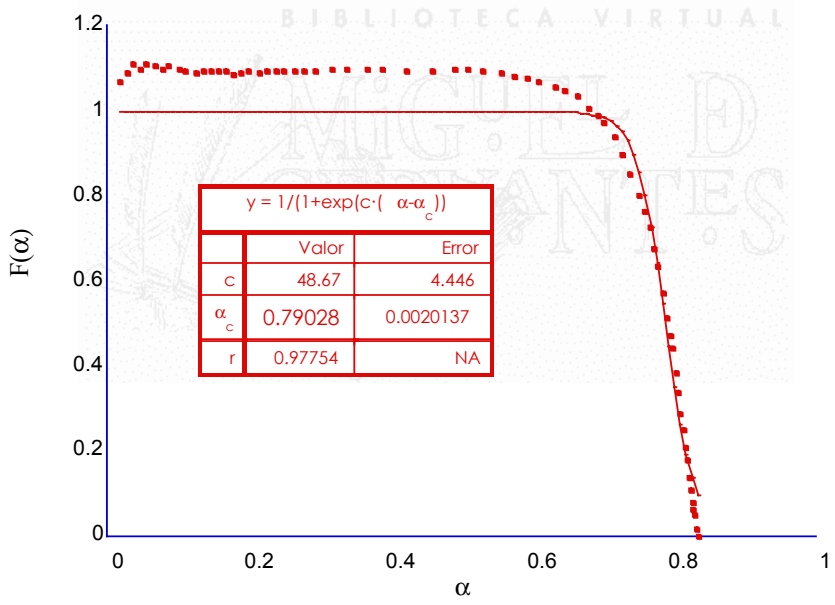


Figura 3.17. Determinación de los parámetros de difusión para la T_c=80 °C.

Si ajustamos el factor de difusión frente a la conversión a las diferentes temperaturas de trabajo se observa que a la temperatura de 110 °C la curva experimenta, a valores altos de conversión, una ligera subida antes de apreciar la caída debido al control por difusión (Figura 3.18). Este mismo fenómeno, es observado por Cole *et al.* [32] para temperaturas superiores a 200 °C y sugieren que es debido a reacciones que sólo ocurren a altas temperaturas.

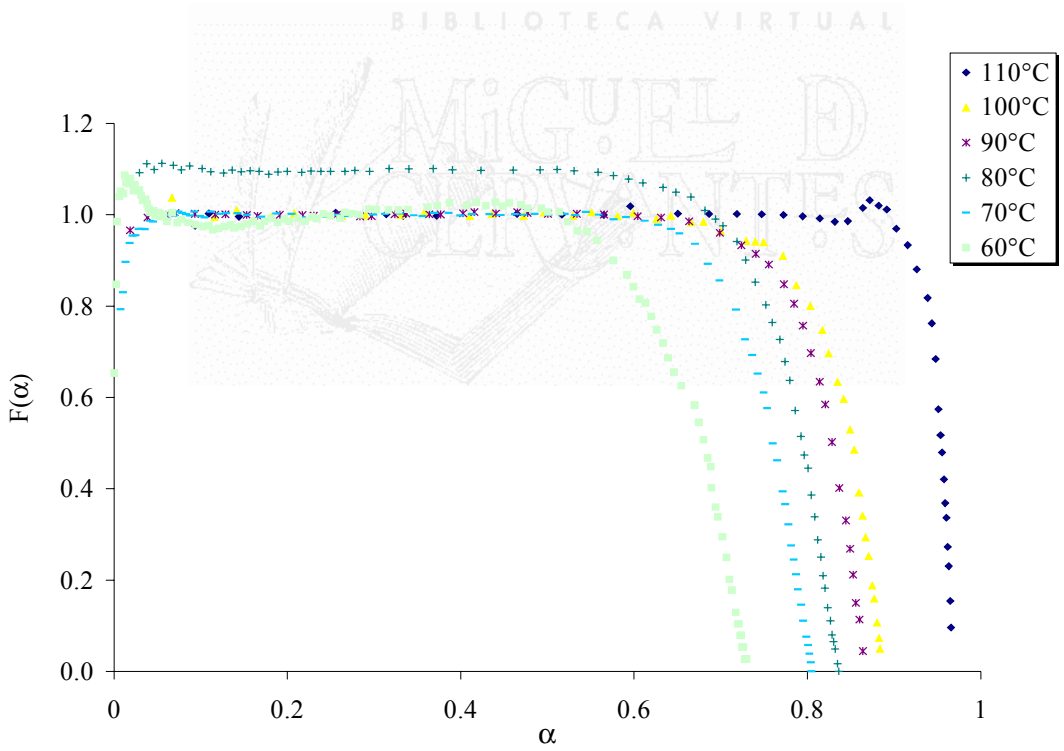


Figura 3.18. Factor de difusión frente a la conversión a las distintas temperaturas de curado.

A pesar de que en nuestro sistema no se alcanzaron temperaturas tan elevadas, la razón del comportamiento anómalo a 110 °C, que presenta la siguiente figura, puede ser la misma ya que quizás empiece a manifestarse la reacción de eterificación a esta temperatura.

Una vez calculados los parámetros C y α_c, podemos determinar la velocidad de reacción efectiva, aquella que tiene en cuenta a la vez el mecanismo cinético y el de difusión. Esta velocidad es igual a la velocidad que controla la cinética química multiplicada por el factor de difusión, que recodaremos en la ecuación ya citada:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_e = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_c F(\alpha) \qquad [3.13]$$

En la Figura 3.19 se muestran las curvas de velocidad de reacción frente al tiempo correspondientes a los modelos cinéticos de Horie y de Kamal, y Kamal con difusión. Se observa la mejor concordancia con los datos experimentales en el caso de la curva de velocidad efectiva, lo que nos indica la existencia de un control por difusión, en todas las temperaturas de curado ensayadas.

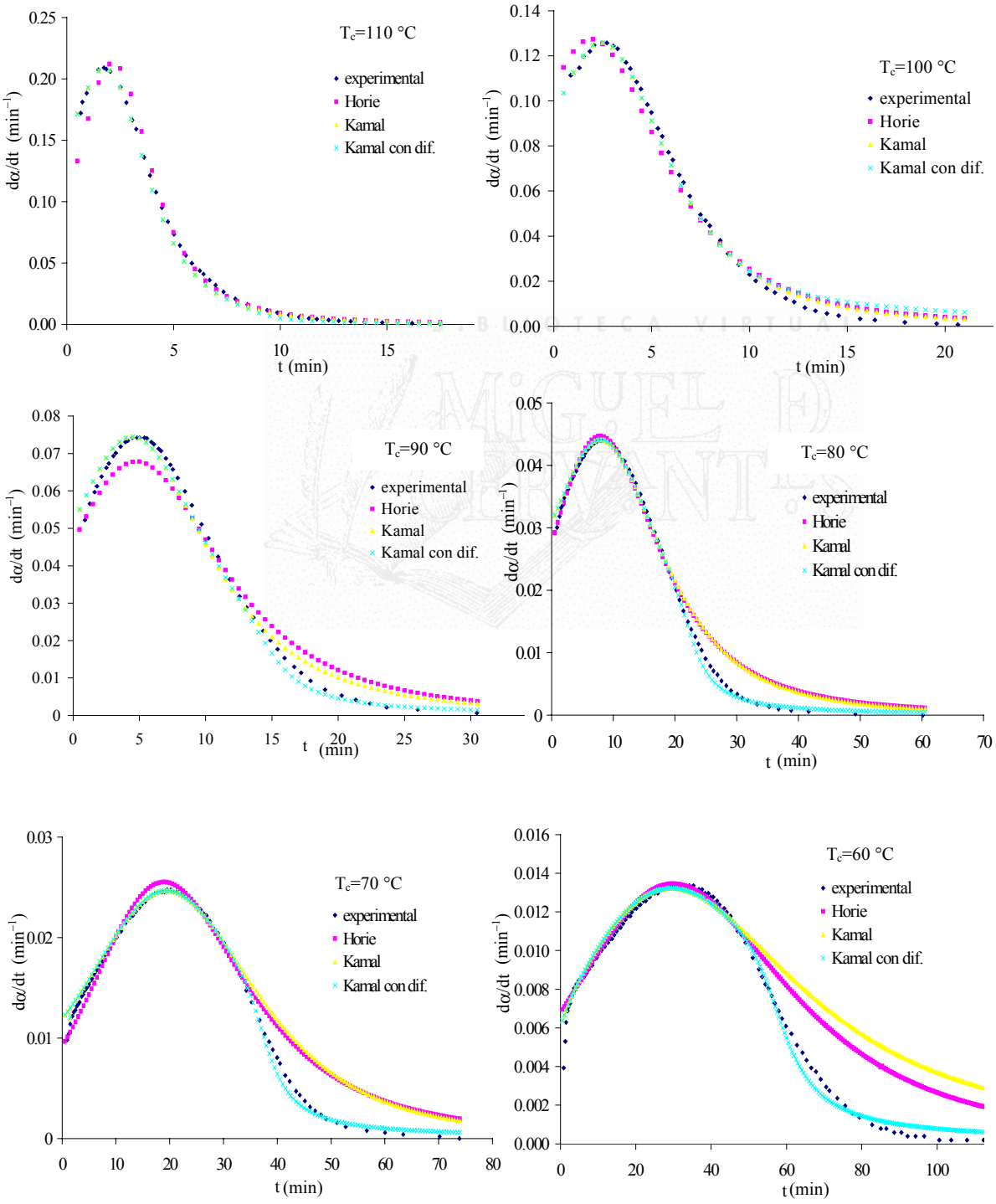


Figura 3.19. Velocidades de reacción frente al tiempo para los datos experimentales y los distintos modelos cinéticos, a distintas temperaturas.

En la Tabla 3.2 se muestran los parámetros m, n, k_1, k_2, α_c y C calculados para cada una de las temperaturas de trabajo.

T(°C)	m	n	m+n	k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})	k_2/k_1	C	α_C
110	1.1635	1.4941	2.6576	0.1518	0.8270	5.4483	121.39	0.9536
100	1.0812	1.6083	2.6895	0.0948	0.4713	4.9735	44.40	0.8455
90	1.0583	1.5439	2.6022	0.0516	0.2774	5.3752	42.65	0.8237
80	1.0967	1.4549	2.5516	0.0311	0.1611	5.1862	48.67	0.7903
70	1.0823	1.3445	2.4268	0.0120	0.0994	8.2773	44.92	0.7567
60	0.7680	1.1718	1.93983	0.0593	0.0356	0.6011	33.04	0.6689

Tabla 3.2. Valores de los parámetros cinéticos y de difusión a las distintas temperaturas de curado.

En la Figura 3.20 se muestran las curvas de conversión frente al tiempo observándose un comportamiento análogo al de la velocidad, ya que también, en este caso los datos experimentales se ajustan mejor al mecanismo de Kamal con difusión en todo el rango de conversión.

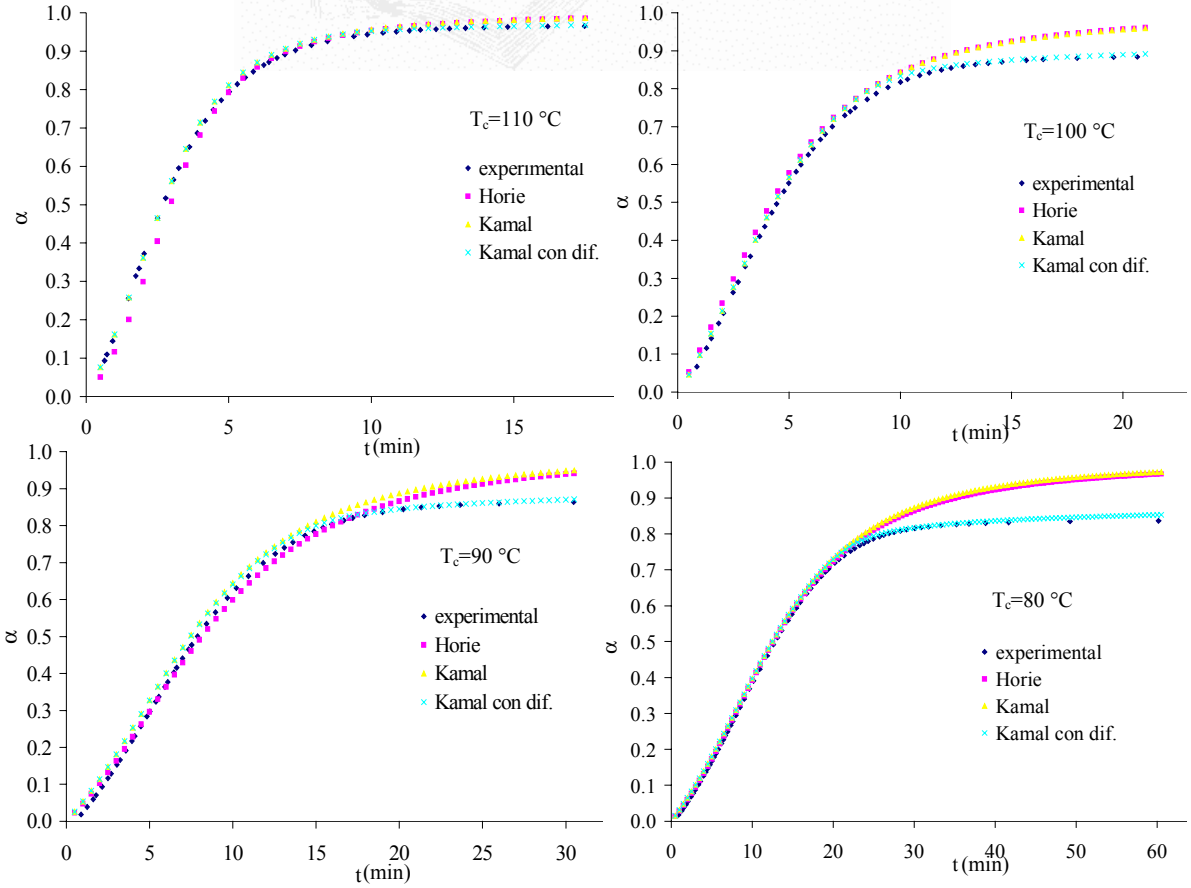


Figura 3.20. Conversión frente al tiempo para los datos experimentales y los distintos modelos cinéticos (continúa).

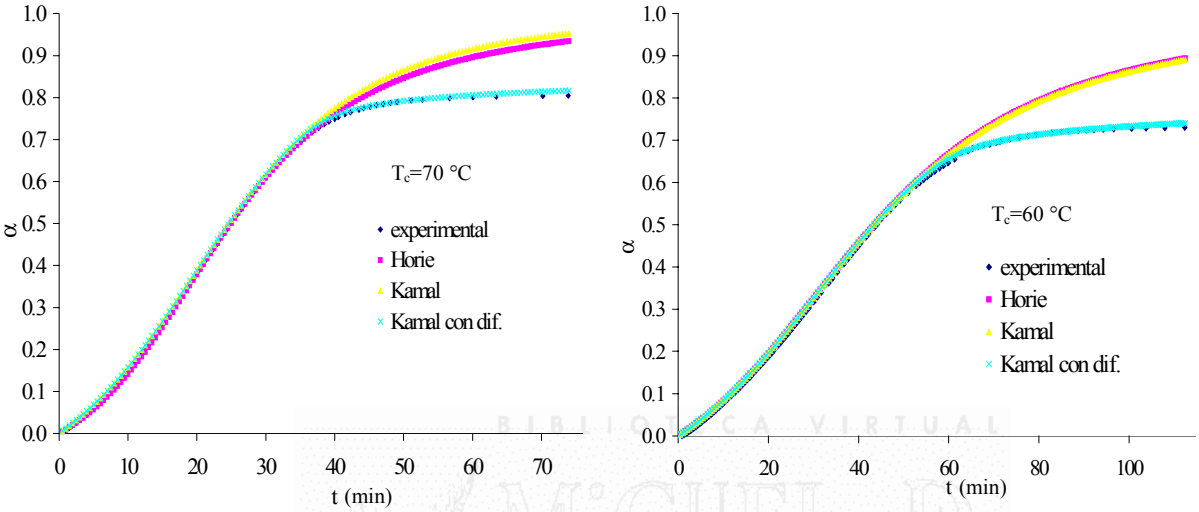


Figura 3.20. Conversión frente al tiempo para los datos experimentales y los distintos modelos cinéticos.

A la vista de las figuras anteriores, podemos concluir que el modelo seleccionado (Kamal con difusión) es ideal, ya que el ajuste es excelente en todo el rango de curado, inclusive a bajas temperaturas como la de 60 °C, aspecto que no hemos observado en otros estudios similares [56, 57].

3.4. Parámetros cinéticos

3.4.1. Órdenes de reacción

El orden de reacción nos indica el número de átomos, moléculas o grupos reactivos cuyas concentraciones determinan la velocidad de reacción. Y a pesar de que se supone independiente de la temperatura, la Figura 3.21, así como la Tabla 3.3. nos sugieren la existencia de una cierta dependencia de los órdenes de reacción con la temperatura. Si calculamos el orden global de reacción (Tabla 3.2) se observa que se mantiene prácticamente constante en torno a 2.5, entre las temperaturas de 70 °C y 110 °C; y a los 60 °C el valor de dicho orden está sobre 2. Por lo tanto, es posible pensar que el orden global de reacción depende ligeramente de la temperatura.

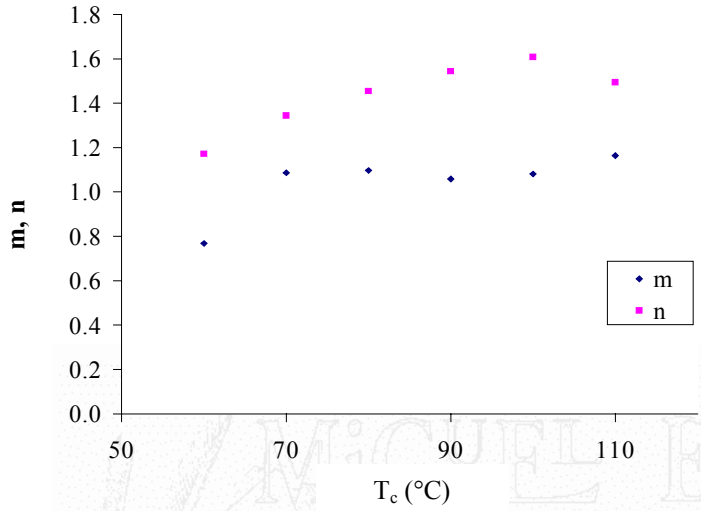


Figura 3.21. Dependencia del orden de reacción con la temperatura.

El modelo propuesto por Horie [14], también nos permite corroborar este orden global de reacción. Dicho modelo supone un orden 1 para el mecanismo autocatalítico, para estos sistemas epoxídicos, por lo que para hallar el orden global de reacción se tantean los valores de n utilizando la expresión de la velocidad reducida, α^0:

$$\alpha^0 = \frac{\left(d\alpha/dt\right)_{exp}}{(1-\alpha)^n} = k_1 + k_2\alpha \qquad [3.16]$$

En la Figura 3.22 se muestran las gráficas de la velocidad reducida frente a la conversión para todas las temperaturas de curado. Al analizar éstas curvas, observamos que no se puede deducir si el valor de n es 2 ó 1.5, puesto que con ambos valores se alcanzan conversiones máximas. Sin embargo hemos optado por n=1.5 puesto que tiene una tendencia lineal en su crecimiento y ofrece mejores resultados, mientras que para n=2 su crecimiento tiene una tendencia parabólica. Para el valor de n=1.5 los valores de conversión del modelo de Horie están en mejor concordancia con los valores experimentales. Hemos de concluir que según esto, el orden global de la reacción sería 2.5, que coincide con los valores calculados según el modelo de Kamal.

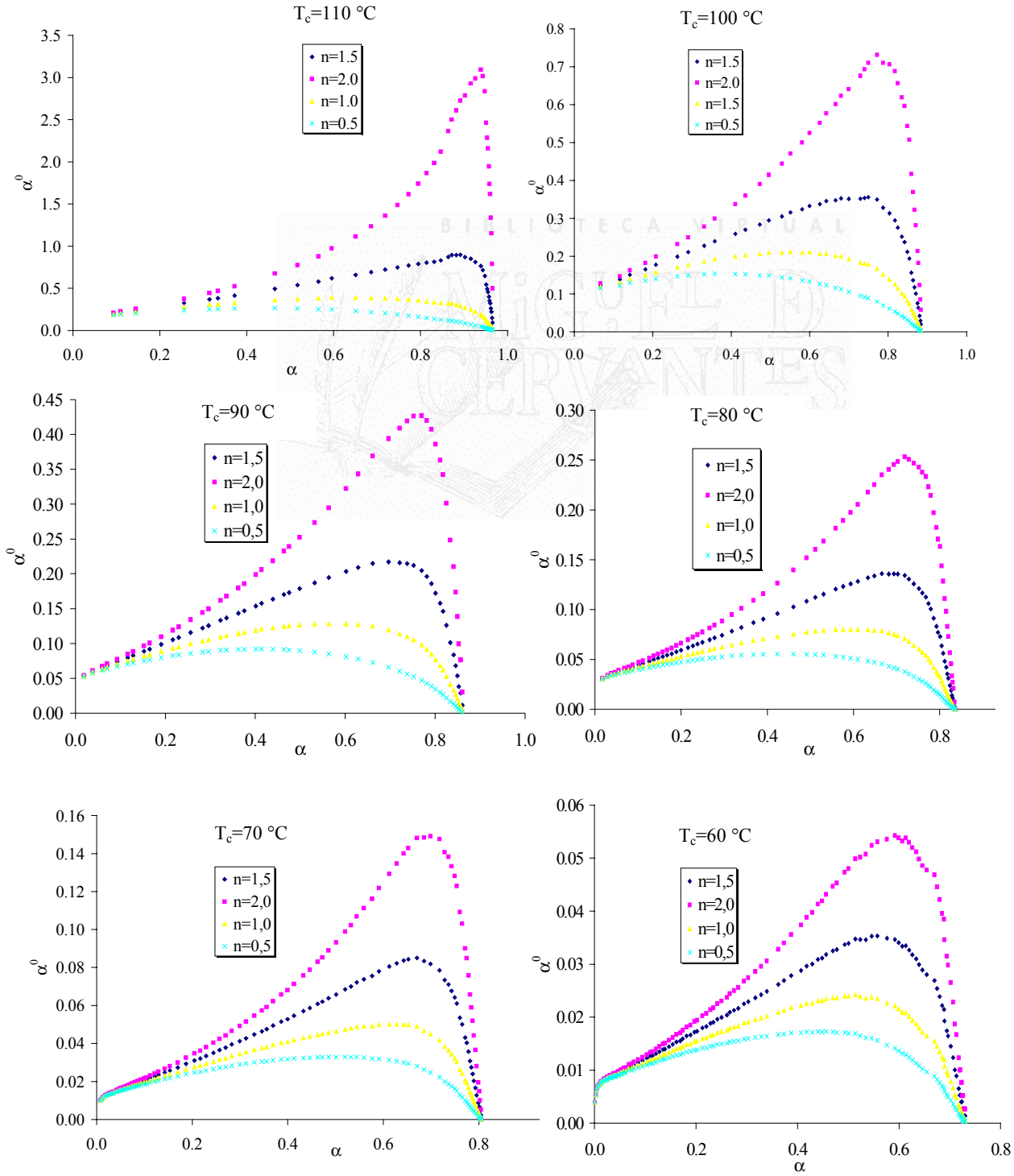


Figura 3.22. Curva de la velocidad reducida frente a la conversión a las distintas temperaturas de curado.

3.4.2. Parámetros de difusión

Los valores de C y α_c obtenidos aplicando una regresión no lineal de $F(\alpha)$ frente a α se presentan en las Figuras 3.23 y 3.24, respectivamente como función de la T_c.

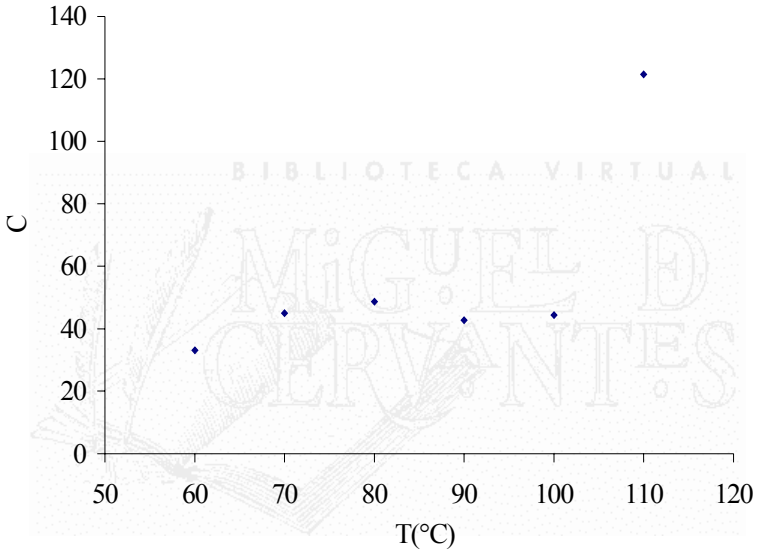


Figura 3.23. Parámetro C de difusión frente a la temperatura.

Para el coeficiente C hay una dispersión considerable y como se puede observar, no hay una tendencia definida. Cole *et al.* [32] en seis estudios de curado epoxi-amina no observaron ninguna tendencia en los valores de C, con respecto a la tempertura de curado. A la temperatura de 110 °C se produce un gran salto debido, posiblemente, al comportamiento anómalo de $F(\alpha)$ a esta temperatura y que reflejaría el efecto de la reacción de eterificación sobre el grado de entrecruzamiento, aunque éste comportamiento se ha observado en varios estudios [56, 57]. Chern y Polheim [31] no observan variación de C con la temperatura de curado y sugieren que el efecto de la temperatura de polimerización sobre las reacciones controladas por difusión no es tan importante como las propias de entrecruzamiento.

En esta gráfica, se observa que α_c aumenta con la T_c y sus valores están siempre por encima del 60 %. El incremento de α_c, para un aumento de 40 °C en la temperatura de curado está en torno al 24 % en nuestro caso; Cole *et al* [32] encontraron que el α_c aumenta un 30 % para el mismo aumento de temperatura. Por otro lado, según la teoría de Flory [53] la gelificación se produce para valores de conversión del 58 %. Se confirma así que es la

vitrificación, y no la gelificación, la que influye de modo significativo sobre la cinética de reacción, provocando el cambio en el mecanismo de control de la reacción de curado. Esto también ha sido sugerido por otros autores [32, 51].

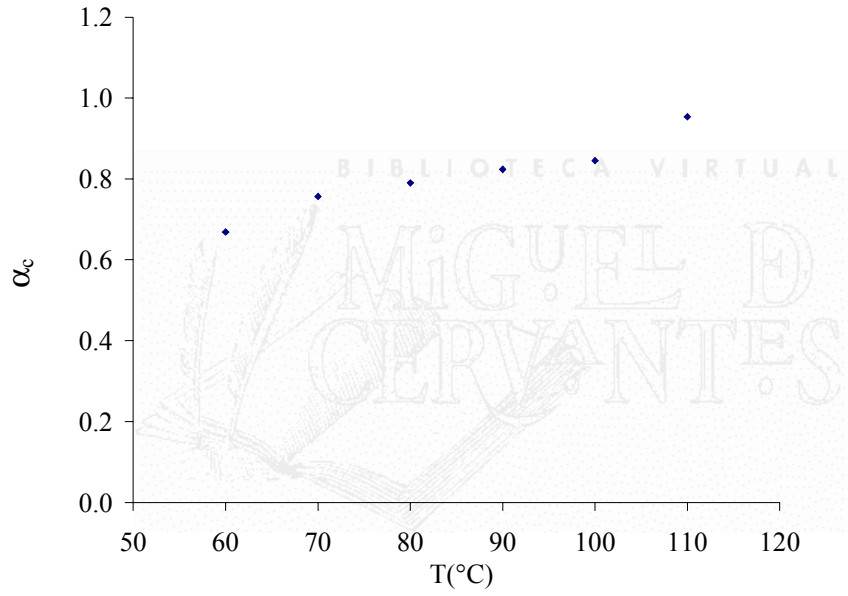


Figura 3.24. Parámetro α_c de difusión frente a la temperatura.

La conversión crítica, α_c, no es un parámetro ajustable porque refleja el punto de limitación difusional que sólo ocurre en los estados más tardíos de reacción. Cuando el curado avanza, la movilidad de las especies reactivas disminuye y esto conduce a efectos difusionales. Consecuentemente α_c reflejaría el estado de curado del sistema mejor que T_g.

3.4.3. Energías de activación

En las etapas en las que la cinética química controla la reacción, las constantes de velocidad presentan una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad [3.17]$$

Como se ha explicado anteriormente, el mecanismo de Kamal propone una velocidad de reacción a la que contribuyen dos procesos: autocatalítico y orden-n. Consecuentemente

obtendremos dos energías de activación distintas: una correspondiente a la E_a de la reacción epoxi-amina catalizada por las impurezas externas y otra correspondiente a la E_a de la reacción catalizada por los grupos OH^- generados internamente.

Representando los valores de las constantes ln k_1 y ln k_2 frente a 1000/T se obtienen las energías de activación de los dos mecanismos a partir de las pendientes de las líneas de ajuste.

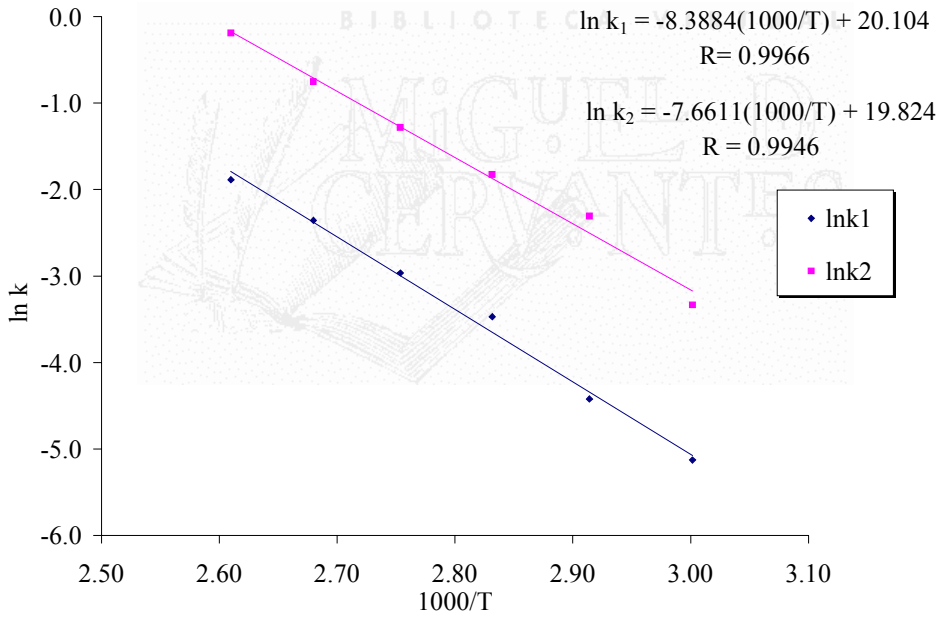


Figura 3.25. Energías de activación para el mecanismo autocatalítico y de orden n.

Los valores de la E_a y de los factores preexponenciales se muestran en la siguiente tabla:

	Orden-n	Autocatalítica
E_a (kJ·mol^{-1})	69.73	63.66
A (min^{-1})	5.38×10^8	4.07×10^8

Tabla 3.3. Valores de las energías de activación para los diferentes mecanismos cinéticos.

Estos valores están en buen acuerdo con los reportados en la bibliografía para sistemas epoxi similares [10, 14, 19, 58, 59].

A pesar de que la E_2 es ligeramente menor que E_1, lo cual creemos es debido a que las impurezas actúan como buenos catalizadores, los valores son próximos entre sí lo que sugiere que todo el curado podría ser perfectamente representado por una única E_a global que sería próxima a E_1 y E_2.

3.4.4. Separación de la contribución de las reacciones de orden-n y autocatalítica

La ecuación de velocidad propuesta por Kamal está constituida por la contribución de dos procesos: una reacción de orden-n, con una constante de velocidad k_1, que corresponde a la reacción externamente catalizada y una reacción con constante de velocidad k_2, que corresponde a la reacción catalizada por los grupos hidroxilo producidos en la propia reacción.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1-\alpha)^n + k_2(1-\alpha)^n\alpha^m \qquad [3.18]$$

Estos dos procesos coexisten en todo el rango de conversión y para todas las temperaturas de curado, por lo que ambos se ven afectados por el control que la difusión ejerce sobre la reacción. Realizaremos un estudio por separado de ambos procesos: autocatalítico y de orden-n. La Figura 3.26 muestra, para todas las temperaturas de curado isotermo, las velocidades experimental, orden-n y autocatalítica.

Observando las gráficas, concluimos que la reacción está iniciada por las impurezas existentes en el sistema y a medida que avanza la reacción es el mecanismo autocatalítico el que cobra mayor importancia. Esto es lógico ya que a medida que la reacción avanza se van generando grupos OH^- que autocatalizan la reacción y, por lo tanto, hacen que este mecanismo tenga una mayor contribución.

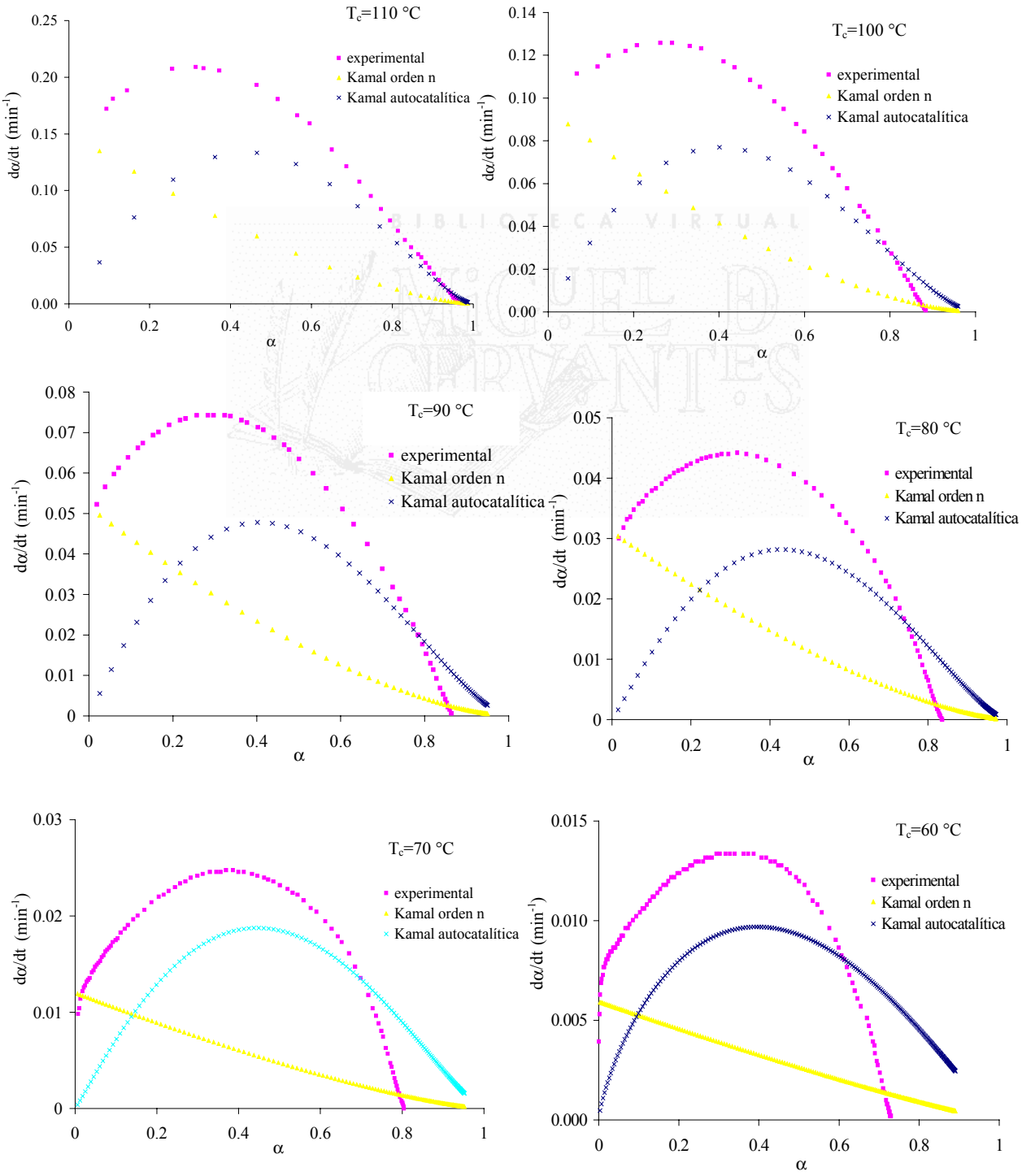


Figura 3.26. Velocidad de reacción frente a la conversión para cada una de las temperaturas de curado isotermo.

3.4.5. Estudio Termodinámico

Podemos evaluar las variaciones que experimentan funciones de estado termodinámicas tales como la entropía ($\Delta S^{\#}$), la entalpía ($\Delta H^{\#}$) y la energía libre de Gibbs ($\Delta G^{\#}$), basándonos en la teoría de Eyring y Evans [60, 61]. Dicha teoría supone la formación de un complejo activado ($X^{\#}$), que en un instante dado, se encuentra en equilibrio con los reactivos A y B, y para después alcanzar el producto final de la reacción P. Esquemáticamente puede representarse:

$$A+B \xrightarrow{K^{\#}} X^{\#} \xrightarrow{K} P$$

donde $K^{\#} = \dfrac{[X]^{\#}}{[A][B]}$ es la constante de equilibrio para la formación del complejo activado.

Las constantes de velocidad se relacionan con $K^{\#}$, mediante la siguiente expresión:

$$k = \frac{k_B T}{h} K^{\#} \qquad [3.19]$$

siendo k la constante de velocidad, k_B la constante de Boltzman, h la constante de Planck y $K^{\#}$ la constante de equilibrio para la formación del complejo activado.

Según la ecuación de Van´t Hoff:

$$\Delta G^{\#} = -RT\ln K^{\#} \qquad [3.20]$$

de donde

$$K^{\#} = e^{-\frac{\Delta G^{\#}}{RT}} \qquad [3.21]$$

Introduciendo este valor en la ecuación [3.20] se obtiene la expresión:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\#}}{RT}} \qquad [3.22]$$

Como es sabido, las relaciones entre $\Delta S^{\#}$, $\Delta H^{\#}$ y $\Delta G^{\#}$ vienen dadas por la ecuación:

$$\Delta G^{\#} = \Delta H^{\#} - T\Delta S^{\#} \qquad [3.23]$$

y sustituyendo este valor en la expresión [3.22] y reordenando, obtenemos:

$$\frac{k}{T} = \frac{k_B}{h} e^{\frac{\Delta S^{\#}}{R}} e^{-\frac{\Delta H^{\#}}{RT}} \qquad [3.24]$$

De manera que si representamos ln (k/T) frente a 1000/T se obtiene una recta a partir de cuya pendiente se puede determinar $\Delta H^{\#}$ y de cuya ordenada se determina $\Delta S^{\#}$.

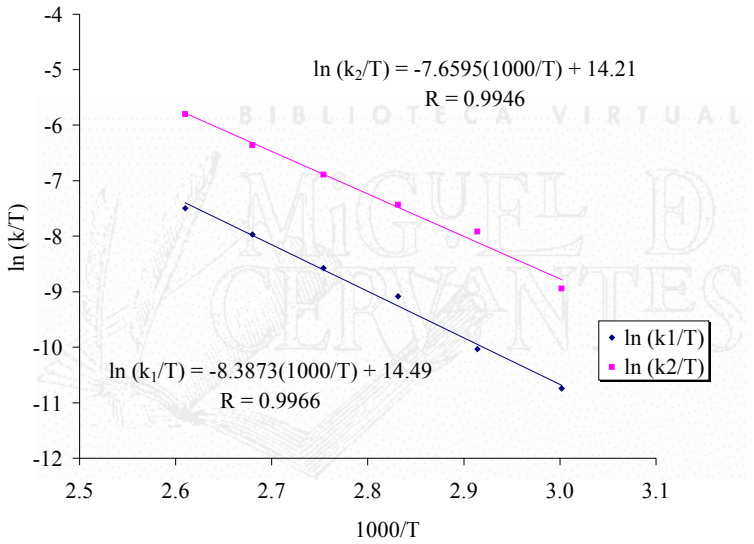


Figura 3.27 Determinación de $\Delta H^{\#}$ y $\Delta S^{\#}$.

Dado que el sistema se encuentra cinéticamente controlado mediante dos mecanismos (orden-n y autocatalítico), obtendremos dos valores para cada una de las magnitudes. Los resultados se muestran en la Tabla 3.4.

	Orden-n	Autocatalítica
$\Delta H^{\#}$ (kJ mol^{-1})	-69.74	-63.69
$\Delta S^{\#}$ (J mol^{-1} K^{-1})	-77.02	-79.35

Tabla 3.4. Valores de $\Delta H^{\#}$ y $\Delta S^{\#}$ para cada mecanismo cinético.

En esta tabla puede observarse que $\Delta S^{\#}$ es menos negativa para el mecanismo de orden n, mientras que $\Delta H^{\#}$ es menos negativa para el mecanismo autocatalítico. Esto significa que el mecanismo de orden n va a ser más dominante a la hora de la formación del complejo activado.

A partir de estos valores y utilizando la ecuación [3.25] puede calcularse $\Delta G^{\#}$ para las reacciones autocatalítica y de orden-n a cada temperatura [58] cuyos valores aparecen en la Tabla 3.5.

T (K)	$\Delta G^{\#}$ (kJ mol^{-1}) orden-n	$\Delta G^{\#}$ (kJ mol^{-1}) autocatalítica
623.15	-21.70	-14.20
633.15	-20.93	-13.41
643.15	-20.16	-12.62
653.15	-19.39	-11.82
663.15	-18.62	-11.03
673.15	-17.85	-10.24
683.15	-17.08	-9.44
693.15	-16.31	-8.65
703.15	-15.54	-7.86
713.15	-14.77	-7.06
723.15	-14.00	-6.27
733.15	-13.23	-5.47
743.15	-12.46	-4.68
753.15	-11.69	-3.89
763.15	-10.92	-3.09
773.15	-10.15	-2.30
783.15	-9.38	-1.51
793.15	-8.61	-0.71
803.15	-7.84	0.08
813.15	-7.07	0.87

Tabla 3.5. Valores de $\Delta G^{\#}$ para los mecanismos autocatalítico y de orden n.

De la tabla anterior se deduce que hasta la temperatura de 520 °C es posible la existencia de una reacción global de la que participan un mecanismo de orden-n y otro autocatalítico pero a partir de esta temperatura únicamente es viable, desde el punto de vista termodinámico, la reacción de orden-n al ser $\Delta G^{\#}_{aut}>0$.

La siguiente gráfica, Figura 3.28, nos ayuda a comprender mejor esta tendencia en la que podemos ver que el mecanismo de orden-n es posible en todo el rango de curado y más favorable termodinámicamente, ya que proporciona valores más negativos de la energía libre de Gibbs. El mecanismo autocatalítico es inviable a T_c superiores a 520 °C.

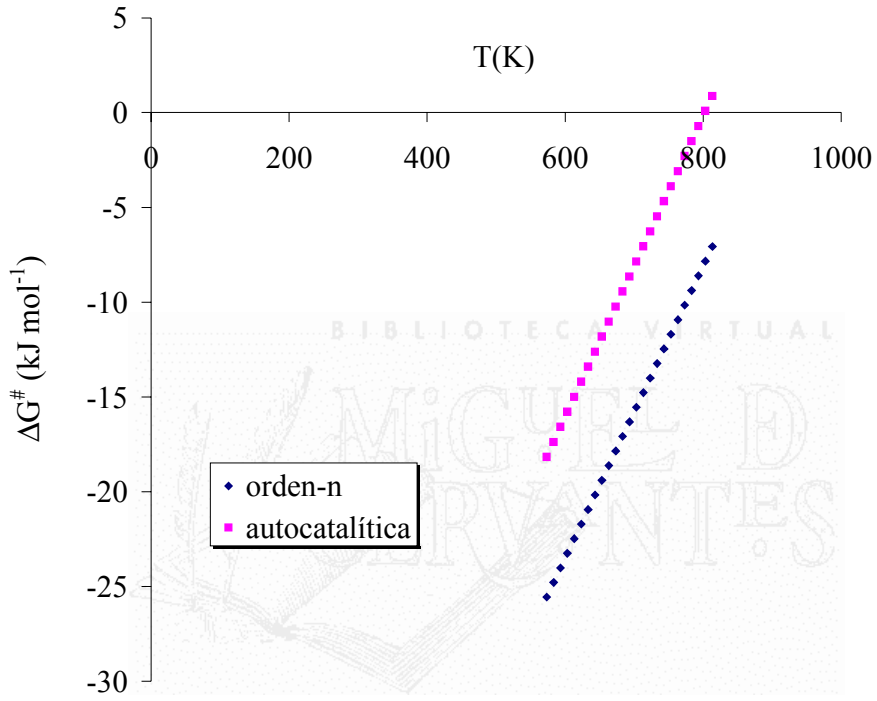


Figura 3.28. $\Delta G^{\#}$ frente a la temperatura absoluta.

3.5. Bibliografía

1. W. J. Moore, Química Física. URMO. Bilbao. 1978.
2. D. S. Kim and S.C. Kim, Polym. Eng. Sci., **34**, 625 (1994).
3. M. R. Kamal, Polym. Eng. Sci., **14**, 23 (1974).
4. L. Schechter, J. Wynstra, and R. P. Kurkjy, Ind. Eng. Chem., **48**, 94 (1956).
5. K. Dusek, M. Bleha, and S. Lunak, J. Polym. Sci., Polym Chem. Ed., **15**, 2393 (1977).
6. H. C. Anderson, SPE J., **16**, 1241 (1960).
7. T. K. Kwei, J. Polym. Sc., A-1, **1**, 2977 (1963).
8. U. M. Bokare and K. S. Gandhi, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **18**, 857 (1980).
9. S. L. Simon and J. K. Gilham, J. Appl. Polym. Sci., **46**, 1245 (1992).
10. J. M. Barton, Adv. Polym. Eng. Sci. **72**, 111 (1985).
11. M. J. Richardson, Comprehensive Polymer Science, vol 1. Editada por G. Allen y J. C. Bevington, Pergamon Press, London 1989.

12. G. Grunenwald. Plastics. How Structure Determines Properties. Hauser, 1993.
13. G. W. Sherer. Relaxation in Glass and Composites. Krieger Publishing Company, 1992.
14. K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, and H. Kambe, J. Polym. Sci., Chem., Part A-1, **8**, 1357 (1970).
15. K. C. Cole, Macromolecules, **24**, 3093 (1991).
16. G. L. Hagnauer, Chemorheology of Thermosetting Polymers, Ed. C. A. May, Acs. Symp., Series 227. Am. Chem. Soc. Washington (1983).
17. I. T. Smith, Polymer, **2**, 95 (1961).
18. S. Sourour and M. R. Kamal, Thermochim. Acta, **14**, 41(1976).
19. S. P. Abuín, M. P. Pellín, and L. Núñez, J. Appl. Polym. Sci., **48**, 905 (1993).
20. J. M. Barton, D. C. L. Greenfield and K. A. Hood. Polymer, **33**, 1977 (1992).
21. S. Wasserman and G. P. Johari, J. Appl. Polym. Sci., **48**, 905 (1993).
22. S. P. Abuín, M. P. Pellín, and L. Núñez, J. S. Gándara and P. P. Losada,J. Appl. Polym. Sci., **47**, 533 (1993).
23. S. Wasserman and G. P. Johari, J. Appl. Polym. Sci., **53**, 331 (1994).
24. M. R. Keenan, J. Appl. Polym. Sci., **33**, 1725 (1987).
25. U. Khanna and M. Chanda, J. Appl. Polym. Sci., **49**, 319 (1993).
26. U. Khanna and M. Chanda, J. Appl. Polym. Sci., **50**, 1635 (1993).
27. M. E. Ryan and A. Dutta, Polymer, **20**, 203 (1979).
28. A. Moroni, J. Mijovic, E. Pearce and C. Foun, J. Appl. Polym. Sci., **32**, 3761 (1986).
29. E. P. Scott and Z. Saad, Polym Eng. Sci., **33**, 1157 (1987).
30. J. M. Kenny, J. Appl. Polym. Sci., **51**, 761 (1994).
31. C. S.Chern and G. W. Polhein, Polym. Eng. Sci., **27**, 782 (1987).
32. K. C. Cole, J. J. Hechler and D. Noel, Macromolecules, **24**, 3098 (1991).
33. R. J. Young and P. A. Lovell. Introduction to Polymers. 2nd Edition. Chapman & Hall. London.1991.
34. C. S.Chern and G. W. Polhein, Polym. Eng. Sci., **27**, 788 (1987).
35. K. Arai and S. Saito, J. Chem. Eng., Japan, **9**, 302 (1976).
36. F. L. Marten and A. E. Hamielec, Am. Chem. Soc. Symp. Ser., **104**, 43 (1978).
37. E. Rabinovich, Trans. Faraday Soc., **33**, 11125 (1937).
38. G. Wisanrakkit, PhD Thesis, Princeton University, 1990.

39. G. Wisanrakkit and J. K. Gilham, J. Coat Tech., **62**(783), 35 (1990).
40. W. M. Sanford and R. L. McCullough, J. Polym. Sci. B. Polym. Phys., **28**, 973 (1990).
41. Perkin Elmer, Manual del DSC (Differential Scanning Calorimeter, 7 Series Thermal Análisis System). 1990.
42. T. Hatakeyama and F. X. Quinn, Thermal Analysis. John Wyley & Sons. Chichester. 1994.
43. W. W. Wendlandt. Thermal Analysis, John Wyley & Sons. New York. 1986.
44. B. Wunderlich. Thermal Analysis, Academic Press Inc. San Diego. 1990.
45. G.W.H. Höhne, J. Thermal Anal., **37**, 1987. (1991).
46. R. B. Prime, Thermal Characterization of Polymeric Materials, Ed. E. A. Turi, Academic Press. San Diego. 1981.
47. J. M. Barton, Adv. Polym Sci., **72**, 111, Springer Verlag. (1985).
48. E. Pella and M. Nebuloni, J. Therm. Anal., **3**, 229 (1971).
49. R. B. Prime, Polym. Eng. Sci., **13**, 365 (1973).
50. J. L. Naughton and C. T. Mortimer, Calorimetría Diferencial de Barrido, Physical Chemistry, Series 2, vol. 10, Universidad de Keele, IRS, Londres, 1975.
51. R. B. Prime, Thermal Characterization of Polymers Materials, Ed. E. A. Turi, Academic Press. San Diego. 1981.
52. R. A. Fava, Polymer, **9**, 137 (1968).
53. P. L. Flory, Principles of Polymer Chemistry, 15 ed., Cornell Uni. Press. Ithaka. 1992
54. C. Sánchez del Río, Análisis de Errores, EUDEMA, 1989.
55. P. R. Bevington, Data Reduction and Error Análisis for the Phisical Sciencies, Mc Graw-Hill, 1976.
56. A. Castro Bralo, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago, 1999.
57. María José Abad López, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago, 1999.
58. C. C. Ricardi, H. E. Adabbo and R. J. J. Williams, J. Appl. Polym. Sci., **29**, 2481 (1984).
59. J. L. Han, K. H. Hsieh and W. Y. Chiu, J. Appl. Polym. Sci., **50**, 1099 (1993).
60. H. Eyring, J. Chem. Phys., **3**, 107 (1935).
61. M. G. Evans and M. Polyani, Trans Faraday Soc., **31**, 875 (1953).

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

4. Diagrama de Transformación Tiempo-Temperatura (TTT)

4. DIAGRAMA DE TRANSFORMACIÓN TIEMPO-TEMPERATURA (TTT)

El diagrama de transformación tiempo-temperatura (TTT) es la herramienta más utilizada para analizar y diseñar el proceso de curado de los sistemas epoxídicos, y el objetivo de este apartado es construir dicho diagrama de curado isotérmico para nuestro sistema BADGE (n=0)/m-XDA.

Se llevará a cabo el estudio de los fenómenos que tienen lugar durante un proceso de polimerización: la *gelificación*, a distintas temperaturas de curado; *cambios en la temperatura de transición vítrea*, T_g, en función del tiempo y de la temperatura de curado y su relación con el grado de conversión; y por último la *vitrificación*.

4.1. Gelificación

En el transcurso del proceso de curado de un material termoestable, como nuestro sistema, la temperatura de transición vítrea, T_g, aumenta a medida que aumenta su peso molecular. Esto trae como consecuencia una disminución del volumen libre de los grupos epoxi y de las aminas primarias que no han reaccionado, ya que algunas cadenas quedan atrapadas en redes de peso molecular infinito. Como ya hemos repetido, la gelificación es el paso de un líquido viscoso a un gel elástico que tiene lugar de forma repentina e irreversible lo que supone la formación de moléculas de peso molecular infinito. Esta transición ocurre a una conversión específica y a un tiempo determinado.

Antes de la gelificación la muestra es soluble en ciertos disolventes orgánicos, pero su comienzo marca la separación del sistema en dos fases: un gel insoluble en todos los disolventes no degradantes y un sol aún soluble. Una vez alcanzado el punto de gel el procesado de la resina es más difícil ya que la fracción gel aumenta a expensas de la fracción sol y la mezcla se transforma en un material elástico de viscosidad infinita.

Flory [1] postula que la gelificación se produce para un valor definido del grado de reacción, α_{gel}, y que para un sistema epoxi difuncional-amina tetrafuncional en la que todos los hidrógenos tienen igual reactividad, en cantidades estequiométricas, la gelificación teórica se produce al 58 % de conversión. En general, se calcula mediante la expresión:

$$\alpha_{gel} = \frac{1}{\sqrt{(f_a - 1)\cdot(f_e - 1)}} \qquad [4.1]$$

siendo f_a y f_e las funcionalidades de la amina y el epoxi respectivamente.

4.1.1. Tiempos de gel

Los tiempos de gel son, evidentemente, los tiempos a los cuales ocurre la gelificación: un líquido viscoso se transforma en gel elástico. Estos tiempos pueden calcularse siguiendo distintos métodos. En este trabajo se han calculado mediante el test de solubilidad.

Dado que la gelificación supone la formación de una fracción gel, puede determinarse el punto de gel mediante la aparición de una fracción insoluble del material en disolventes orgánicos como por ejemplo el tetrahidrofurano (THF) [2, 3], utilizado en nuestro trabajo. Para ello, hemos dispuesto un montaje que consiste en un baño termostatado lleno de polietilenglicol en el que se introduce un recipiente de aluminio con la muestra (10 g) en su interior. La muestra se agita continuamente y a intervalos determinados de tiempo se extrae una porción de la misma que se deja caer en el interior de un recipiente que se ha llenado con THF. Se trata de determinar el tiempo que tarda la muestra en hacerse insoluble en este solvente, en cuyo instante alcanza una estructura fibrilar, que tomamos como evidencia experimental de la formación de un gel.

La Tabla 5.1 muestra los tiempos de gelificación obtenidos, así como las conversiones correspondientes a estos tiempos.

T (°C)	t_{gel} (min)	α
110	3.44	0.5956
100	4.41	0.4959
90	5.00	0.2960
80	8.00	0.2948
70	14.20	0.2446
60	25.10	0.2501

Tabla 4.1. Tiempos de gel obtenidos mediante test de solubilidad.

Observamos que las conversiones a las cuales ocurre la gelificación aumentan a medida que aumenta la temperatura de curado, mientras que los tiempos de gelificación, como era de esperar, disminuyen.

4.2. Energía de activación de polimerización

A partir de los datos de tiempos de gelificación puede obtenerse una energía de activación global para el proceso de polimerización, suponiendo que las reacciones que ocurren durante el curado pueden describirse mediante ecuaciones diferenciales con una única energía de activación aparente E [4, 5], tal como demuestra la expresión:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-E_a/RT_c} f(\alpha) \qquad [4.2]$$

donde A es una constante, E_a es la energía de activación aparente para toda la reacción de curado, T_c es la temperatura de curado isotérmico y $f(\alpha)$ es el factor de difusión supuestamente dependiente de α e independiente de la T_c.

Esta aproximación es válida ya que se demostró en el capítulo anterior que las energías de activación calculadas, a partir de las constantes de velocidad k_1 y k_2 proporcionadas por el modelo cinético elegido, no difieren grandemente.

Integrando esta ecuación desde el instante inicial hasta aquel en que se produce la gelificación y tomando logaritmos, llegamos a:

$$\ln \int_0^{\alpha_g} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \ln A + \ln t_g - \frac{E_a}{RT_c} \qquad [4.3]$$

El primer miembro de la igualdad es independiente de T_c, por tanto:

$$\ln t_g = cte + \frac{E_a}{RT_c} \qquad [4.4]$$

Según esto el tiempo de gel presenta una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura de curado. Si representamos el ln t_g frente al inverso de la temperatura de curado isotermo, podemos obtener la energía de activación de polimerización a partir de la pendiente de la recta de ajuste (Figura 4.1).

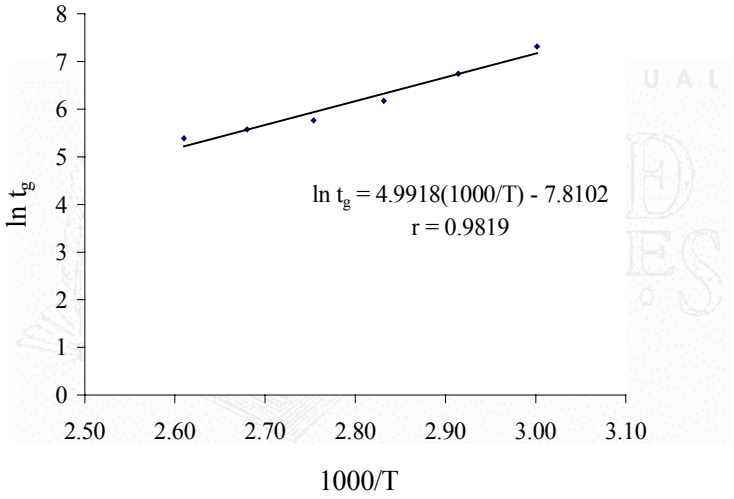


Figura 4.1. Cálculo de la energía de activación de polimerización a partir de los tiempos de gel, obtenidos en el test THF.

El valor de la E_a, obtenida a partir de dicha pendiente es 41.48 kJ mol^{-1}, que no está en buena concordancia con los valores calculados a partir de las constantes de velocidad, pero si cae dentro de los valores que se dan para estos sistemas epoxídicos, lo que justifica la validez de la aproximación realizada.

4.3. Dependencia de T_g con la conversión y las condiciones de curado

En el proceso de curado de una resina epoxídica la temperatura de transición vítrea aumenta desde T_{g0} hasta $T_{g\infty}$. T_{g0} es la temperatura por debajo de la cual o no ocurren reacciones significativas de la mezcla epoxi-amina o, si ocurren, son tan lentas que se pueden despreciar. Puede considerarse como la temperatura de almacenamiento para mezclas no

curadas. $T_{g\infty}$ es la temperatura de curado a la cual se alcanzaría la conversión máxima teórica (α=1), lo que experimentalmente es imposible.

La determinación de estas dos temperaturas se lleva a cabo por DSC. T_{g0} se determinó introduciendo la muestra en el calorímetro y enfriándolo a –50 ^{o}C. A continuación se realizó un barrido desde esta temperatura hasta 250 ^{o}C a una velocidad de calentamiento de 10 ^{o}C min^{-1}. Para nuestro sistema epoxi se obtuvo un valor T_{g0}=–35.76 ^{o}C. El valor de $T_{g\infty}$ fue de 126.10 ^{o}C y se determinó realizando un segundo barrido desde 5 °C a 250 °C a la misma velocidad. Las temperaturas de transición vítrea para conversiones entre α=0 y α=1 se obtuvieron curando muestras isotérmicamente en el DSC a distintas temperaturas entre 110 °C y 60 ^{o}C, a diferentes tiempos de curado. Después de cada curado parcial la muestra fue enfriada a –30 ^{o}C para "congelar" el estado de polimerización alcanzado y sometida a un barrido desde –30 ^{o}C hasta 250 ^{o}C, a 10 ^{o}C min^{-1}.

Un experimento dinámico típico para la determinación de T_g puede verse en la Figura 4.2:

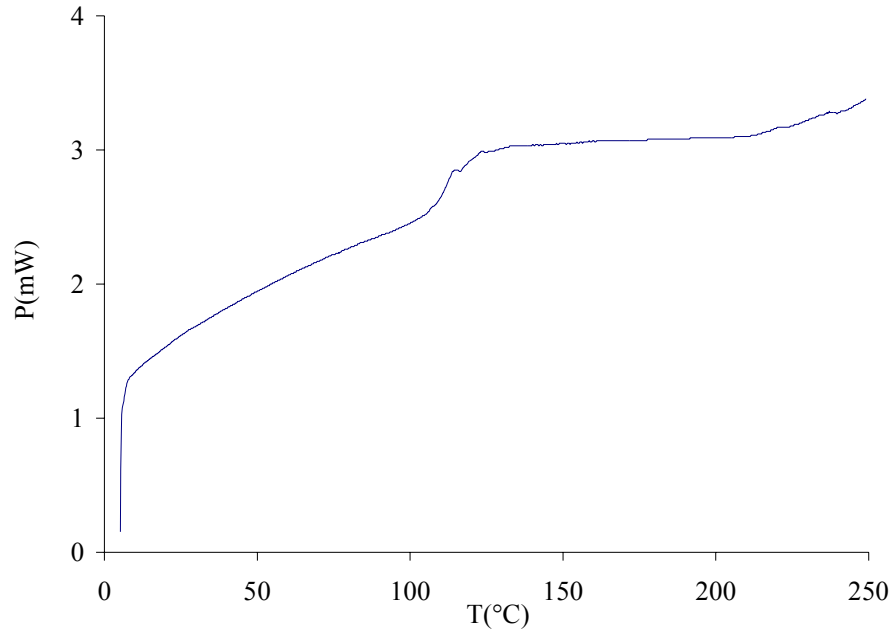


Figura 4.2. Determinación de T_g mediante calorimetría diferencial de barrido.

Una vez que T_g ha alcanzado el valor T_c, si la muestra se sigue curando a esa temperatura, T_c<T_g, aparece un pico endotérmico, sobre la región de la transición vítrea

debido a un proceso de relajación estructural, que dificulta la medida de T_g. Para eliminar este pico la muestra se enfría rápidamente a –30 ^oC y se somete a un nuevo barrido hasta 250 ^oC a 10 $^oC\ min^{-1}$.

En la Figura 4.3 se muestran los valores de T_g en función del tiempo a las distintas temperaturas de curado isotermo:

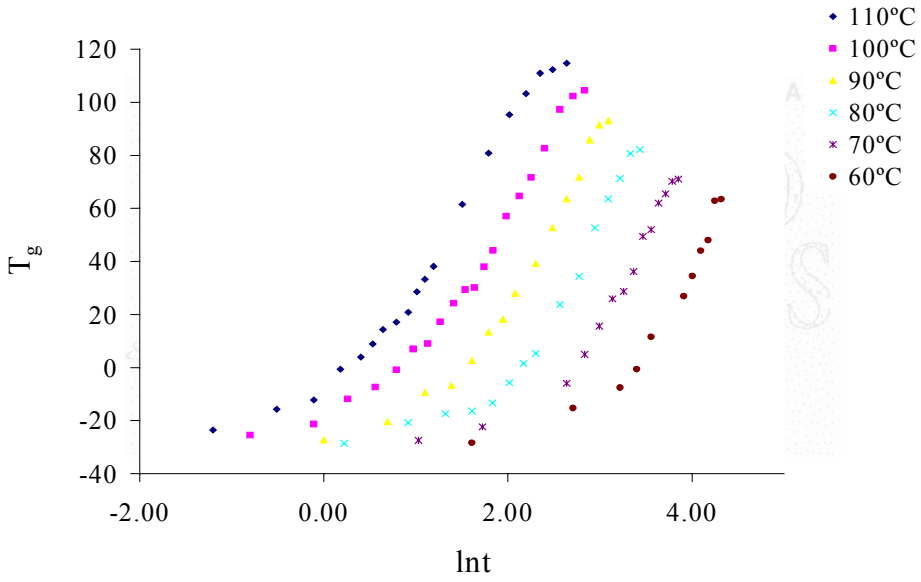


Figura 4.3. Temperaturas de transición vítreas frente al tiempo a cada temperatura de curado isotermo.

Se puede apreciar un rápido incremento de T_g con el tiempo de curado y, consecuentemente, con el grado de polimerización, en la región en que $T_g<T_c$. Cuando empieza a producirse la vitrificación, es decir $|T_c-T_g| < 30\text{-}20\ ^oC$ [5], la velocidad de reacción disminuye rápidamente debido al control por difusión. Esto conlleva un crecimiento lento del grado de conversión y por lo tanto también de T_g.

Numerosos estudios sobre distintos sistemas epoxi demuestran la existencia de una relación funcional entre T_g y α que es independiente de T_c [6-15]. Esto significa que materiales curados a diferentes temperaturas no presentan diferencias significativas en su estructura molecular, o si las presentan, no producen efectos significativos sobre el valor de T_g.

En la Figura 4.4 se representan las temperaturas de transición vítrea alcanzadas a las distintas T_c frente a la conversión.

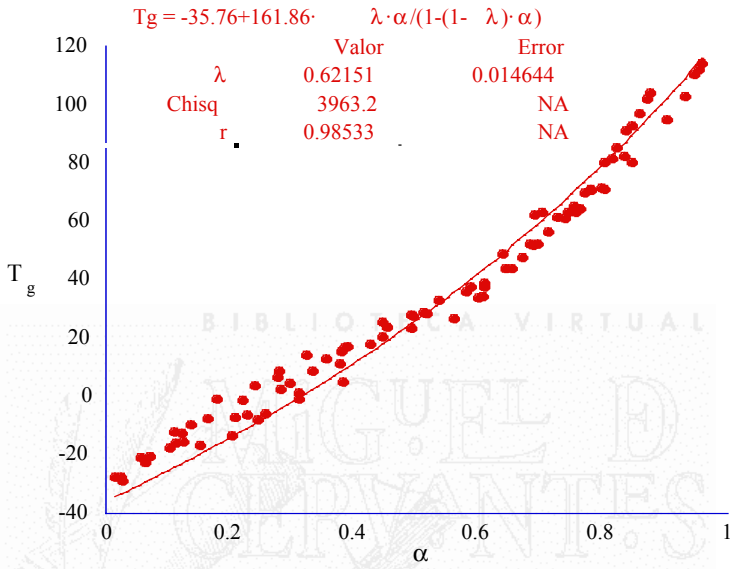


Figura 4.4. Temperaturas de transición vítrea frente a la conversión y ajuste de éstas a la ecuación de DiBenedetto.

A pesar de que los datos de T_g a conversiones grandes se dispersan ligeramente, puede confirmarse la existencia de una relación única, independiente de la T_c, entre T_g y α. Consecuentemente, T_g puede usarse como una medida fiable de la conversión. Esto supone un avance muy importante desde el punto de vista práctico ya que T_g puede medirse fácilmente y con más exactitud que la conversión, especialmente a altas conversiones en donde T_g aumenta, aunque el calorímetro no indique ningún cambio en el calor residual.

Se considera que la relación 1 a 1 ocurre cuando la estructura química es independiente del tipo de curado, es decir, cuando se forma un único producto en la reacción de curado, como es el caso del sistema estudiado.

Para describir esta relación tan simple se proponen en la literatura distintas expresiones. La ecuación empírica de DiBenedetto [16] ha sido recientemente reescrita en una forma modificada obtenida a partir de consideraciones entrópicas de un sistema ideal que es mezcla de un monómero y una muestra totalmente curada:

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda\alpha}{1-(1-\lambda)\alpha} \qquad [4.5]$$

donde T_{g0} es la T_g del monómero sin curar, $T_{g\infty}$ es la T_g máxima obtenida experimentalmente para el material completamente curado y λ es un parámetro que depende de la estructura y que puede variar entre 0 y 1. Pascault y Williams [17] demostraron que, teóricamente, λ es igual a $\Delta C_{p\infty}/\Delta C_{p0}$, siendo $\Delta_{Cp\infty}$ y ΔC_{p0}, los cambios en las capacidades caloríficas en la región de la transición vítrea de la mezcla de monómeros y de la muestra totalmente curada.

Aplicando esta ecuación a nuestro sistema, con $T_{g\infty}$=126.10 ^oC y T_{g0}=-35.76 ^oC, se obtiene un valor de λ=0.6215 que está en concordancia con otros valores publicados [17-19] para distintos sistemas epoxi. En la misma Figura 4.4 puede verse la gráfica de T_g frente a α utilizada para el cálculo del parámetro λ. Se observa un buen ajuste en todo el rango de conversiones y que la curvatura de la gráfica depende del valor de λ.

Introduciendo esta misma ecuación el valor de conversión para el que Flory predice que tiene lugar la gelificación, se puede determinar el valor de ${}_{gel}T_g$, es decir, la temperatura a la cual la gelificación y la vitrificación ocurren al mismo tiempo. En nuestro caso resulta ser de 38.99 ^oC.

4.4.Vitrificación

Después de que ocurre la gelificación, la temperatura de transición vítrea aumenta debido al aumento de la densidad de entrecruzamiento, al aumento de peso molecular medio y al crecimiento de las cadenas finales. A medida que T_g se aproxima a T_c, el material entra en la región de la transición y se dice que vitrifica cuando su T_g se iguala a T_c.

Como ya se ha mencionado, a una temperatura particular de curado, ${}_{gel}T_g$, el material gelifica y vitrifica al mismo tiempo. La movilidad de los segmentos disminuye considerablemente en las proximidades de la transición vítrea y la velocidad total de la reacción empieza a ser progresivamente controlada por la difusión, después de que ha ocurrido la vitrificación.

Sin embargo, los efectos de la vitrificación sobre la reacción de curado se ponen de manifiesto a valores de $|T_c-T_g|$ =20-30 ^oC [5] y sólo se produce para T_c por debajo de $T_{g\infty}$, ya que a esa temperatura podríamos alcanzar la conversión total.

Teniendo en cuenta la relación funcional entre T_g y α descrita por la ecuación de DiBenedetto [16] con $\lambda = 0.6215$ podemos calcular las T_g para las conversiones críticas, α_c, que marcan el cambio en el control de la reacción. En la Tabla 4.2 se muestran los valores de T_g obtenidos, así como los valores de $|T_c-T_g|$.

T (^{o}C)	α_c	T_g (α_c)	$\|T_c-T_g\|$
110	0.9475	112.85	2.85
100	0.8855	98.22	1.78
90	0.8279	85.53	4.47
80	0.7903	77.67	2.33
70	0.7576	71.09	1.09
60	0.6689	54.34	5.66

Tabla 4.2. Cálculo de las temperaturas de transición vítrea para conversiones críticas.

En esta tabla podemos observar que, prácticamente a todas las temperaturas, $|T_c-T_g|$ es un valor muy pequeño, por lo que el sistema está prácticamente vitrificado en el momento de alcanzar la conversión crítica; es decir, antes de que la reacción comience a ser controlada por un mecanismo de difusión.

Los tiempos de vitrificación, calculados como aquellos en los que $T_g=T_c$ se muestra en la Tabla 4.3:

T_c (^{o}C)	t_v (min)
110	9.19
100	14.80
90	22.70
80	28.80
70	42.89
60	74.20

Tabla 4.3. Cálculo de los tiempos de vitrificación a partir de la ecuación de DiBenedetto.

4.5. Correspondencia Tiempo-Temperatura de los datos calorimétricos

Se puede establecer una correspondencia entre el tiempo y la temperatura, de modo que el comportamiento del material para unas condiciones de tiempo-temperatura dadas, es el mismo que el que se obtiene combinando adecuadamente otros valores distintos de estas variables. Esto nos permite construir las curvas maestras del material a una temperatura de referencia arbitraria. La base teórica de esta correspondencia es la consideración de que la polimerización está cinéticamente controlada con una única energía de activación aparente [3, 20, 21], y de que existe una relación biunívoca entre α y T_g. Para ello, es necesario conocer la expresión que relaciona la velocidad de reacción con la conversión [21].

La velocidad de una reacción cinéticamente controlada, como ya justificamos en un apartado anterior, viene dada por una expresión tipo Arrhenius:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E_a}{RT_c}} g(\alpha) \qquad [4.6]$$

donde A es un factor preexponencial, E_a es la energía de activación aparente para la reacción total, T_c es la temperatura de curado y $g(\alpha)$ es sólo función del grado de conversión.

Reagrupando términos en la expresión anterior, integrando y tomando logaritmos neperianos:

$$\ln \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{g(\alpha)} = \ln A + \ln t - \frac{E_a}{RT_c} \qquad [4.7]$$

Dado que la primera parte de la expresión sólo es función de α, y de que hemos establecido una relación funcional entre α y T_g, el $\ln \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{g(\alpha)}$ puede ser sustituido por una función que dependa únicamente de la temperatura de transición vítrea:

$$G(T_g) = \ln A + \ln t - \frac{E_a}{RT_c} \qquad [4.8]$$

La expresión anterior, a una temperatura de referencia arbitraria T_r viene dada por:

$$G(T_g) = \ln A + \ln t_r - \frac{E_a}{RT_r} \qquad [4.9]$$

A partir de estas dos últimas expresiones, puede definirse un factor de desplazamiento, a_T, como la diferencia de neperianos entre dos puntos de igual conversión y, por tanto de igual T_g a una temperatura de referencia arbitraria, T_r, y a una temperatura de curado cualquiera, T_c:

$$a_T = \ln t_r - \ln t = -\left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_r}\right) \qquad [4.10]$$

Este factor nos permitirá desplazar en la escala de tiempo los valores experimentales de T_g frente a ln t de la Figura 4.3 hasta superponerlos a una temperatura de referencia para obtener la curva maestra.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

T(°C)	a_T
110	1.1068
100	0.7576
90	0.3892
80	0.0000
70	-0.4119
60	-0.8486

Tabla 4.4. Factores de desplazamiento calculados tomando 80 ^oC como temperatura de referencia.

En la Figura 4.5 se muestra el resultado de superponer todos los valores de T_g tomando como temperatura de referencia 80 °C y utilizando los factores de desplazamiento a_T de la tabla anterior.

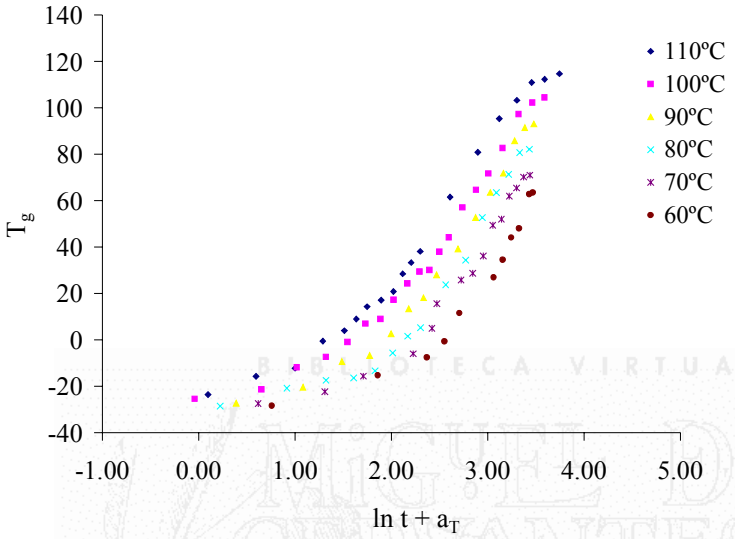


Figura 4.5: Temperaturas de transición vítrea frente al tiempo teniendo en cuenta los factores de desplazamiento.

Se observa una desviación de los datos a altas conversiones, que es debido a que esta curva maestra sólo se puede aplicar en la región en la que la reacción es cinéticamente controlada. Esta desviación, producida por el comienzo de la vitrificación, ha sido observada por otros autores [5, 20-22].

Dado que a_T presenta una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura, si representamos los factores de desplazamiento frente al inverso de la temperatura de curado podemos obtener la energía de activación correspondiente a la polimerización.

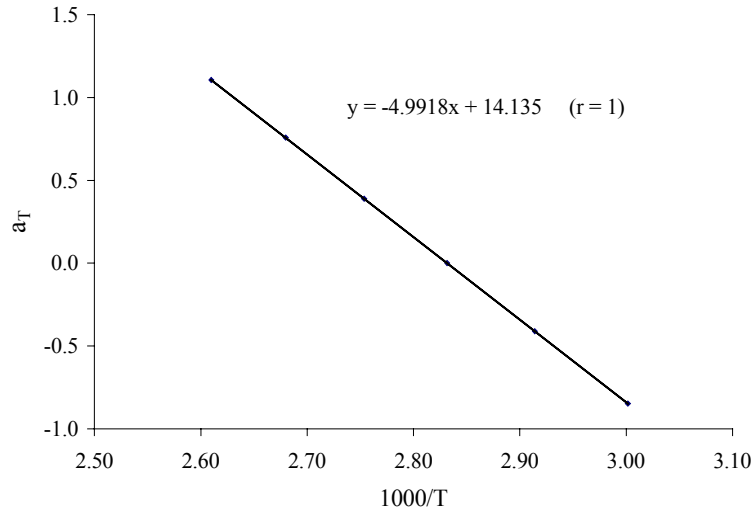


Figura 4.6. Cálculo de la E_a de polimerización a partir de los factores de desplazamiento.

El valor así obtenido, 41.48 kJ mol^{-1}, está en buen acuerdo con los valores obtenidos a partir de los tiempos de gel, mediante el test de THF, pero no con los valores de E_1 y E_2 calculados a partir de las constantes de velocidad (k_1, k_2) para el mecanismo de Kamal modificado para tener en cuenta la difusión. Estas pequeñas diferencias las atribuimos a los errores introducidos por las técnicas utilizadas, aunque todos ellos caen dentro del rango de valores dados para sistemas epoxi-amina similares.

4.6. Construcción e interpretación del diagrama TTT

El diagrama TTT de curado isotérmico permite ver los distintos efectos del tiempo y la temperatura sobre la reacción de curado. El diagrama obtenido para el sistema BADGE (n=0)/m-XDA se muestra en la Figura 4.7.

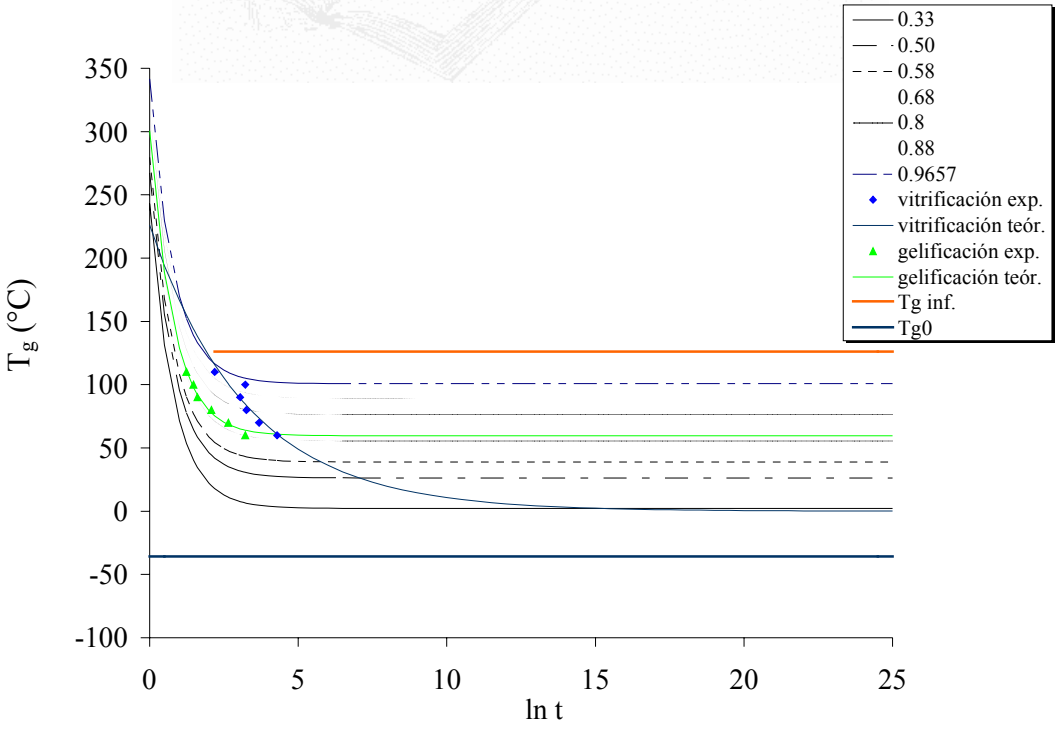


Figura 4.7. Diagrama TTT para el sistema BADGE n=0/m-XDA

En este diagrama quedan representados los t_{gel} y t_{vit} para cada T_c y las curvas de gelificación y vitrificación obtenidos aplicando el modelo cinético empleado [23-26]. Se incluyen

también las curvas de isoconversión que son paralelas a la de gelificación, ya que la gelificación se considera un estado de isoconversión, y que se determinan también por integración del modelo cinético, desde α=0.30 hasta α=0.80 (así como la curva correspondiente a la conversión máxima alcanzada por el sistema, 0.97) También aparecen las temperaturas críticas T_{g0}, $T_{g\infty}$ y $_{gel}T_g$, ésta última calculada aplicando la relación de DiBenedetto entre T_g y α para la conversión α=0.58. El material, a lo largo del proceso de curado, experimenta distintas transformaciones[7, 8, 23-25, 27, 28] ya mostradas en la Figura 2.1.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

4.6.1. Ciclo de curado

De acuerdo con el diagrama de curado TTT, cuando un material experimenta una reacción de curado su T_g aumenta con el grado de conversión. Cuando T_g alcanza el valor de la temperatura de curado isoterma, T_c el material vitrifica. A continuación se detallan las temperaturas y los estados por los que atraviesa el sistema durante el curado.

T_{g0} (-35.76 ^oC) es la temperatura del material sin curar (α=0). Por debajo de ella el material es un sólido vítreo, soluble en disolventes adecuados (sol vítreo). A temperaturas inferiores a T_{g0} el sistema no reacciona.

$_{gel}T_g$ (38.99 ^oC) es la temperatura a la cual el sistema gelifica y vitrifica simultáneamente.

Entre T_{g0} y $_{gel}T_g$ (-35.76 $^oC<T_c<38.99$ ^oC) el sistema reacciona hasta que T_g iguala a T_c, momento en el que empieza la vitrificación y la cinética deja de controlar la reacción con lo que el material no gelifica, aunque con el tiempo puede llegar a hacerlo. Si el material vitrifica a $T<_{gel}T_g$, tendrá bajo peso molecular y fluirá si se le suministra calor.

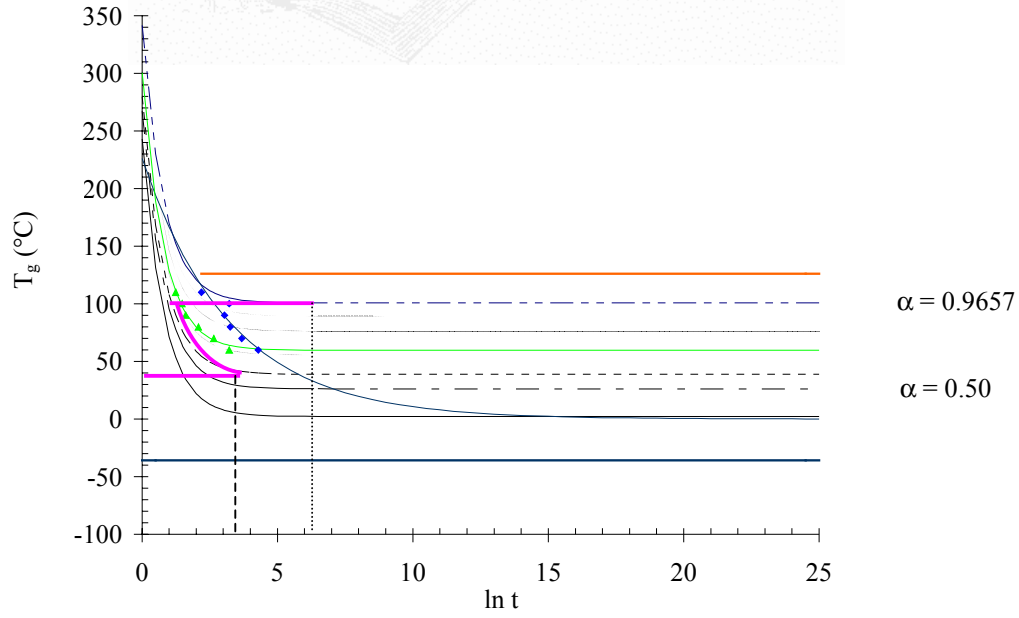
$T_{g\infty}$ es la temperatura máxima de transición vítrea (126.10 ^oC).

Entre $_{gel}T_g$ y $T_{g\infty}$ (38.99 $^oC<T_c<126.10$ ^oC) el material gelifica antes de vitrificar. Después de la gelificación la muestra curada contiene una fracción gel y una fracción sol. El gel inicialmente formado es débil y fácilmente rompible. El curado debe continuar hasta que la mayor parte de la muestra forme una red tridimensional, en cuyo caso, la fracción sol disminuye e incluso desaparece si se alcanza el máximo grado de conversión.

Si la reacción de curado tiene lugar a $T>T_{g\infty}$ (126.10 ^{o}C) no puede producirse la vitrificación del material ya que la reacción está cinéticamente controlada y en teoría podríamos alcanzar el límite topológico, α=1. Sin embargo, si este curado se prolonga el material se degrada perdiendo propiedades mecánicas y cinéticas importantes.

Considerando lo anteriormente expuesto, hemos diseñado un ciclo que curado que nos permite obtener una alta conversión, cerca del 97 %, una mayor reticulación y, consecuentemente, una mayor temperatura de transición vítrea. También hemos tenido en cuenta los requerimientos del mundo laboral que hoy más que nunca tienden a curados más cortos en los cuales no se pierda ni la reticulación ni las propiedades mecánicas del material. Hemos de destacar que dicho ciclo de curado no es único, ya que puede modificarse en función de las necesidades requeridas.

Volviendo a observar el diagrama TTT:



El curado propuesto para las muestras de nuestro estudio se realizó a 40 °C durante 20 minutos y después las sometimos a un post-curado de 2 horas y 28 minutos a una temperatura de 105 °C.

4.7. Bibliografía

1. P. L. Flory, Principles of Polymer Chemistry, 15 ed., Cornell Uni. Press, Ithaka, 1992.
2. R. Podgaiz, C. C. Riccardi and R. J. J. Williams, Polym. Eng. Sci., **32**, 836 (1992).
3. P. A. Oyanguren and R. J. J. Williams, J. Appl. Polym. Sci., **47**, 1365 (1993).
4. J. M. Barton, D. C. L. Greenfield and K. A. Hood, Polymer, **33**, 1177 (1992).
5. K. Dusek, Advances in Polymer Sciencie 78., Springer-Verlag (1986).
6. J. K. Gillham, Polym. Eng. Sci., **26** (20), 1429 (1986).
7. L. E. Nielsen, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. , **C3**, 69 (1969).
8. J. B. Enns and J. K. Gillham, J. Appl. Polym. Sci., **28**, 2567 (1983).
9. A. Osei-Owusu and G. C. Martin, Polym. Eng. Sci., **32**, 535 (1992).
10. V. Micro, Z. Q. Cao, F. Mechin and J. P. Pascault, ACS Polym. Mat. Sci. Eng. Prprt., **66**, 451 (1992).
11. A. Hale, C. W. Macosko and H. E. Bair, Macromolecules, **24** (9), 2610 (1991).
12. D. R. Miller and C. W. Macosko, Macromolecules, **9** (2), 206 (1976).
13. S. Gan, J. K. Gillham and R. B. Prime, J. Appl. Polym. Sci., **37**, 803 (1989).
14. .J L Cercena, Ph. D. Thesis, Department of Chemistry, University of Connecticut, 1984.
15. E. Grigat and R. Putter, Angew. Chem. Internat., **6** (3), 206 (1967).
16. D. A. Shimp and S. J. Ising, CS Polym. Mat. Sci. Eng. Prprt., **66** (1992).
17. J. P. Pascault and R. J. J. Williams, J. Appl. Polym. Sci., **28**, 85 (1990).
18. D. S. Kim and S. C. Kim, Polym. Eng. Sci., **34**, 625 (1994).
19. C. Jordan, J. Galy and J. P. Pascault, J. Appl. Polym. Sci., **46**, 859 (1992).
20. S. Monserrat, J. Polym. Sci., Polym. Physics, **32**, 509 (1994).
21. S. Monserrat, J. Appl. Polym. Sci., **44**, 545 (1992).
22. S. Monserrat, J. Thermal Anal., **40**, 553 (1993).
23. S. L. Simon and J. K. Gillham, J. Appl. Polym. Sci., **46**, 1245 (1992).
24. S. L. Simon and J. K. Gillham, J. Appl. Polym. Sci., **53**, 709 (1994).
25. S. L. Simon and J. K. Gillham, J. Appl. Polym. Sci., **47**, 461 (1993).
26. O. Georjon, J. Galy and J. P. Pascault, J. Appl. Polym. Sci., **49**, 1441 (1993).
27. J. K. Gillham, In Developments in Polymer Characterization – 3, Editado por J. V. Dawkins, Applied Science, 1982.
28. M. T. Aronhime and J. K. Gillham, Adv. Plym. Sci., 78, (1986).

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

5. Análisis Dinamomecánico

5. ANÁLISIS DINAMOMECÁNICO

Este apartado se dedica al estudio del análisis dinamomecánico, técnica complementaria a las otras técnicas de análisis térmico utilizadas en esta tesis. Esta técnica se ha empleado para determinar la variación de las propiedades dinamomecánicas, especialmente la temperatura de transición vítrea y el módulo de almacenamiento.

Inicialmente se mencionan las bases del análisis dinamomecánico, a continuación se presenta la técnica del análisis dinamomecánico, y por último los resultados experimentales con las curvas de E', E'' y tan δ en función de la temperatura, teniendo en cuenta que las temperaturas de todas las transiciones se definen a partir de los picos de la curva de tan δ. Finalmente se analizan los resultados obtenidos.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

5.1. Bases del análisis Dinamomecánico

La técnica dinamomecánica es una de las técnicas de análisis térmico más utilizada y más potente para el estudio de la influencia de la estructura molecular sobre las propiedades físicas de los polímeros. Permite estudiar la estructura y las propiedades mecánicas de los sólidos y líquidos viscoelásticos a través de su módulo dinámico y de amortiguamiento. Se puede utilizar para dar información sobre la temperatura de transición vítrea, T_g, la cristalinidad y el entrecruzamiento de polímeros [1]. Tiene gran sensibilidad, por ejemplo, para detectar cambios en la movilidad interna molecular.

En ensayos dinamomecánicos se aplica a la muestra una tensión oscilatoria casi siempre sinusoidal, por tanto, si un cuerpo viscoelástico es sometido a una tensión que varíe sinusoidalmente, la deformación que se produce también oscilará de forma sinusoidal, aunque no estará ni en fase (como sería para un sólido elástico) ni en oposición de fase (como sería para líquidos viscosos) con la tensión [2], así pues, la deformación estará desplazada un ángulo $\delta<90°$.

De manera que a la hora de realizar un experimento dinamomecánico, si el polímero es sometido a una excitación periódica, de amplitud σ_0 y frecuencia angular ω, que produce

una deformación periódica ε, de amplitud ε_0, existiendo entre ellos un desfase δ, utilizando notación compleja, puede escribirse:

$$\varepsilon^*(t) = \varepsilon_0 \, e^{i(\omega t)}$$
$$\sigma^*(t) = \sigma_0 \, e^{i(\omega + t\delta)} \qquad [5.1]$$

en donde t es el tiempo e i la unidad imaginaria.

Ese ángulo de desfase o pérdida, dependerá de la cantidad de movimiento interno que ocurra en el mismo rango de frecuencias que la tensión impuesta. Esto puede entenderse como un proceso de amortiguamiento que, en la zona de transición, mide la imperfección en la elasticidad, es decir, el amortiguamiento reduce la respuesta instantánea de un material [3]. Parece entonces evidente que una parte de energía que se pone en juego se almacena en forma de energía potencial elástica y que otra parte se disipa en forma de calor [4].

Se dice que el comportamiento viscoelástico es lineal cuando tanto la deformación como la velocidad de deformación son infinitesimales y las relaciones temporales tensión deformación se pueden definir mediante ecuaciones lineales de coeficientes constantes. En ese caso, dado un experimento, la razón tensión/deformación será sólo función del tiempo. Como ya se ha mencionado, siempre que el comportamiento viscoelástico sea lineal provocará una deformación sinusoidal pero desfasada [2].

Si aplicamos la teoría lineal de la viscoelasticidad, encontramos que la relación tensión/deformación es una magnitud compleja que posee dos componentes, una en fase y la otra desfasada en 90°:

$$\frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} = E^* = E' + iE'' \qquad [5.2]$$

donde E^* es el módulo dinámico en notación compleja, E´ es la componente de la razón entre la tensión y la deformación aplicada en fase, E´´ es la componente desfasada 90° de dicha razón. Ambas llevan asociadas significados físicos específicos ya que E´ se relaciona con la energía mecánica almacenada por ciclo en la muestra, cuando es sometida a una deformación y por eso se le llama módulo de almacenamiento; es la respuesta elástica y corresponde a la energía totalmente recuperable. La otra componente, E´´, es la respuesta viscosa y recibe el nombre de módulo de pérdida y está relacionada con la energía disipada por ciclo en forma de calor cuando se deforma la muestra.

El amortiguamiento es el parámetro que evalúa la razón del módulo disipación al módulo de almacenamiento por ciclo en el material, y se define como la tangente del ángulo de desfase o factor de pérdidas, tan δ [3]:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \qquad [5.3]$$

El pico de amortiguamiento se asocia con la pérdida parcial de la estructura polimérica; por tanto, pueden moverse grupos pequeños y segmentos de cadena. Esto ocurre a bajas frecuencias en las proximidades de la T_g [3]. Cualquier deformación mecánica macroscópica que experimente un polímero conlleva reajustes moleculares internos complicados [4] . En un polímero cuando nos encontramos por debajo de la transición vítrea podemos decir que el amortiguamiento puede ser pequeño, casi toda la energía almacenada en la deformación del material se recupera rápidamente cuando se elimina la tensión [3]. E^* es aproximadamente igual a E´ porque E´´ es muy pequeño frente a E´. De este modo tan δ será menor que 1, con valores alrededor de 10^{-2}.

En una curva dinamomecánica se puede ver cómo evoluciona el estado de un polímero durante un experimento dinámico. Estas curvas son como huellas dactilares porque mediante ellas se puede conocer con qué material se está trabajando. Los métodos dinámicos proporcionan más información que un simple experimento de relajación de tensión porque cubren rangos de temperatura y frecuencia mucho más amplios: los resultados de estos experimentos son muy sensibles a la estructura molecular de los polímeros.

El interés industrial en torno del análisis dinamomecánico se centra en el conocimiento de la temperatura de transición vítrea (T_g) del material y su comportamiento a largo plazo. Esto es lógico ya que es el parámetro más importante para la determinación indirecta de tiempos de vida media, degradaciones químicas, etc. Sin embargo, la naturaleza exacta de la transición vítrea es todavía discutible y muchas teorías son incluso contradictorias. El carácter dinámico de este proceso parece estar bien establecido, aunque queda muy lejos de considerarse completamente entendido [3, 5, 6].

Con independencia de que la transición vítrea sea tema de debate, la importancia práctica del conocimiento de la T_g no puede ser discutida. Para la determinación de la T_g y otros parámetros tales como E´, E´´, el sistema utilizado en estas investigaciones es el analizador dinamomecánico DMA de la serie 7 de Perkin-Elmer.

5.2. Descripción del equipo. Analizador Dinamomecánico DMA7

5.2.1. Introducción

La mayoría de los materiales poliméricos se utilizan en la vida cotidiana porque presentan propiedades mecánicas deseables con un bajo coste económico. Por ello, dichas propiedades deben ser consideradas las más importantes de todas las propiedades físicas y químicas de los polímeros para la mayoría de las aplicaciones. La extensa utilización y rápido crecimiento de los materiales poliméricos son el resultado de su versatilidad, ya que, sus características cubren el intervalo entre los elastómeros y los materiales rígidos.

Existe un gran número de factores estructurales, junto con la composición química, que determinan la naturaleza del comportamiento mecánico de los materiales poliméricos como son el peso molecular, el entrecruzamiento, la cristalinidad, la orientación molecular y las cargas, entre otros.

También existen factores externos que influyen en el comportamiento mecánico, y que pueden hacer que un polímero se comporte como un material vítreo, quebradizo, dúctil o elastómero, como son: la temperatura, el tiempo, la frecuencia, el tipo de deformación, la historia térmica o el entorno ambiental. Además dependen de las condiciones de medida: temperatura y velocidad de aplicación de esfuerzos.

Una de las propiedades de deformación de un producto que se pueden determinar es la rigidez del material mediante la medida de las componentes de esfuerzo y deformación, el módulo elástico, y esto se realiza, entre otros métodos, por análisis dinamomecánico con un DMA. La transición vítrea es la de mayor importancia tanto por su intensidad, como porque determina la transformación de un material rígido en un material viscoso o tipo caucho, con propiedades bien diferenciadas.

Es importante matizar, que aunque la determinación de la T_g se puede realizar mediante otras técnicas de análisis térmico, como la calorimetría diferencial de barrido, la industria utiliza mayoritariamente la medida con DMA debido a que permite estudiar las contribuciones de distintas fases, componentes o refuerzos en el material, así como otros parámetros de interés industrial como: compatibilidad, tiempo de vida de materiales no polimerizados, resistencia a factores ambientales, etc. En esto aventaja a técnicas, como calorimetría diferencial de barrido (DSC) o análisis térmico diferencial (DTA), que no

detectan de manera sensible la transición vítrea [7], o no detectan en absoluto transiciones menores debido a los efectos térmicos asociados.

El comportamiento viscoelástico de los polímeros se puede estudiar mediante modelos mecánicos que se basan en elementos tanto mecánicos como viscosos. Los sólidos elásticos, para los que la tensión es siempre directamente proporcional a la deformación (para pequeñas deformaciones) pero independiente de su velocidad de deformación, siguen la ley de Hooke:

$$\sigma = E\,\varepsilon \qquad [5.4]$$

donde σ es la tensión, ε es la deformación y E el módulo elástico de Young, que se define como la razón de la fatiga tensora o compresora a la deformación unitaria de longitud por tensión o compresión:

$$E = \frac{F_n / A}{\Delta l / l_0} \qquad [5.5]$$

Por su parte los líquidos viscosos, para los que la tensión es directamente proporcional a la velocidad de deformación e independiente de la deformación en sí misma, siguen la ley de Newton:

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \qquad [5.6]$$

siendo σ la tensión, $d\varepsilon/dt$ la velocidad de deformación y η la viscosidad.

En cualquier caso ambos comportamientos son idealizaciones. Sólo se observan para deformaciones infinitesimales (en sólidos) o para velocidades de deformación infinitesimales (en líquidos). Suele utilizarse la expresión deformaciones viscoelásticas para cualquier deformación que no sea puramente elástica. Por tanto, la viscoelasticidad se ocupa de fenómenos bastante diferentes [8].

Se puede obtener información sobre las propiedades viscoelásticas de los polímeros estudiando la naturaleza, la velocidades de reajuste de las configuraciones y la disposición e interacción de las macromoléculas que los forman [2].

La transición vítrea es una propiedad fundamental en el estudio del comportamiento mecánico de los polímeros. Eso, se debe, por un lado, a que existen relaciones entre dicha temperatura y la equivalencia temperatura-tiempo y, por otro, a que se puede estudiar a nivel molecular utilizando, por ejemplo, las relajaciones dinamomecánicas o dieléctricas. Así es posible adquirir un conocimiento de los orígenes moleculares de la viscoelasticidad.

Por otra parte, las propiedades esfuerzo-deformación también muestran profundos cambios en la región de transición vítrea. Por tanto, la T_g debe ser considerada la característica más importante de un material con respecto a sus propiedades mecánicas, sobre todo en polímeros amorfos (que es el caso del material estudiado).

5.2.2. Descripción del equipo DMA7

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Un analizador dinamomecánico es un equipo que controla el estado del sistema estudiado mediante análisis cuantitativos y cualitativos [9], además de ser una forma de espectroscopia dinamomecánica [10]: este tipo de análisis mide los cambios que se producen en las propiedades físicas de una sustancia en función de la temperatura, que varía de forma controlada. Permite caracterizar un amplio rango de materiales, desde muestras blandas como los elastómeros hasta duras como las cerámicas, y estudiar tanto muestras gelificadas sin estructura definida como muestras con estructura cristalina u otros sustratos. Se pueden utilizar probetas de diferente geometría.

El analizador dinamomecánico DMA7 de Perkin Elmer está formado por cuatro partes fundamentales:

1. La carcasa central recorrida por un vástago que acaba en la sonda o sistema de medida intercambiable.
2. Un detector de desplazamientos de alta sensibilidad (LVDT).
3. Un motor de fuerza lineal .
4. Un horno ligero de respuesta rápida.

Sobre el vástago que recorre el cuerpo central se aplican todos los esfuerzos a la muestra mientras las sondas y el sistema de medida, que están fijados a su extremo mediante dispositivos de conexión rápida, registran medidas muy precisas y repetitivas para gran variedad de piezas y geometrías. El LVDT (transformador diferencial de voltaje lineal) mide los cambios que se producen en las dimensiones de la muestra de modo que el signo de la señal de salida cambia con el sentido del movimiento y se mantiene linealmente en el orden $mV\ \mu m^{-1}$. Este elemento está termostatado debido a que la señal de salida depende de la temperatura.

El DMA7 utiliza un motor de fuerza lineal para lograr un control preciso del esfuerzo que se le aplica a la muestra, manteniendo controles reproducibles de hasta 1 mN. El horno utilizado permite trabajar a altas o bajas temperaturas mediante programas de calentamiento o enfriamiento controlados por ordenador, con velocidades que varían de 0.1 °C min^{-1} a 40 °C min^{-1}. Este horno se calienta a través de resistencias y está específicamente diseñado para muestras pequeñas. Además de todo esto, es necesario un gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte durante todo el proceso.

En la descripción del equipo cabe, por último, indicar que existen 3 tipos de controladores e indicadores: los que pertenecen al teclado, los que están en el analizador y los del monitor. Los primeros permiten controlar los parámetros de ensayo, la temperatura, el analizador prioritario, ya que podemos tener 3 analizadores (DSC, DMA y TG) conectados al mismo ordenador, el apagado del sistema, activación del plotter, etc. Los indicadores y teclas del analizador son 9 en total y permiten controlar la posición de la sonda, indican el estado del analizador y detectan fallos de software. En la parte exterior del monitor existen 8 teclas blandas que pueden cambiar de función según el menú en el que estemos trabajando.

De todo lo anterior, puede concluirse que el DMA7 reúne las condiciones necesarias para la caracterización de gran cantidad de materiales (elastómeros, polímeros entrecruzados, etc.), cuenta con programas informáticos que facilitan el tratamiento de datos, dispone de sistemas variados de medida, que son fáciles de instalar y cambiar, y que se ajustan a amplias gamas de muestras y aplicaciones. Además, puede operar en siete modos de trabajo diferentes.

Los modos de barrido en temperaturas (que fue utilizado en este trabajo) o en tiempo caracterizan el comportamiento de las muestras, dependiendo de la temperatura o el tiempo respectivamente, como es el caso del módulo de relajación y del amortiguamiento, tan δ.

Los experimentos se pueden realizar en modo vertical, donde se aplica una tensión paralela a la muestra, o en modo horizontal, en el que la tensión o esfuerzo actúa de forma perpendicular. Esta técnica sirve para estudiar, por ejemplo, muestras líquidas como las resinas antes de ser curadas. La deformación en el modo horizontal es compleja, e incluye experimentos de cizalla, de contacto y de fuerzas compresivas [6]. Este último se ajusta a una gran variedad de termoplásticos y termoestables (es el que se ha utilizado en este trabajo). Otro sistema que puede utilizarse es el de Platos Paralelos que sirve, por ejemplo, para medir viscosidades y onsets de calibrado.

5.2.3. Calibrado del DMA7

En cualquier investigación experimental, el equipo que va a utilizarse para las medidas debe ser previamente calibrado. El calibrado completo del DMA7 es un proceso, de varias horas, que implica distintas etapas. Siguiendo este orden, las rutinas de calibrado son:

a) Calibrado del DMA: calibra la fricción en función de la frecuencia, la amplitud de la onda sinusoidal y el sistema de amortiguamiento y la inercia. Debe llevarse a cabo antes de cualquier otro calibrado.
b) Calibrado en altura: calibra el eje de alturas del analizador. Para ello utilizamos un patrón de zafiro.
c) Calibrado en fuerza: calibra las fuerzas estática y dinámica, que actúan sobre la muestra. Se usa un patrón de 50 g.
d) Calibrado de autodeformación: almacena los valores de capacitancia del sistema y corrige los datos del analizador.
e) Calibrado en temperatura de uno o dos estándares: permite un calibrado del termopar en uno o dos puntos según se utilicen uno o dos patrones.
f) Calibrado del horno: se ajusta la temperatura del horno a la indicación del termopar en nueve puntos, entre una temperatura máxima y mínima seleccionada por el ordenador. Una vez completado el calibrado la temperatura del termopar se iguala a la del horno.

Una vez realizados todos esos calibrados, se abandona el programa de calibrado (TASCAL) y se regresa al programa de trabajo (TAS 7) para medir el punto de fusión (onset) de un estándar. Esto sirve para comprobar que el calibrado se ha realizado correctamente. El patrón utilizado es el indio que tiene un punto de fusión de 156.60 °C. Por último se vuelve al tascal para realizar un calibrado en temperatura introduciendo el valor del punto de fusión medido. Después se realiza un nuevo calibrado del horno.

Cada cierto tiempo, es conveniente comprobar el estado de calibrado en temperatura por comparación entre las temperaturas de fusión obtenidas y las esperadas para los patrones. En nuestro caso 156.6 °C, porque se trabajó con indio como estándar de calibrado.

En la práctica hemos realizado procesos de calibrado cuando se observaban dificultades para la estabilización de la temperatura del horno, aunque el propio fabricante especifica las situaciones en las que es necesario un nuevo calibrado. Entre ellas cabe destacar

la instalación de un nuevo termopar o su cambio de posición, la instalación o cambio de un nuevo horno y la variación del rango de temperaturas utilizado.

5.2.4. Aplicaciones

El siguiente esquema resume las aplicaciones más importantes del análisis dinamomecánico:

1. Determinación de las propiedades mecánicas: módulos y amortiguamiento de los materiales viscoelásticos a lo largo de la escala de tiempos (frecuencias).
2. Detección de los movimientos moleculares.
3. Desarrollo de relaciones entre las ropiedades y la estructura o morfología del material. Entre ellas cabe destacar:
    - 3.1. Transición vítrea.
    - 3.2. Transiciones secundarias.
    - 3.3. Cristalinidad.
    - 3.4. Pesos moleculares / entrecruzamiento.
    - 3.5. Compatibilidad de distintas fases (copolímeros, mezclas poliméricas, ...).
    - 3.6. Composites.
    - 3.7. Envejecimiento físico y químico.
    - 3.8. Proceso de curado (gelificación , vitrificación, ...).
    - 3.9. Orientación.
    - 3.10. Efectos de aditivos.

5.3. Desarrollo Experimental

Se mezclan homogéneamente la resina con el endurecedor en la proporción estequiométrica (100:22). A continuación se introduce en un molde cilíndrico y se cura siguiendo el proceso de curado propuesto en el apartado 4.6. Una vez curadas, se obtienen

barras cilíndricas, coloquialmente llamadas probetas, y se cortan con una sierra de pelo, con una longitud apropiada para la dimensión del horno, que es 16 mm.

Una vez preparadas las muestras, todos lo ensayos en el DMA7 se llevaron a cabo en modo "Three Point Bending", con barrido de temperatura entre 25 °C y 250 °C, a una velocidad constante de calentamiento de 10 °C min^{-1}, con una fuerza estática de 700.0 mN y una fuerza dinámica de 750.0 mN. El número de puntos que se determinan en el intervalo de temperaturas fijado es de 500.

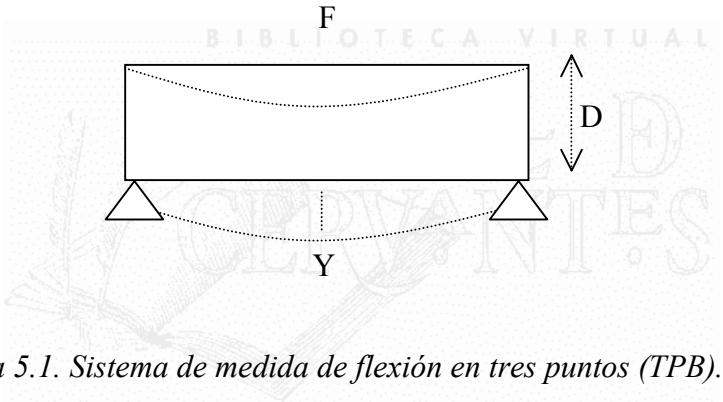


Figura 5.1. Sistema de medida de flexión en tres puntos (TPB).

Se utiliza como gas de purga el helio estándar y un flujo continuo de agua para estabilizar la temperatura. Una vez estabilizado el equipo a 25 °C, se lee el cero en altura para lo que se utiliza un patrón suministrado con el DMA7. Esto permite obtener el valor real del diámetro, la longitud, la profundidad y la anchura de la muestra.

A continuación se introduce la muestra en el horno y se espera a que vuelva a estabilizar a 25 °C, para medir su diámetro. Por último, se fija la frecuencia con la que se golpea la probeta, que en este trabajo han sido: 1 Hz, 5 Hz, 10 Hz, 15 Hz y 20 Hz. Se realizan las medidas a varias frecuencias dado que, de este modo, se obtiene más información que si se opera a una sola. Hay que especificar a qué frecuencia se trabaja en cada caso ya que el máximo de las curvas se desplaza dependiendo de ella. Aunque para las T_g el desplazamiento con las frecuencias no es excesivamente alto, para la energía de activación sí lo es.

Una vez finalizado el ensayo, se pueden analizar los datos obtenidos mediante el software proporcionado por el equipo que permite calcular curvas, picos, etc. Para nuestro sistema se obtienen gráficas típicas, como las que se muestran a continuación (Figuras. 5.2, 5.3 y 5.4):

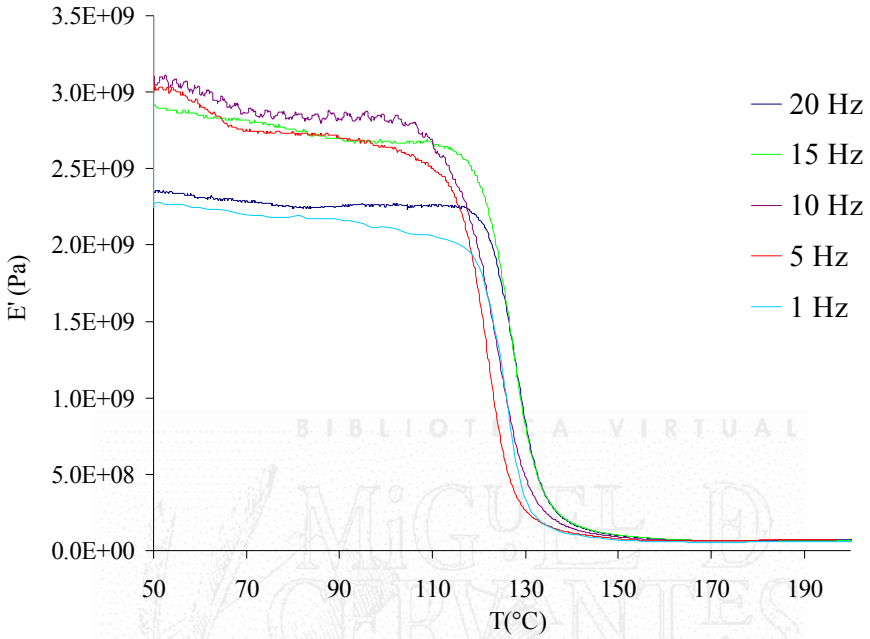


Figura 5.2. Módulo de almacenamiento a distintas frecuencias.

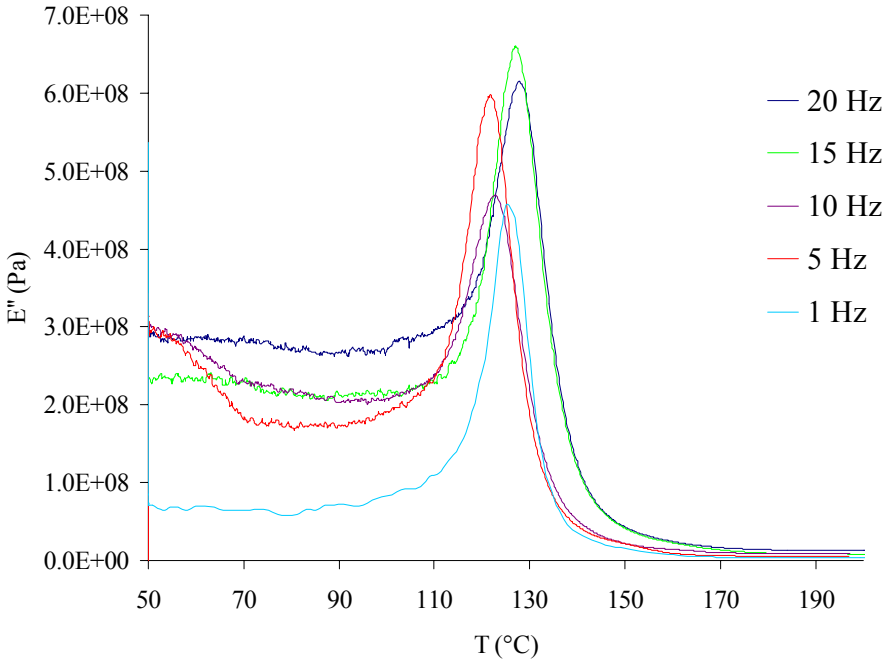


Figura 5.3. Módulo de pérdida a distintas frecuencias.

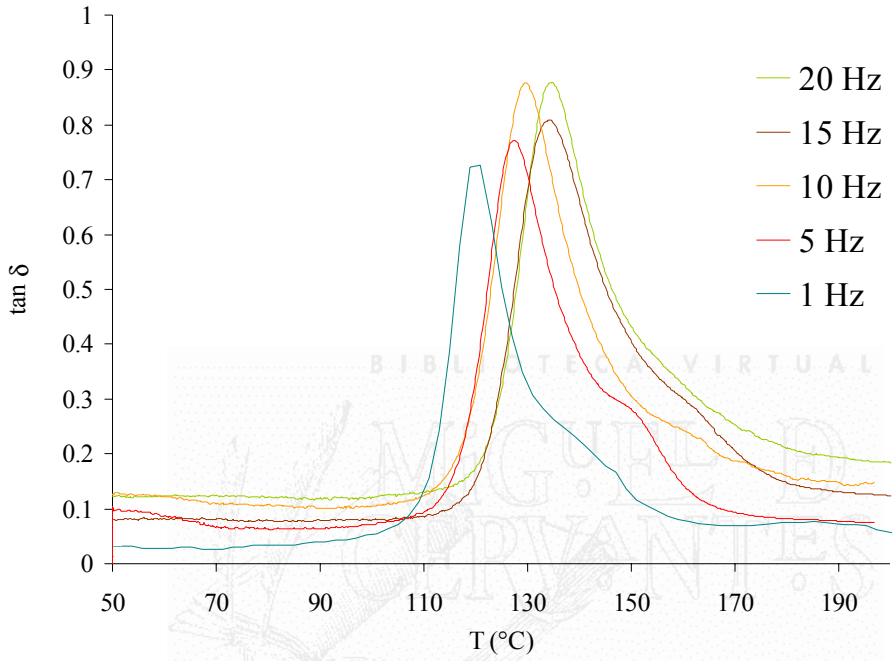


Figura 5.4. Tan δ a distintas frecuencias.

En estas gráficas se puede distinguir claramente la zona de la transición vítrea, con destacados picos en las curvas de tan δ y del módulo de pérdida E´´, además de una brusca caída en el valor del módulo de almacenamiento (E´).

Para asignar los valores de temperatura que caracterizan la transición α existen diversos criterios. Aunque existen pequeñas diferencias entre las distintas asignaciones, éstas se reducen a tener en cuenta cuanto más definida esté la transición, cuanto menor sea el rango de tiempos o temperaturas y cuanto mayor sea el grado de curado [11].

La temperatura de transición vítrea puede tomarse como la correspondiente al máximo en el pico de tan δ o log E´´, como la del punto medio de la transición en log E´ o como la de intersección entre las tangentes a la curva de log E´ antes de la transición y en la disminución que caracteriza a la transición. Varios autores han estudiado las características de cada asignación [11, 12] pero la más frecuentemente empleada en la bibliografía toma la T_g como el máximo en la curva de tan δ frente a la temperatura. Es también habitual utilizar el pico de la curva de E´´ frente a la temperatura, si bien la temperatura así determinada suele ser entre 20-30 °C inferior a la del pico en tan δ. Parece ser que las temperaturas del pico en tan δ se

aproximan a las del punto de inflexión en la caída de E´, mientras que las del pico en E´´ se acercan más a las del criterio de intersección [13].

Se han considerado los valores de E', E'' y T_g correspondientes al segundo barrido de los ensayos DMA porque los valores de T_g son más próximos al valor de la temperatura de transición vítrea medida por DSC.

Frecuencia (Hz)	T_g (°C)	E' (Pa · 10^9)	E'' (Pa · 10^9)
1	124.00	0.444	0.321
5	127.38	0.405	0.313
10	130.68	0.315	0.249
15	134.04	0.389	0.310
20	134.70	0.387	0.344

Tabla 5.1. Parámetros dinamomecánicos

Vemos que existe una dependencia entre la T_g y la frecuencia, que a medida que aumenta la segunda la temperatura de transición vítrea aumenta también.

5.4. Energía de Activación y Masas Moleculares

Se conoce, en general, que la velocidad a que tienen lugar los procesos físicos y químicos aumenta a elevar la temperatura. La influencia de la temperatura sobre un proceso elemental viene determinada por la energía de activación, que se relaciona con la velocidad de reacción mediante la ley de Arrhenius [10]:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad [5.4]$$

Debido a que las propiedades determinadas mediante el análisis dinamomecánico son el módulo de almacenamiento (E'), la frecuencia f y la temperatura de transición vítrea, debemos buscar una ecuación que los relacione con la energía de activación, ésta es formalmente idéntica a la ley de Arrhenius:

$$f = f_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad [5.5]$$

donde f es la frecuencia constante a la que se realiza cada uno de los experimentos, f_0 es un factor constante de la ley de Arrhenius, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura de transición vítrea y E_a es la energía de activación. Por tanto si representamos ln f frente a 1000/T, obtendremos la E_a, que en nuestro estudio resultó ser de: 416.68 kJ mol^{-1} con una regresión de 0.9670. La dependencia de la frecuencia con la temperatura puede apreciarse en la Figura 5.5 en la que se representa ln f frente a 1000/T:

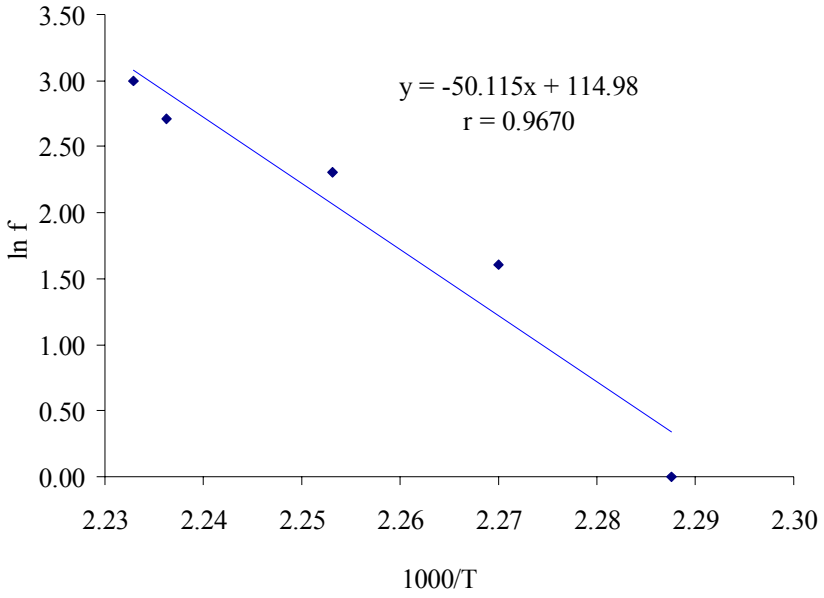


Figura 5.5. Recta de regresión para el cálculo de la E_a.

Como se sabe, durante la reacción de curado tiene lugar el entrecruzamiento de la resina epoxi, es decir, la formación de una red tridimensional mediante la unión de cadenas moleculares a través de enlaces covalentes. Cuanto más entrecruzado está el polímero menor es su masa molecular entre punto de entrecruzamiento, M_c y mayor es la densidad de entrecruzamiento.

Nielsen [14] promedió un gran número de datos y llegó a establecer una relación puramente empírica entre T_g y M_c:

$$T_g - T_{g0} = \frac{3.9 \times 10^4}{M_c} \qquad [5.6]$$

siendo T_{g0} la temperatura de transición del polímero sin reaccionar. De este modo T_g-T_{g0} supone el desplazamiento en T_g debido exclusivamente al entrecruzamiento.

El hecho de que T_{g0} (-35.76 °C) se midiera por DSC y la T_g por DMA, no supone grandes errores, ya que M_c se calcula en función de la diferencia T_g-T_{g0}. Aún así, estableciendo un 10 % de diferencia entre los valores medidos por ambas técnicas, las variaciones de M_c no superan el 10 % de los valores calculados.

Frecuencia (Hz)	T_g (^oC)	M_c (g mol^{-1})
1	124.00	244.116
5	127.38	239.056
10	130.68	234.321
15	134.04	229.687
20	134.70	228.795

Tabla 5.13. Masas moleculares para las distintas frecuencias según la relación de Nielsen.

Según Matsuoka [15], al aumentar el número de puntos de entrecruzamiento disminuye la movilidad de las cadenas, se pierde una cierta cantidad de volumen libre y la T_g aumenta. Cuanto mayores son los movimientos moleculares asociados a la transición [16], mayor es la intensidad del pico en tan δ. Así pues, al disminuir los movimientos moleculares permitidos, la intensidad de los picos en tan δ disminuye como corroboran nuestros datos.

5.5. Bibliografía

1. A. D. Wilson, J. W. Nicholson and H. J. Prosser. Surface coatings-1. Elsevier Applied Science. London and New York, 1987.
2. J. D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers. 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc. USA. 1980.
3. L. E. Nielsen, and R. F. Landel, Mechanical Properties of Polymers and Composites. 2nd Ed., Marcel Dekker. New York. 1994.
4. D. W. Clegg, and A. A. Collyer, Polymeric Materials. The Institute Material. London. 1993.
5. R. Zallen, The Physics of Amorphous Solids, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1983.

6. M. Goldstein, and R. Simha, The Glassy Transition on the Nature of the Glassy State.
7. J. Foreman, S. R. Sauerbrunn, and C. L. Marcozzi, North Am. Therm. Anal. Conf., 22nd, pág 52. 1993.
8. D. W. Van Krevelen, Properties of Polymers. 3rd Completely Revised Ed., Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam. 1990.
9. Perkin Elmer, Manual de Analizador Dinamomecánico (DMA 7). 1991.
10. C. A. Turi, Thermal Characterization of Polymeric Materials, Academic Oress, Inc. San Diego. 1981.
11. B. Ellis, Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Ed. Chapman and Hall. England. 1993.
12. R. P. Chartoff, P. T. Weisman and A. K. Sircar, Assigment of the Glass Transition, Ed. Por R. J. Seylen ASTM STP 1249, Am. Soc. Test. Mater., pág 88, Philadelphia, 1994.
13. A. Hale, C. W. Macosko, and H. E. Bair, Macromolecules, **24**(9), 2610 (1991).
14. L. E. Nielsen, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., **C3**, 69 (1969).
15. S. Matsuoka in Relaxation Phenomena in Polymers, Carl Hanser Verlag, Munich. 1992.
16. D. R. Miller and C. W. Macosko, Macromolecules, **9**(2), 206 (1976).

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

6. Cinética de Termodegradación

6. CINÉTICA DE TERMODEGRADACIÓN

Los parámetros cinéticos obtenidos, tanto a partir de las reacciones de curado como las de termodegradación, son de gran ayuda para el estudio del comportamiento de los materiales termoestables. El análisis termogravimétrico es una herramienta muy útil, ya que de un simple termograma se puede obtener información sobre el mecanismo de descomposición, y sobre los parámetros cinéticos como la energía de activación de descomposición, el factor preexponencial y el orden de reacción.

Este capítulo se dedica al estudio de la cinética de degradación del sistema BADGE n=0/m-XDA. En primer lugar se describen los distintos métodos matemáticos que sirven para la caracterización de la cinética de termodegradación y a continuación se aplican al sistema estudiado. La parte final está dedicada a la determinación de los tiempos de vida media de este sistema epoxídico.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

6.1. Mecanismo de reacción

La descomposición es uno de los fenómenos que suelen ocurrir cuando una muestra se somete a un proceso de calentamiento. Para poder determinar los parámetros cinéticos que caracterizan este cambio, es necesario realizar un estudio cinético [1], definiendo previamente la conversión α como:

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \qquad [6.1]$$

donde m_i y m_f son, respectivamente, la masa inicial y final en un instante dado.

Los cambios de masa de la muestra pueden evaluarse como función de la temperatura (método dinámico) o como función del tiempo a temperatura constante (método isotermo). En los métodos dinámicos la temperatura aumenta, generalmente de forma lineal, de acuerdo a un programa de calentamiento, como se muestra en la Figura 6.1.

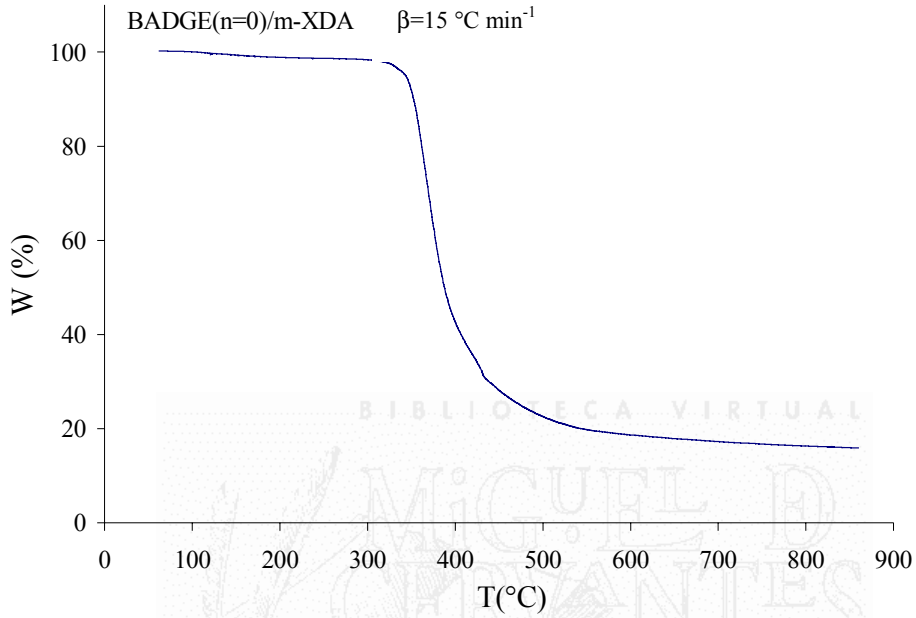


Figura 6.1. Representación gráfica de un ensayo dinámico.

La información cinética se obtiene a partir de un experimento dinámico. Dado que hemos definido la conversión en función de la pérdida de masa, podemos concluir que el análisis termogravimétrico, en cualquiera de sus dos métodos (dinámico o isotermo), relaciona la conversión con la temperatura o el tiempo, y por tanto, se podría utilizar un modelo cinético para describir la degradación térmica del sistema.

Es sabido que toda cinética utiliza la ecuación básica de velocidad:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)\, f(\alpha) \qquad [6.2]$$

siendo α el grado de conversión, k(T) la constante de velocidad que depende de la temperatura y $f(\alpha)$ la función de dependencia del mecanismo de descomposición particular.

Como el cambio de masa es función de la temperatura, de acuerdo con Arrhenius:

$$k(T) = A\, e^{-\frac{E}{RT}} \qquad [6.3]$$

donde A es un factor preexponencial, E es la energía de activación de descomposición y R es la constante de los gases.

Combinando las dos ecuaciones, la velocidad de la reacción puede escribirse en la forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A\, e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \qquad [6.4]$$

La velocidad también depende de la presión parcial de los gases originados en la termodegradación (gases producto), por lo que la expresión anterior debería incluir además una función de la presión [1]. No obstante, en la mayoría de los casos se trabaja con un flujo de gas inerte a presión constante con lo que la influencia de los gases producto puede ser despreciada.

Si trabajamos en régimen dinámico, la temperatura varía con una velocidad de calentamiento constante y controlada, β, la variación en el grado de conversión puede ser analizada como función de la temperatura. En estos casos la ecuación de velocidad se escribe de la siguiente manera:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT}\frac{dT}{dt} = \beta\frac{d\alpha}{dT} \qquad [6.5]$$

donde $\beta = dT/dt$ es la velocidad de calentamiento.

Al despejar $d\alpha/dT$:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta}\frac{d\alpha}{dt} \qquad [6.6]$$

La combinación de las expresiones [6.4] y [6.6] nos lleva a :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} A\, e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \qquad [6.7]$$

Separando variables e integrando esta ecuación desde una temperatura inicial T_0, que corresponde a una conversión α_0, hasta la temperatura del pico T_p con una conversión α_p obtenemos una expresión:

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta}\int_{T_0}^{T_p} e^{-\frac{E}{RT}} dT \qquad [6.8]$$

Si T_0 es suficientemente baja, es razonable suponer que $\alpha_0=0$ y considerando que no existe reacción entre 0 y T_0 [2] se puede definir la función integral de conversión, $g(\alpha)$, como:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta}\int_0^{T} e^{-\frac{E}{RT}} dT \qquad [6.9]$$

donde A, E y $f(\alpha)$ han de ser determinados experimentalmente, y $g(\alpha)$ es la función integral de conversión, y también ha de ser determinada por métodos experimentales.

6. Cinética de termodegradación.

En los polímeros, el proceso de degradación se comporta como una función o sigmoidal o deceleratoria. En la Tabla 6.1. se presentan las expresiones de g(α) para los distintos mecanismos de estado sólido. Estas funciones se emplean satisfactoriamente [1, 3] en la estimación de los mecanismos de reacción a partir de curvas dinámicas [4].

Símbolo	g (α)	Proceso de estado sólido
	Curvas sigmoidales	
A_2	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$	Nucleación y crecimiento Ecuación de Avrami 1
A_3	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}}$	Nucleación y crecimiento Ecuación de Avrami 2
A_4	$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{4}}$	Nucleación y crecimiento Ecuación de Avrami 3
	Curvas deceleratorias	
R_1	α	Movimiento unidimensional
R_2	$\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}\right]$	Contracción del área
R_3	$\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]$	Contracción del volumen
D_1	α^2	Difusión unidimensional
D_2	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	Difusión bidimensional
D_3	$\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^2$	Difusión tridimensional Ecuación de Jander
D_4	$\left(1-\frac{2}{3}\alpha\right)-(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$	Difusión tridimensional Ecuación de Ginstling-Brounshtein
F_1	$-\ln(1-\alpha)$	Nucleación con un único núcleo en cada partícula
F_2	$\frac{1}{1-\alpha}$	Nucleación con dos núcleo en cada partícula
F_3	$\frac{1}{(1-\alpha)^2}$	Nucleación con tres núcleo en cada partícula

Tabla 6.1. Clasificación de los mecanismos de estado sólido.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Los métodos dinámicos se dividen en métodos diferenciales o integrales según se basen en la ecuación general de velocidad o en su forma integrada respectivamente.

6.1.1. Métodos diferenciales

El análisis de los cambios de masa, producidos como consecuencia de variaciones en la velocidad de calentamiento, es la base de los métodos diferenciales más poderosos para el estudio y determinación de parámetros cinéticos. Uno de los más utilizados es el método de Kissinger [5], que utiliza el punto de inflexión del termograma para la determinación de la energía de activación.

Kissinger diferenció la ecuación general de velocidad y obtuvo:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{E\beta}{RT^2}\frac{d\alpha}{dt} + A\,e^{-\frac{E}{RT}}f'(\alpha)\frac{d\alpha}{dt} = \left[\frac{E\beta}{RT^2} + A\,e^{-\frac{E}{RT}}f'(\alpha)\right]\frac{d\alpha}{dt} \qquad [6.10]$$

Particularizando la ecuación anterior para el punto de inflexión a la temperatura T_m a la cual ocurre la máxima degradación, i. e.: $\frac{d^2\alpha}{dt^2}=0$,

$$0 = \frac{E\beta}{RT_m^2} + A\,e^{-\frac{E}{RT_m}}f'(\alpha_m) \qquad [6.11]$$

Reordenando y tomando logaritmos, la ecuación adopta la forma:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = -\frac{E}{RT_m} + \ln\left[f'(\alpha_m)\frac{AR}{E}\right] \qquad [6.12]$$

El método de Kissinger, puede utilizarse independientemente de la conversión, con lo que no es necesario conocer el orden de reacción, n, para determinar la energía de activación de descomposición. Si consideramos que el comportamiento general de los polímeros obedece a una función tipo $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ y repitiendo el proceso matemático anterior, se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta}e^{-\frac{E}{RT}}f(\alpha) = \frac{A}{\beta}e^{-\frac{E}{RT}}(1-\alpha)^n \qquad [6.13]$$

Volviendo a derivar:

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} \frac{E}{RT^2}(1-\alpha)^n - \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} (1-\alpha)^{n-1} n \frac{d\alpha}{dT} =$$

$$= \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} \frac{E}{RT^2}(1-\alpha) - \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} \frac{(1-\alpha)^n}{(1-\alpha)} n \frac{d\alpha}{dT} \qquad [6.14]$$

$$= \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} (1-\alpha)^n \left[\frac{E}{RT^2} - \frac{n}{(1-\alpha)} \frac{d\alpha}{dT} \right]$$

Con lo que:

$$\frac{d\alpha^2}{dT^2} = \frac{d\alpha}{dT} \left[\frac{E}{RT^2} - \frac{n}{(1-\alpha)} \frac{d\alpha}{dT} \right] \qquad [6.15]$$

En el punto de inflexión se anula la segunda derivada, y a la temperatura de degradación máxima, se obtiene:

$$\frac{E}{RT_m^2} = \frac{n}{1-\alpha_m} \frac{d\alpha}{dT_m} \qquad [6.16]$$

de modo que para conocer E deberíamos conocer n, ya que $d\alpha/dT_m$, α_m y T_m son datos experimentales evaluables a partir de ensayos termogravimétricos.

Combinando las ecuaciones [6.13] y [6.16] para α_m:

$$\frac{E}{RT_m^2} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT_m}} (1-\alpha_m)^n \frac{n}{1-\alpha_m} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT_m}} n(1-\alpha_m)^{n-1} \qquad [6.17]$$

Como para un valor determinado de n, $(1-\alpha_m)$ es constante, tenemos que despejando $\frac{\beta}{T_m^2}$ y tomando logaritmos:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{E} n(1-\alpha)^{n-1}\right] - \frac{E}{RT_m} \qquad [6.18]$$

De esta forma, una representación de $\ln(\beta/T^2_m)$ frente a $1000/T_m$, conduce al valor de E sin un conocimiento previo del mecanismo de reacción siempre que esta sea de orden n. Criado y Ortega [6] determinan la influencia de la cinética de la reacción y el error en el cálculo de la energía de activación utilizando este método.

6.1.2. Métodos integrales

Estos métodos utilizan directamente los datos de pérdida de peso. Dan una estimación aproximada de la ecuación [6.18]. En este trabajo se utilizarán los métodos de Flynn-Wall-Ozawa, Coats-Redfern, Horowitz-Metzger y Van Krevelen.

6.1.2.1. Método de Flynn-Wall-Ozawa [7, 8]

Se trata de integrar: $g(\alpha) = \int_0^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT$

Para ello se introduce la variable: $x = \frac{E}{RT}$. Despejando T y diferenciando: $T = \frac{E}{Rx}$ y $dT = -\frac{E}{Rx^2} dx$ y cambiando los límites de integración: $\begin{cases} T \to 0 \Rightarrow x \to \infty \\ T \to T \Rightarrow x \to \frac{E}{RT} \end{cases}$ se obtiene:

$$g(\alpha) = \int_{\infty}^{x} \frac{A}{\beta} \left(-\frac{E}{R} \right) \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{AE}{\beta R} p(x) \qquad [6.19]$$

donde $p(x) = \int_{\infty}^{0} \frac{e^{-x}}{x^2} dx$.

Esta nueva integral puede ser evaluada para varios valores de x y en la bibliografía existen varias aproximaciones [9, 10]. Una de las series más comúnmente utilizadas para la estimación del polinomio es la expansión de Schlömilch, utilizada con buenos resultados por Doyle [11].

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{(1+x)x} = \left(1 - \frac{1}{x+2} + \frac{2}{(x+2)(x+3)} - \frac{3}{(x+2)(x+3)(x+4)} + ... \right) \qquad [6.20]$$

Doyle considera suficiente tomar sólo los dos primeros términos de cada serie, con lo que:

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x(x+2)} \qquad [6.21]$$

y comprobó que para x>20 y tomando logaritmos podía expresar p(x) como: log p(x)≈-2.315-0.457x.

Flynn y Wall, por un lado, y Ozawa por otro, desarrollaron un método en el que usaban la aproximación de Doyle para, sin necesidad de conocer el orden de reacción, poder determinar la energía de activación. Según esto, la ecuación [6.19] se transforma en:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R}\frac{e^{-x}}{x(x+2)} \qquad [6.22]$$

Si tomamos logaritmos y reordenamos:

$$\log\beta = \log\frac{AE}{Rg(\alpha)} - 2.315 - \frac{0.457E}{RT} \qquad [6.23]$$

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

6.1.2.2. Método de Coats-Redfern [12]

Utilizan una expansión asintótica, para resolver la ecuación:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{E}n(1-\alpha)^{n-1}\right] - \frac{E}{RT_m}$$

de modo que la ecuación integral se transforma en:

$$g(\alpha) = \frac{ART^2}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)e^{-\frac{E}{RT}} \qquad [6.24]$$

Tomando logaritmos:

$$\ln g(\alpha) = \ln\frac{AR}{\beta E} + 2\ln T + \ln\left(1 - \frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{RT} \qquad [6.25]$$

Suponiendo que ln (1-2RT/E) tiende a cero para las condiciones de trabajo empleadas (x>20), podemos escribir:

$$\ln\frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln\frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \qquad [6.26]$$

6.1.2.3. Método de Van Krevelen [13] y Horowitz-Metzger [14]

Ambos métodos consideran una temperatura arbitraria, T_r, y después de una serie de aproximaciones y simplificaciones matemáticas para la función p(x):

en el caso de Van Krevelen: $\frac{1}{T} = \frac{1}{T_r}\left(1 - \frac{T - T_r}{T_r} + ...\right)$ [6.27]

y en el caso de Horowitz-Metzger: $\frac{1}{T} = \frac{1}{T_r}\left(1 - \ln\frac{T}{T_r} + ...\right)$ [6.28]

llegan, respectivamente, a las expresiones:

$$\log g(\alpha) = \log B + \left(\frac{E}{RT_r} + 1\right)\log T \quad \text{donde} \quad B = \frac{A}{\beta}\left(\frac{E}{RT_r} + 1\right)^{-1}\left(\frac{0.368}{T_r}\right)^{\frac{E}{T_r}} \qquad [6.29]$$

y $g(\alpha) = e^{-\frac{E\theta}{RT_r^2}}$ siendo $\theta = T - T_r$. [6.30]

Tanto éste método como el anterior presentan el problema de que la elección de la temperatura de referencia es totalmente arbitraria. De forma más extendida [1], se elige la temperatura a la cual la velocidad de reacción es máxima, es decir, la temperatura del pico de las curvas derivadas de los ensayos dinámicos o lo que es lo mismo, la temperatura del punto de inflexión en un barrido dinámico.

Estos métodos permiten determinar la energía de activación, a partir de la pendiente de la representación de ln g(α) frente a la temperatura y de log g(α) frente a log T. Existe una contradicción aparente entre ambos métodos porque log g(α) no puede ser simultáneamente una función lineal de T y de log T. Por eso, Zsakó [15] recomienda el método integral de Coats-Redfern ya que, en todos los estudios analizados, muestra una linealidad igual o incluso mejor [16].

6.1.2.4. Método de Criado [3] para la determinación del mecanismo de reacción

Este método alternativo propuesto por Criado *et al*. se basa en construir, a partir de una función determinada, las curvas maestras o curvas características, que son independientes

de las condiciones experimentales. La energía de activación puede determinarse a partir de medidas dinámicas sin conocer previamente el mecanismo de reacción, es decir, utilizando los métodos de Kissinger o Flynn-Wall-Ozawa. A partir de aquí, se define la función:

$$Z(\alpha) = \frac{d\alpha/dt}{\beta}\pi(x)T \qquad [6.31]$$

en donde la función $\pi(x)$ es una aproximación de la integral de la temperatura [17], que no puede expresarse de forma analítica simple. En este trabajo se utiliza la cuarta expresión racional de Senum y Yang [18], que da errores menores que 10^{-5} % para x=20:

$$\pi(x) = \frac{x^3 + 18x^2 + 88x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \qquad [6.32]$$

Si consideramos la ecuación cinética general y su forma integrada podemos reescribir la ecuación [6.31] como:

$$Z(\alpha) = f(\alpha)g(\alpha) \qquad [6.33]$$

Esta ecuación se utiliza para obtener las curvas maestras, en función del grado de conversión correspondientes a los distintos modelos presentados en la Tabla 6.1 y luego compararlas con la función $Z(\alpha)$ obtenida a partir de valores experimentales mediante la ecuación [6.31]. Esto permite conocer el mecanismo de reacción del proceso de estado sólido seguido por la cinética de termodegradación de nuestro sistema.

6.2. Descripción del equipo. Termobalanza gravimétrica TGA7

6.2.1. Introducción

La termogravimetría, TG, es una rama del análisis térmico que estudia el cambio de masa de una muestra como función del tiempo (método isotermo) o como función de la temperatura (método dinámico) [19]. Dicho cambio puede ser debido a reacciones químicas, procesos de descomposición, evolución de disolventes, transiciones de Curie u oxidaciones [20]. Por ello esta técnica es utilizada para caracterizar la descomposición y la estabilidad térmica de materiales bajo determinadas condiciones y para examinar las cinéticas de los procesos físico-químicos que ocurren en la muestra.

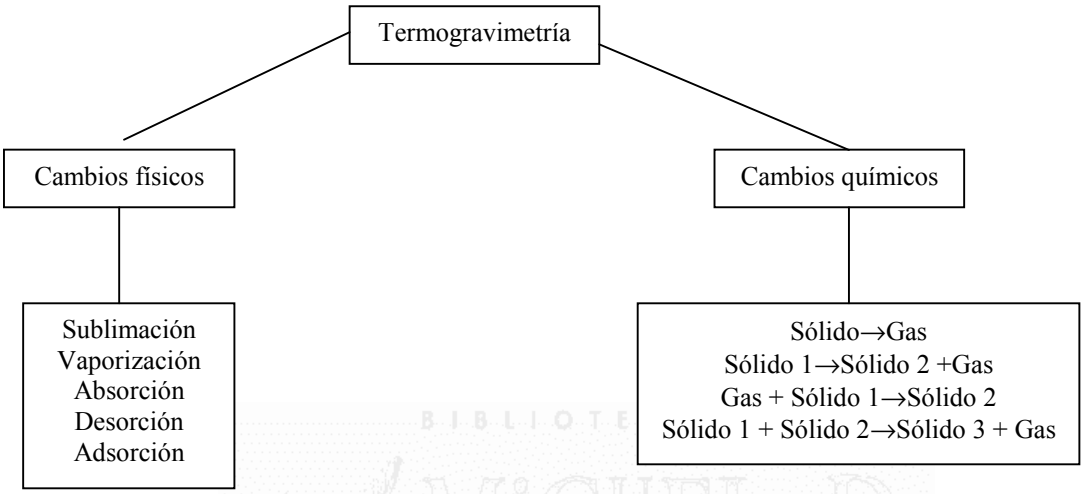


Figura 6.2. Cambios de masa detectables en termogravimetría.

Aunque no todos los acontecimientos térmicos llevan asociado un cambio en la masa de la muestra (por ejemplo: cristalización, transición vítrea, etc.), existe un gran número de procesos en los que se experimenta una pérdida considerable de masa (por ejemplo: absorción, oxidación, reducción, etc.) y que depende, en gran medida, de las condiciones experimentales empleadas, entre ellas cabe destacar: la masa, volumen y estado físico de la muestra, la forma y naturaleza del horno, la presión atmosférica y la velocidad de calentamiento. Por tanto, es esencial que las condiciones experimentales sean prefijadas y mantenidas a lo largo de toda la investigación para garantizar la reproducibilidad del método.

Las curvas termogravimétricas, por lo general, representan el cambio de masa, expresado en porcentaje, frente al tiempo o a la temperatura, dependiendo del tipo de ensayo. La reacción se caracteriza por dos temperaturas, T_i y T_f, que se denominan temperaturas de descomposición procedimental inicial y final, respectivamente. Sus valores no tienen un significado absoluto ni tampoco el intervalo (T_i, T_f), ya que dependen de las condiciones de trabajo.

6.2.2. Características de la termobalanza TGA7

El sistema de análisis térmico TGA7 de Perkin Elmer, permite cuantificar el cambio de masa que experimenta una muestra como función de la temperatura o del tiempo. Es altamente sofisticado [20] y está compuesto por un analizador termogravimétrico, un controlador del sistema y un registro gráfico.

El analizador se compone de dos elementos:

1. Una microbalanza electrónica, que se basa en el sistema de balance nulo, para lo que utiliza un motor de torsión servo-controlado para compensar los cambios de masa. La potencia eléctrica necesaria para mantener el sistema en el balance nulo es directamente proporcional al cambio de masa de la muestra. Es extremadamente sensible, pudiendo detectar variaciones de 0.1 μg con una capacidad máxima de 1.3 g. Cuando una muestra se coloca en el portamuestras, su soporte se desvía y un detector de la desviación mide su posición por medio de un sensor óptico. Para que el soporte retorne a su posición original, se necesita un suministro de corriente eléctrica y la cantidad de corriente necesaria para esto proporciona una medida directa de la masa de la muestra.
2. Un horno, que permite trabajar en un rango muy amplio de temperaturas (desde la temperatura ambiente hasta 1500 °C) y con velocidades de calentamiento muy distintas (entre 0.1 °C min^{-1} y 200 °C min^{-1}) en incrementos de 0.1 °C min^{-1}. Se trata de un horno de pequeño tamaño que está recubierto de platino para favorecer que los calentamientos y enfriamientos sean rápidos (hasta 200 °C min^{-1}) y que los tiempos entre ensayos se acorten. Esto es posible gracias a un calentador y un termostato, que detecta su propia temperatura y suministra energía suficiente para calentar la muestra con gran precisión y sensibilidad en el control de la temperatura. A lo largo de todo el ensayo un termopar de cromel-alumel situado en la base del horno proporciona las medidas de temperatura. En el interior del horno se alcanza un vacío de 10^{-3} Pa.

6.2.3. Calibrado de la TGA

El calibrado de la termobalanza, se ha realizado siguiendo minuciosamente las instrucciones suministradas por Perkin-Elmer en la rutina Calibration Program y con sus patrones de calibrado. Para realizar un completo calibrado del equipo hay que realizar tres calibrados:

1. Calibrado del horno: realizado automáticamente por el equipo entre el límite de las dos temperaturas a las que se llevan a cabo los experimentos. La temperatura del termopar quedará ligada a la temperatura del horno cuando la rutina se complete. Esto quiere decir que el calibrado establece un procedimiento lineal de las temperaturas del horno y del termopar en el rango seleccionado.
2. Calibrado de la temperatura: consiste en utilizar las temperaturas de los puntos de Curie de distintos metales y aleaciones. Un material ferromagnético pierde esta propiedad, para convertirse en paramagnético cuando se alcanza una temperatura característica conocida como temperatura de Curie. Si se coloca un imán por debajo de este material, la fuerza total hacia abajo sobre la muestra, a temperaturas inferiores al punto de Curie, es la suma del peso de la muestra y de la fuerza magnética. En el punto de Curie, la fuerza magnética se reduce a cero y se observa una pérdida de masa. Para determinar las temperaturas de calibrado se pueden utilizar varios materiales ferromagnéticos. En este trabajo se emplearon dos patrones: los puntos de Curie de dos aleaciones: alumel y perkalloy, cuyas temperaturas de transición magnética son 163 °C y 596 °C respectivamente. Este calibrado se denomina de dos estándares. Las Figuras 6.3 y 6.4 muestran las temperaturas de Curie de los patrones utilizados.
3. Calibrado en peso: permite calibrar el eje de coordenadas de la TGA7 utilizando un patrón de 100 mg.

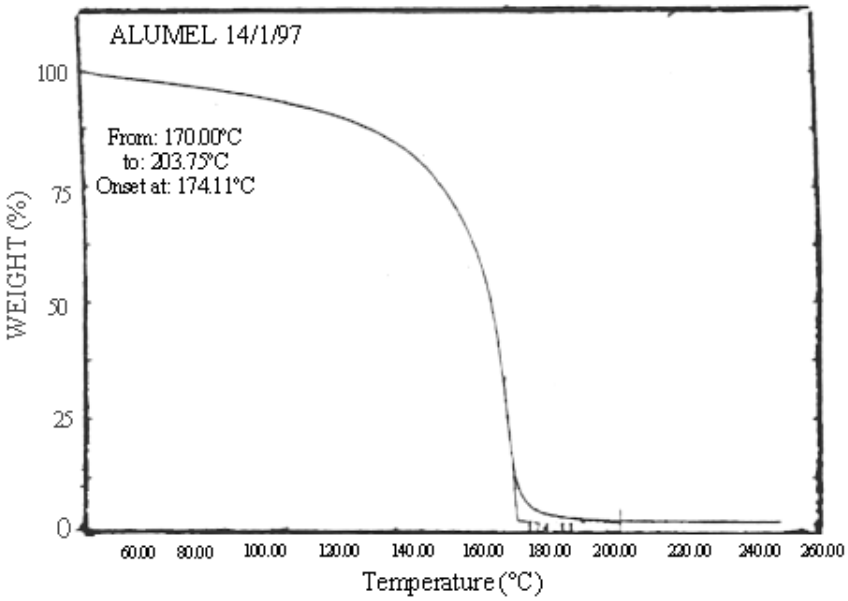


Figura 6.3. Calibrado de temperatura utilizando alumel .

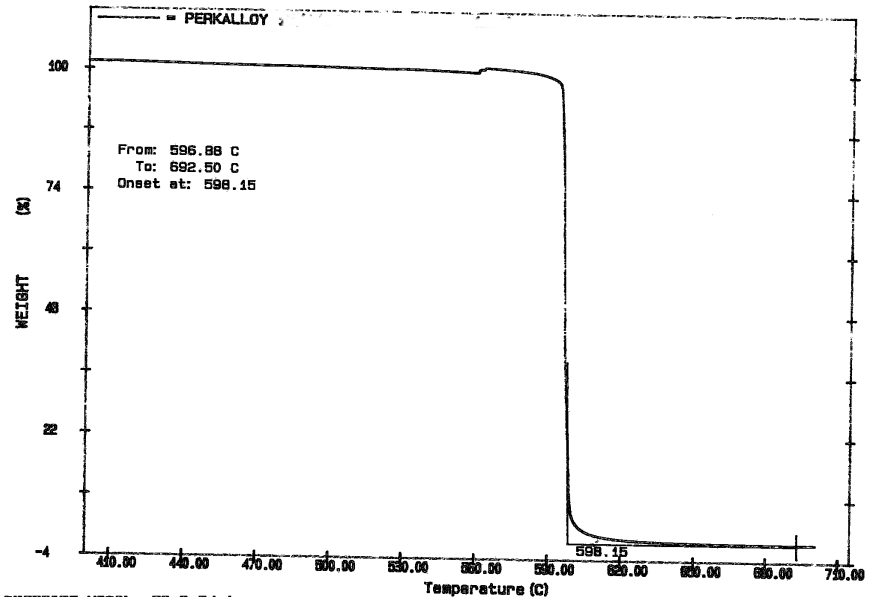


Figura 6.4. Calibrado de temperatura utilizando perkalloy.

6.2.4. Parámetros característicos en las curvas termogravimétricas

Como ya hemos anticipado anteriormente, en la termogravimetría existen numerosos factores que afectan a la naturaleza, precisión y exactitud de los resultados, principalmente debido a la naturaleza dinámica del cambio de temperatura de la muestra. Entre estos factores caben destacar: la velocidad de calentamiento, la atmósfera del horno y el masa de la muestra, por ser los que más modifican las curvas termogravimétricas.

1. *La velocidad de calentamiento* tiene una gran influencia en la forma del termograma, principalmente en lo que se refiere a la determinación de las temperaturas inicial, T_i, y final, T_f, de la reacción. Una muestra se descompone cuando la presión de vapor de los productos gaseosos es superior a la presión atmosférica, siempre y cuando los gases puedan difundir libremente en la muestra. Si existen empaquetamientos y/o alta velocidad de calentamiento la difusión gaseosa se detiene y la temperatura de descomposición aumenta. A bajas temperaturas de calentamiento, la muestra presenta una temperatura más uniforme y la difusión de los gases en su interior puede disminuir la temperatura de descomposición. Además, como la descomposición ocurre en una atmósfera que es constante a alta velocidad de calentamiento, la reacción de descomposición se completará en un rango de temperaturas más amplio, por lo que la disparidad entre la temperatura real de la muestra y la temperatura programada se incrementa a altas velocidades de calentamiento y la extensión de la descomposición de la muestra es mayor a medida que disminuye la velocidad de calentamiento.
2. *La atmósfera del horno* [21, 22]. Los tres tipos de reacción que pueden ser estudiadas son:
   a) $A_{sólido} \leftrightarrow B_{sólido} + C_{gas}$
   b) $A_{sólido} \rightarrow B_{sólido} + C_{gas}$
   c) $A_{sólido} + B_{gas} \rightarrow C_{sólido} + D_{gas}$

   Si se emplea un gas inerte, su función será eliminar los productos gaseosos de descomposición de las reacciones a y b y evitar que se produzca la reacción 3. Si la atmósfera contiene el mismo gas de reacción, la reacción será reversible. En las reacciones tipo c el cambio de gas puede originar reacciones diferentes. Debido a las corrientes de convección en el horno, se desaconseja el uso de atmósferas

estáticas por lo que en la degradación de nuestro sistema epoxídico las reacciones llevadas a cabo son del tipo b y la atmósfera utilizada es nitrógeno en régimen dinámico.

3. *La masa de la muestra* [23] afecta a la curva experimental de tres maneras distintas:

a) Cuanto mayor sea el tamaño de la muestra, mayor será la desviación en el alcance de las reacciones endotérmicas o exotérmicas.
b) En el grado de difusión del gas producto a través de los huecos de las partículas sólidas.
c) En la existencia de grandes gradientes térmicos, sobre todo si tiene baja conductividad térmica.

Se ha comprobado [24] que si se toman masas de aproximadamente 10 mg se obtiene un comportamiento más uniforme.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

6.2.5. Análisis de un curva de termodegradación y de su derivada

Como ya hemos explicado, una curva termogravimétrica muestra el cambio de masa que experimenta una muestra (expresado como porcentaje) frente a la temperatura o al tiempo. La reacción se distingue por dos temperaturas características, T_i y T_f. T_i es la temperatura previa a la descomposición, es decir, la temperatura más baja a la cual la aparición (onset) de un cambio de masa es detectable, bajo unas determinadas condiciones experimentales, y T_f es la temperatura final, es decir, la temperatura más baja a la que el proceso de pérdida de masa ha acabado.

La pérdida porcentual de masa, M_L, que se define como positiva viene dada por la siguiente expresión:

$$M_L = \frac{m_i - m_f}{m_i} 100 \qquad [6.34]$$

siendo m_i y m_f las masas correspondientes a las temperaturas T_i y T_f.

Tras la reacción de descomposición aparece un residuo que puede ser cuantificado a través de la siguiente expresión:

$$R = \frac{m_f}{m_i} 100 \qquad [6.35]$$

La derivada de un termograma es una función muy utilizada que determina la velocidad de pérdida de masa y la temperatura de descomposición máxima. Se expresa matemáticamente como función del tiempo:

$$\frac{dm}{dt} = f(t) \qquad [6.36]$$

o, menos frecuentemente, como función de la temperatura:

$$\frac{dm}{dT} = f(T) \qquad [6.37]$$

En cualquiera de los casos, se obtiene una serie de picos cuyas áreas son proporcionales al cambio total de masa. La meseta de la curva original corresponde a la zona horizontal de la curva derivada en la que dm/dt =0. En la curva derivada, se obtiene un máximo cuando la curva original tiene un punto de inflexión.

Tanto la curva original como la derivada, ofrecen la misma información si se obtienen bajo las mismas condiciones experimentales [25]. Sin embargo, Newkirk encontró las siguientes diferencias entre ambas: la curva derivada es más precisa ya que muestra el onset de la reacción acompañado de una pequeña pérdida de masa y, además permite determinar de modo exacto la temperatura de la reacción de forma mejorada. Algunos autores consideran este último punto como la ventaja más relevante del método.

Para el análisis de los termogramas hemos utilizado curvas de pérdida de masa y sus curvas derivadas para la determinación rápida de la temperatura en la que el cambio de masa es máximo.

6.3. Procedimiento experimental

El estudio de degradación del sistema epoxídico: BADGE n=0/m-XDA se realizó mediante ensayos dinámicos. La resina y la diamina se mezclaron cuidadosa y homogéneamente en la proporción 100:22. Tras ser inyectada en moldes cilíndricos de 5 mm de diámetro interno, la mezcla fue sometida al ciclo de curado obtenido a partir del diagrama TTT, descrito en el capítulo 3. Las piezas obtenidas se retiraron del molde y se cortaron en discos de 10 mg de peso aproximadamente.

6. Cinética de termodegradación.

Los experimentos dinámicos se llevaron a cabo a las velocidades de calentamiento de 5, 10, 15, 20, 25 y 30 °C min^{-1}, en un intervalo de temperaturas de 100 °C a 900 °C. Se ha utilizado un incremento de 5 °C min^{-1} en las velocidades, ya que por encima de éste se perdía información y por debajo había solapamiento de las curvas. En la Figura 6.5 se muestran las gráficas de la pérdida de masa frente a la temperatura.

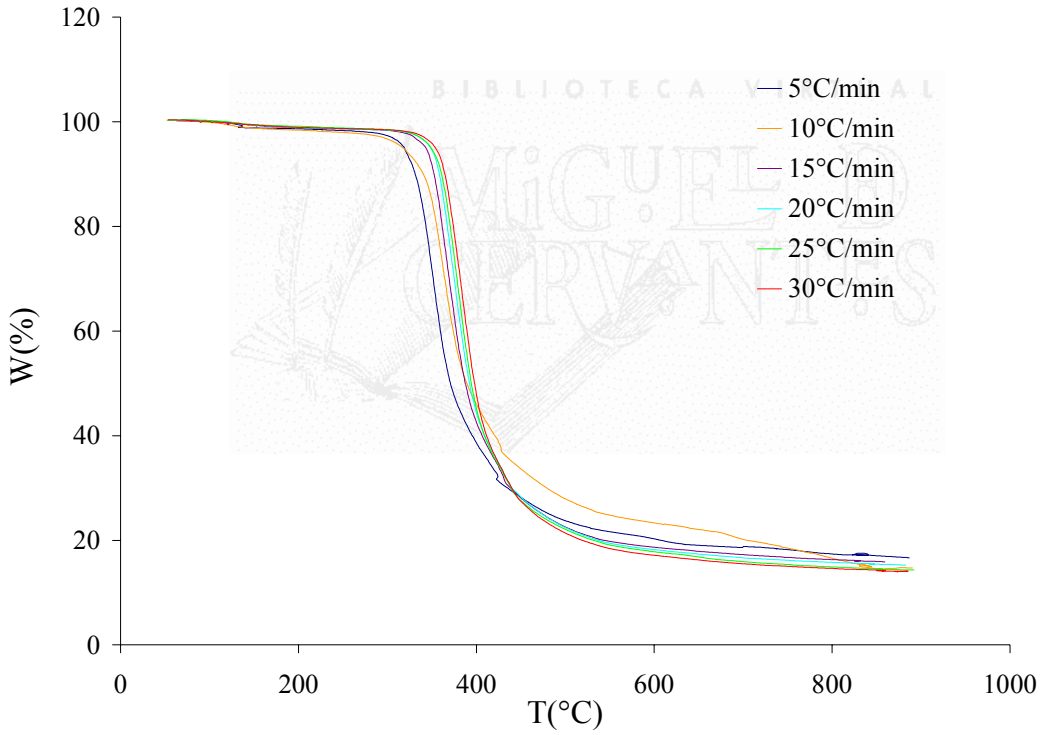


Figura 6.5. Curvas experimentales de la pérdida de masa frente a T a las distintas velocidades de calentamiento.

En esta figura se observa que el material comienza a termodegradarse entre la temperatura de 375 °C y 400 °C, a todas las velocidades de calentamiento, y que todas las curvas son el tipo C [26], con una reacción de descomposición de un escalón simple, donde están perfectamente definidas la temperatura inicial y final de la termodegradación.

De estas curvas experimentales podemos obtener la información que recoge la Tabla 6.2 donde T_m es la temperatura del punto de inflexión, que corresponde a la velocidad máxima de degradación, o lo que es lo mismo, al mínimo de la curva derivada:

β (°C min^{-1})	T_m (°C)
5	353.76
10	365.00
15	365.00
20	372.50
25	376.25
30	380.00

Tabla 6.2. Temperatura de descomposición térmica a varias velocidades de calentamiento.

También, a partir de los datos experimentales obtenidos de las curvas termogravimétricas, se calculó la energía de activación del sistema, mediante el método de Kissinger [5], a partir de una representación de ln (β/T^2_m) frente a $1000/T_m$, que nos representa una recta, cuya pendiente nos conduce al valor de E_a sin un conocimiento previo del mecanismo de reacción. T_m es la temperatura del punto de inflexión de los termogramas correspondientes a cada una de las velocidades de calentamiento a que se realizaron los ensayos. La energía de activación obtenida fue de 221.97 kJ mol^{-1} con una regresión de 0.9759 (Figura 6.6)

También se determinó la energía de activación utilizando el método de Flynn-Wall-Ozawa [7, 8], a partir del ajuste lineal de las curvas de ln β frente a 1000/T a distintas conversiones. Debido a que la ecuación de Flynn-Wall-Ozawa se deduce utilizando la aproximación de Doyle [11], se utilizan las conversiones entre el 11-26 %, que son los límites permitidos por dicha aproximación. En la Figura 6.7 se muestran los ajustes de esta ecuación a las distintas conversiones.

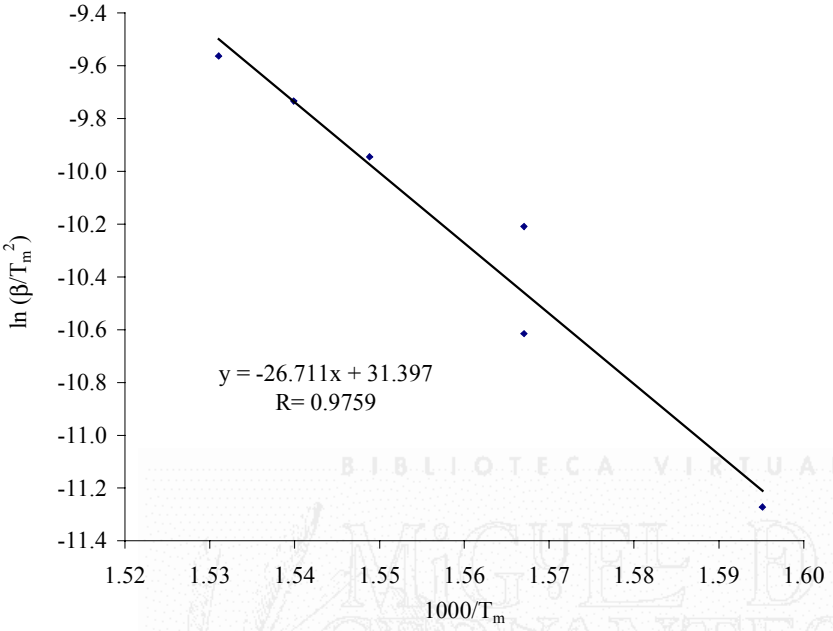


Figura 6.6. Cálculo de la E_a según el método de Kissinger.

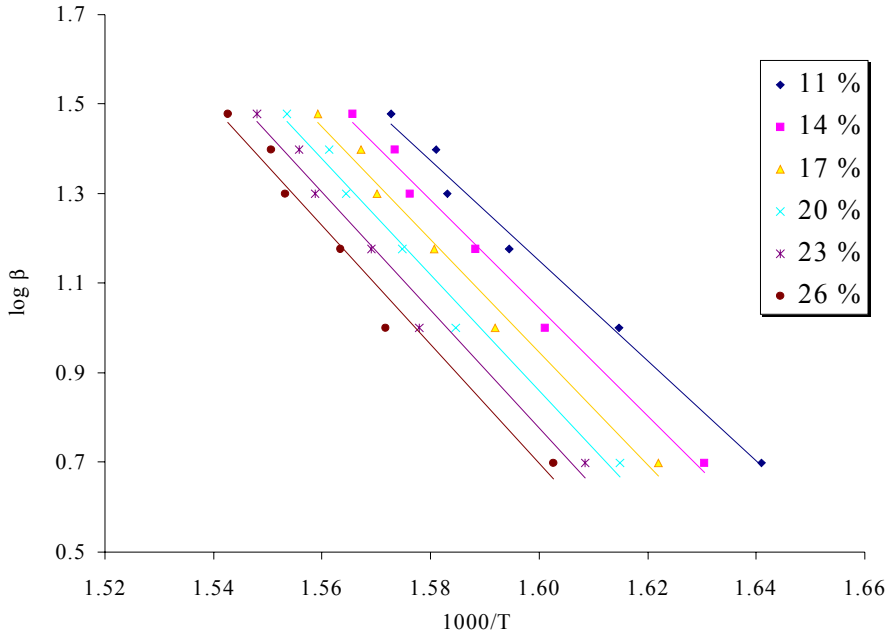


Figura 6.7. Cálculo de la energía de activación según el método de Flynn-Wall-Ozawa.

Podemos observar que todas las rectas son prácticamente paralelas, lo que nos indica que la energía de activación para cada una de las conversiones serán próximas entre sí, por lo tanto el método es aplicable a nuestro sistema en el intervalo de conversiones [27, 28] utilizado y sugiere un mecanismo de reacción simple.

En la Tabla 6.3, aparecen las E_a calculadas a partir de las pendientes de las rectas de la gráfica anterior:

α	E_a (kJ mol^{-1})	r
0.11	202.73	0.9942
0.14	219.34	0.9953
0.17	229.16	0.9934
0.20	235.10	0.9920
0.23	238.68	0.9905
0.26	241.17	0.9887

Tabla 6.3. Energías de activación a las distintas conversiones según el método de Flynn-Wall-Ozawa.

Observamos que la energía de activación que más se aproxima a la obtenida utilizando el método de Kissinger corresponde a una conversión del 14 %. El valor de la energía de activación media obtenida a partir del método de Flynn-Wall-Ozawa es 227.69 kJ mol^{-1} con una desviación de 14.51 kJ mol^{-1}.

Estos dos últimos métodos tienen la ventaja, frente a otros, de no necesitar el conocimiento del mecanismo de reacción para la determinación de la energía de activación. Algunos autores [29, 30] utilizan estos métodos basados en el análisis de resultados experimentales como referencia para la determinación del mecanismo de reacción mediante métodos integrales. Para nuestro estudio tomaremos como referencia el método de Flynn por tratarse de un método diferencial que no necesita ningún tipo de aproximación para la resolución de la cinética de reacción, y que tiene en cuenta la forma de la curva, mientras el método de Kissinger no, aunque como podemos observar la energía de activación calculada por este método difiere muy poco de la calculada a partir de la ecuación de Flynn-Wall-Ozawa.

En las Tablas 6.4 a 6.9 se muestran los resultados obtenidos para las energías de activación calculadas utilizando el método de Coats -Redfern, que tiene en cuenta cada uno de los mecanismos de reacción de estado sólido que aparecen en la Tabla 6.1. Para cada uno de estos mecanismos de descomposición se puede definir una g(α), a cada una de las velocidades de calentamiento, que se utilizará para conversiones comprendidas entre 0.11 y 0.26. Una vez conocidas las funciones g(α) podremos hacer el ajuste lineal para obtener las energías de activación y sus coeficientes de correlación a cada velocidad de calentamiento.

	E_a (kJ mol^{-1})	R
A_2	92.66	0.9999
A_3	58.36	0.9999
A_4	41.21	0.9999
R_1	176.35	0.9999
R_2	185.79	0.9999
R_3	189.02	0.9999
D_1	362.95	0.9999
D_2	375.32	0.9999
D_3	388.28	0.9999
D_4	379.64	0.9999
F_1	195.57	0.9999
F_2	29.55	0.9831
F_3	69.35	0.9876

Tabla 6.4. Método de Coats-Redfern β=5 °C min^{-1}.

	E_a (kJ mol^{-1})	R
A_2	82.52	0.9985
A_3	51.54	0.9983
A_4	36.05	0.9981
R_1	158.20	0.9992
R_2	166.69	0.9989
R_3	169.58	0.9989
D_1	326.83	0.9992
D_2	337.95	0.9991
D_3	349.59	0.9989
D_4	341.83	0.9990
F_1	175.47	0.9987
F_2	25.33	0.9696
F_3	61.09	0.9787

Tabla 6.5. Método de Coats-Redfern β=10 °C min^{-1}.

	E_a (kJ mol^{-1})	R
A_2	114.99	0.9964
A_3	73.15	0.9961
A_4	52.23	0.9957
R_1	216.84	0.9955
R_2	228.46	0.9962
R_3	232.43	0.9964
D_1	444.20	0.9958
D_2	459.42	0.9962
D_3	475.37	0.9965
D_4	464.73	0.9963
F_1	240.50	0.9967
F_2	38.49	0.9956
F_3	87.51	0.9965

Tabla 6.6. Método de Coats-Redfern β=15 °C min^{-1}.

	E_a (kJ mol^{-1})	R
A_2	112.62	0.9890
A_3	71.54	0.9879
A_4	51.01	0.9866
R_1	212.44	0.9879
R_2	223.93	0.9890
R_3	227.85	0.9893
D_1	435.48	0.9885
D_2	450.53	0.9891
D_3	466.31	0.9898
D_4	455.78	0.9894
F_1	235.84	0.9900
F_2	37.89	0.9979
F_3	86.38	0.9983

Tabla 6.7. Método de Coats-Redfern β=20 °C min^{-1}.

	E_a (kJ mol^{-1})	R
A_2	119.52	0.9986
A_3	76.14	0.9985
A_4	54.45	0.9983
R_1	225.19	0.9979
R_2	237.20	0.9984
R_3	241.30	0.9985
D_1	460.99	0.9980
D_2	476.73	0.9983
D_3	493.22	0.9986
D_4	482.22	0.9984
F_1	249.65	0.9988
F_2	40.04	0.9935
F_3	90.70	0.9949

Tabla 6.8. Método de Coats-Redfern β=25 °C min^{-1}.

	E_a (kJ mol^{-1})	R
A_2	120.13	0.9980
A_3	76.53	0.9978
A_4	54.73	0.9976
R_1	226.30	0.9972
R_2	238.39	0.9977
R_3	242.52	0.9979
D_1	463.28	0.9973
D_2	479.11	0.9976
D_3	495.71	0.9980
D_4	484.64	0.9978
F_1	250.92	0.9982
F_2	40.32	0.9950
F_3	91.31	0.9960

Tabla 6.9: Método de Coats-Redfern β=30 °C min^{-1}.

Analizando los resultados obtenidos y comparando con los obtenidos previamente utilizando los métodos de Kissinger (221.97 kJ mol^{-1}) y Flynn-Wall-Ozawa (227.69 kJ mol^{-1}) podemos decir que la energía de activación que más se aproxima a las obtenidas por estos dos métodos corresponde al mecanismo de estado sólido tipo R_3, por lo que podemos sospechar que el mecanismo de descomposición del BADGE (n=0)/m-XDA es del tipo deceleratorio. De estas tablas, también puede deducirse que la velocidad de calentamiento óptima para el estudio de la cinética de termodegradación es 20 °C min^{-1}. , ya que la energía de activación determinada con esta velocidad para el mecanismo deceleratorio R_3 es la más próxima a la obtenida por el método de Flynn.

Los métodos de Van Krevelen y Horowitz-Metzger necesitan conocer el mecanismo de reacción para determinar la energía de activación del sistema. Según el método de Van Krevelen si representamos log $g(\alpha)$ frente a log T podremos obtener, de la pendiente, la energía de activación. Estos valores se representan en las siguientes Tablas (6.10-6.15), pero

sólo se han utilizado los mecanismos R_n porque mediante el método de Coats-Redfern se ha comprobado que la cinética de termodegradación se aproxima más a dichos mecanismos.

	E_a (kJ mol^{-1})	R
R_1	184.58	0.9998
R_2	194.19	0.9999
R_3	197.47	0.9999

Tabla 6.10. Método de Van Krevelen β=5 °C min^{-1}.

	E_a (kJ mol^{-1})	R
R_1	166.23	0.9994
R_2	174.87	0.9992
R_3	177.81	0.9991

Tabla 6.11. Método de Van Krevelen β=10 °C min^{-1}.

	E_a (kJ mol^{-1})	R
R_1	223.84	0.9957
R_2	235.56	0.9963
R_3	239.56	0.9965

Tabla 6.12. Método de Van Krevelen β=15 °C min^{-1}.

	E_a (kJ mol^{-1})	R
R_1	220.27	0.9885
R_2	231.90	0.9895
R_3	235.87	0.9898

Tabla 6.13. Método de Van Krevelen β=20 °C min^{-1}.

	E_a (kJ mol^{-1})	R
R_1	234.43	0.9979
R_2	246.65	0.9984
R_3	258.82	0.9985

Tabla 6.14. Método de Van Krevelen β = 25 °C min^{-1}.

	E_a (kJ mol^{-1})	R
R_1	235.72	0.9972
R_2	248.02	0.9977
R_3	252.23	0.9979

Tabla 6.15. Método de Van Krevelen β = 30 °C min^{-1}.

Se observa que la energía de activación más próxima a la del método de Flynn-Wall-Ozawa se obtiene a la velocidad de 20 ^oC min^{-1} y para un mecanismo de estado sólido R_3. Como vemos nuestro sistema se sigue aproximando más a un tipo deceleratorio.

De igual forma, si representamos ln g(a) frente a $T-T_r$, obtenemos la E_a utilizando el método de Horowitz-Metzger, donde T_r es una temperatura de referencia que se toma como aquella a la cuál la velocidad de termodegradación es máxima. Las Tablas 6.16-6.21 presentan las energías de activación calculadas por dicho método.

	E_a (kJ mol^{-1})	R
R_1	182.34	0.9997
R_2	192.11	0.9999
R_3	195.44	0.9999

Tabla 6.16. Método de Horowitz-Metzger β=5 °C min^{-1}.

	E_a (kJ mol^{-1})	R
R_1	163.61	0.9994
R_2	172.39	0.9992
R_3	175.39	0.9992

Tabla 6.17. Método de Horowitz-Metzger β=10 °C min^{-1}.

	E_a (kJ mol^{-1})	R
R_1	220.14	0.9950
R_2	231.95	0.9957
R_3	235.98	0.9959

Tabla 6.18. Método de Horowitz-Metzger β=15 °C min^{-1}.

	E_a (kJ mol^{-1})	R
R_1	217.27	0.9869
R_2	229.04	0.9880
R_3	233.06	0.9884

Tabla 6.19. Método de Horowitz-Metzger β=20 °C min^{-1}.

	E_a (kJ mol^{-1})	R
R_1	232.81	0.9975
R_2	245.24	0.9980
R_3	249.49	0.9982

Tabla 6.20. Método de Horowitz-Metzger β=25 °C min^{-1}.

	E_a (kJ mol^{-1})	R
R_1	234.22	0.9967
R_2	246.74	0.9973
R_3	251.02	0.9975

Tabla 6.21. Método de Horowitz-Metzger β=30 °C min^{-1}.

La Tabla 6.22 muestra los valores de las energías de activación obtenidas por cada método para el mecanismo R_3 a las distintas velocidades de calentamiento.

β (°C min^{-1})	E_a (kJ mol^{-1}) Coats-Redfern	E_a (kJ mol^{-1}) Van Krevelen	E_a (kJ mol^{-1}) Horowitz-Metzger
5	189.02	197.47	195.44
10	169.58	177.81	175.39
15	232.43	239.56	235.98
20	227.85	235.87	233.06
25	241.30	250.82	249.49
30	242.52	252.23	251.02

Tabla 6.22. Valores de E_a obtenidos utilizando los distintos métodos cinéticos.

Aunque por todos los métodos integrales utilizados se ha observado que nuestra cinética de termodegradación se asemeja a un mecanismo deceleratorio del tipo R_n, utilizaremos el método propuesto por Criado *et al*. [3] para la determinación del mecanismo de reacción.

En éste método se construyen las curvas maestras y se comparan con los resultados experimentales que se obtienen a partir de la función $Z(\alpha)$ experimental, ya conocida, a una velocidad de calentamiento predeterminada. Hemos elegido la velocidad de calentamiento de 20 ^oC min^{-1}, ya que es la que proporciona valores de la energía de activación más próximos a los obtenidos por Flynn, y las temperaturas y las energías de activación del mismo método.

α	E_a 10^5 (kJ mol^{-1})	Z(α)
0.11	2.03	0.14
0.14	2.19	0.16
0.17	2.29	0.17
0.20	2.35	0.18
0.23	2.39	0.18
0.26	2.41	0.18

Tabla 6.23. Cálculo de las funciones maestras Z(α).

En la Figura 6.8 se puede observar que todas las curvas correspondientes a los distintos modelos, están bien diferenciadas a partir de un cierto valor de α, pero comparándolas con los datos experimentales no podemos concluir a qué mecanismo se aproxima más la termodegradación de nuestro sistema.

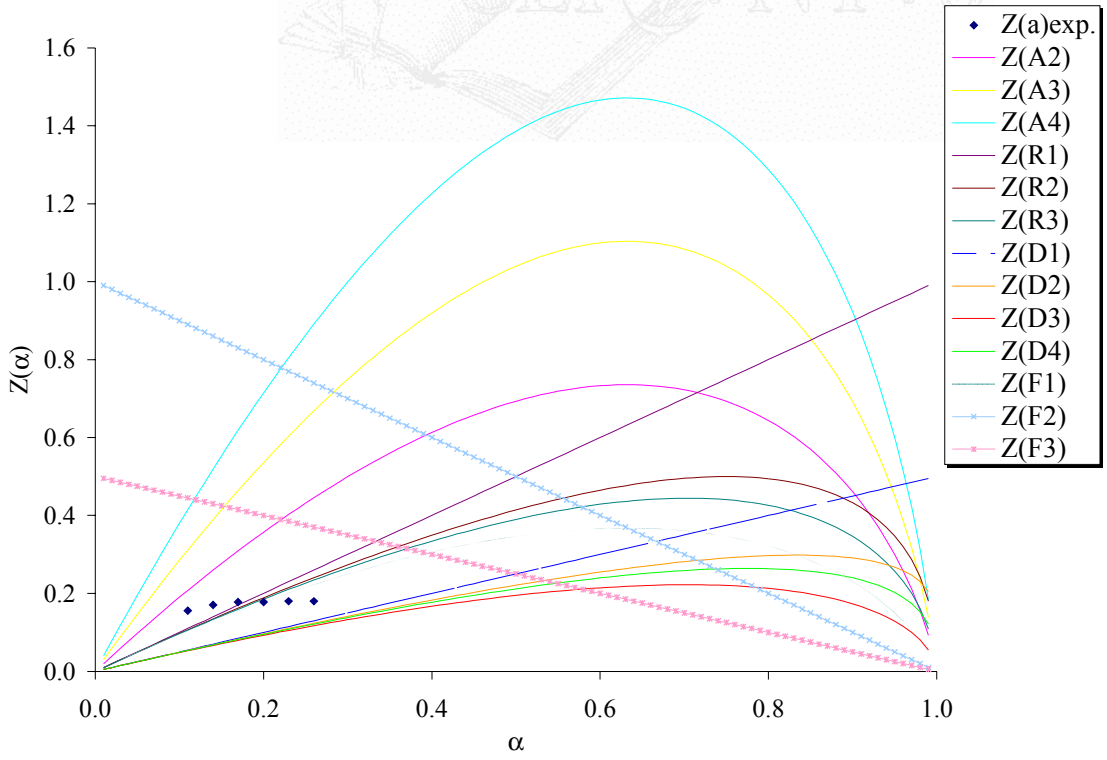


Figura 6.8. Curvas maestras Z(α) frente a la conversión.

A pesar de ello podemos concluir que la cinética de termodegradación sigue un mecanismo deceleratorio, y casi podríamos decir que pertenece al tipo R_3.

6.4. Predicción del tiempo de vida media

6.4.1. Introducción

El estudio de la degradación de macromoléculas lineales es de gran interés, pues se puede determinar, en muchos casos, la máxima temperatura a la que se puede utilizar un material.

La predicción del tiempo de vida media es una técnica [31] usualmente utilizada en la industria para conocer el comportamiento probable de un nuevo material a lo largo del tiempo. Lo que se pretende con la predicción del tiempo de vida media es identificar la reacción crítica que limita la vida de un material, estudiando la cinética de dicha reacción a altas temperaturas, donde la reacción es más rápida. Finalmente, se utilizan las expresiones de las propiedades cinéticas y se extrapolan las cinéticas a tiempos de reacción mayores que los esperados para temperaturas mucho más bajas a las cuales la muestra estará en servicio. Naturalmente, el proceso es reversible porque extrapolando las cinéticas a temperaturas más altas también podemos encontrar los tiempos de vida más cortos. Para que la extrapolación sea lo más fiable posible, deberá hacerse el estudio a temperaturas próximas a las de utilización del material.

Suponemos que el análisis termogravimétrico, con sus parámetros cinéticos, es suficiente para determinar el tiempo de vida del material y que la física y la química de los distintos mecanismos de error están tan asumidas que permite centrarnos en las cinéticas de termodegradación y en la precisión de los métodos de extrapolación elegidos.

Los materiales elegidos para la determinación del tiempo de vida media son termoestables y la técnica analizada es la de pérdida de masa, aunque la vida útil de un material puede haber finalizado mucho antes de que pueda detectarse la pérdida de masa. En estos casos habría que determinar la transición vítrea mediante DSC o DMA. Sin embargo, la termogravimetría es una técnica apropiada para predecir el tiempo de vida media. Este tiempo se considera cuando se ha perdido el 5 % de la masa inicial [32] o cuando se ha alcanza el 5 % de la conversión [33] en un experimento termogravimétrico.

Uno de los métodos más comunes para el análisis cinético es el basado en los datos de pérdida de masa, tomados a partir de una serie de ensayos a velocidad de calentamiento constante, es decir, a partir de experimentos dinámicos. La isoconversión ocurre a distintas temperaturas para distintas velocidades de calentamiento.

La información cinética puede extraerse a partir de los experimentos cinéticos usando el método de Flynn-Wall-Ozawa [7, 8]. Este método integral utiliza la aproximación de Doyle [11] y permite llegar a la expresión:

$$\log\beta = \log\left\lceil \frac{AE}{g(\alpha)} \right\rceil - 2.315 - \frac{0.457E}{RT} \qquad [6.34]$$

Para dos velocidades de calentamiento distintas podemos escribir:

$$\log\beta_2 - \log\beta_1 = -\frac{0.457E}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad [6.35]$$

Teniendo en cuenta la ecuación de Arrhenius, la relación entre las velocidades de las dos reacciones viene dada por:

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E}{RT_2}+\frac{E}{RT_1}} = e^{-\frac{E}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1T_2}\right)} = e^{-\frac{E\Delta T}{RT_2T_1}} \qquad [6.36]$$

siendo T_1 y T_2 dos temperaturas arbitrarias y $\Delta T=T_1-T_2$.

A la expresión $e^{-\frac{E\Delta T}{RT_2T_1}}$ se le denomina factor de escala [31] y se representa por r_2/r_1. El uso de esta ecuación conduce al cálculo del factor de escala que permite una corrección de los datos experimentales, ya que, introduce pequeñas desviaciones en los tiempos que han sido determinados teóricamente. Con lo que el tiempo de vida media teórico se calcula a partir de la expresión:

$$t_{teórico} = \frac{r_1}{r_2} t_{exp}\left(\frac{k_1}{k_2}\right)_{exp} \qquad [6.37]$$

Considerando que, en la ecuación del factor de escala, el error es igual a dos veces la desviación estándar se tiene que:

$$error = e^{\pm\frac{2\sigma\Delta T}{RT_1T_2}} \qquad [6.38]$$

es decir, que el error muestra una pequeña propagación multiplicativa y exponencial, por lo que errores relativamente pequeños en la energía de activación pueden producir errores muy grandes en el tiempo de vida.

Esto nos permitirá calcular los valores máximo y mínimo para la vida del material a cada temperatura:

$$t_{exp} + s(t) = t + te^{\frac{2\sigma\Delta T}{RT_1T_2}}$$

$$t_{exp} - s(t) = t - te^{\frac{2\sigma\Delta T}{RT_1T_2}}$$

y, por tanto, el intervalo de confianza:

$$\left(t_{exp} - s(t), t_{exp} + s(t)\right) \qquad [6.39]$$

En la Tabla 6.24, la primera columnas corresponde a una temperatura arbitraria, la segunda columna es la constante de velocidad a dicha temperatura y la última columna representa el factor de escala, obtenido según la ecuación

T (K)	K (min^{-1})	r_2/r_1
423.16	4.15E-10	1.001495
433.16	1.88E-09	1.001428
443.16	7.92E-09	1.001364
453.16	3.13E-08	1.001306
463.16	1.17E-07	1.001250
473.16	4.13E-07	1.001199
483.16	1.38E-06	1.001150
493.16	4.41E-06	1.001104
503.16	1.34E-05	1.001061
513.16	3.92E-05	1.001021
523.16	1.10E-04	1.000982
533.16	2.96E-04	1.000946
543.16	7.68E-04	1.000912
553.16	1.93E-03	1.000879
563.16	4.68E-03	1.000849
573.16	1.10E-02	1.000820
583.16	2.52E-02	1.000792
593.16	5.60E-02	1.000766
603.16	1.21E-01	1.000741
613.16	2.56E-01	1.000717
623.16	5.28E-01	1.000694

Tabla 6.24. Temperaturas, constantes de velocidad y factor de escala.

T (K)	t_{exp}(min)	t_{teor}(min)	$t_{máx}$(min)	$t_{mín}$(min)
423.16	3.69E+08	3.70E+08	3.70E+08	3.69E+08
433.16	8.76E+07	8.77E+07	8.76E+07	8.75E+07
443.16	2.21E+07	2.21E+07	2.21E+07	2.21E+07
453.16	5.92E+06	5.94E+06	5.93E+06	5.92E+06
463.16	1.68E+06	1.68E+06	1.68E+06	1.68E+06
473.16	5.01E+05	5.02E+05	5.01E+05	5.01E+05
483.16	1.57E+05	1.57E+05	1.57E+05	1.57E+05
493.16	5.16E+04	5.16E+04	5.16E+04	5.15E+04
503.16	1.77E+04	1.77E+04	1.77E+04	1.77E+04
513.16	6.31E+03	6.32E+03	6.31E+03	6.31E+03
523.16	2.34E+03	2.35E+03	2.34E+03	2.34E+03
533.16	9.02E+02	9.03E+02	9.02E+02	9.02E+02
543.16	4.20E+02	3.60E+02	4.20E+02	4.19E+02
553.16	1.48E+02	1.73E+02	1.48E+02	1.48E+02
563.16	6.29E+01	6.29E+01	6.29E+01	6.29E+01
573.16	2.75E+01	2.75E+01	2.75E+01	2.75E+01
583.16	1.24E+01	1.24E+01	1.24E+01	1.24E+01
593.16	5.71E+00	5.72E+00	5.71E+00	5.71E+00
603.16	2.70E+00	2.71E+00	2.70E+00	2.70E+00
613.16	1.31E+00	1.31E+00	1.31E+00	1.31E+00
623.16	6.50E-01	6.57E-01	6.50E-01	6.50E-01
633.16	3.30E-01	3.27E-01	3.30E-01	3.30E-01

Tabla 6.25. Intervalo de confianza del tiempo de vida media calculado experimentalmente.

Esta tabla nos permite asegurar que el estudio de la cinética de termodegradación es una técnica óptima para la determinación del tiempo de vida media del material. Si los tiempos de vida media obtenidos experimentalmente mediante la balanza termogravimétrica cayeran fuera de este intervalo de confianza deberíamos recurrir a técnicas alternativas como DSC o DMA.

6.4.2. Determinación del tiempo de vida media considerando el mecanismo de reacción

El estudio de la cinética de termodegradación del sistema BADGE n=0/m-XDA confirma que el sistema epoxi sigue un mecanismo sigmoidal R_3. La ecuación que define este proceso de estado sólido es una ecuación tipo Arrhenius:

$$\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]=kt \qquad [6.40]$$

La Figura 6.9 muestra un aumento exponencial de los valores de k con la temperatura.

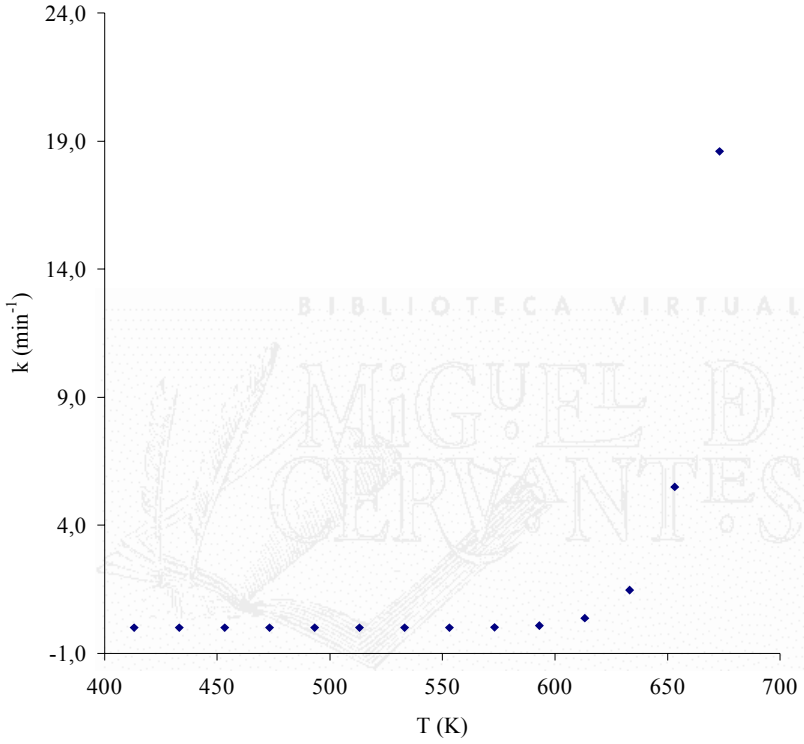


Figura 6.9. Variación de la constante de velocidad con la temperatura.

También se pueden calcular los tiempos de vida media a partir del posible mecanismo de termodegradación del sistema discutido en el apartado 6.3. Para ello se igualó la ecuación del mecanismo de termodegradación correspondiente a kt y como se conocen las velocidades de reacción experimentales para cada temperatura y la vida media se define como el tiempo necesario para alcanzar α=0.05, los tiempos de vida media correspondientes al mecanismo R_3 se obtienen despejando el tiempo en la ecuación 6.40:

$$t(R_3)=\frac{1-(1-\alpha)^{1/3}}{k}=\frac{0.613}{k} \qquad [6.41]$$

Los valores obtenidos para el intervalo de temperaturas entre 150 °C y 370 °C aparecen en la Tabla 6.26:

T (K)	K (min^{-1})	$t(R_3)$ (min)	t_{exp} (min)
423.16	4.15E-10	4.08E+07	3.69E+08
433.16	1.88E-09	9.04E+06	8.76E+07
443.16	7.92E-09	2.14E+06	2.21E+07
453.16	3.13E-08	5.41E+05	5.92E+06
463.16	1.17E-07	1.45E+05	1.68E+06
473.16	4.13E-07	4.11E+04	5.01E+05
483.16	1.38E-06	1.23E+04	1.57E+05
493.16	4.41E-06	3.84E+03	5.16E+04
503.16	1.34E-05	1.26E+03	1.77E+04
513.16	3.92E-05	4.32E+02	6.31E+03
523.16	1.10E-04	1.54E+02	2.34E+03
533.16	2.96E-04	5.73E+01	9.02E+02
543.16	7.68E-04	2.21E+01	4.20E+02
553.16	1.93E-03	8.80E+00	1.48E+02
563.16	4.68E-03	3.62E+00	6.29E+01
573.16	1.10E-02	1.54E+00	2.75E+01
583.16	2.52E-02	6.73E-01	1.24E+01
593.16	5.60E-02	3.03E-01	5.71E+00
603.16	1.21E-01	1.40E-01	2.70E+00
613.16	2.56E-01	6.62E-02	1.31E+00
623.16	5.28E-01	3.21E-02	6.50E-01
633.16	1.05E+00	1.61E-02	3.30E-01

Tabla 6.26. Tiempos de vida media, calculados a partir del conocimiento del mecanismo de termodegradación.

En la gráfica de la Figura 6.10, se puede observar que el material no debe ser utilizado a temperaturas superiores a los 450 ^{o}C, ya que su vida media sería de unos pocos minutos, y desde el punto de vista industrial no sería rentable.

Al analizar los tiempos de vida media calculados por ambos métodos se comprueba la existencia de elevadas dispersiones. Este hecho puede estar asociado, por un lado, a la dificultad de precisar el tipo de comportamiento deceleratorio seguido por la reacción de termodegradación y, por otro, a que el comportamiento del mecanismo de termodegradación sólo se puede estudiar en un pequeño rango de conversiones (del orden de 40 %), limitado por la aproximación de Doyle.

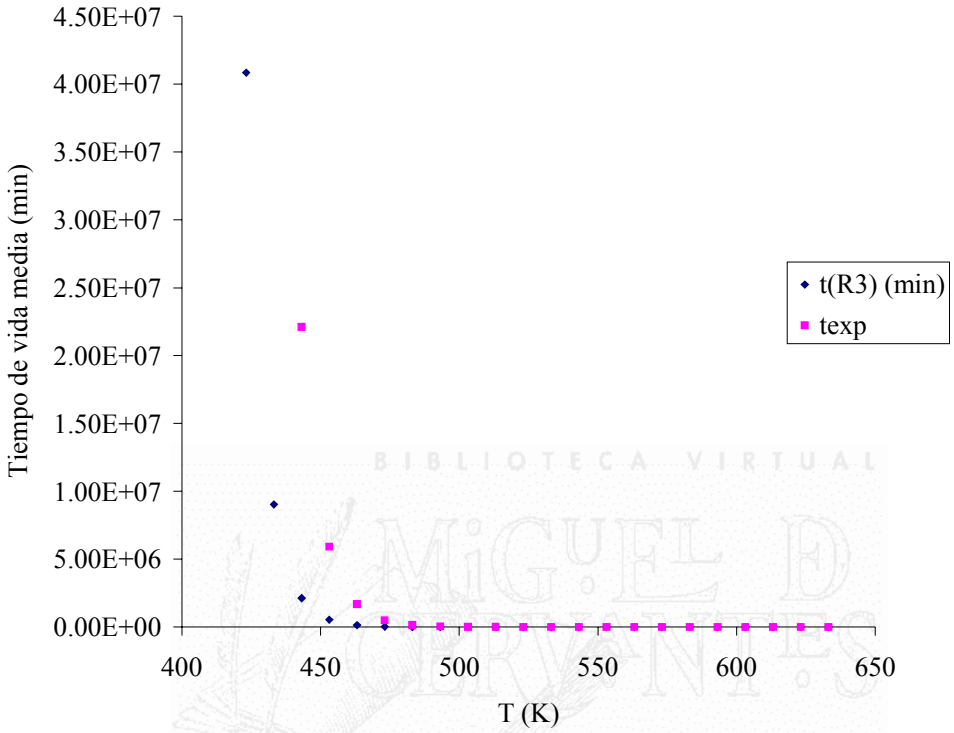


Figura 6.10. Tiempos de vida media en función de la temperatura para el sistema BADGE n=0/m-XDA, sin tener en cuenta el mecanismo de termodegradación y teniendo en cuenta dicho mecanismo.

También, a partir de la ecuación 6.40 puede despejarse el grado de conversión en función del tiempo:

$$\alpha = 1 - (1 - kt)^3 \qquad [6.42]$$

de modo que podemos representar las distintas funciones de conversión, α, frente al tiempo a distintas temperaturas. Se han seleccionado las temperaturas de 280 °C, 290 °C, 300 °C y 310 °C ya que corresponden al periodo principal de temperatura de las curvas de termodegradación.

La Figura 6.11 muestra que el grado de conversión aumenta rápidamente al aumentar la temperatura mientras que lo hace suavemente a temperaturas más bajas.

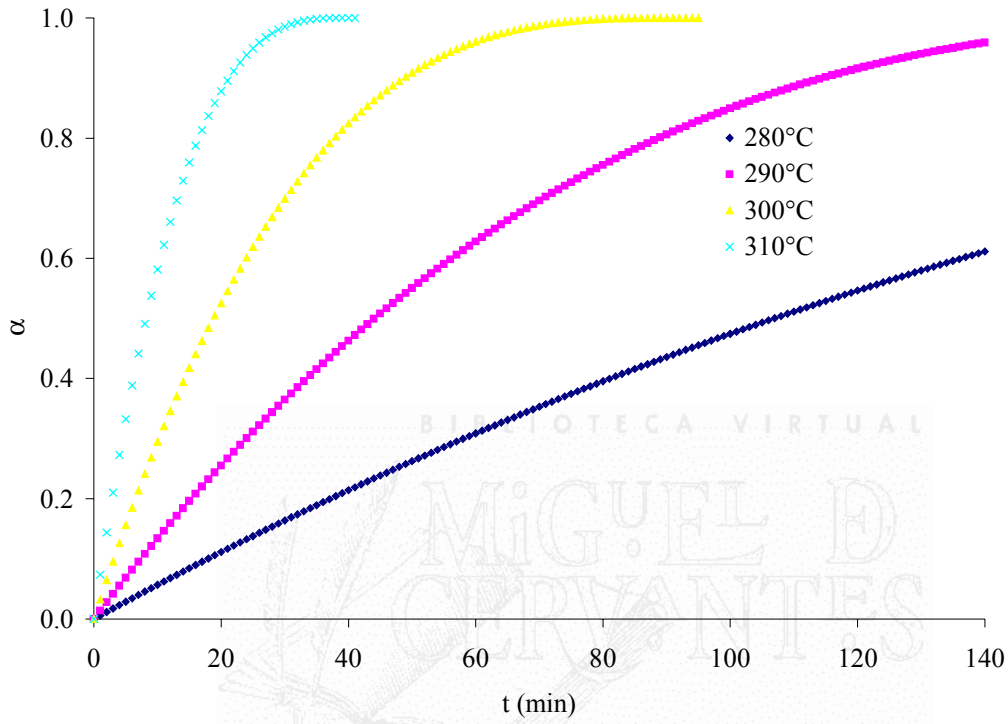


Figura 6.11. Conversión frente al tiempo a las temperaturas de 280, 290, 300 y 310 °C.

6.5. Bibligrafía

1. M. E. Brown, Introduction to Thermal Analysis. Technique and Applications, 1st Ed., Ed. Chapman and Hall, Great Britain, 1988.
2. L. Núñez, F. Fraga, L. Fraga and J. A. Rodríguez, J. Therm. Anal., **47**, 743 (1996).
3. J. M. Criado, J. Malek and A. Ortega, Thermochim. Acta, **147**, 377 (1989).
4. J. Sestak and G. Berggren, Thermochim. Acta, **3**, 1 (1997).
5. H. E. Kissinger, Anal. Chem., **29**, 1702 (1957).
6. J. M. Criado and A. Ortega, J. Non-Cristalline Solids, **87**, 302 (1986).
7. J. H. Flynn and L. A. Wall, J. Res. Nat. Bur. Standars A Physics. Chem., **70** ^{A}, 4887 (1966).
8. T. Ozawa, Bull. Chem. Soc., Japan, **38**, 1881 (1965).
9. M. E. Brown, D. Dollimore and A. K. Galwey, Reaction in the Solid Staty Comprehensive Chemical Kinetics, vol. 22, Elsevier, Amsterdam, 1980.

10. A. J. Kassman, Thermochim. Acta, **84**, 89 (1985).
11. C. D. Doyle, Nature, **207**, 290 (1965).
12. A. W. Coats and J. P. Redfern, **201**, 68 (1964).
13. D. W. Krevelen, C. Van Krevelen and F. J. Huntjens, Fuel, **30**, 253 (1951).
14. H. H. Horowitz and G. Metzger, Anal. Chem., **35**, 1464 (1963).
15. J. Zsakó, T. Thermal. Anal., University of Beograd, Yugoslavia, 1984.
16. J. Nam and J. C. Seferis, J. Polym. Phy., **29**, 601 (1991).
17. J. Sestak, Thermophysical Properties of Solids. Their Measurements and Theorical Analysis, Elsevier, Amsterdam, 1984.
18. G. I. Senum and R. T. Yang, J. Thermal. Anal., **11**, 445 (1977).
19. T. Hatakeyama and F. X. Quinn, Thermal Analysis. John Wiley & Sons. Inc. New York. 1994.
20. Users Manual, 1020 Serires TGA7, Thermal Analysis System. The Perkin Elmer Corporation. 1993.
21. W. W. Wendlandt and E. L. Simons, Thermochim. Acta, **3**, 171 (1972).
22. J. M. Criado and J. Morales, Thermochim. Acta, **23**, 257 (1978).
23. W. Coats and J. P. Redfern, Analyst, **88**, 906 (1963).
24. Ma. Carmen Ramírez Gómez, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago, 1997.
25. E. Nerwick and E. L. Simons, Talanta, **13**, 1401 (1966).
26. T. Hatakeyama and F. X. Quinn, Thermal Analysis. John Wiley & Sons., Inc. New York, 1994.
27. J. H. Flynn, Polym. Eng. Sci, **20**, 675 (1980).
28. J. H. Flynn, J. Thermal Anal., **34**, 367 (1988).
29. S. Ma, J. O. Hill and S. Heny, J. Thermal Anal., **37**, 1161 (1991).
30. A. Jiménez. V. Berenguer, J. López and A. Sánchez, J. Appl. Polym. Sci., **50**, 1565 (1993).
31. B. Wunderlich, Thermal Analysis, Academic Press Inc. San Diego. 1990.
32. J. H. Flynn, J. Thermal, Anal., **44**, 499 (1995).
33. D. J. Liaw and W. C. Shen, Polym. Eng. Sci., **34**, 1297 (1994).

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

7. Conclusiones

7. CONCLUSIONES

1. Se ha estudiado la cinética de reacción del sistema BADGE n=0/m-XDA, utilizando para ello un calorímetro diferencial de barrido DSC7 de Perkin Elmer. En este estudio se ha tenido en cuenta también el efecto de la difusión. Se ha encontrado que el modelo de Kamal con difusión es el que mejor ajusta nuestros resultados experimentales.

2. Se ha realizado un estudio termodinámico del sistema epoxídico mencionado, encontrando que aunque en un amplio rango de temperaturas pueden coexistir las reacciones de orden n y autocatalítica, esta última es termodinámicamente imposible a partir de 802.64 K ($\Delta G^{\#}=0$).

3. Se ha construido un diagrama de transformación temperatura-tiempo para el sistema estudiado. Para ello, fue necesario estudiar los procesos de gelificación y vitrificación. A partir de las medidas de tiempos de gelificación, se ha determinado una energía de activación global para el proceso de polimerización. El valor obtenido E_a=41.48 kJ mol^{-1}, discrepa con el valor obtenido a partir de las constantes de velocidad, pero cae dentro del rango de valores que son aceptados para este tipo de sistemas epoxídicos. También se ha estudiado la correspondencia temperatura-tiempo, definiendo un factor de desplazamiento a_T. A partir del diagrama TTT construido, se propone un ciclo de curado para el sistema estudiado: 20 minutos a 40 °C y un post-curado de 2h 28 min a 105 °C.

4. Se ha utilizado un analizador dinamomecánico DMA7 de Perkin Elmer para la determinación de la temperatura de transición vítrea y las masas moleculares entre puntos de entrecruzamiento a frecuencias de 1, 5, 10, 15 y 20 Hz. Para la determinación de masa moleculares se ha utilizado una relación empírica propuesta por Nielsen. Se observa que T_g aumenta con la frecuencia mientras la masa molecular disminuye, lo que se atribuye a una pérdida de movilidad de las cadenas con la consiguiente disminución de volumen libre.

5. Mediante un analizador termogravimétrico, TGA7 de Perkin Elmer, se estudió la termodegradación del sistema BADGE n=0/m-XDA. Para identificar el mecanismo de termodegradación que sigue nuestro sistema se han determinado valores de la energía de activación media, a partir de nuestras datos experimentales, utilizando los métodos de Kissinger y Flynn-Wall-Ozawa. Los valores obtenidos son 221.97 y 227.69 kJ mol^{-1}, respectivamente. Se han comparado con los correspondientes a los distintos modelos de mecanismo de reacción de estado sólido, que aparecen en la bibliografía, resultando que la cinética de termodegradación seguida por nuestro sistema es del tipo deceleratorio R_3.

6. El estudio de la termodegradación nos permite calcular el tiempo de vida media del material. Se encontró que existe diferencia entre los tiempos de vida media calculados a partir del mecanismo de reacción y sin conocer dicho mecanismo. Esto lo atribuimos a que el mecanismo de termodegradación solamente es fiable dentro de la aproximación de Doyle (20 %). A partir de los tiempos de vida media, podemos concluir que, desde el punto de vista industrial, este material no debe utilizarse por encima de los 450 °C.