

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA

Facultad de Ingeniería

*Instituto de Investigaciones en Ciencia
y Tecnología de Materiales (INTEMA)*

**"POLIMEROS ENTRECruzADOS PRODUCIDOS POR
EL CURADO DE NOVOLACAS EPOXIDADAS
CON DIAMINAS AROMATICAS"**

Trabajo de tesis presentado por

PATRICIA A. OYANGUREN

Para optar al grado académico de:

DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

Director: Dr. Roberto J. J. Williams

MAR DEL PLATA, abril 1992



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Roberto J. J. Williams por su valiosa asistencia científica y su disponibilidad permanente.

A todo el personal del INTEMA; y en forma muy especial a mis compañeros del grupo Polímeros por su colaboración y amistad, a quienes debo mucho más que cuanto cabe en un agradecimiento.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el apoyo financiero que hizo posible la realización de este trabajo de investigación.

A mi familia que me apoyó y alentó en forma constante a lo largo de estos años.

ABSTRACT

Epoxy resins constitute a broad class of polymeric materials having a wide range of physical properties. The resins are characterized by epoxide groups which are cured by reaction with certain curing agents to provide cured epoxy resin compositions with certain desirable properties. One particular class of epoxy resins is that prepared from the phenol- or cresol-formaldehyde novolac resins, called epoxidised novolacs.

The purpose of this thesis is to analyze the formation of a high glass transition temperature (T_g) polymeric network, to establish the phase diagram of the polymerization and to relate T_g with structural parameters. Three major parts compose this work.

In Part I, a theoretical analysis of the epoxidation reaction of bisphenol-A and phenolic novolacs with epichlorohydrin has been developed. The best experimental conditions related to the synthesis of epoxidated novolacs, the characterization methods of the synthesized products, and the fractionation process of the ultimate product have been established. The actual structure of epoxidated novolacs has been analyzed using a particular commercial resin as an example (Chapters 2, 3, 4 and 5).

In Part II, the cure reaction of a commercial epoxidised novolac with an aromatic diamine has been studied using differential scanning calorimetry (DSC). The reaction kinetics and the presence of topological restrictions to reach complete conversion have been analysed. A phase diagram has been

established representing conditions where gelation, vitrification, degradation and topological limitations have taken place. The relationship between T_g and conversion has been obtained (Chapters 6 and 7).

Finally, in Part III, a statistical model of the network formation has been developed. Theoretical predictions have been compared with experimental results. The dependence of T_g on structural parameters has been analysed (Chapters 8, 9 and 10).

RESUMEN

Las resinas epoxi constituyen una clase sumamente extensa de materiales poliméricos con un amplio rango de propiedades físicas. Las resinas se caracterizan por tener grupos epoxi capaces de reaccionar con ciertos agentes de curado generando productos termorrígidos con propiedades deseables. Una clase particular de resinas epoxi son las preparadas a partir de novolacas fenol- o cresol-formaldehído, conocidas como novolacas epoxidadas.

El propósito de esta tesis es analizar la formación de una red polimérica de alta temperatura de transición vítrea (T_g), establecer el diagrama de fases de la polimerización y relacionar la T_g con parámetros estructurales. Este trabajo está compuesto por tres partes principales.

En la Parte I, se realiza un análisis teórico de la reacción de epoxidación de bisfenol-A y novolacas fenol-formaldehído con epoclorohidrina. Se establecen las condiciones óptimas de síntesis, los métodos de caracterización de los productos sintetizados y se analizan los procesos de fraccionamiento del producto final. Se analiza la estructura química de novolacas epoxidadas mediante la caracterización de un producto comercial, (Capítulos 2, 3, 4 y 5).

En la Parte II se estudia la reacción de curado de una novolaca epoxidada comercial con una diamina aromática empleando calorimetría diferencial dinámica (DSC). Se establece la cinética de curado del sistema. Se analiza la posible presencia de restricciones topológicas que impiden alcanzar conversión

completa. Se establece el diagrama de fases donde se representan los fenómenos de gelación, vitrificación, degradación y limitaciones topológicas. Se encuentra la relación entre Tg y la conversión (Capítulos 6 y 7).

Finalmente, en la Parte III, se describe la formación de la red con un modelo estadístico estructural y se comparan predicciones del modelo con resultados experimentales. Se analiza la variación de parámetros estructurales que afectan el valor de Tg (Capítulos 8, 9 y 10).

INDICE

	Página
Capítulo 1: Introducción	1
1.1 Objetivo general	1
1.2 Diagramas de fases que describen la formación de redes poliméricas	1
1.3 Relaciones Tg vs x	6
1.4 Familias de polímeros de alta Tg	8
1.5 Objetivos específicos	10
PARTE I	11
Capítulo 2: Análisis de la reacción de epoxidación de bisfenol-A y novolacas fenol-formaldehído con epiclorohidrina	12
2.1 Introducción	12
2.2 Epoxidación de bisfenol-A con epiclorohidrina	16
Cálculo del peso molecular promedio en número	18
Cálculo de la funcionalidad promedio en número	21
Cálculo del peso por equivalente epoxi	23
2.3 Epoxidación de una novolaca fenol-formaldehído con epiclorohidrina	26
Cálculo del peso molecular promedio en número	26
Cálculo de la funcionalidad promedio en número	27
Cálculo del peso por equivalente epoxi	29
2.4 Conclusiones	33
Capítulo 3: Síntesis de novolacas epoxidadas	34
3.1 Introducción	34
3.2 Síntesis	37
3.2.1 Novolacas	37

Introducción	37
Parte experimental	39
3.2.2 Epoxidación de novolacas	46
3.2.3 Fraccionamiento de novolacas epoxidadas	52
3.3 Conclusiones	55
Capítulo 4: Estructura de novolacas epoxidadas	56
4.1 Caracterización	56
4.2 Estructura propuesta	62
4.3 Conclusiones	67
Capítulo 5: Conclusiones de la Parte I	68
PARTE II	71
Capítulo 6: Polimerización de una novolaca epoxidada con una diamina aromática	72
6.1 Introducción	72
6.2 Parte experimental	74
Sistema químico	74
Reacciones/preparación de las muestras	75
Procedimiento experimental	76
6.3 Resultados y discusión	82
ΔH_u vs relación estequiométrica: limitación topológica	82
Tg vs relación estequiométrica: máxima Tg	87
Tg vs tiempo: superposición tiempo-temperatura	89
Energía de activación de la polimerización	95
Temperatura de transición vítrea vs conversión	97
Cinética de la polimerización	97
Gelación	104
Diagramas de transformación	106
Capítulo 7: Conclusiones de la Parte II	111
PARTE III	113
Capítulo 8: Modelo estadístico de la polimerización ...	114

8.1 Modelo de fragmentos (a)	114
Fragmentación y esquema cinético	114
Estadística pregel	117
Gelación	119
8.2 Modelo de fragmentos (b)	120
Fragmentación y esquema cinético	122
Estadística pregel	130
Gelación	133
Estadística posgel	134
8.3 Comparación de predicciones con resultados experimentales	136
Conversión de gelación	136
Fracción de solubles	136
8.4 Evolución de distintos parámetros estructurales a lo largo de la reacción	138
Peso molecular promedio en peso	138
Fracción másica de material soluble, pendiente y elásticamente activo.	138
Concentración de cadenas elásticas	141
Densidad de entrecruzamiento	142
Ciclos	146
8.5 Conclusiones	149
Capítulo 9: Relaciones de Tg con parámetros estructurales	150
9.1 Tg como una función de la conversión	150
9.2 Influencia de la no estequiometría en Tg	160
9.3 Conclusiones	165
Capítulo 10: Conclusiones de la Parte III	166
CONCLUSIONES GENERALES	168
APENDICES	173
Apéndice I: Técnicas experimentales	174

Eliminación de fenol en novolacas por precipitación ...	174
Determinación de cloruros en novolacas epoxidadas	175
Apéndice II: Síntesis de novolacas epoxidadas, condiciones de síntesis'	176
REFERENCIAS	180

CAPITULO 1

INTRODUCCION

1.1 OBJETIVO GENERAL

El objetivo de esta tesis es el análisis de la formación de una red polimérica de alta temperatura de transición vítrea, T_g , el establecimiento del diagrama de fases de la polimerización (curvas de gelación y vitrificación), y el análisis de la relación de T_g con parámetros estructurales del polímero formado.

1.2 DIAGRAMAS DE FASES QUE DESCRIBEN LA FORMACION DE REDES POLIMERICAS

Un diagrama de transformación temperatura-tiempo (TTT) suministra información útil para el diseño del proceso de curado de materiales termorrígidos (Gillham, 1982; Enns y Gillham, 1983). Mediante el estudio del diagrama TTT pueden conocerse las relaciones entre curado, estructura y propiedades físicas. Las principales características de este tipo de diagramas, como se muestra en la Figura 1.1, se obtienen midiendo los tiempos a los cuales ocurren fenómenos, tales como gelación, vitrificación, y devitrificación, durante el curado isotérmico, para diferentes temperaturas de curado (T_{curado}). El diagrama indica los diferentes estados por los que pasa el material a medida que el curado progresa. Estos estados incluyen: líquido, goma, vidrio gelado, vidrio no gelado, y productos de descomposición. En la figura también se distinguen tres temperaturas críticas: T_{g^*} , T_{gel} , y T_{g_0} , las cuales son la temperatura de transición vítrea del

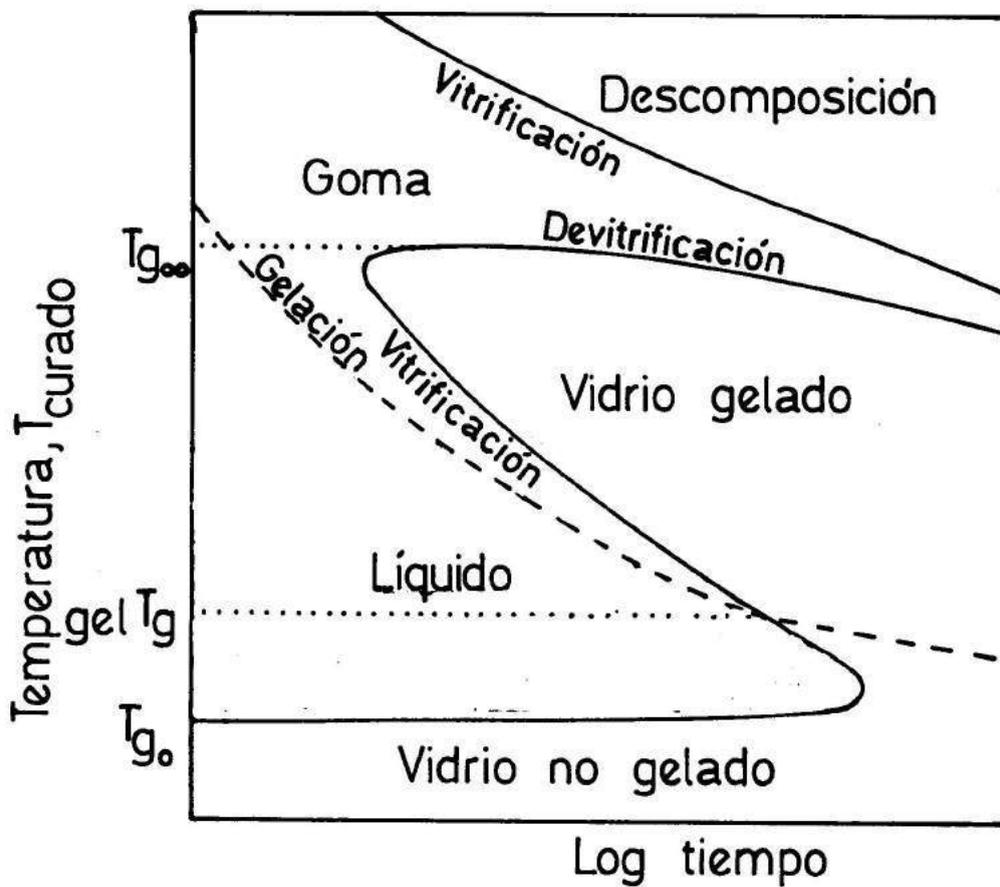


Figura 1.1 Diagrama de transformación temperatura-tiempo (TTT).

gelación incide sobre el flujo macroscópico y sobre el crecimiento de una fase dispersa en polímeros termorrígidos modificados con elastómeros, la vitrificación retarda la conversión química, y la devitrificación causada por la degradación térmica marca el límite de uso del material.

Las diferentes fases que pueden aparecer durante el curado también se pueden ilustrar en un diagrama de transformación conversión-temperatura (Adabbo y Williams, 1982). Tal representación se muestra en la Figura 1.2. La conversión de gelación, x_{gel} , depende de la funcionalidad de los reactivos pero no de la temperatura. Esta última suposición puede no ser válida cuando la temperatura modifica la naturaleza de las reacciones que tienen lugar (por ejemplo, reacción intramolecular), la reactividad de los grupos funcionales o bien introduce efectos de sustitución. x_g es la conversión a la cual el sistema vitrifica a la temperatura de transición vítrea T_g . T_{g0} es la temperatura de transición vítrea del sistema inicial ($x_g=0$). La temperatura de descomposición, T_d , puede ser mayor, igual, o menor que T_g .

Dependiendo de las condiciones de curado, el material final puede ser un vidrio no gelado, un vidrio gelado, una goma, o productos de descomposición.

El diagrama de la Figura 1.2 permite analizar el comportamiento de sistemas termorrígidos cuando el curado se realiza bajo diferentes condiciones externas: isotérmico, a velocidad de calentamiento constante, adiabático, y en un molde con la temperatura de la pared constante (Adabbo y Williams, 1982).

Es necesario aclarar que la representación TTT (Figura

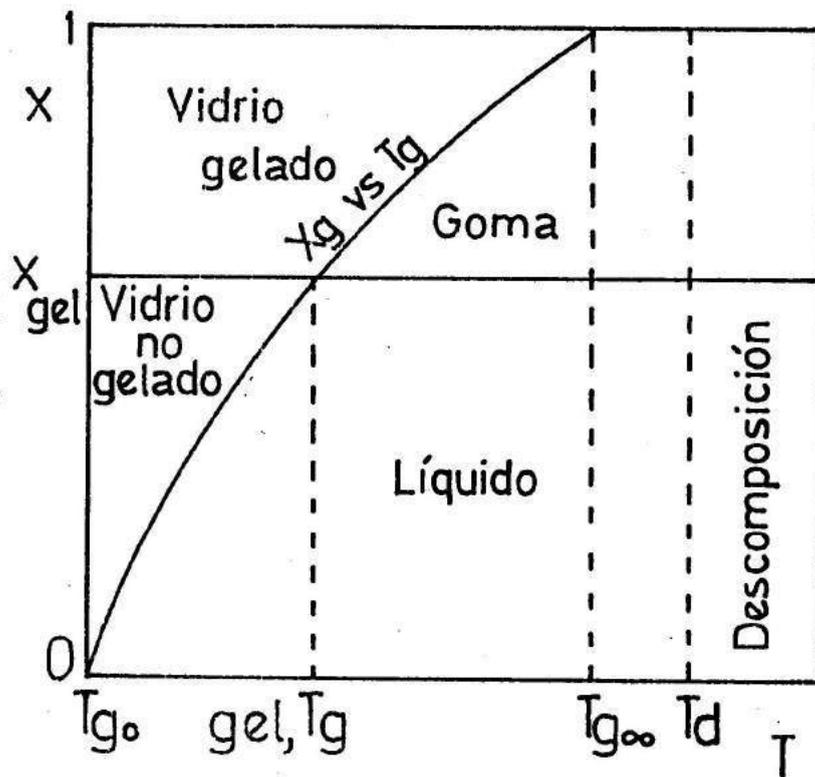


Figura 1.2 Diagrama de transformación conversión-temperatura.

1.1) donde las transformaciones ocurren como una función del tiempo, es válido sólo para transformaciones isotérmicas. Esto implica que sólo trayectorias horizontales tienen sentido físico. En cambio, con el diagrama de fases conversión-temperatura (Figura 1.2), es posible describir satisfactoriamente evoluciones no isotérmicas, siendo en este sentido más general que la representación TTT.

1.3 RELACIONES Tg vs x

La descripción de la temperatura de transición vítrea de polímeros altamente entrecruzados en términos de la estructura de la red se puede considerar como un problema aún no resuelto. Se han propuesto varias relaciones empíricas y teóricas tratando de relacionar la temperatura de transición vítrea con su estructura molecular mediante parámetros tales como la densidad de entrecruzamiento o concentración de cadenas elásticas. Entre las diversas relaciones empíricas y teóricas que se han reportado en la literatura tratando de explicar la variación de Tg con la conversión, la ecuación de DiBenedetto (DiBenedetto, 1969) ha sido ampliamente utilizada,

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g0}} = \frac{(\epsilon_x/\epsilon_m - F_x/F_m) x}{1 - (1 - F_x/F_m) x} \quad (1.1)$$

donde Tg₀ es la temperatura de transición vítrea del sistema a x=0, ε es la energía de red, F es la movilidad segmental y los subíndices x y m se refieren a una cierta conversión x y a la mezcla de monómeros (x=0), respectivamente.

Basándose en consideraciones entrópicas, y considerando que el polímero parcialmente convertido se puede tratar como una

1991). En cambio, con respecto a la reacción entre novolacas epoxidadas y diaminas aromáticas, el único trabajo que hemos encontrado en la literatura abierta es un preprint de un congreso (Mohanty et al., 1987).

El objetivo específico de este trabajo es estudiar la reacción de curado de una novolaca epoxidada comercial, derivada de una resina novolaca fenol-formaldehído, con 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS). Esta última es una diamina aromática típica empleada en formulaciones de alta Tg.

1.5 OBJETIVOS ESPECIFICOS

Esta tesis se divide en tres partes. El objetivo específico de cada una de ellas es el siguiente:

Parte I. Establecer la estructura química de novolacas epoxidadas, sus condiciones de síntesis y los métodos de caracterización.

Parte II. Analizar la reacción de polimerización de una novolaca epoxidada comercial derivada de una resina novolaca fenol-formaldehído (EPN 1138 de Ciba-Geigy) con una diamina aromática (4,4'-diaminodifenilsulfona, HT 976, Ciba-Geigy). Establecer el diagrama de fases (curvas de gelación, vitrificación y degradación), la cinética de la polimerización, posibles efectos topológicos, y variación de la temperatura de transición vítrea del material resultante con la conversión (Tg vs x).

Parte III. Describir la formación de la red con un modelo estadístico, comparar predicciones con valores experimentales, y establecer la variación de los parámetros estructurales que afectan el valor de Tg (relación estructura vs propiedades).

PARTE I

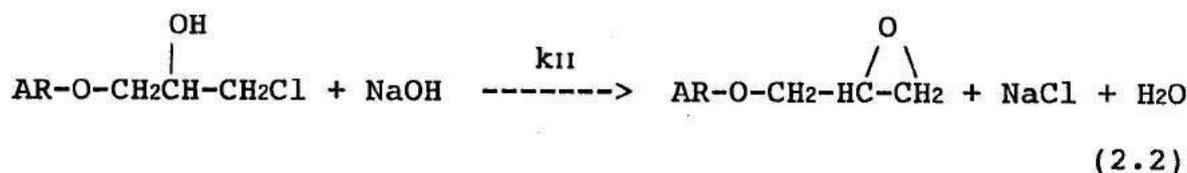
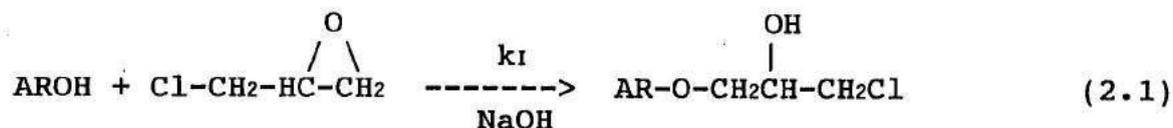
CAPITULO 2

ANALISIS DE LA REACCION DE EPOXIDACION DE BISFENOL-A Y NOVOLACAS FENOL-FORMALDEHIDO CON EPICLOROHIDRINA

El propósito de este capítulo es desarrollar ecuaciones teóricas basadas en un esquema cinético, capaces de predecir el peso molecular promedio en número, \bar{M}_n , el peso por equivalente epoxi, WPE, y la funcionalidad promedio en número, \bar{f} , de resinas que provienen de la epoxidación de bisfenol-A o novolacas fenol-formaldehído con epiclorohidrina.

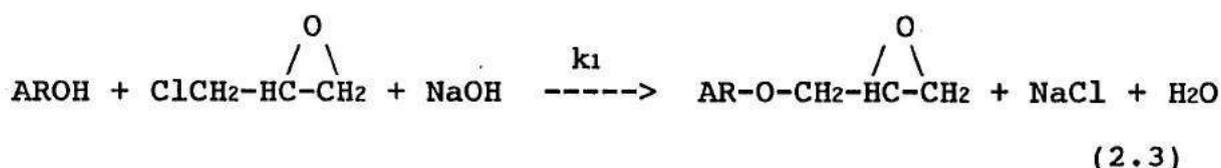
2.1 INTRODUCCION

Generalmente, las resinas epoxi se obtienen mediante la adición de epiclorohidrina (ECH) a compuestos que contienen grupos con hidrógeno activo, seguida del proceso de dehidrohalogenación. La epoxidación de los grupos hidroxilo fenólicos (AR-OH) tiene lugar a través de las siguientes reacciones:

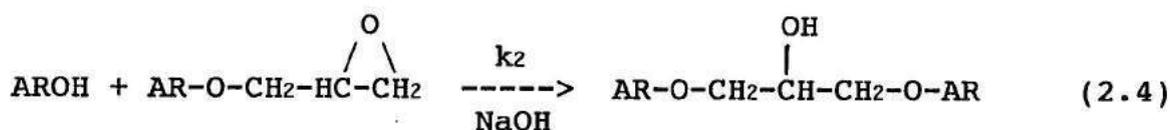


El NaOH se emplea como catalizador, para la apertura nucleofílica del anillo del grupo epoxi sobre el átomo de carbono primario de la epiclorohidrina, y como agente dehidrohalogenante en la conversión de la halohidrina en el grupo epoxi.

Como la etapa (2.2) es mucho más rápida que la etapa (2.1) (Fisch, 1962), la epoxidación se puede representar por la reacción global

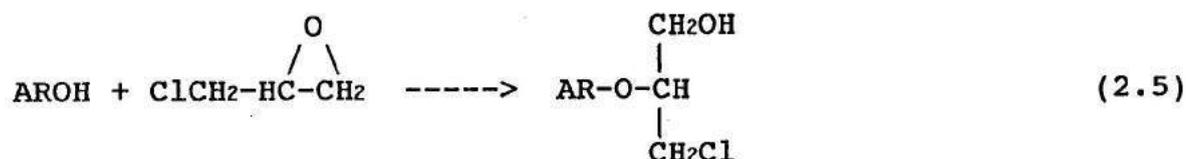


A su vez, el epoxi generado puede reaccionar con un grupo hidroxilo fenólico,

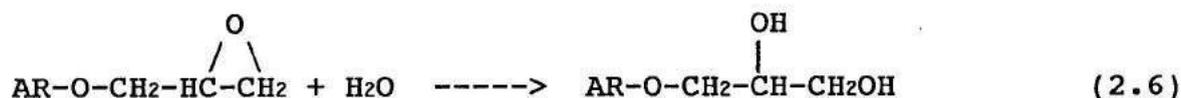


Para el caso de polifenoles como bisfenol-A o novolacas fenol-formaldehído (Figura 2.1), la reacción (2.4) constituye una etapa de extensión de cadenas. Normalmente, se utiliza un exceso de ECH con el fin de controlar la polimerización de los reactivos a especies de mayor peso molecular.

Pueden ocurrir asimismo varias reacciones secundarias. Por ejemplo, la presencia de una pequeña cantidad de cloro remanente en el producto se atribuye, a una dehidrocloración incompleta o a una adición anormal de ECH:

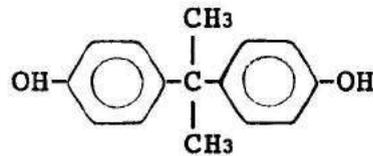


También, la presencia de α -glicoles resulta de

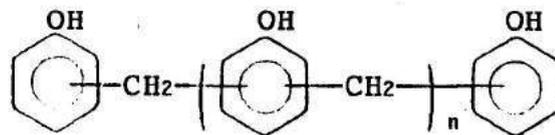


Es posible minimizar la presencia de reacciones secundarias mediante un adecuado control de pH, concentración de agua en el medio de reacción y temperatura. En consecuencia, las etapas (2.3) y (2.4) son las más importantes para determinar la estructura de los productos epoxidados.

Batzer y Zahir (1975, 1977) analizaron la distribución de pesos moleculares de resinas epoxi obtenidas a partir de bisfenol-A y epiclorohidrina, suponiendo la misma reactividad del AROH en las etapas (2.3) y (2.4). Esto condujo a desviaciones entre las distribuciones medidas experimentalmente y las estimaciones teóricas realizadas para altas relaciones ECH/bisfenol-A. Tales desviaciones se atribuyeron a una mayor reactividad de la ECH comparada con el aril glicidil éter para reaccionar con AROH ($k_1 > k_2$); es decir, la epoxidación ocurre más rápidamente que la extensión de cadenas. Por otro lado, no hay disponible un análisis equivalente para la epoxidación de novolacas fenólicas.



BISFENOL-A



NOVOLACA FENOL-FORMALDEHIDO

Figura 2.1 Estructura de diferentes polifenoles. Los puentes metileno en la novolaca fenol-formaldehído unen los anillos fenólicos en las posiciones o, o' y p.

2.2 EPOXIDACION DE BISFENOL-A CON EPICLOROHIDRINA

Esta reacción conduce a la familia de las resinas de diglicidiléter de bisfenol-A (DGEBA). Llamando A a los grupos OH fenólicos, B a la epiclorohidrina y E al grupo epoxi, las principales etapas de la reacción se pueden escribir como



La relación estequiométrica de AROH sobre ECH se define como

$$r = A_0 / B_0 \quad (2.9)$$

Este parámetro está relacionado con la relación molar de ECH a bisfenol-A, M, a través de

$$M = 2 / r \quad (2.10)$$

La fracción de grupos A que se consume a un cierto avance de reacción se puede escribir como

$$(A_0 - A) = (A_0 - A)_1 + (A_0 - A)_2 \quad (2.11)$$

donde los subíndices 1 y 2 se refieren a las fracciones reaccionadas en las etapas primera (2.7) y segunda (2.8). Dividiendo ambos miembros de la ecuación (2.11) por A_0 , se obtiene

$$PA = PA_1 + PA_2 \quad (2.12)$$

donde P_A representa la conversión global de grupos hidroxilos fenólicos.

Como la estequiometría indica que $(A_0 - A) = B_0 - B$, a partir de la ecuación (2.9) se obtiene

$$P_B = r P_A \quad (2.13)$$

donde P_B representa la conversión de ECH, $(B_0 - B)/B_0$.

A partir de las ecuaciones (2.7) y (2.8), se propone el siguiente esquema cinético:

$$-dA/dt = A (k_1 B + k_2 E) \quad (2.14)$$

$$-dB/dt = k_1 A B \quad (2.15)$$

$$dE/dt = A (k_1 B - k_2 E) \quad (2.16)$$

Dividiendo las ecuaciones (2.14) y (2.16) por la ecuación (2.15), y haciendo $K = k_2/k_1$, se obtiene

$$dA/dB = 1 + K (E/B) \quad (2.17)$$

$$dE/dB = -1 + K (E/B) \quad (2.18)$$

Las ecuaciones (2.17) y (2.18) se resuelven analíticamente para dar,

i) Para $K \neq 1$

$$(A/B_0) = (A_0/B_0) - 2 + [(1-2K)(B/B_0) + (B/B_0)^K]/(1-K) \quad (2.19)$$

$$(E/B_0) = (B/B_0) [(B_0/B)^{(1-K)} - 1]/(1-K) \quad (2.20)$$

ii) Para $K = 1$

$$(A/B_0) = (A_0/B_0) - 2 + (B/B_0)[2 + \ln(B_0/B)] \quad (2.21)$$

$$(E/B_0) = (B/B_0) \ln(B_0/B) \quad (2.22)$$

Fisch (1962) estimó un valor de $K = k_2/k_1 = 0,6$, indicando que la ECH es más reactiva hacia un ión fenóxido que hacia un glicidil éter aromático. Por otro lado, la relación de reactividades de fenil glicidil éter y ECH en metanol acuoso al 57%, a 40°C, fue reportada como (Batzer y Zahir, 1977; Konecny, 1966): $K = 0,48$; valor que concuerda aproximadamente con la estimación de Fisch. Luego, de aquí en más, solo serán consideradas las ecuaciones (2.19) y (2.20), válidas para $K \neq 1$.

Usando las ecuaciones (2.9), (2.12) y (2.13), la ecuación (2.19) se puede volver a escribir como

$$r_{PA} = 2 - [(1 - 2K)(1 - r_{PA1}) + (1 - r_{PA1})^K] / (1 - K) \quad (2.23)$$

La ecuación (2.23) permite calcular PA_1 y $PA_2 = PA - PA_1$, para valores seleccionados de la relación estequiométrica, r , y la conversión global, PA .

Cálculo del peso molecular promedio en número, \bar{M}_n

Como al finalizar la reacción, la ECH se elimina mediante destilación, los cálculos se hacen considerando que no hay ECH libre. Llamando $MA_2 = 228 \text{ g mol}^{-1}$ a la masa molar y $A_2 = A_0/2$ al número de moles de bisfenol-A y teniendo en cuenta que cada vez que la ECH reacciona la masa molar se incrementa en 56 unidades, se tiene

$$\text{masa total} = A_2 MA_2 + 56 PA_1 (2A_2) \quad (2.24)$$

Por otro lado, cada vez que se verifica la etapa de extensión de cadenas el número total de moles disminuye en una unidad siempre que no se formen ciclos intramoleculares. Esta es una suposición aceptable debido a la rigidez de la molécula de DGEBA.

Luego,

$$\text{número total de moles} = A_2 - PA_2 (2A_2) \quad (2.25)$$

Dividiendo la ecuación (2.24) por la ecuación (2.25), se obtiene

$$\bar{M}_n = (228 + 112 PA_1) / (1 - 2PA_2) \quad (2.26)$$

Mediante las ecuaciones (2.23) y (2.26), puede calcularse el \bar{M}_n de una resina DGEBA genérica en función del exceso molar de ECH empleado en la síntesis, $M = 2/r$, y la conversión final promedio de los grupos hidroxilos fenólicos, PA .

En la Figura 2.2 se muestra la predicción teórica del \bar{M}_n en función de la relación de reactividades de extensión de cadenas sobre epoxidación, K , para $M = 10$ y $PA = 1$. Para estas condiciones experimentales, el valor reportado es $\bar{M}_n = 370$ (Newley y Shokal, 1951). Esto corresponde a $K = 0,48$, en excelente acuerdo con los valores de K experimentales reportados previamente. De aquí en más, se tomará un valor constante de $K = 0,5$ como representativo de la relación de reactividades de extensión de cadenas sobre epoxidación.

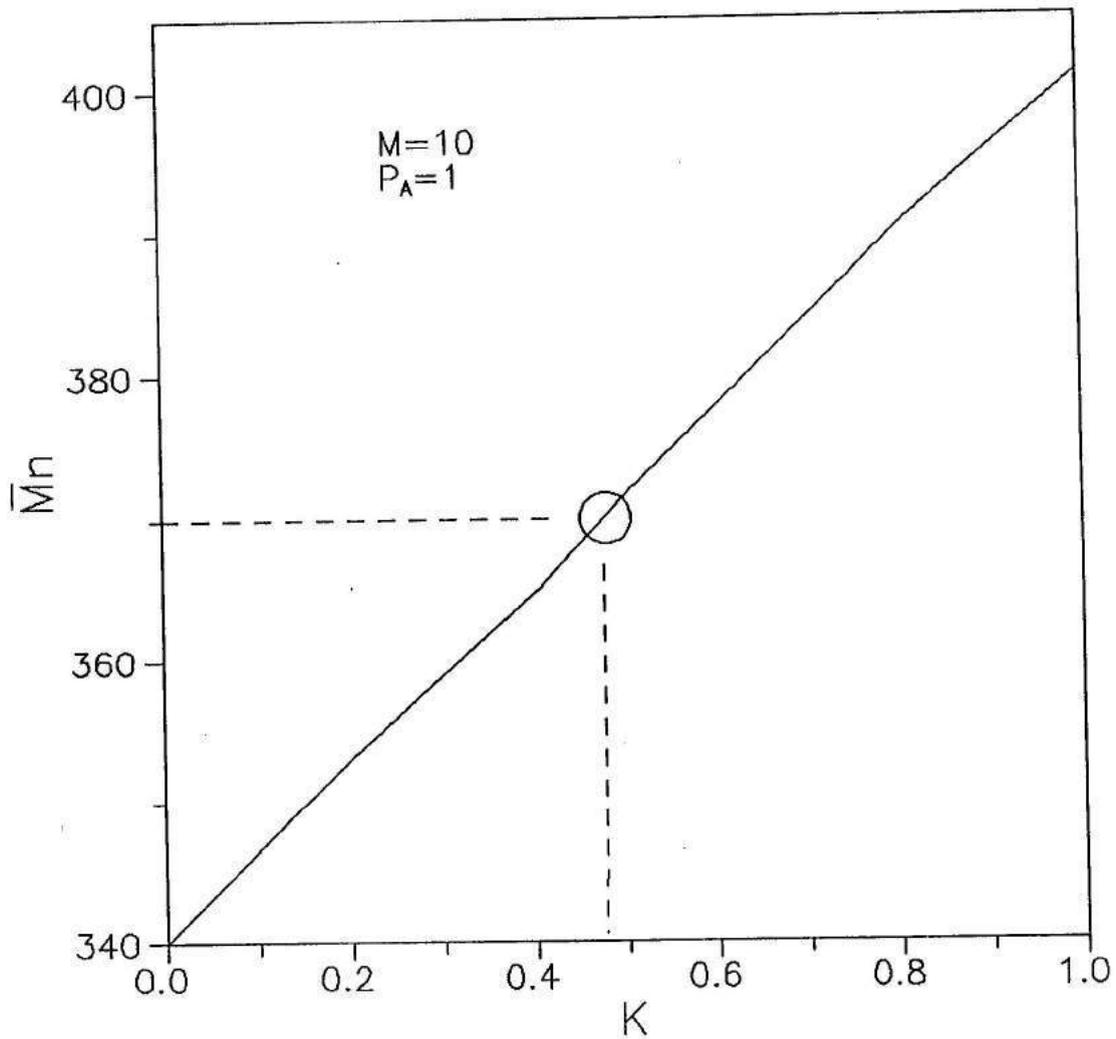


Figura 2.2 Predicción teórica del peso molecular promedio en número de una resina DGEBA como una función de la relación de reactividades de extensión de cadenas sobre epoxidación, $K=k_2/k_1$.

Con $K= 0,5$, la ecuación (2.23) se transforma en

$$PA_1 = PA (1 - rPA/4) \quad (2.27)$$

Luego

$$PA_2 = PA - PA_1 = rPA^2/4 \quad (2.28)$$

Reemplazando las ecuaciones (2.27) y (2.28) en la ecuación (2.26), se tiene

$$\bar{M}_n = [228 + 112 PA (1 - rPA/4)] / (1 - rPA^2/2) \quad (2.29)$$

La Figura 2.3 muestra la variación de \bar{M}_n con la relación molar de ECH a bisfenol-A, M, para dos niveles de conversión diferentes, PA. Como puede verse, este método de producción de resinas DGEBA conduce a un \bar{M}_n extremadamente sensible al valor de M, para $M < 2$. En estas condiciones, pequeñas variaciones en el exceso de ECH y/o en la conversión final alcanzada conduce a variaciones importantes en el peso molecular promedio en número del producto resultante.

Cálculo de la funcionalidad promedio en número, \bar{f}

El número total de funcionalidades epoxi se obtiene como la diferencia entre aquellas generadas en la etapa de epoxidación y aquellas consumidas en la etapa de extensión de cadenas. Así,

$$\text{número total funcionalidades epoxi} = 2 A_2 (PA_1 - PA_2) \quad (2.30)$$

La funcionalidad en número se calcula como la relación del número total de funcionalidades epoxi (ec. 2.30) sobre el número total de moles (ec. 2.25),

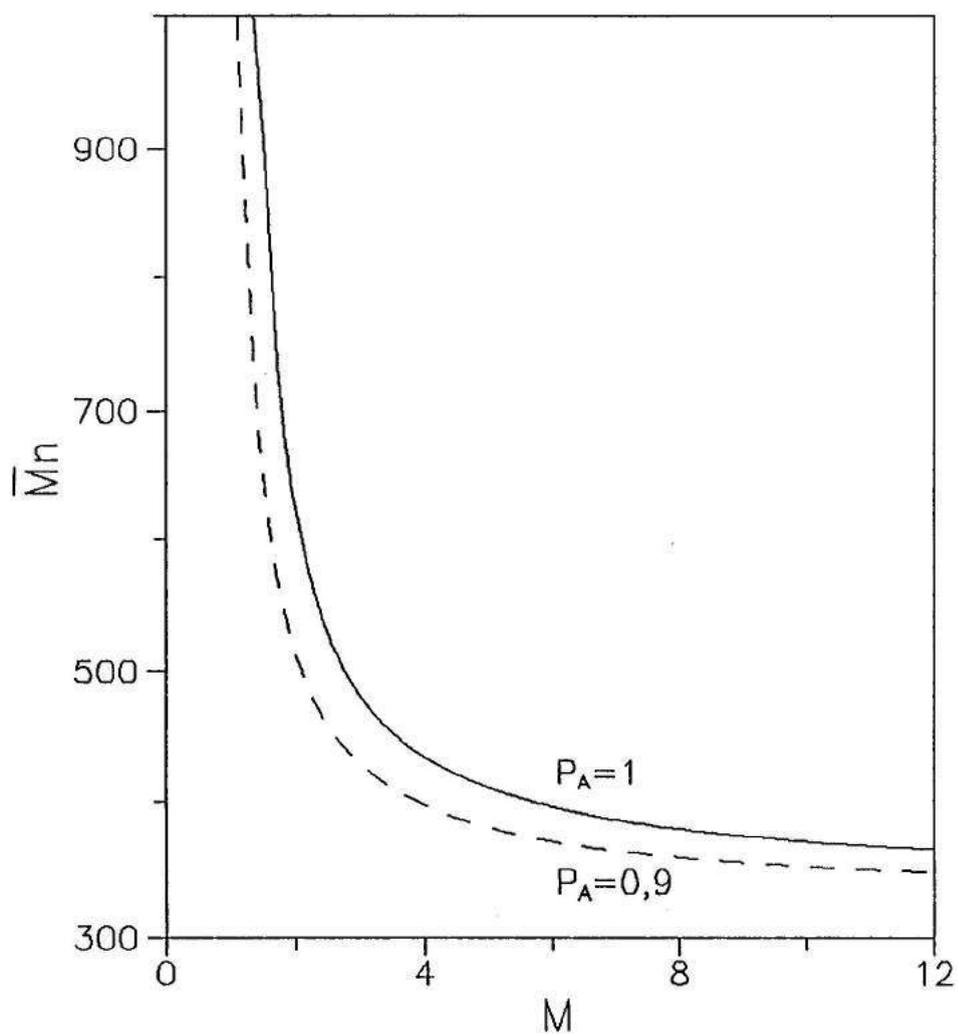


Figura 2.3 Peso molecular de una resina DGEBA como una función de la relación molar de ECH a bisfenol-A, para dos niveles de conversión diferentes de hidroxilos fenólicos.

$$\bar{f} = 2 (PA_1 - PA_2) / (1 - 2PA_2) \quad (2.31)$$

Reemplazando las ecuaciones (2.27) y (2.28) en la ecuación (2.31), se obtiene

$$\bar{f} = 2 PA (2 - rPA) / (2 - rPA^2) \quad (2.32)$$

La Figura 2.4 muestra \bar{f} como una función de la relación molar de ECH a bisfenol-A, M, para distintos niveles de conversión final de hidroxilos fenólicos. Obviamente, es necesario llevar la reacción a conversión completa si se quiere obtener $\bar{f}=2$. No obstante, para tiempos típicos de la escala industrial, la conversión final de hidroxilos fenólicos usualmente es menor que uno para bajos valores de M. Esto conduce a $\bar{f} < 2$ para resinas DGEBA de moderado y alto peso molecular. Para bajos niveles de ECH en exceso, se observa una alta sensibilidad paramétrica de \bar{f} con la conversión final, PA.

Cálculo del peso por equivalente epoxi, WPE

El peso por equivalente epoxi está dado por

$$WPE = \bar{M}_n / \bar{f} \quad (2.33)$$

La Figura 2.5 muestra como varía WPE en función de la relación molar de ECH a bisfenol-A, para dos niveles de conversión final. Como puede verse, WPE es prácticamente insensible con la conversión, en el rango $PA \geq 0,9$ y M cercano a 2. Para bajos valores de M WPE incrementa con la conversión mientras que se observa la tendencia opuesta para altos valores de M.

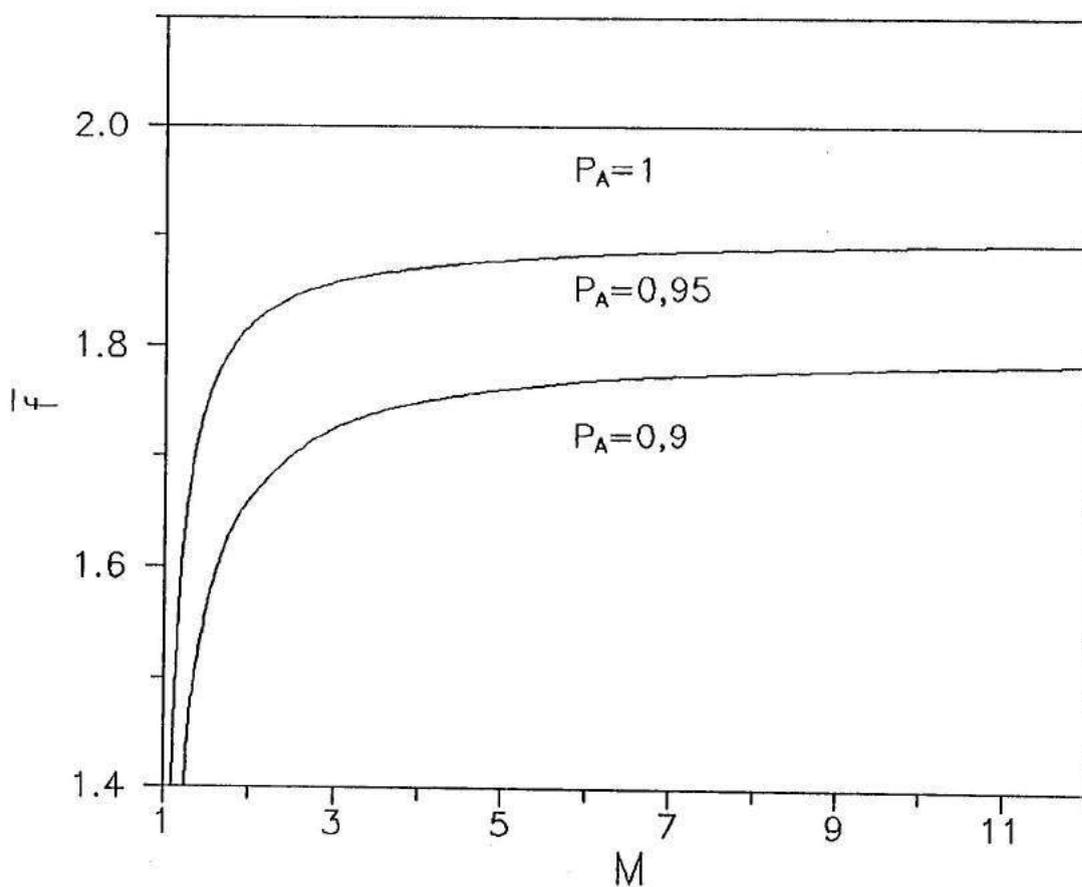


Figura 2.4 Funcionalidad promedio en número de una resina DGEBA versus la relación molar de ECH a bisfenol-A, para distintos niveles de conversión final de hidroxilos fenólicos.

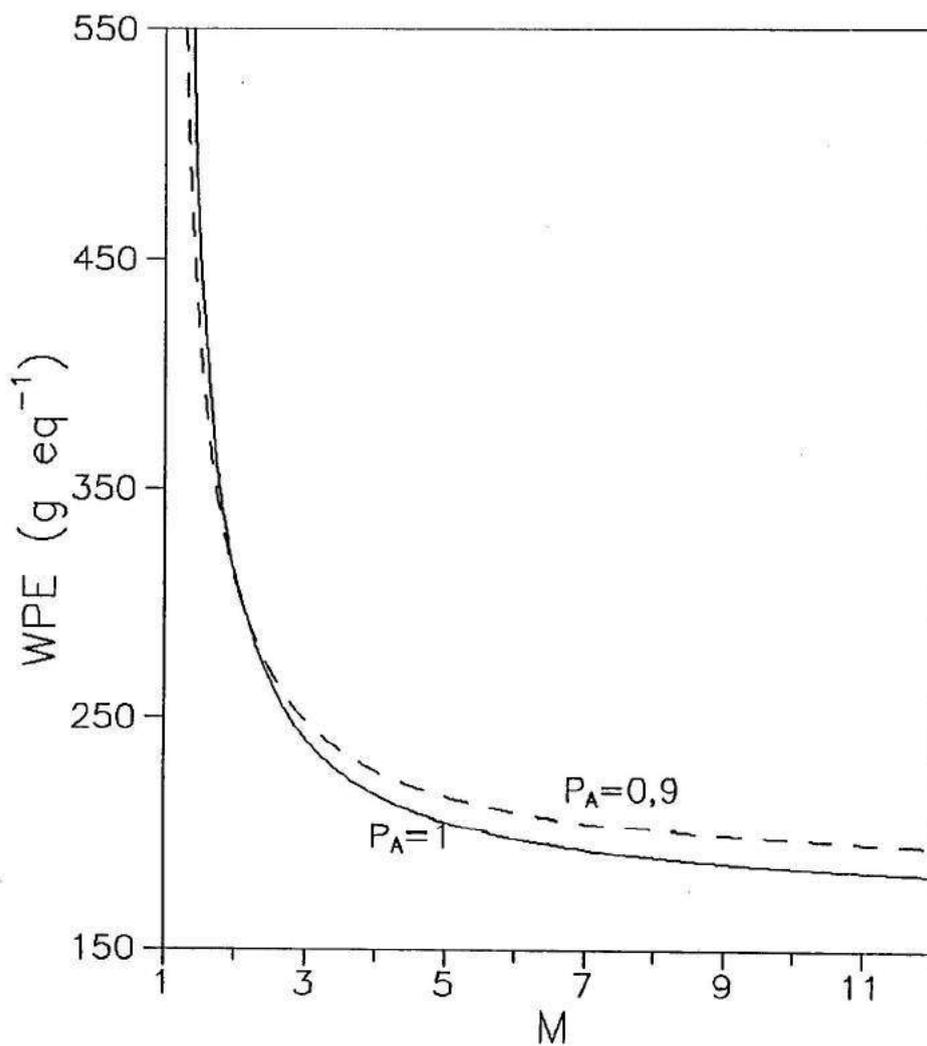


Figura 2.5 Peso por equivalente epoxi de una resina DGEBA, WPE, como una función de la relación molar de ECH a bisfenol-A, para dos niveles de conversión diferentes de hidroxilos fenólicos.

2.3 EPOXIDACION DE UNA NOVOLACA FENOL-FORMALDEHIDO CON EPICLOROHIDRINA

La epoxidación de una novolaca fenólica (Figura 2.1), con ECH, se puede considerar también como una reacción de competencia entre las etapas de epoxidación y extensión de cadenas. Como en el caso del bisfenol-A, la relación de reactividades se toma $K=0,5$. Esta suposición será verificada comparando valores de WPE teóricos y predichos para diferentes novolacas epoxidadas.

Cálculo del peso molecular promedio en número, \bar{M}_n

La novolaca de partida (Figura 2.1) se caracteriza por un peso molecular en número:

$$\bar{M}_n(\text{Nov}) = 200 + 106 n \quad (2.34)$$

Si se toman N moles de la novolaca, con $(2+n)N$ hidroxilos fenólicos, después de una conversión PA_1 en la etapa de epoxidación (ec. 2.27), y PA_2 en la etapa de extensión de cadenas (ec. 2.28), se tiene

$$\text{masa total} = N \bar{M}_n(\text{Nov}) + 56 PA_1 (2+n) N \quad (2.35)$$

$$\text{número de moles totales} = N - PA_2 (2+n) N \quad (2.36)$$

Las ecuaciones (2.35) y (2.36) están escritas suponiendo que no hay ECH libre y que no se forman ciclos intramoleculares (ec. 2.36). Dividiendo la ecuación (2.35) por la ecuación (2.36), y reemplazando la ecuación (2.34), se tiene

$$\bar{M}_n = [200 + 106 n + 56 PA_1 (2+n)] / [1 - PA_2 (2+n)] \quad (2.37)$$

Cálculo de la funcionalidad promedio en número, \bar{f}

El número total de grupos epoxi resulta de la diferencia entre aquellos generados en la etapa de epoxidación y aquellos consumidos en la etapa de extensión de cadenas,

$$\text{número total funcionalidades epoxi} = (2+n) N (PA_1 - PA_2) \quad (2.38)$$

Dividiendo la ecuación (2.38) por la ecuación (2.36), se tiene

$$\bar{f} = (2+n) (PA_1 - PA_2) / [1 - (2+n) PA_2] \quad (2.39)$$

Reemplazando PA_1 y PA_2 por las ecuaciones (2.27) y (2.28), y tomando el caso particular de $PA=1$, la ecuación (2.39) puede escribirse como

$$\bar{f}(PA=1) = (2+n) (1-r/2) / [1 - (2+n) r/4] \quad (2.40)$$

Ahora, r está dada por

$$r = (2+n) N / B_0 \quad (2.41)$$

Cuando la ECH en exceso es tal que $r \rightarrow 0$, $\bar{f}(PA=1) \rightarrow (2+n)$, implicando que la eficiencia en la epoxidación de los hidroxilos fenólicos es 100%. La Figura 2.6 muestra $\bar{f}(PA=1)$ en función de $(1/r)$ =relación de moles de ECH sobre hidroxilos fenólicos, para novolacas que se caracterizan por tener diferentes valores de n . Se observa que la extensión de cadenas aumenta \bar{f} , y que el efecto es más pronunciado cuando se reduce la ECH en exceso y la novolaca de partida tiene un mayor peso molecular (mayor valor de n). No obstante, para $n=0$, $\bar{f}=2$ independientemente del exceso de ECH, siempre que $PA=1$.

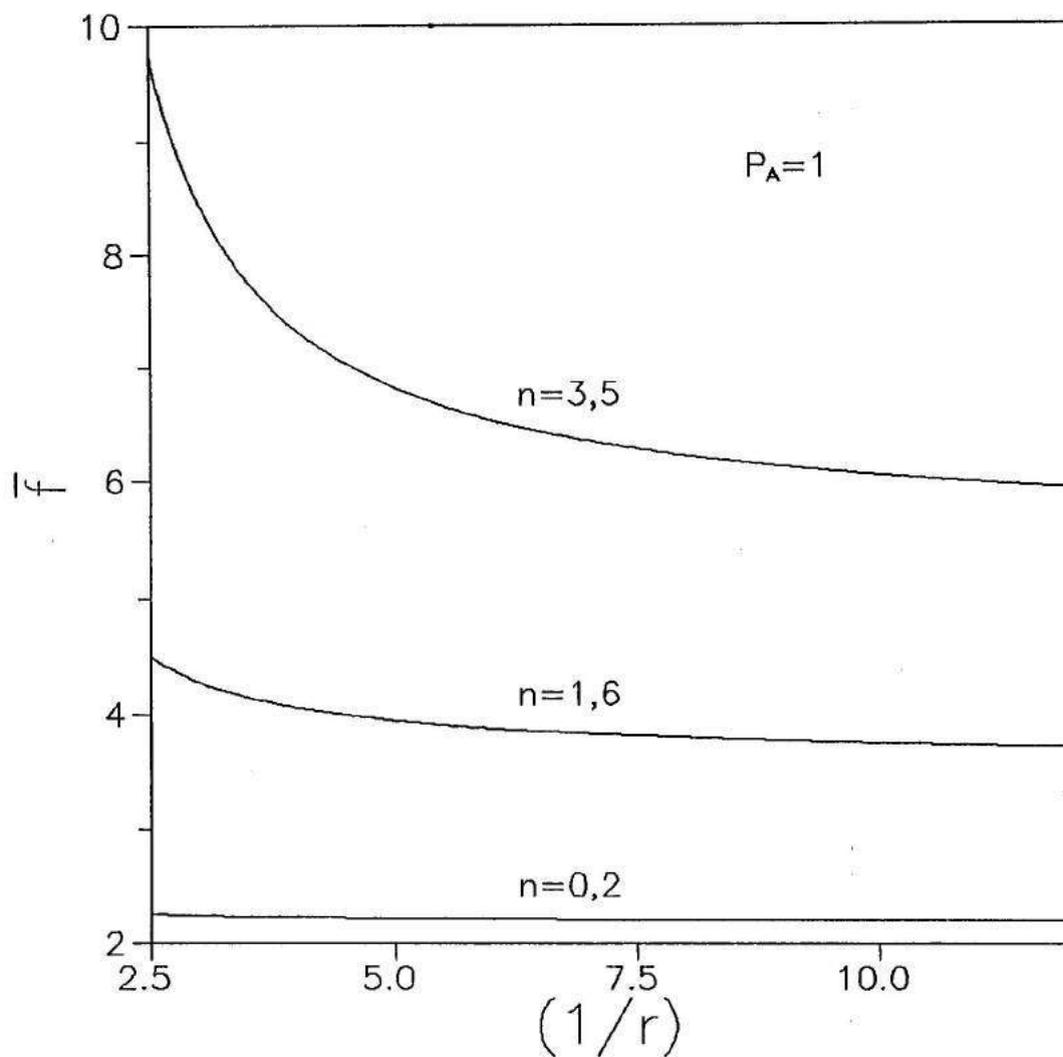


Figura 2.6 Funcionalidad promedio en número de una novolaca epoxidada como una función de la relación de moles de ECH sobre hidroxilos fenólicos, $1/r$, para diferentes novolacas de partida.

Cálculo del peso por equivalente epoxi, WPE

A partir de las ecuaciones (2.33), (2.37), (2.39), y reemplazando las ecuaciones (2.27) y (2.28), se obtiene

$$WPE = \frac{[200 + 106 n + (2+n) 56 P_A (1 - r_{PA}/4)]}{[(2+n) P_A (1 - r_{PA}/2)]} \quad (2.42)$$

En la Figura 2.7 puede verse la variación de WPE con la relación de los moles de epoclorohidrina sobre los hidroxilos fenólicos, $1/r$, para conversión completa ($P_A = 1$), y diferentes novolacas de partida. Con el fin de comparar predicciones teóricas con resultados experimentales, se seleccionó una patente (Lazzerini et al., 1979) que describe un procedimiento para obtener novolacas epoxidadas con una baja cantidad de reacciones secundarias indeseables. Los puntos experimentales mostrados en la Figura 2.7 corresponden a tres productos dados como ejemplos en la patente (Lazzerini et al., 1979). Como puede verse, la predicción teórica ajusta adecuadamente cuando se trata de novolacas de bajo peso molecular, ($n \leq 1$). Sin embargo, la desviación es importante para $n = 3$, implicando que la epoxidación no se verificó tan eficientemente como se propuso, para el caso de novolacas de alto peso molecular. Curiosamente, este hecho no se discutió en la patente, posiblemente debido a la carencia de un esquema teórico para interpretar sus resultados experimentales.

Novolacas epoxidadas comerciales muestran la misma tendencia como se indica en la Figura 2.7. Por ejemplo, valores reportados de WPE para DEN 431 (Dow) y EPN 1139 (Ciba-Geigy), provenientes de la epoxidación de una novolaca con $n=0,2$, están en el rango, $WPE = 172-179 \text{ g eq}^{-1}$, algo en exceso de su valor ideal, posiblemente debido a una pequeña fracción de reacciones secundarias. El peso por equivalente epoxi aumenta a $WPE = 185$

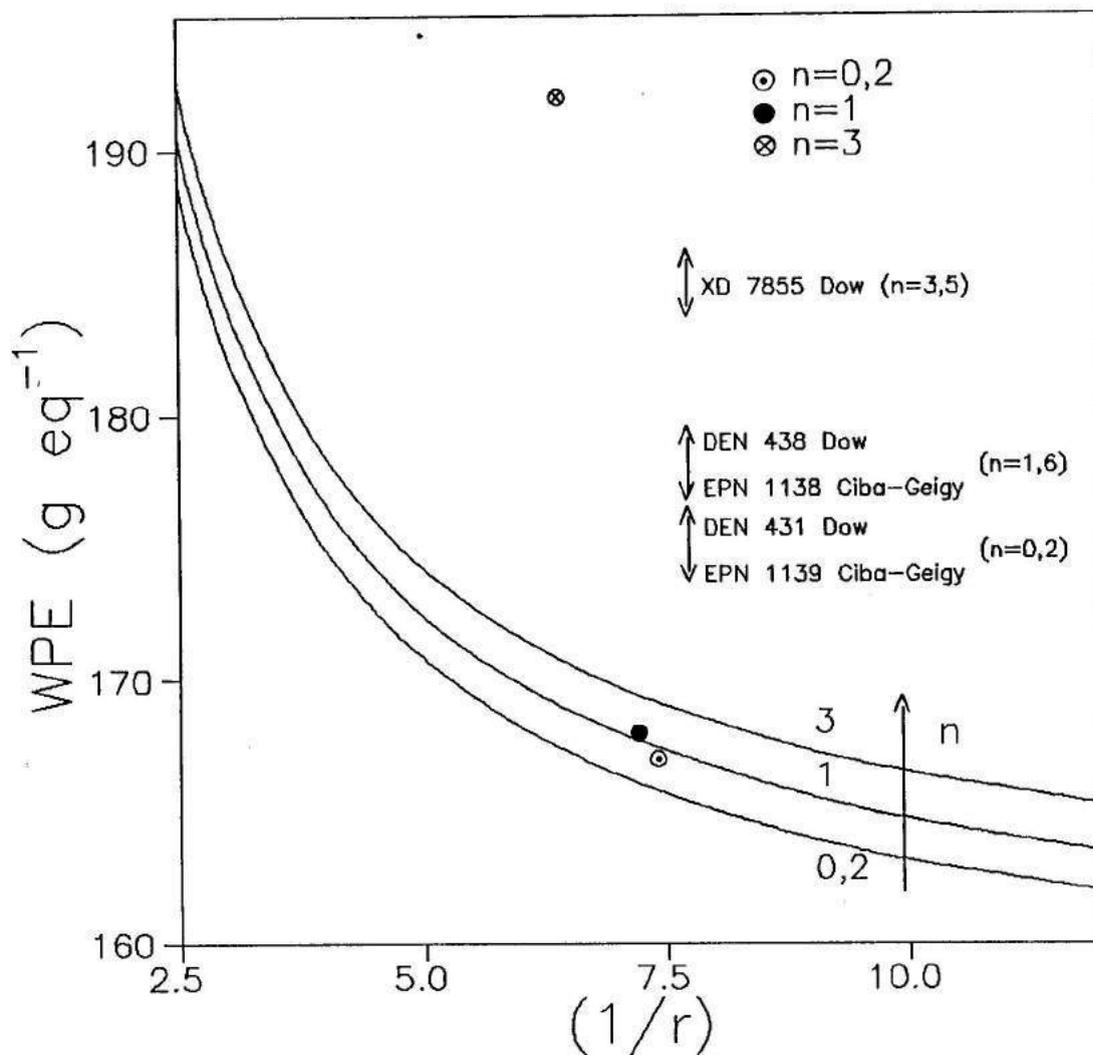


Figura 2.7 Peso por equivalente epoxi de una novolaca epoxidada, WPE, como una función de la relación de moles de ECH sobre hidroxilos fenólicos, $1/r$, para diferentes novolacs de partida y conversión completa de hidroxilos fenólicos. Los puntos representan valores experimentales (Lazzerini et al., 1979).

$g \text{ eq}^{-1}$, para una novolaca epoxidada con $n = 3,5$ (XD7 855, Dow). Por lo tanto, un incremento en el peso molecular de la novolaca de partida incrementa WPE mucho más que el valor predicho usando un factor $K = 0,5$ para describir las velocidades relativas de extensión de cadenas sobre epoxidación.

La clave para comprender el comportamiento particular de novolacas de alto peso molecular la dan Drumm y Le Blanc (1972). Ellos mostraron que los anillos fenólicos terminales de novolacas con cuatro o más anillos pueden aproximarse suficientemente como para formar estructuras con ciclos. El enlace de H entre los hidroxilos fenólicos terminales explica el cambio en el comportamiento físico y químico de novolacas cuando el peso molecular aumenta por encima de 400 (cuatro o más anillos). Por lo tanto, cuando uno de los grupos hidroxilos terminales se epoxida, hay una probabilidad significativa de que este grupo epoxi se aproxime al hidroxilo terminal que aún no ha reaccionado; dando lugar a una reacción intramolecular epoxi-AROH. Esta situación, ilustrada en la Figura 2.8, conduce a un valor de K promedio más alto que 0,5 y cualitativamente explica el incremento en WPE observado para novolacas de alto peso molecular.

Debe tenerse en cuenta que una novolaca caracterizada por un valor promedio de n tiene en realidad una amplia distribución de pesos moleculares. La fracción involucrada en enlaces intramoleculares variará con el valor de n .

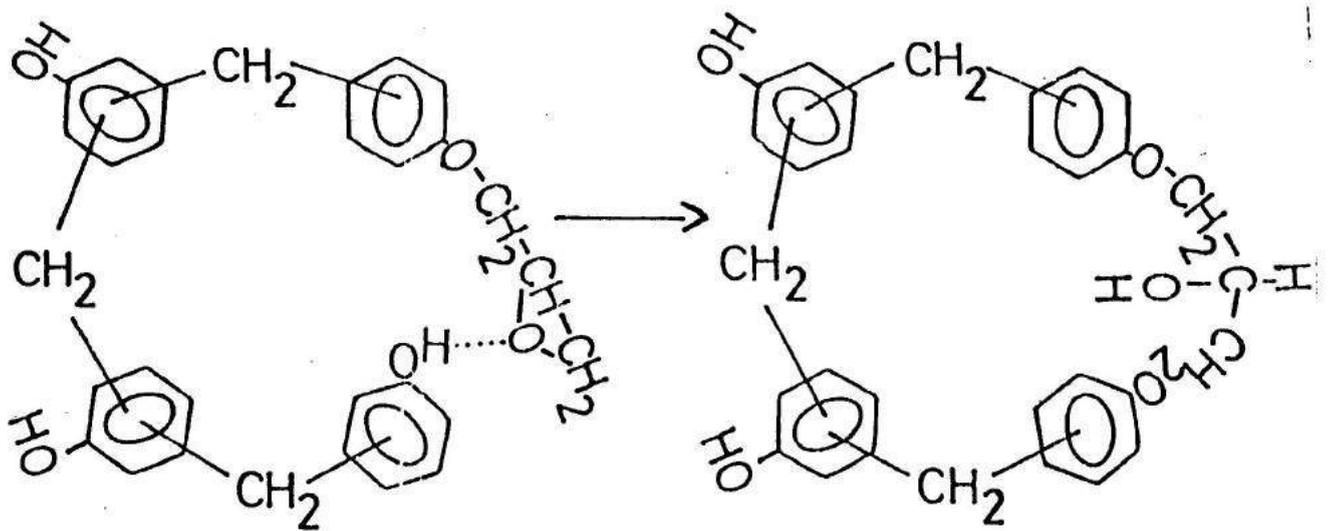


Figura 2.8 Reacción intramolecular epoxi-AROH en novolacas de alto peso molecular.

2.4 CONCLUSIONES

Para el caso de bisfenol A, se desarrollaron ecuaciones teóricas que predicen el peso molecular promedio en número, \bar{M}_n , la funcionalidad promedio en número, \bar{f} , y el peso por equivalente epoxi, WPE, en función de la conversión de hidroxilos fenólicos, P_A , y la relación molar de ECH sobre bisfenol-A, M. La relación de reactividades de las etapas de extensión de cadenas respecto a la de epoxidación, fue tomada como $K=0,5$. Esto concuerda con el rango de valores previos reportados en bibliografía (Fisch, 1962; Batzer y Zahir, 1977), y predice adecuadamente valores experimentales de \bar{M}_n . Estas ecuaciones se pueden emplear para obtener el WPE deseado fijando el exceso inicial de ECH, para una conversión completa de hidroxilos fenólicos, o bien para estimar la funcionalidad promedio en número de la resina DGEBA resultante cuando no se alcanza conversión completa.

Para el caso de novolacas epoxidadas, se desarrollaron ecuaciones que predicen \bar{M}_n , \bar{f} y WPE como una función de la conversión, exceso de ECH y peso molecular promedio de la novolaca de partida (valor de n). Se supone un valor de $K=0,5$, igual que en el caso del bisfenol-A. Cuando se trata de novolacas de bajo peso molecular ($n \leq 1$), epoxidadas bajo condiciones controladas que evitan la aparición de reacciones secundarias, la concordancia entre los resultados experimentales y los predichos es excelente. En cambio, para altos valores de n , los valores experimentales de WPE son significativamente mayores que los predichos; esto es, la epoxidación es menos eficiente aún cuando se opera bajo condiciones controladas. Esta pérdida de eficiencia se asigna a la formación de anillos intramoleculares por reacción de grupos epoxi e hidroxilos fenólicos terminales.

CAPITULO 3

SINTESIS DE NOVOLACAS EPOXIDADAS

3.1 INTRODUCCION

Los métodos convencionales de síntesis de novolacas epoxidadas se basan en la reacción de los grupos OH de una resina fenol-formaldehído (novolaca) con un agente epoxidante, preferentemente epiclorohidrina (ECH), en presencia de un catalizador que actúe como aceptor de ácido clorhídrico.

En la práctica, la ECH se usa en gran exceso con el fin de evitar la formación de especies de alto peso molecular. La relación molar de ECH a hidroxilos fenólicos varía entre 2,5:1 a 12:1. Cuando esta relación es menor que 2,5:1, la novolaca epoxidada resultante tiene un mayor peso por equivalente epoxi (WPE), mientras que mayores valores que 12:1 no proporcionan mejoras apreciables. De este modo, la ECH no sólo actúa como reactivo, sino también como solvente del medio de reacción.

Si bien es necesario que el medio sea acuoso, para evitar reacciones secundarias la cantidad de agua en el medio de reacción no debe exceder a la cantidad mínima necesaria para permitir que ocurra la reacción. Se ha encontrado que un exceso en la cantidad de agua conduce a un aumento en el contenido de cloro de la resina y provoca una menor eficiencia en la epoxidación. El contenido de agua se mantiene en el nivel deseado destilando en forma continua el azeótropo formado con la ECH, descartando la fase acuosa y reciclando la ECH destilada al medio de reacción.

Es importante que la cantidad de NaOH agregado sea equivalente a la cantidad de grupos hidroxilos fenólicos en la solución de ECH. Si el álcali está en defecto, la dehidrocloración no se realiza en su totalidad, aumentando el contenido de cloro hidrolizable en el producto epoxidado. Si por el contrario, se usa un exceso de NaOH con respecto al valor equivalente, se producen reacciones secundarias indeseables. La existencia de reacciones secundarias durante la epoxidación se traduce en una disminución del contenido epoxi.

También, se han desarrollado síntesis de novolacas epoxidadas en dos etapas. En la primera de ellas, se hace reaccionar la novolaca con ECH en exceso en presencia de un catalizador (generalmente sales cuaternarias de amonio) en un medio no alcalino y prácticamente anhidro hasta que la mayor proporción de hidroxilos fenólicos se haya eterificado. La segunda etapa la constituye el proceso de dehidrocloración de los éterclorohidrin obtenidos durante la primera etapa, mediante un compuesto alcalino (preferentemente NaOH sólido), (Becker, 1972). La mejor manera de cuantificar la epoxidación es determinando el WPE del producto final. Cuanto mayor sea este último, menor será el porcentaje de epoxidación de los hidroxilos fenólicos. Los WPE obtenidos por esta técnica superan en forma apreciable a los esperados teóricamente.

Lazzerini et al. (1979) sintetizaron novolacas epoxidadas con una proporción muy baja de reacciones secundarias indeseables y con valores de WPE cercanos a los predichos teóricamente (ver Capítulo 2), al menos cuando se trata de novolacas de partida de bajo peso molecular. La temperatura de reacción, el contenido de agua del medio de reacción y el pH de dicho medio son parámetros críticos. La temperatura de reacción se mantiene entre 60°C y 80°C trabajando a presión reducida. El porcentaje de agua óptimo

es alrededor del 1%. El pH debe estar comprendido entre 7 y 8. Este se controla a través de la velocidad de adición de la solución de NaOH. Cuando se utiliza el procedimiento descrito, una novolaca fenol-formaldehído (n=0,2) conduce a un producto epoxidado caracterizado por un WPE= 167 g eq⁻¹ (Figura 2.7). En cambio, si la destilación de la mezcla azeotrópica se realiza a presión atmosférica, donde la temperatura de reacción se mantiene en el rango 95-105°C, y se aumenta la velocidad de adición de NaOH de forma tal que la cantidad de agua en el medio sea alrededor del 5% en peso (pH= 14), la novolaca epoxidada resultante tiene un WPE= 190 g eq⁻¹ (Lazzerini et al., 1979).

Aún tomando todas las precauciones mencionadas, no es posible transformar todos los grupos hidroxilo de una novolaca en grupos epoxi. El peso por equivalente epoxi siempre es mayor al teórico y siempre existe cloro remanente en el producto final. La eficiencia en la epoxidación disminuye y el porcentaje de cloro incrementa considerablemente cuando aumenta el peso molecular de la novolaca de partida y cuando se usan métodos convencionales que operan a temperaturas más altas sin controlar el pH en el medio de reacción.

3.2 SINTESIS

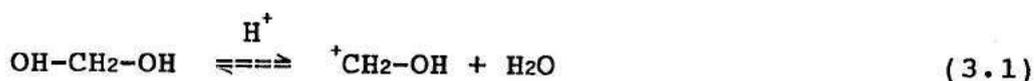
Se describen las condiciones que hemos empleado para la síntesis de novolacas epoxidadas, así como la puesta a punto y calibración de técnicas de caracterización de los productos sintetizados. Además, se analizan los procesos de fraccionamiento del producto final.

3.2.1 NOVOLACAS

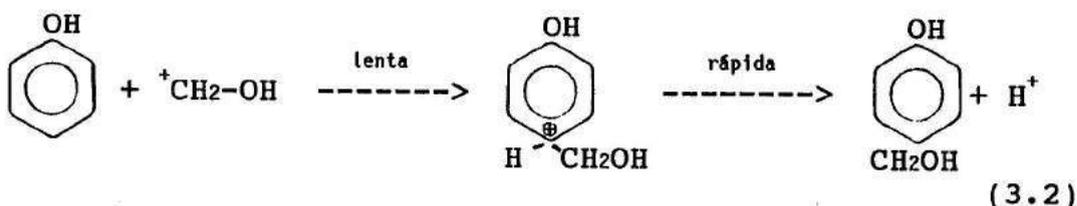
Introducción

Las novolacas se obtienen por reacción de fenol (P) y formaldehído (F) en medio fuertemente ácido, con una relación molar F/P comprendida entre 0,5 y 0,8.

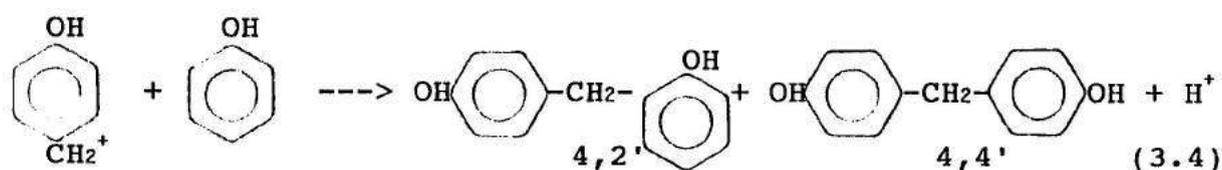
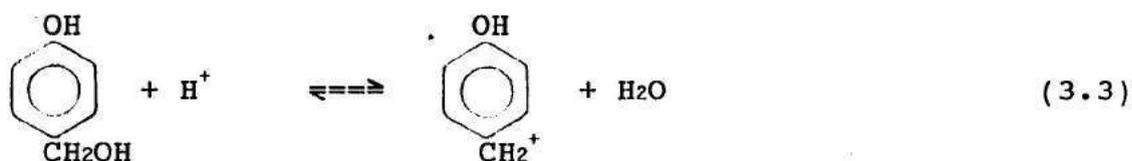
La reacción entre F y P en condiciones ácidas ocurre como una sustitución electrofílica. En una primera etapa, se forma el ión hidroximetilén carbonio a partir del metilenglicol,



La adición del ión hidroxialquilante al fenol, preferentemente en posiciones orto y para, es relativamente lenta, siendo la etapa determinante de la reacción,



El grupo metilol es sumamente inestable en condiciones ácidas. Una vez formado, el ión carbonio benzílico reacciona rápidamente con el fenol generando bisfenoles unidos a través de puentes metileno,



Típicamente, las novolacas son resinas de bajo peso molecular, comprendido entre 500 y 2000 g mol⁻¹ (Figura 3.1). En estas condiciones los productos de condensación son esencialmente lineales debido a la menor reactividad de las unidades fenólicas doblemente reaccionadas (Drumm y LeBlanc, 1972).

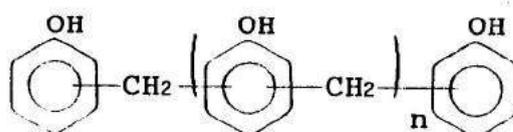


Figura 3.1 Novolaca con grado de polimerización n.

El peso molecular promedio de la estructura mostrada en la Figura 3.1 puede escribirse como:

$$\bar{M}_n = 200 + n 106 \quad (3.5)$$

Por otro lado, el peso molecular promedio en número, incluido el fenol en exceso no reaccionado, para una conversión final de formaldehído igual a la unidad es (Borrajo et al., 1982):

$$\bar{M}_n = \frac{12 (F/P) + 94}{1 - (F/P)} \quad (3.6)$$

donde F/P es la relación molar de formaldehído a fenol usada en la síntesis.

A partir de las ecuaciones 3.5 y 3.6, se encuentra la dependencia entre el grado de polimerización, n, y la relación molar F/P empleada,

$$n = \frac{2 (F/P) - 1}{1 - (F/P)} \quad (3.7)$$

En la Figura 3.2 se ve cómo influye la relación molar F/P en el grado de polimerización promedio en número del producto final. Pequeñas variaciones en F/P provocan grandes cambios en el peso molecular de la novolaca.

Parte experimental

Se utilizaron como reactivos: fenol (reactivo p.a. de Sintorgan, punto fusión= 41°C); formalina (solución acuosa de formaldehído al 37% p/p, $d = 1,0921 \text{ g cm}^{-3}$) y ácido oxálico (reactivo p.a. de Merck). Se emplearon las siguientes

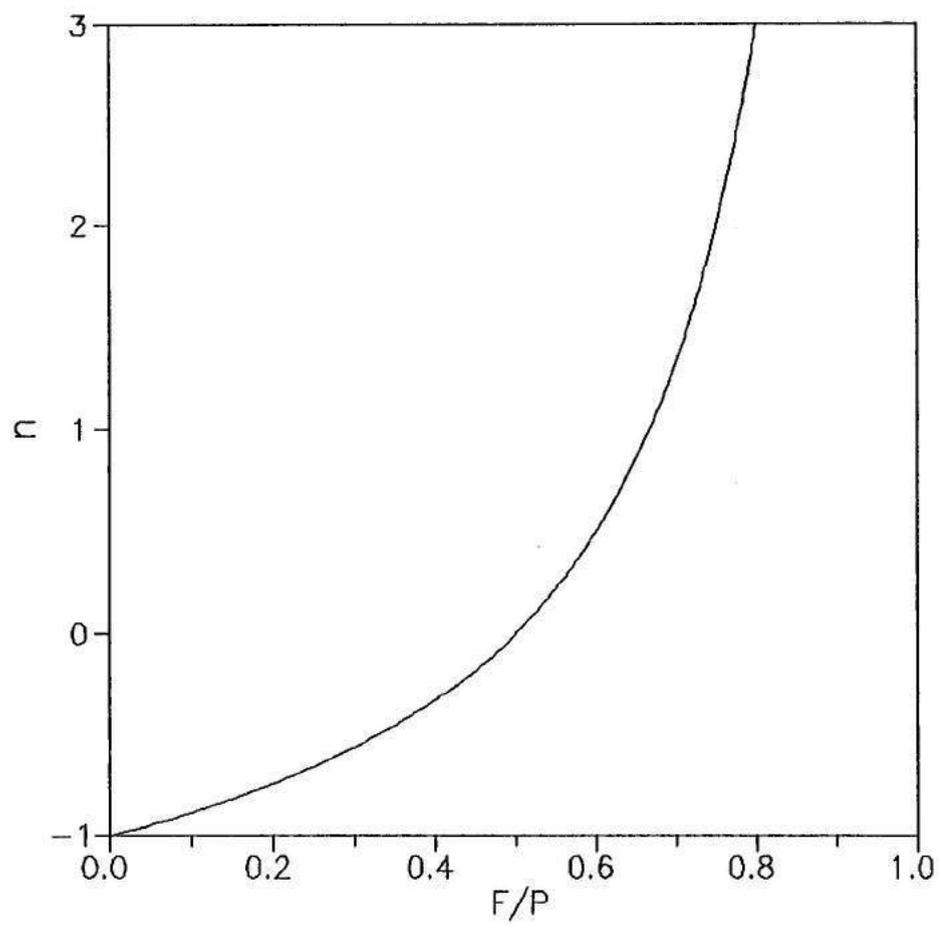


Figura 3.2 Grado de polimerización promedio en número de la novolaca vs relación molar formaldehído/fenol.

relaciones molares: $F/P = 0,56, 0,6, 0,73$, $A/P = 0,01, 0,005$; donde A son los moles de ácido oxálico usado como catalizador.

En la Figura 3.3 se esquematiza el reactor de polimerización. Las polimerizaciones se desarrollaron a temperatura constante, $T = 90^{\circ}\text{C}$, y a presión atmosférica. Se carga el reactor con el fenol fundido y la formalina. Cuando la temperatura es aproximadamente 80°C , se agrega el catalizador (tiempo cero). Se eleva la temperatura a 90°C y se la mantiene durante el transcurso de la reacción, si es necesario enfriando mediante circulación de agua.

A la temperatura seleccionada, el tiempo de reacción para alcanzar una conversión de formaldehído mayor al 99% es de seis horas, para $F/P = 0,56$ y $A/P = 0,005$. Esto se comprobó analizando muestras durante el curso de la polimerización a diferentes tiempos y determinado en cada una de ellas el formaldehído libre (Figura 3.4). Para ello, se convierte cuantitativamente el formaldehído en la correspondiente oxima por adición de hidrocloreuro de hidroxilamina y se titula potenciométricamente el ácido clorhídrico liberado (Haslam y Soppet, 1953).

Una vez finalizada la polimerización, se descarga la resina del reactor y se destila a presión reducida, a 120°C , para eliminar el agua.

El fenol libre en exceso se extrajo por dos métodos diferentes: i) destilación en corriente de vapor a presión reducida; ii) disolución de la resina en solución alcalina y posterior precipitación a pH 4-5 (Apéndice I). Este último se fundamenta en que las especies de mayor peso molecular son más básicas, precipitando en primer término al acidificar la solución alcalina. De esta forma, controlando el pH es posible precipitar

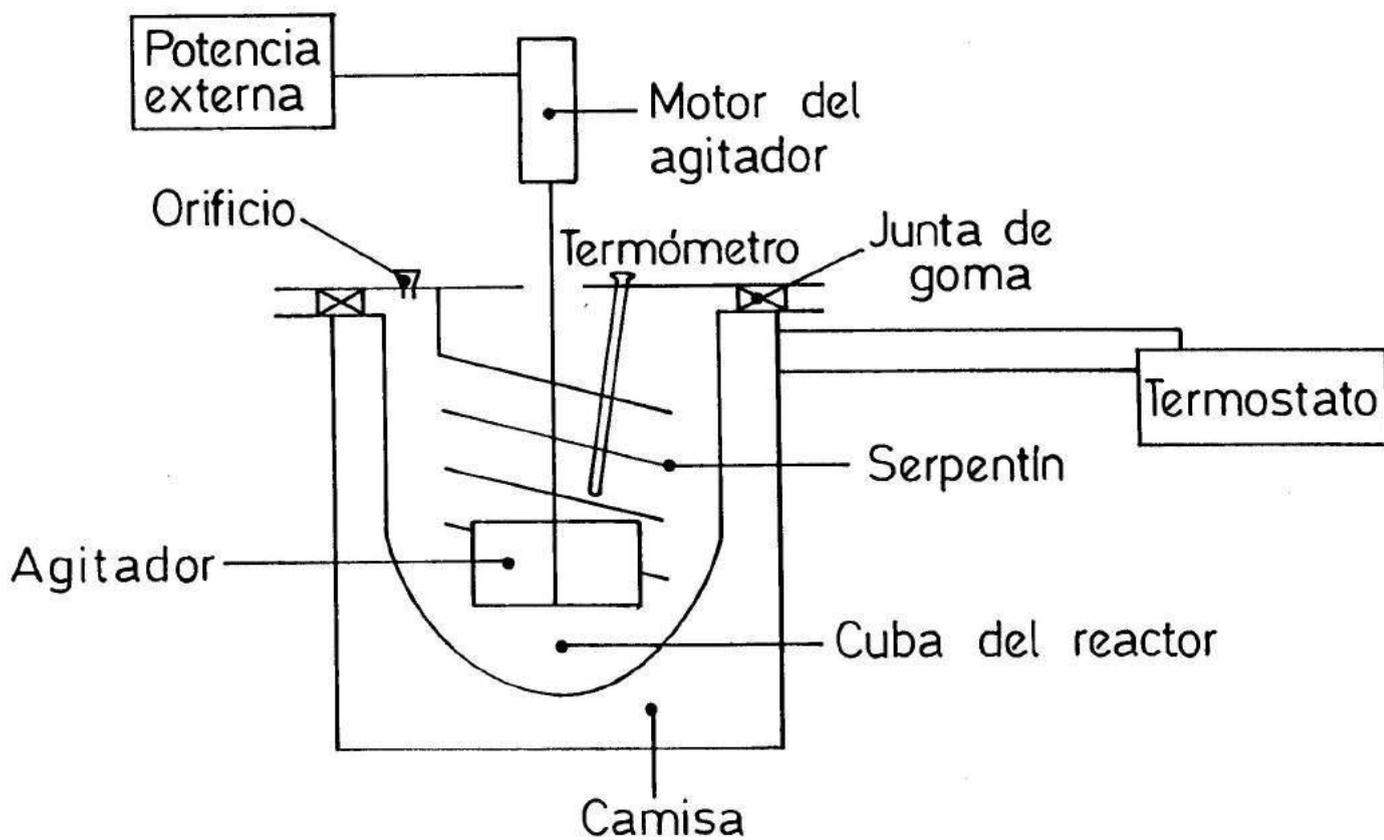


Figura 3.3 Reactor de polimerización para la producción de novolacas.

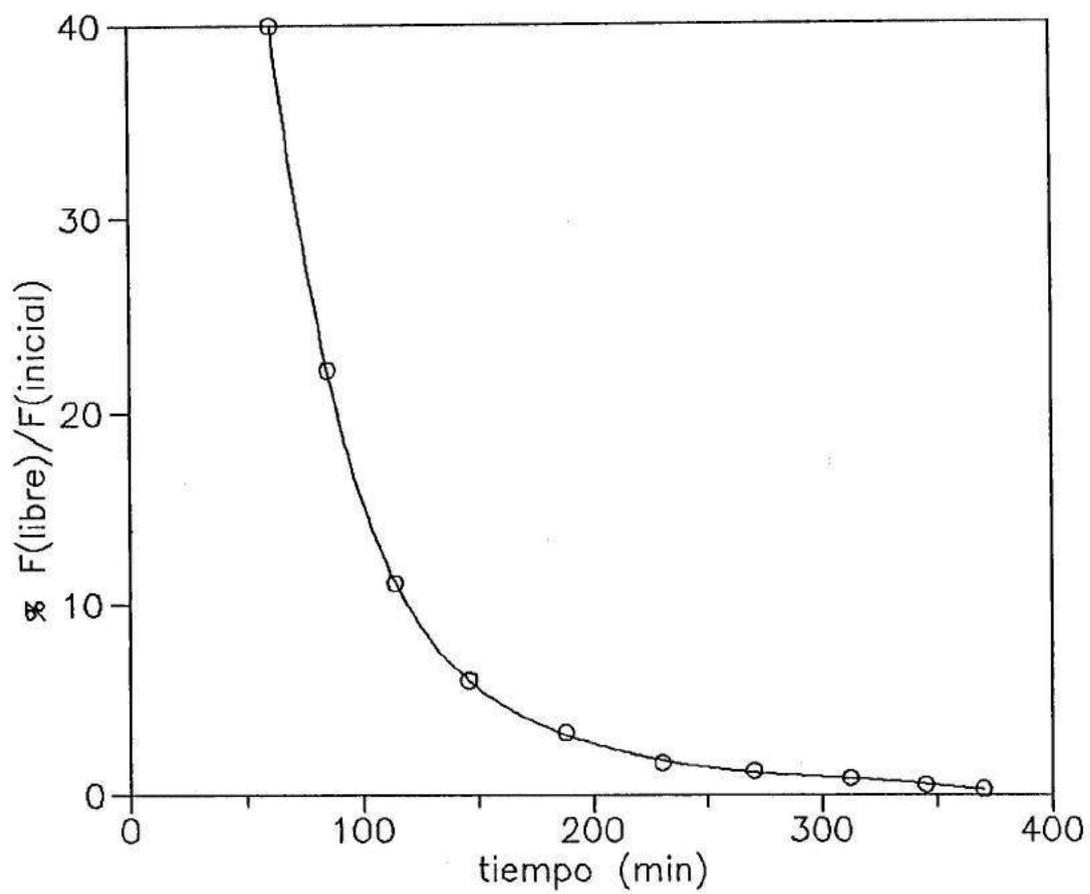


Figura 3.4 Porcentaje de formaldehído libre con respecto al inicial como una función del tiempo de polimerización.

la resina excepto el fenol que queda en solución.

Si bien ambos métodos son eficientes en la eliminación del fenol, el primero de ellos es sumamente tedioso en cuanto al tiempo que requiere. Por ejemplo, una novolaca sintetizada en el laboratorio (F/P= 0,6, A/P= 0,01) con un porcentaje de fenol libre de aproximadamente 20% al final de la reacción, necesitó 15 horas de destilación continua para reducir su contenido en fenol a 2,6%. En cambio, cuando se emplea el segundo método, el porcentaje de fenol libre se reduce a 0,02%, siguiendo la secuencia de operaciones indicadas en el Apéndice I.

En la Figura 3.5 se muestra la distribución de pesos moleculares obtenida por cromatografía de permeación de geles (GPC, Waters 510 con detector IR, set de columnas de ultrastyrigel de 100, 100, 500 y 10^4 Å, THF a 1 ml min^{-1}) para una novolaca (F/P= 0,6, A/P= 0,01, sin extracción de monómero residual). Los picos se identifican como fenol, dímero, trímero, tetrámero y especies de mayor peso molecular. El volumen de elución del fenol se corroboró inyectando en el cromatógrafo sólo este compuesto.

En la Figura 3.6 se muestra la curva de calibración de novolacas que relaciona las masas molares con los volúmenes de elución. Los puntos experimentales corresponden al monómero, dímero, trímero y tetrámero. Es posible calcular el peso molecular promedio en número mediante procedimientos convencionales expresando la escala de volúmenes de elución en masas molares. El \bar{M}_n obtenido por GPC para la novolaca de la Figura 3.5 es 248 g mol^{-1} , valor muy próximo al teórico (ecuación 3.6), $\bar{M}_n=253 \text{ g mol}^{-1}$.

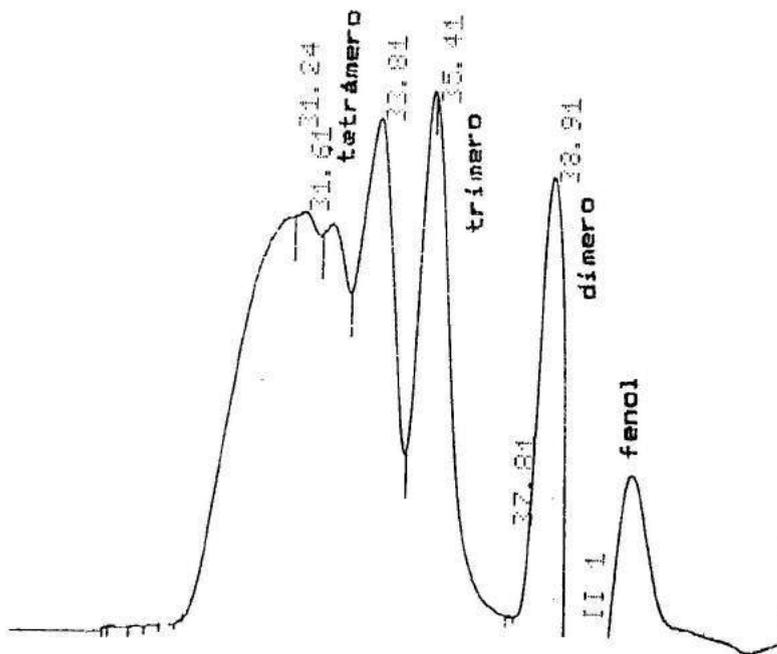


Figura 3.5 Cromatograma (GPC) de una novolaca (ver en el texto las condiciones experimentales).

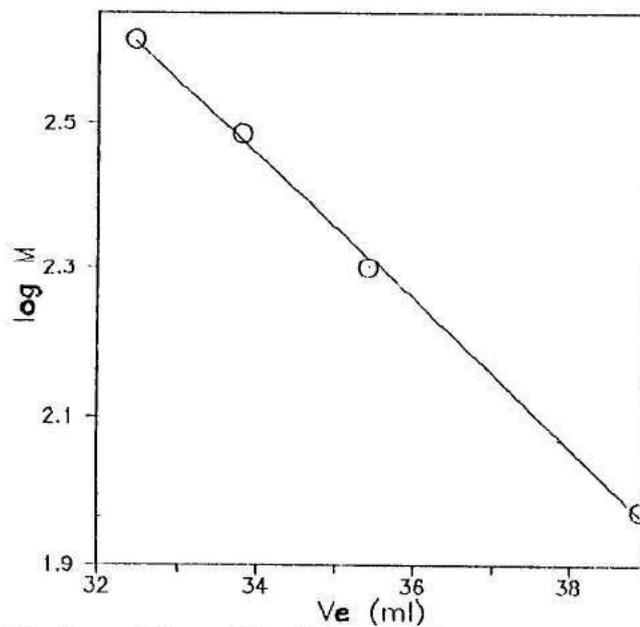


Figura 3.6 Curva de calibración interna de novolacas obtenida usando los picos para el monómero, dímmero, trímero y tetrámero.

3.2.2 EPOXIDACION DE NOVOLACAS

Se epoxidó una novolaca sintetizada en el laboratorio (F/P= 0,6, A/P= 0,01, sin extracción del fenol libre) utilizando epiclorohidrina (reactivo p.a. de Ciba-Geigy) en exceso como agente epoxidante y una solución acuosa de NaOH al 40% p/v como catalizador.

En la Figura 3.7 se muestran las etapas típicas involucradas en la obtención de novolacas epoxidadas. Algunas de las condiciones de síntesis son de suma importancia para lograr un alto grado de epoxidación de los OH fenólicos (Apéndice II).

Se carga el reactor con la epiclorohidrina (ECH) y la novolaca; la relación entre el número de moles de ECH y el número de grupos hidroxilo fenólicos es 7:1. Se agrega una alícuota de la solución de NaOH y se aumenta la temperatura hasta que comienza a destilar el azeótropo ECH/H₂O (99-103°C). El agua se destila continuamente a través de la mezcla azeotrópica con ECH. De los vapores condensados, se descarga la fase acuosa, mientras que la capa orgánica se recicla constantemente al medio de reacción.

El control de la temperatura de reacción se realiza de forma tal de lograr una velocidad de destilación conveniente. Una vez que la destilación ha comenzado, se regula la velocidad de adición de la solución de NaOH controlando el pH y manteniéndolo entre 7 y 8.

La velocidad a la cual se agrega la solución alcalina es crítica. Debe ser proporcional a la velocidad de remoción de agua de la mezcla reaccionante para mantener el nivel de agua necesario en el medio de reacción, y también a la velocidad de

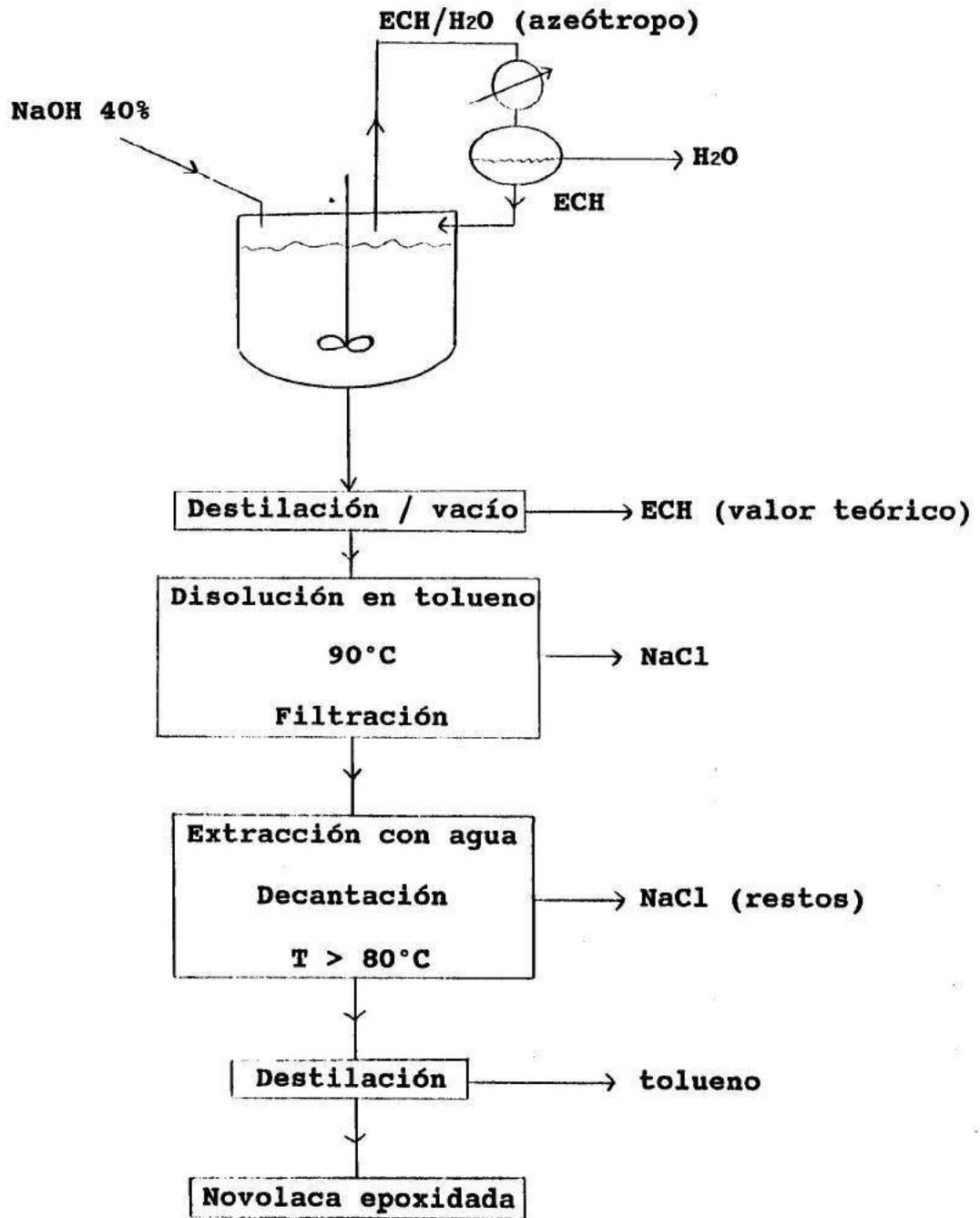


Figura 3.7 Etapas típicas en la producción de novolacas epoxidadas.

epoxidación de la novolaca para que la concentración de NaOH y el pH se mantengan en los niveles deseados.

El agregado constante de la solución alcalina se realiza hasta que el número de moles de NaOH agregados sea equivalente al número de grupos hidroxilo fenólicos en la solución de ECH. Una vez finalizada la adición del álcali, proceso que lleva aproximadamente 4 horas, se mantiene el medio de reacción a la misma temperatura por un período adicional de 30 minutos. Esta etapa asegura la remoción de la mayor parte del agua residual del medio. El volumen de agua recogida al final de la reacción coincidió con el valor esperado. Este se puede calcular en forma teórica teniendo en cuenta el agua introducida en el reactor con la solución de NaOH y el agua formada durante la reacción.

Se descarga la solución de resina en ECH del reactor y se destila a presión reducida a temperatura no mayor que 150°C para recuperar la totalidad de la ECH en exceso.

La resina se enfría a 90°C y se agrega tolueno en la siguiente proporción: partes tolueno (en volumen)/partes novolaca (en peso)= 3,4:1. El agregado del solvente disminuye la viscosidad del medio y facilita la etapa de filtración de los cristales de NaCl. Durante esta etapa, la temperatura se mantiene en 90°C. El filtrado se lava repetidamente con agua a 80°C a efectos de eliminar los restos de sal. A la misma temperatura, la solución salina se separa de la fase orgánica en ampolla de decantación. Finalmente, se recupera la resina eliminando el tolueno por destilación a 125°C. En la Figura 3.8 puede verse como se mantiene la distribución de las especies moleculares al pasar de la novolaca (F/P=0,73, A/P=0,005) a la misma novolaca luego de ser epoxidada cuando se emplea el procedimiento descripto.

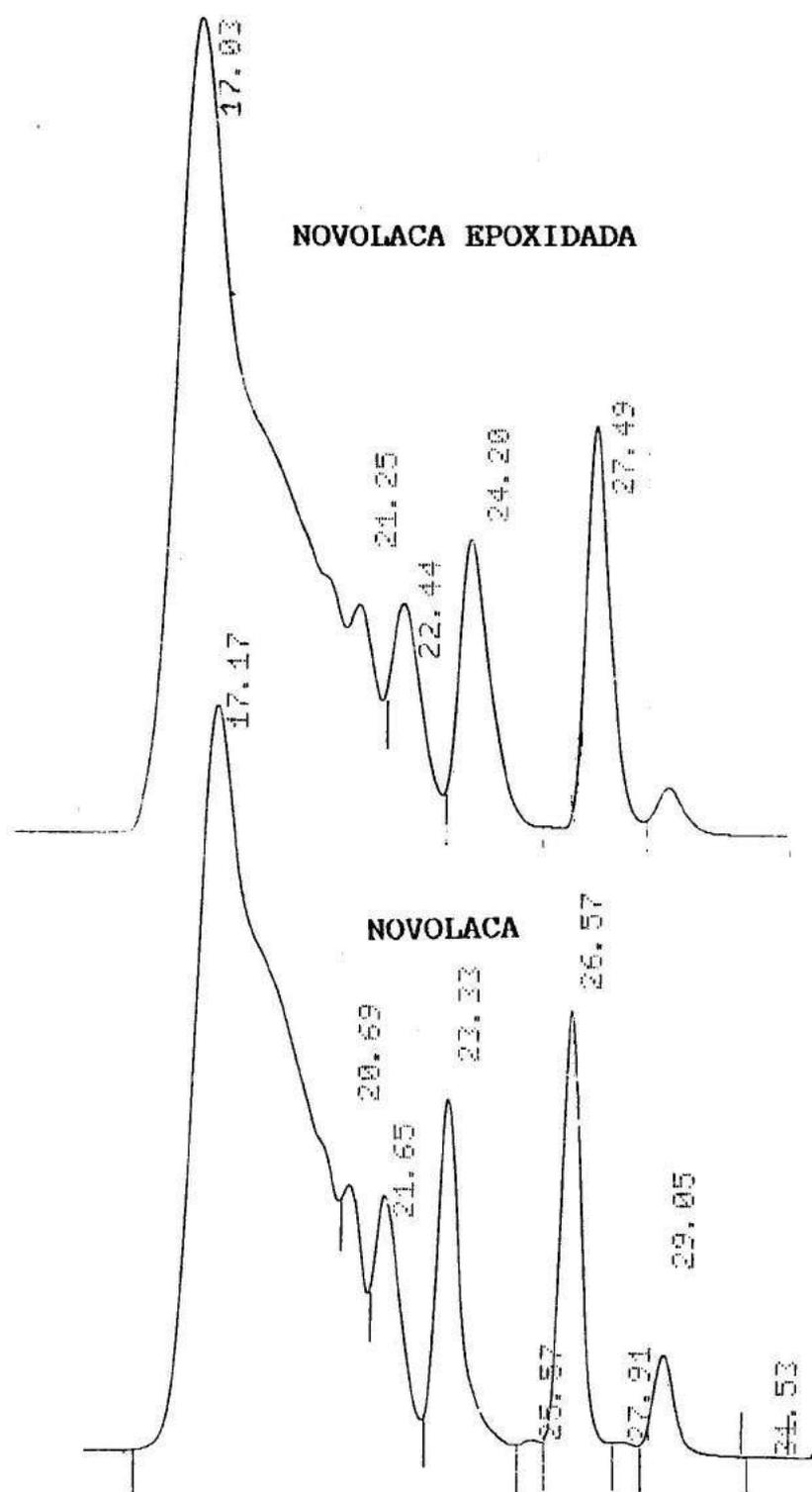


Figura 3.8 Cromatogramas (GPC) de una novolaca ($n=0,73$) y de la misma novolaca luego de ser epoxidada. Condiciones experimentales: detector UV ($\lambda=254$ nm), set de columnas ultrastyrigel (100, 100 y 500 Å), THF a 1 ml min^{-1} .

En la Figura 3.9 se muestra el cromatograma (GPC, Waters 510 con detector UV, set de columnas de ultrastyragel de 100, 100 y 500 Å, THF a 1 ml min⁻¹) de la novolaca epoxidada. Claramente, se distinguen el fenilglicidiléter (PGE), es decir, fenol epoxidado, dímero, trímero, tetrámero y especies de mayor peso molecular. El volumen de elución para el PGE se comprobó inyectando este compuesto puro.

El peso por equivalente epoxi (WPE) determinado para la novolaca epoxidada es $WPE = 194,4 \text{ g eq}^{-1}$. El método para determinar el WPE se basa en la reacción del grupo epoxi con ácido clorhídrico en piridina para dar la clorohidrina correspondiente, y posterior determinación del ácido en exceso por titulación con base standard (Urbansky et al., 1977). Si bien el valor del WPE es comparable al de varias resinas comerciales, es más alto del que uno esperaría basándose en consideraciones teóricas (Figura 2.7), debido a las reacciones secundarias que son muy difíciles de controlar en escala de laboratorio.

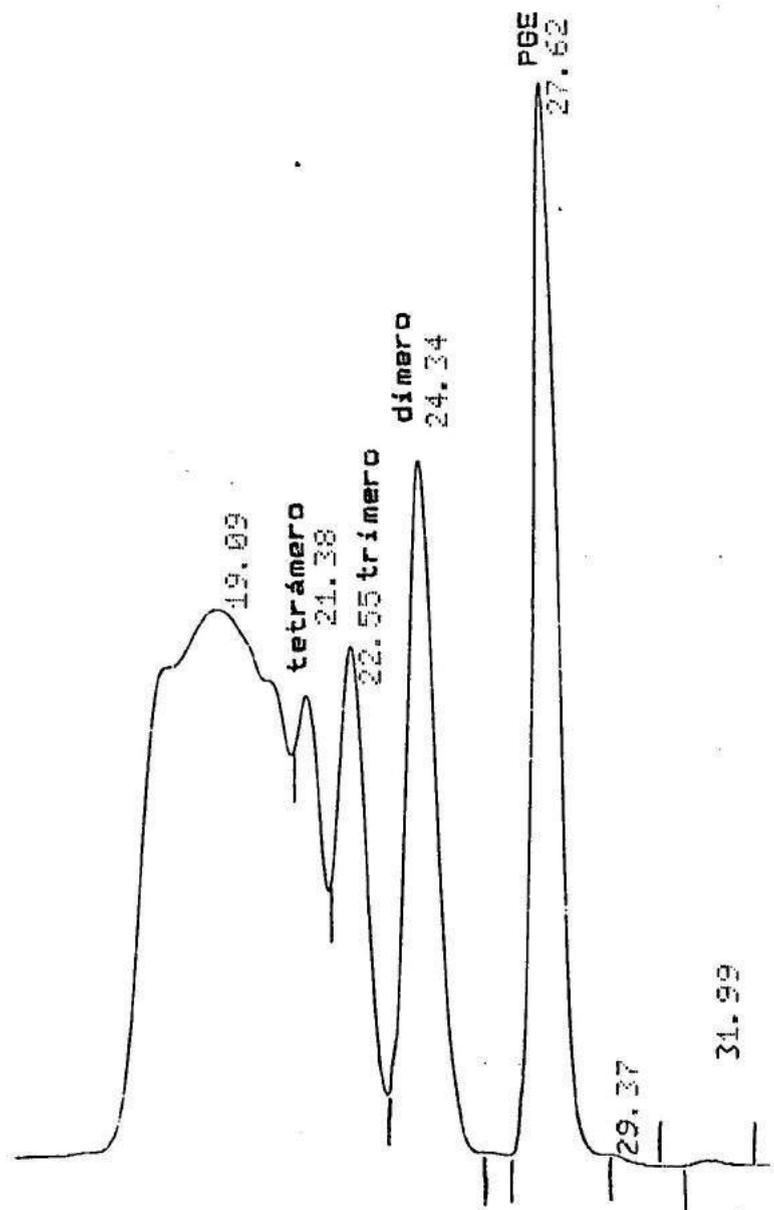


Figura 3.9 Cromatograma (GPC) de una novolaca epoxidada (ver en el texto las condiciones de síntesis).

3.2.3 FRACCIONAMIENTO DE NOVOLACAS EPOXIDADAS

En la etapa de purificación, las novolacas epoxidadas se disuelven en un solvente apropiado con el fin de reducir su viscosidad y permitir la filtración de los cristales de NaCl. Los solventes más comunes son metiletilcetona y tolueno.

A efectos de analizar si en esta etapa de purificación de las resinas se produce un fraccionamiento de las mismas, se hizo un estudio de la solubilidad de las novolacas epoxidadas en tolueno a distintas temperaturas. El procedimiento fue el siguiente: se disuelve la novolaca epoxidada ($n = 1,7$) a 90°C , respetando la concentración que se utiliza en la técnica de síntesis. Se toman diversas muestras y se mantiene cada una de ellas en un baño termostatzado a distintas temperaturas. Una vez alcanzado el equilibrio, se toman muestras del líquido sobrenadante para cada temperatura y se analizan con el cromatógrafo de permeación de geles (GPC). En la Figura 3.10 se ven los cromatogramas de la novolaca epoxidada en tolueno para las distintas temperaturas seleccionadas. Para una temperatura de 90°C , la novolaca epoxidada está disuelta completamente en el solvente y el correspondiente cromatograma muestra la presencia de una fracción significativa de especies de alto peso molecular. A medida que la temperatura disminuye, paulatinamente la fracción disuelta se enriquece en especies de menor peso molecular. A 18°C , la mayor parte de la fracción disuelta consiste en PGE, dímero y trímero.

A partir de los resultados obtenidos, si se utiliza tolueno para facilitar la etapa de filtración, se debe tener la precaución de trabajar a altas temperaturas. Esto es, la temperatura se debe mantener cercana a 90°C antes y durante la etapa de filtración. De otro modo, fracciones de la novolaca

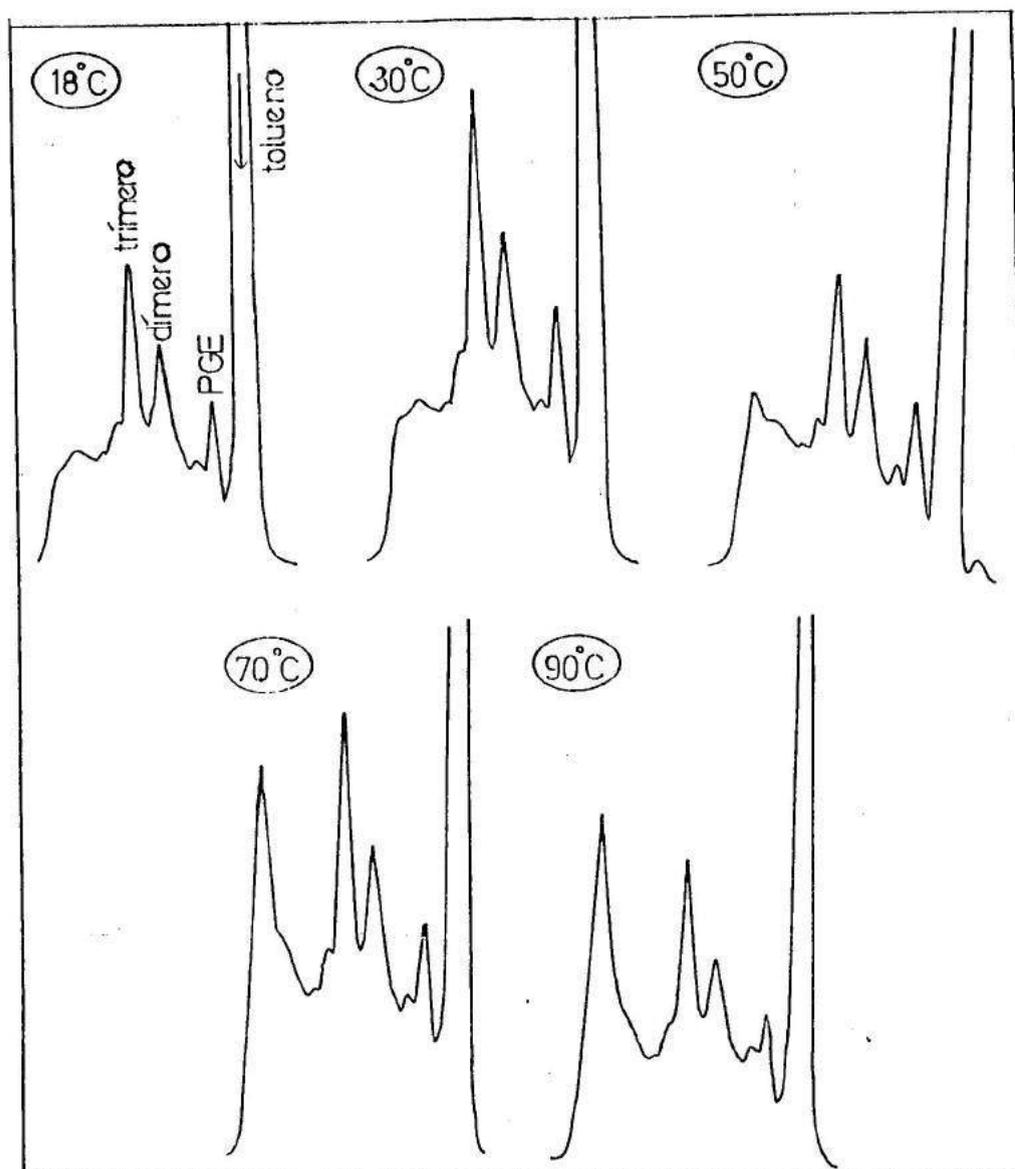


Figura 3.10 Cromatogramas (GPC) de una novolaca epoxidada ($n=1,7$) disuelta en tolueno a diferentes temperaturas. Condiciones experimentales: detector UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$), set de columnas ultrastyrigel (100, 100 y 500 Å), THF a 1 ml min^{-1} .

epoxidada de alto peso molecular serán retenidas en el filtro junto con trazas de NaCl.

Desde otro punto de vista, es factible fraccionar fácilmente novolacas epoxidadas empleando tolueno como solvente. Esto permitiría obtener diferentes novolacas epoxidadas en un amplio rango de pesos moleculares, por fraccionamiento de un único batch.

3.3 CONCLUSIONES

En la síntesis de novolacas epoxidadas se controló el contenido de agua en el medio de reacción (destilando el azeótropo ECH/agua), y el pH (controlando la velocidad de adición de la solución de NaOH). Trabajando a presión atmosférica, la temperatura de reacción osciló en 99-103°C. El WPE obtenido fue mayor al que puede calcularse teóricamente, debido a reacciones secundarias (Capítulo 2), que ocurren en mayor proporción a las temperaturas utilizadas.

Junto con el contenido de agua y el pH del medio, la temperatura de reacción es un parámetro significativo que determina la eficiencia de la epoxidación. Es conveniente operar a bajas temperaturas, entre 60 y 80°C, reduciendo la presión total a la cual destila la mezcla azeotrópica ECH/agua.

Cuando se emplea tolueno a efectos de reducir la viscosidad de la novolaca epoxidada, antes de la etapa de filtración, se debe tener la precaución de trabajar a temperaturas cercanas a 90°C, antes y durante la filtración, para evitar la precipitación de especies de alto peso molecular. Por otro lado, se puede utilizar la disolución fraccional en tolueno para producir novolacas epoxidadas con diferentes pesos moleculares promedio, a partir de un único batch.

La síntesis de la novolaca epoxidada permitió la asignación de los picos obtenidos en el cromatograma (GPC) respecto a la efectuada para la novolaca sin epoxidar. Esta asignación permitió la caracterización del producto comercial que se utiliza en el resto del trabajo.

CAPITULO 4

ESTRUCTURA DE NOVOLACAS EPOXIDADAS

Se caracteriza una novolaca epoxidada comercial determinando el peso molecular promedio en número (\bar{M}_n), el peso por equivalente epoxi (WPE), el peso por equivalente epoxi más hidroxilos (WP(E+OH)), y el porcentaje de cloro residual. Con los resultados experimentales obtenidos y considerando algunas reacciones colaterales típicas durante el proceso de epoxidación, es posible dilucidar la estructura más probable del producto comercial.

4.1 CARACTERIZACION

Se analiza la estructura química de una novolaca epoxidada. Se trata del producto comercial EPN 1138 de Ciba-Geigy. En la Figura 4.1 se muestra la estructura indicada por el fabricante suponiendo una eficiencia del 100% en la transformación de hidroxilos fenólicos en grupos epoxi.

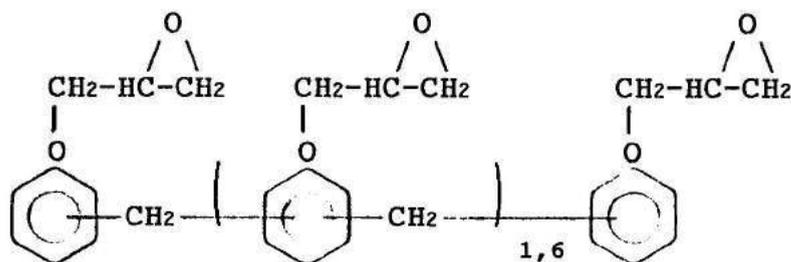


Figura 4.1 Estructura de catálogo para la novolaca epoxidada comercial EPN 1138 de Ciba-Geigy

Se caracterizó un batch de EPN 1138, determinando:

i) Peso por equivalente epoxi, WPE.

El método empleado para su determinación se basa en la reacción de cloruro de piridina con el grupo epoxi generando la clorohidrina correspondiente, y posterior determinación del ácido en exceso por titulación con base standard (Urbansky et al., 1977).

ii) Peso por equivalente epoxi más oxhidrilos, WP(E+OH).

La presencia de grupos epoxi, altamente reactivos, en la resina donde se quiere determinar grupos hidroxilo, complica la determinación de estos últimos. Por esta razón, en el método empleado se determinaron simultáneamente ambos grupos. En primer término, reaccionan los grupos epoxi con perclorato de piridina y luego se procede a la acetilación de los grupos hidroxilo con anhídrido acético (May, 1988).

iii) Cloro residual

Tanto la adición anormal de la epiclorohidrina (ECH) como la dehidrocloración incompleta, son procesos que frecuentemente se verifican durante la epoxidación cuando el agente epoxidante es la ECH. Como estas reacciones disminuyen el porcentaje de epoxidación de los OH fenólicos, es de interés cuantificarlas. Uno de los métodos de cuantificación consiste en determinar el porcentaje de cloro residual. Para ello, se calcina una muestra de resina en mufla a 550°C y se titulan potenciométricamente los cloruros con AgNO₃ (Apéndice I).

iv) Peso molecular promedio en número, \bar{M}_n

Se determinó por dos métodos: crioscopia en dioxano y cromatografía de permeación de geles (GPC, Waters 510 con detector IR, set de columnas ultrastyrigel 100, 100, 500 y 10⁴ Å,

THF a 1 ml min^{-1}).

En la Figura 4.2a se muestra el cromatograma (GPC) de la EPN 1138, mientras que en la Figura 4.2b se muestra la correspondiente curva de calibración que relaciona las masas molares con los volúmenes de elución. Como puede verse, en el producto comercial no hay fenilglicidiléter (PGE), o lo que es lo mismo, fenol epoxidado. Esto se comprobó inyectando PGE puro (el volumen de elución aparece a valores más altos). La inexistencia de fenol epoxidado indica que en la novolaca fenol-formaldehído de partida, se ha eliminado completamente el fenol, como etapa previa a la epoxidación.

Los picos en la Figura 4.2a corresponden a las especies epoxidadas: dímero, trímero, tetrámero y especies de mayor peso molecular. Comparando los cromatogramas de las Figuras 4.2a y 3.9 (novolaca epoxidada sintetizada en nuestro laboratorio), se ve que la asignación de los picos del producto comercial es la adecuada.

Los puntos experimentales que aparecen en la curva de calibración de la Figura 4.2b, corresponden a PGE, dímero, trímero y tetrámero. El \bar{M}_n se calcula mediante procedimientos convencionales una vez transformada la escala de volúmenes de elución en masas molares.

Para determinar el \bar{M}_n de la novolaca epoxidada comercial por crioscopia, es necesario eliminar completamente el agua que pueda haber sido absorbida por la resina. Las muestras se deshidrataron durante cuatro horas al vacío a 90°C . En la Figura 4.3 se muestran las curvas de enfriamiento para una serie de diluciones del producto comercial. Se empleó dioxano (reactivo p.a. de Merck, $T_f = 11^\circ\text{C}$, $K_f = 4,9^\circ\text{C kg solvente/mol soluto}$) como

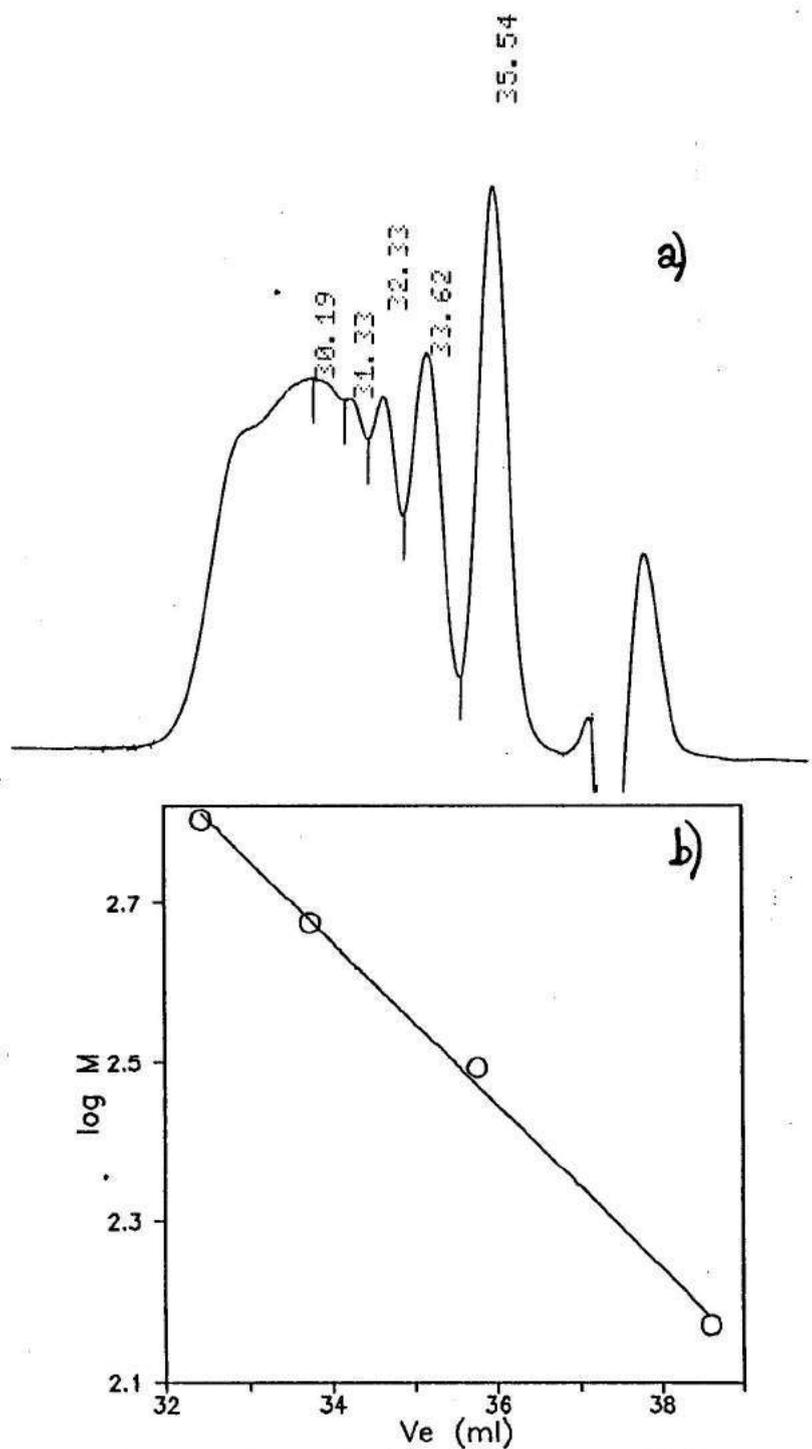


Figura 4.2 a) Cromatograma (GPC) de la novolaca epoxidada comercial (ver en el texto las condiciones experimentales); b) Curva de calibración obtenida usando los picos del dímero, trímero y tetramero (calibración interna), más el pico del (PGE) que pertenece a la misma familia (calibración externa).

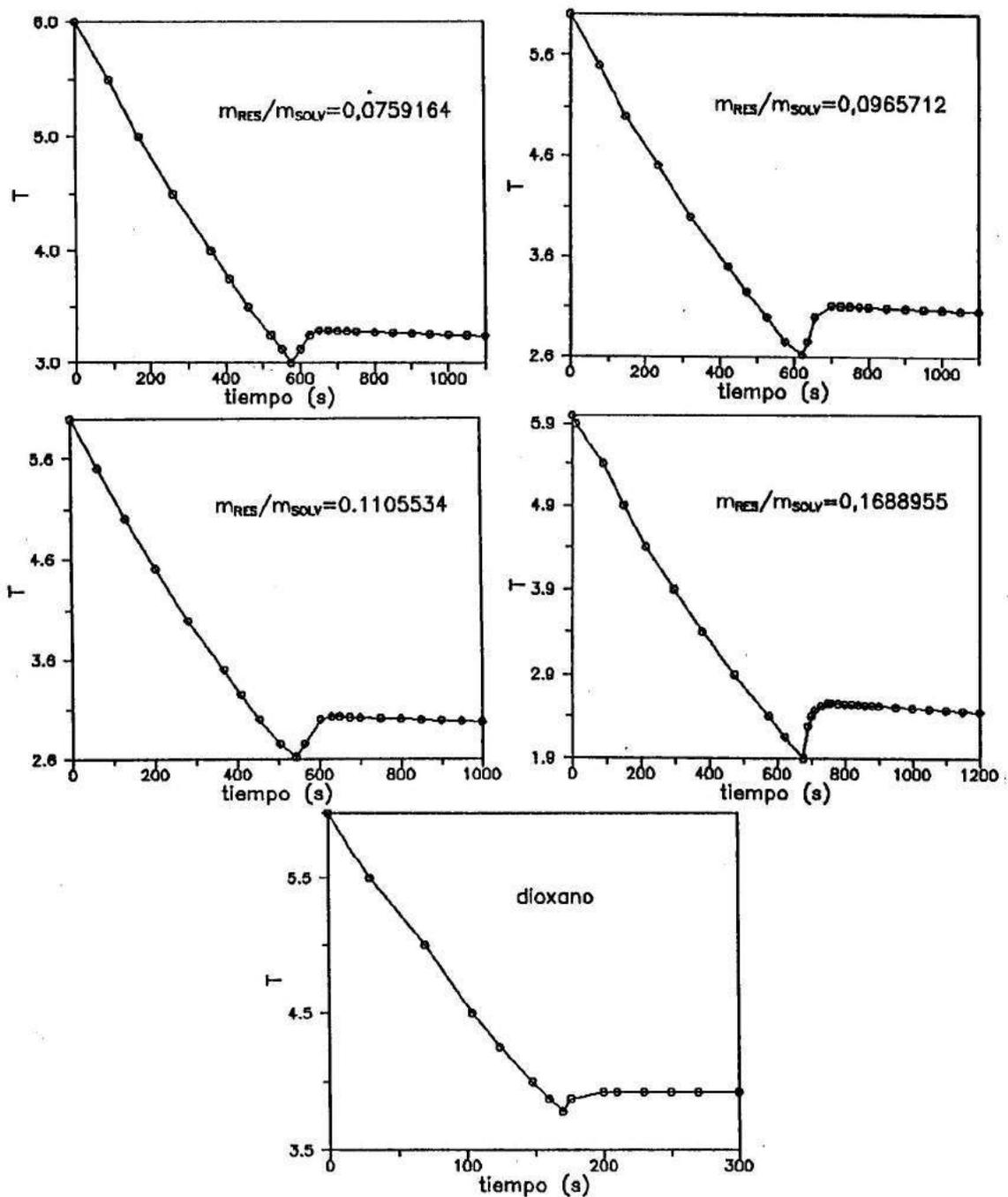


Figura 4.3 Curvas de enfriamiento para dioxano puro y distintas diluciones de EPN 1138 en el solvente.

solvente. El descenso de temperatura crioscópica se midió con un termómetro diferencial Beckman graduado a la centésima de grado. El método para determinar el \bar{M}_n se basa en que el descenso de la temperatura de fusión del solvente por el agregado de un soluto, está ligado a la molalidad de la solución resultante. En la Tabla 4.1, se muestran los resultados obtenidos para las distintas soluciones.

m_{res}/m_{solv} (1)	ΔT (2)	\bar{M}_n (3)	molalidad
0,1689	1,307	633,2	0,267
0,1105	0,8725	620,9	0,178
0,0966	0,783	604,3	0,159
0,0759	0,615	604,9	0,125

(1) m_{res}/m_{solv} es la relación másica de novolaca epoxidada a dioxano.

(2) $\Delta T = T_f(\text{dioxano}) - T_f(\text{solución})$

(3) $M_n = (1000 K_f m_{res}) / (m_{solv} \Delta T)$

Tabla 4.1 Determinación de \bar{M}_n por crioscopia en dioxano.

A continuación se resumen los resultados obtenidos:

i) $WPE = 184,2 \text{ g eq}^{-1}$

ii) $WP(E+OH) = 172 \text{ g eq}^{-1}$

iii) $\%Cl = 0,33$

iv) $\bar{M}_n(\text{Crioscopia}) = 605 \text{ g mol}^{-1}$

$\bar{M}_n(\text{GPC}) = 592 \text{ g mol}^{-1}$

4.2 ESTRUCTURA PROPUESTA

En este punto se analiza la estructura química de la novolaca epoxidada comercial (EPN 1138, Ciba-Geigy). En la Figura 4.1 puede verse la estructura sugerida por el fabricante suponiendo que la totalidad de los grupos hidroxilos fenólicos se convierten en grupos epoxi. Sin embargo, para que ello ocurriera sería necesario un exceso infinito de ECH ($r \rightarrow 0$), como se discutió en el Capítulo 2. Por lo tanto, la estructura mostrada en la Figura 4.1 sólo representa la mayoría de las especies presentes en el producto comercial. Esto es evidente si se compara el valor real de WPE suministrado por el fabricante ($176-181 \text{ g eq}^{-1}$), con el valor del WPE que surge de la estructura propuesta ($158,7 \text{ g eq}^{-1}$). La disminución en el contenido epoxi se debe a la existencia de reacciones colaterales que disminuyen la eficiencia en la epoxidación. La diferencia se atribuye principalmente a la presencia de: a) grupos gliceril, $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$, intra- e intermoleculares que surgen de la reacción entre un grupo epoxi y un OH fenólico que pertenezca o no a la misma molécula, respectivamente; y b) cloro enlazado que proviene de una adición anormal de ECH o bien dehidrocloración incompleta.

En la Figura 4.4 se muestra la estructura sugerida para la novolaca epoxidada comercial. A fin de construir la estructura, los extremos a, presentes en los fragmentos A y B, deben unirse con los extremos a', presentes en los fragmentos C, D y E. Esta representación da una estructura promedio para la novolaca epoxidada. El valor de n, que caracteriza el peso molecular de la novolaca de partida, es el suministrado por el fabricante.

Como puede verse, la reacción intramolecular entre un grupo epoxi y un hidroxilo fenólico (ambos grupos terminales) conduce al fragmento B, mientras que la correspondiente reacción

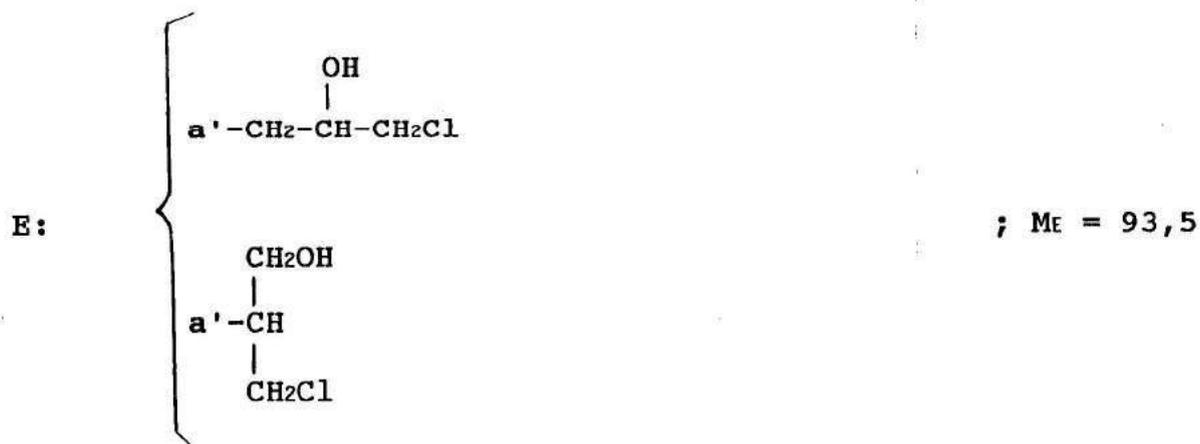
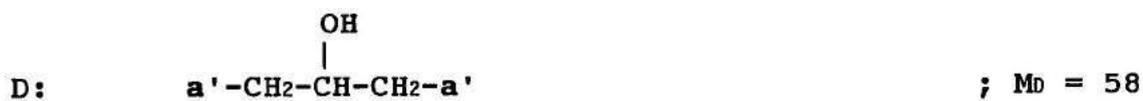
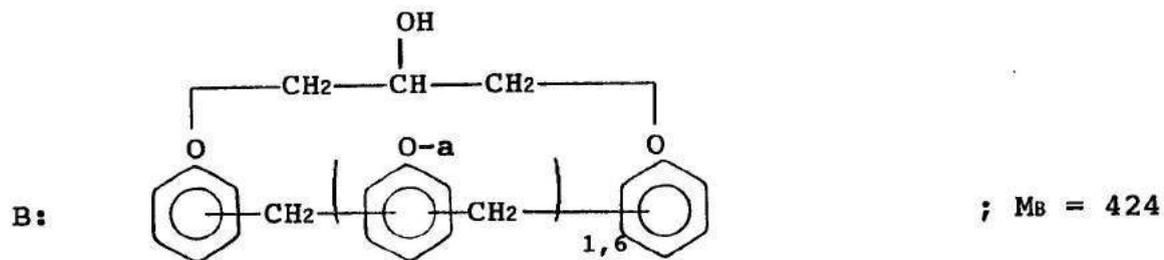
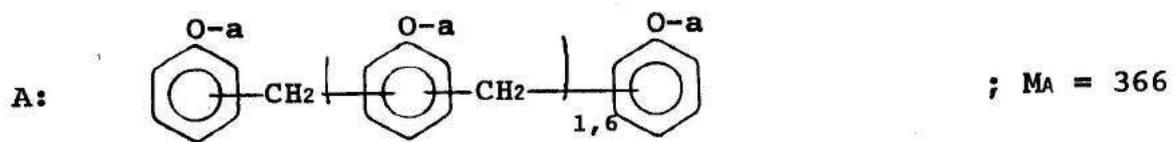


Figura 4.4 Estructura sugerida para la novolaca epoxidada comercial (EPN 1138, Ciba-Geigy).

intermolecular da lugar al fragmento D. El fragmento E considera la posibilidad de que en la estructura existan especies con cloro enlazado.

El número de moles de todos los fragmentos se calcula tomando como base que $B=1$.

Como $\sum a = \sum a'$, se debe verificar que:

$$1,6 B + 3,6 A = C + 2 D + E \quad (4.1)$$

A fin de determinar el sistema, se deben conocer al menos tres parámetros provenientes de la caracterización experimental. Se toma $WPE = 184,2 \text{ g eq}^{-1}$, $\bar{M}_n = 600 \text{ g mol}^{-1}$, $\%Cl = 0,33$.

Considerando el peso molecular de cada fragmento, la masa total del sistema, M_T , está dada por:

$$M_T = 366 A + 424 B + 57 C + 58 D + 93,5 E$$

El número de moles totales, N_T , se calcula teniendo en cuenta que cada vez que se produce una reacción intermolecular, el número de moles disminuye en una unidad,

$$N_T = A + B - D$$

De acuerdo a su definición, el \bar{M}_n se calcula como:

$$\bar{M}_n = 600 = M_T / N_T \quad (4.2)$$

A partir de WPE ,

$$WPE = 184,2 = M_T / C \quad (4.3)$$

Similarmente, del %Cl,

$$E = 0,0033 M_T / 35,5 \quad (4.4)$$

Al resolver el sistema de cuatro ecuaciones (4.1 a 4.4) con cuatro incógnitas, se obtiene

$$B = 1; \quad A = 4,303; \quad C = 16,084; \quad D = 0,365; \quad E = 0,275$$

El valor experimental del peso por equivalente epoxi más hidroxilos es $WP(E+OH) = 172 \text{ g eq}^{-1}$. Para la estructura propuesta, puede calcularse como:

$$WP(E+OH) = M_T / (B+C+D+E) = 167,2 \text{ g eq}^{-1}$$

valor que concuerda satisfactoriamente con el experimental.

Para una totalidad de 19,09 (3,6A + 3,6B) funcionalidades, el porcentaje de epoxidación se calcula como:

$$\% \text{ epoxidación} = 16,084 \times 100 / 19,09 = 84,3$$

Similarmente,

$$\% \text{ ciclos intramoleculares} = 10,5$$

$$\% \text{ extensión de cadenas} = 3,8$$

$$\% \text{ especies cloradas} = 1,4$$

Es necesario admitir que estas estimaciones pueden sufrir algunas variaciones debido a errores experimentales durante la caracterización y al valor asumido de n para la novolaca de

partida. De todos modos, es obvio que la eficiencia de la epoxidación es significativamente menor que 100%, y que la mayoría de las estructuras secundarias son puentes $-\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2-$ formando parte de enlaces intra- e intermoleculares.

4.3 CONCLUSIONES

Las novolacas epoxidadas comerciales no tienen la estructura con la que usualmente se las representa, esto es, el 100% de los grupos hidroxilo fenólicos transformados en arilglicidiléteres.

La caracterización de un producto comercial particular arrojó los siguientes resultados: una eficiencia en la epoxidación de 84,3%, 14,3% de puentes $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ (10,5% de ciclos intramoleculares y 3,8% de extensión de cadenas), y el 1,4% restante corresponde a residuos que contienen cloro.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES DE LA PARTE I

Epoxidación de bisfenol-A con epiclorohidrina

- La relación de reactividades de las etapas de extensión de cadenas sobre epoxidación debe ser cercana a $K= 0,5$ de forma de ajustar los valores del peso molecular promedio en número experimentales con los valores predichos para resinas DGEBA. Este valor concuerda con los pocos datos reportados en literatura: Fisch (1962), estimó un valor de $K= 0,6$ y Batzer y Zahir (1977), reportaron un valor de $K= 0,48$.

- Se desarrollaron ecuaciones teóricas que predicen el peso molecular promedio en número, \bar{M}_n , la funcionalidad promedio en número, \bar{f} , el peso por equivalente epoxi, WPE, como una función de la conversión de hidroxilos fenólicos, P_A y de la relación molar de ECH sobre bisfenol-A, M . Se observa que \bar{M}_n es muy sensible con M y P_A para, $M < 2$. Si se desea obtener una $\bar{f}= 2$ es necesario llevar la reacción a conversión completa de hidroxilos fenólicos. No obstante, para tiempos típicos de la escala industrial y bajos valores de M , esta condición no se cumple. Esto explica porque las resinas DGEBA de moderado y alto peso molecular tienen una funcionalidad promedio, $\bar{f} < 2$.

Epoxidación de una novolaca fenol-formaldehído con epiclorohidrina

- Se desarrollaron ecuaciones teóricas que predicen \bar{M}_n , \bar{f} o WPE como una función de la conversión, exceso de ECH y peso molecular promedio de la novolaca de partida (valor de n), suponiendo un valor de $K=0,5$, como en el caso del bisfenol-A. El acuerdo entre los valores experimentales y predichos es excelente para novolacas de bajo peso molecular ($n \leq 1$), epoxidadas bajo condiciones controladas que minimizan la formación de reacciones secundarias. Sin embargo, para altos valores de n , los valores experimentales de WPE son significativamente mayores que los predichos. Esto ocurre porque la epoxidación es menos eficiente aún operando bajo condiciones controladas. Es posible explicar este comportamiento considerando la posibilidad de formación de ciclos intramoleculares cuando reaccionan grupos hidroxilos y epoxi terminales.

Síntesis de novolacas epoxidadas

- La temperatura de reacción es un parámetro significativo en determinar la eficiencia de la epoxidación. Es conveniente operar a bajas temperaturas, del orden de 70°C , reduciendo la presión total a la que se destila la mezcla azeotrópica ECH/agua.

- Cuando se emplea tolueno para reducir la viscosidad de la novolaca epoxidada antes de la etapa de filtración, se debe tener en cuenta que es necesario mantener la temperatura cercana a 90°C , antes y durante la filtración, para evitar la precipitación de especies de alto peso molecular.

Alternativamente, se puede emplear disolución fraccional en tolueno partiendo de un único batch para producir novolacas epoxidadas con diferente peso molecular promedio.

Estructura de las novolacas epoxidadas

- Las novolacas epoxidadas comerciales no tienen la estructura que usualmente se representa, esto es, el 100% de hidroxilos fenólicos transformados en arilglicidiléteres. La caracterización de un producto comercial particular señala que la eficiencia en la epoxidación es 84.3%, la fracción de puentes $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ es 14,3% (10,5% de ciclos intramoleculares y 3,8% de extensión de cadenas), y que el 1,4% remanente se debe a residuos que contienen cloro.

PARTE II

CAPITULO 6

POLIMERIZACION DE UNA NOVOLACA EPOXIDADA CON UNA DIAMINA AROMATICA

En este capítulo se analiza la reacción de curado de una novolaca epoxidada comercial, derivada de una resina novolaca fenol-formaldehído, con 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS), la cual es una diamina aromática típica empleada en formulaciones de alta temperatura de transición vítrea.

6.1 INTRODUCCION

El curado de prepolímeros epoxi involucra la transformación de líquidos de bajo peso molecular a sólidos amorfos termorrígidos de alto peso molecular por reacción de los grupos epoxi con el endurecedor adecuado. Las propiedades dependen de la estructura de la red generada.

Durante el curado a temperatura constante, pueden ocurrir dos fenómenos de importancia crítica en el procesamiento de termorrígidos: gelación y vitrificación. La gelación se caracteriza por la formación incipiente de material de peso molecular infinito. Previo a la gelación el material es soluble, pero una vez que el sistema ha gelado hay material soluble (fracción de sol) y material insoluble (fracción de gel). A medida que la reacción progresa más allá de la gelación la cantidad de gel aumenta a expensas del sol. Cuando el material gela, la viscosidad se incrementa dramáticamente, y el peso molecular promedio en peso se hace infinito, no así el peso molecular promedio en número que permanece finito.

La vitrificación es la transformación del material en estado de goma al estado vítreo. Usualmente, cuando el curado se desarrolla a $T_{\text{curado}} = \text{Constante}$, el sistema vitrifica como resultado del incremento del peso molecular y la aparición de puntos de entrecruzamiento después de la gelación. Llegado a este punto, toda clase de movimientos moleculares responsables de la movilidad de los grupos reactivos, se "congelan". Estos movimientos, que necesita el sistema para que el curado continúe, son del tipo segmental. El fenómeno de la vitrificación durante el curado tiene lugar sólo cuando $T_{\text{curado}} < T_{g_{\text{max}}}$, donde $T_{g_{\text{max}}}$ es la máxima temperatura de transición vítrea del polímero curado a la máxima conversión posible. La temperatura de transición vítrea del material resultante será igual a la temperatura de curado, $T_g = T_{\text{curado}}$. En realidad, el valor de T_g experimental puede ser algunos grados superior a la temperatura de curado, debido a la dependencia con la velocidad de calentamiento y al pequeño avance de reacción producido en estado vítreo. Cuando $T_{\text{curado}} > T_{g_{\text{max}}}$, el polímero permanece en el estado de goma. El rasgo más importante de la vitrificación es que la reacción química comienza a estar controlada por difusión y el avance adicional de la reacción tiene lugar a muy baja velocidad.

El parámetro más importante que gobierna el estado del material es la conversión química. El conocimiento de la cinética de la reacción de curado es importante y útil para predecir la conversión química alcanzada después de un programa de curado.

La temperatura de transición vítrea (T_g) muestra un considerable incremento al producirse cambios en la conversión química durante el curado de un material termorrígido. T_g es un parámetro importante debido a que diversas propiedades físicas y mecánicas del material, varían significativamente al pasar por esta temperatura. En sistemas entrecruzados, el incremento de T_g

con la conversión es no lineal, siendo mucho más sensible la dependencia al final de la reacción (alta conversión).

6.2 PARTE EXPERIMENTAL

Sistema químico

La resina epoxi empleada es la EPN 1138 de Ciba-Geigy. Su estructura se discutió en el Capítulo 4 (Figura 4.4).

Se empleó 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS, HT 976, Ciba-Geigy) como agente de curado. En la Figura 6.1 se muestra su estructura. Tiene un punto de fusión cercano a 176°C, una densidad de 1,38 g cm⁻³ (20°C) y un peso equivalente de 62 g eq⁻¹ (funcionalidad=4).

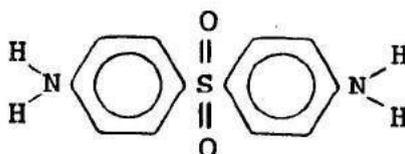
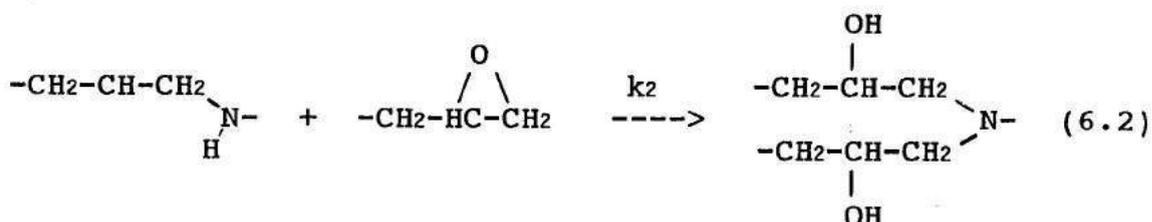
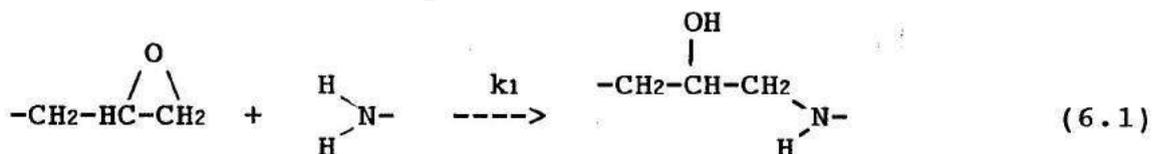


Figura 6.1 Estructura de la DDS

Reacciones / preparación de las muestras

Las reacciones principales que tienen lugar entre una novolaca epoxidada y una diamina aromática son las siguientes:



La primera etapa representa la reacción de un grupo epoxi con la amina primaria que conduce a la formación de un grupo hidroxilo secundario y una amina secundaria. Esta última puede reaccionar con otro grupo epoxi, en una segunda etapa, para dar una amina terciaria y otro grupo hidroxilo secundario.

Reacciones secundarias tales como polieterificación epoxi-hidroxilo secundario y homopolimerización epoxi se pueden considerar despreciables, como se discutirá más adelante. La reactividad de un hidrógeno perteneciente a una amina secundaria es normalmente menor que la correspondiente a un hidrógeno de una amina primaria.

La reacción de curado se desarrolla sin el agregado de catalizador. Como la reacción se activa térmicamente, fue posible seleccionar una temperatura particular a la cual se consigue un

buen mezclado de los reactivos sin que avance en forma apreciable la reacción química. Se seleccionó el siguiente procedimiento: se disolvió la cantidad especificada de DDS en la novolaca epoxidada a 135°C, con agitación constante. Se requirieron alrededor de 2 minutos para lograr una disolución completa, y obtener una solución homogénea. Este procedimiento asegura un mezclado eficiente, y no necesita de la presencia de solvente que podría complicar el análisis de la cinética de la reacción.

La relación másica de amina y de novolaca epoxidada a emplear, está relacionada con el peso por equivalente de DDS (62 g eq⁻¹) y con el peso por equivalente epoxi del producto comercial (184,2 g eq⁻¹),

$$\frac{\text{masa DDS}}{\text{masa novolaca epoxidada}} = r \frac{62}{184,2} \quad (6.3)$$

donde r , conocida como la relación estequiométrica, es la relación de equivalentes de amina a equivalentes de epoxi. Para $r=1$ el sistema está en proporciones estequiométricas, considerando que sólo ocurren las reacciones (6.1) y (6.2).

Procedimiento experimental

Los calores de reacción para diferentes relaciones estequiométricas, se determinaron utilizando calorimetría diferencial dinámica (DSC, Du Pont 990 equipado con una celda DSC 910). Las corridas se desarrollaron desde temperatura ambiente hasta 350°C a una velocidad de calentamiento programada de 10°C min⁻¹. Para evitar procesos de oxidación en el sistema, se trabajó en corriente de nitrógeno. El calor total de reacción aparece como un pico exotérmico. En la Figura 6.2 se muestra un termograma característico. Una vez curadas las muestras en forma

dinámica, se las somete a un nuevo calentamiento usando las mismas condiciones que en el curado para obtener la temperatura de transición vítrea. T_g aparece como un cambio endotérmico sobre un amplio intervalo de temperaturas. En la Figura 6.3 se puede apreciar un termograma típico; la ausencia de un pico de reacción posterior a T_g (calor residual) confirma que las muestras han sido curadas hasta la máxima conversión posible. En este trabajo T_g se define como la temperatura media del rango de temperaturas asociadas con la transición vítrea (ΔT_g).

El incremento en la temperatura de transición vítrea como una función del tiempo, se determinó a ocho temperaturas diferentes: 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260 y 270°C. Las muestras se curaron isotérmicamente dentro de la celda del DSC bajo flujo continuo de nitrógeno por tiempos preestablecidos. Una vez alcanzado el tiempo especificado, las muestras se enfriaron rápidamente a temperatura ambiente. Como la reacción es activada térmicamente, este es un método efectivo para detener la reacción. Posteriormente, las muestras se someten a una velocidad de calentamiento programada de 10°C min⁻¹ para determinar la T_g del material parcialmente curado y el calor residual, ΔH_r , de la reacción remanente. En la Figura 6.4 se muestra un termograma típico. Cuando $T_g = T_{\text{curado}}$, el sistema vitrifica. Luego de la vitrificación, la polimerización continúa a una velocidad muy lenta junto con envejecimiento físico. Este último proceso da lugar a un pico de relajación endotérmica que aparece antes de la exotermia residual, un hecho que complica la medición de ΔH_r . El efecto del envejecimiento físico puede eliminarse calentando a una temperatura justo por encima del pico endotérmico, enfriando y volviendo a calentar (Hale et al., 1991; Choy y Plazek, 1986; Wisanrakkitt y Gillham, 1990a). No obstante, este procedimiento no fue necesario porque el análisis se limitó a resultados en el rango de $T_g \leq T_{\text{curado}}$.

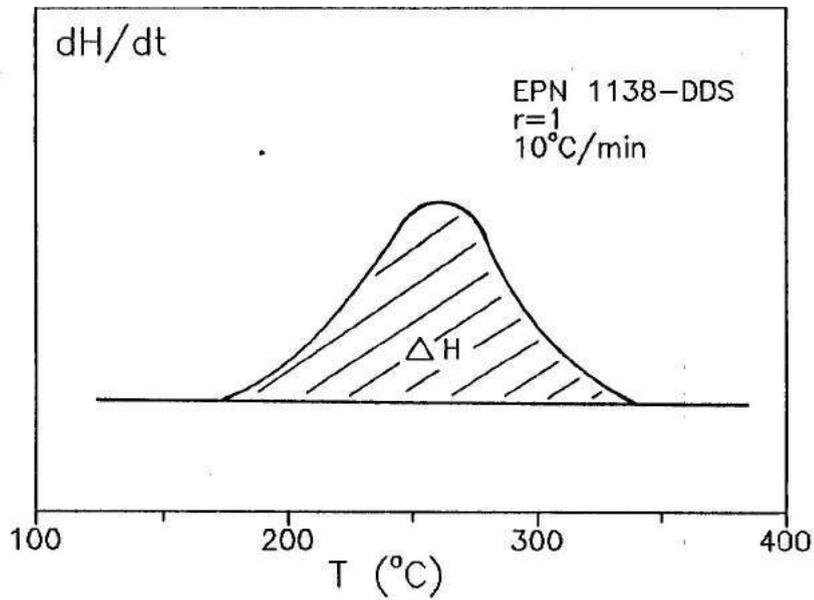


Figura 6.2 Termograma típico en experiencias dinámicas (DSC)

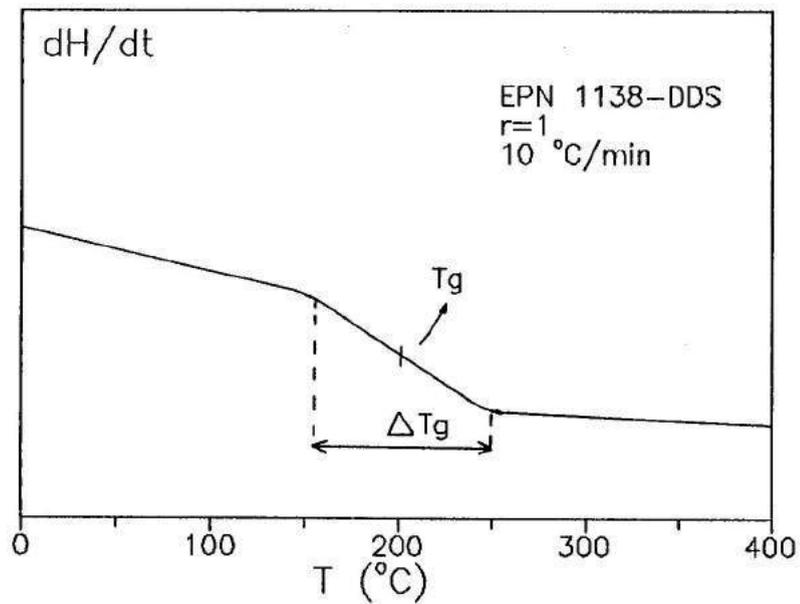


Figura 6.3 Medición de T_g (DSC)

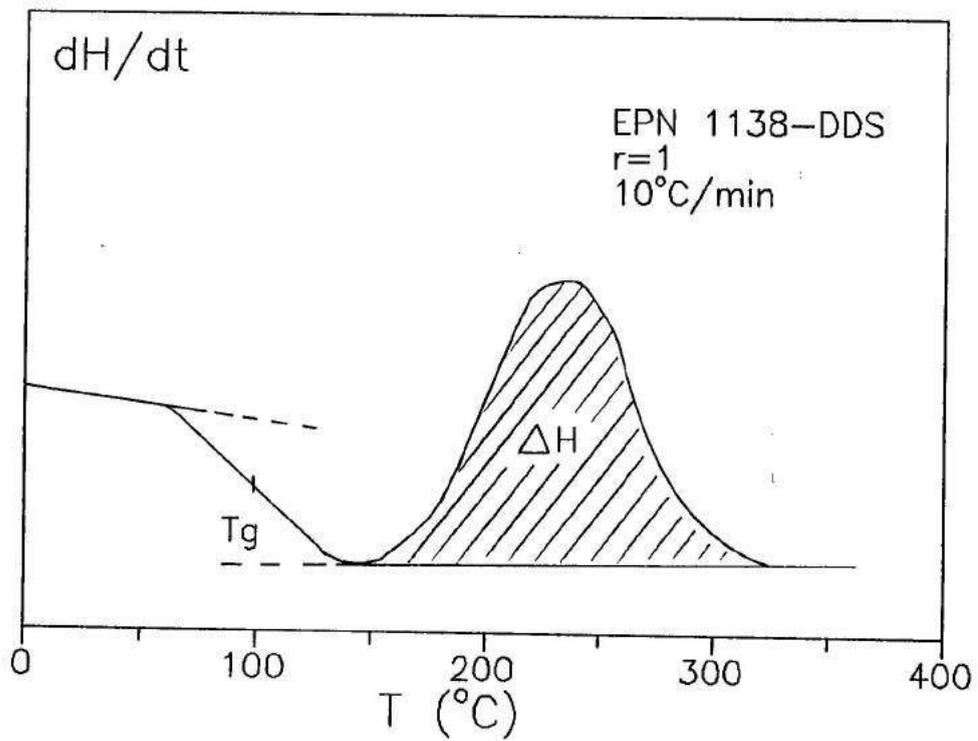


Figura 6.4 Termograma típico (DSC) de una muestra parcialmente curada (28 minutos a $160^{\circ}C$)

Los calores de reacción se determinaron trazando una línea recta que conecta la línea de base antes y después del pico de reacción e integrando el área bajo la curva.

La conversión se define como (Hale et al., 1991):

$$x = \frac{(\Delta H_u - \Delta H_r)}{\Delta H_T} \quad (6.4)$$

donde ΔH_u es el máximo calor que se puede detectar a partir de la reacción de las muestras en el DSC a $10^\circ\text{C min}^{-1}$, ΔH_r es el calor residual de reacción (Figura 6.4), y ΔH_T es el calor total liberado por la reacción epoxi-amina. Este último se puede determinar mediante compuestos modelo que alcancen conversión completa. Se intentó obtener ΔH_T usando fenilglicidiléter (PGE) y DDS como sistema modelo. Sin embargo, no se obtuvieron resultados satisfactorios debido a la alta temperatura necesaria para solubilizar la amina en PGE, lo que provocaba un avance en la reacción química en este proceso. Por este motivo, se tomó un valor de literatura de 105 kJ eq^{-1} , promedio de varias determinaciones (Horie et al., 1970; Grillet et al., 1989; Kamon y Saito, 1983; Kamon y Saito, 1984; Riccardi et al., 1984; Sickfeld y Mielke, 1984; Rozenberg, 1985; Riccardi y Williams, 1986). Mientras que $\Delta H_u = \Delta H_T$ para el curado de resinas epoxi basadas en diglicidiléter del bisfenol-A (DGEBA) con diaminas, $\Delta H_u / \Delta H_T < 1$ para sistemas particulares basados en novolacas epoxidadas (Hale et al., 1991).

Se empleó espectrometría infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) para determinar la máxima conversión que alcanzan formulaciones estequiométricas. Las mediciones se realizaron en un espectrómetro FTIR (NICOLET 5SXC) con una resolución de 4 cm^{-1} en modo de transmisión. Las muestras se prepararon de la

siguiente manera: la muestra sin curar se disolvió en THF, mientras que la muestra curada se mezcló finamente dividida con KBr. La conversión de grupos epoxi se determinó por el cambio del área del pico a 915 cm^{-1} , según:

$$x = 1 - \left(\frac{A}{A_0} \right)_{915} \quad (6.5)$$

donde A_0 y A son las áreas normalizadas respecto al standard interno (pico a 756 cm^{-1}), antes de la reacción y al finalizar la misma, respectivamente. La lectura de la absorbancia de la muestra curada lleva implícito un error considerable. La utilización de un standard interno, grupo cuya concentración no cambia durante la reacción, surge de la necesidad de compensar efectos originados en el cambio del espesor de la muestra.

Los tiempos de gelación se midieron curando muestras a seis temperaturas diferentes: 120, 130, 140, 150, 160 y 170°C , por tiempos preestablecidos, y determinando la solubilidad en tetrahidrofurano (THF). La gelación se caracteriza por la formación incipiente de una fracción insoluble.

6.3 RESULTADOS Y DISCUSION

ΔH_u vs relación estequiométrica: limitación topológica

En la Figura 6.5 se muestra el calor de reacción, ΔH_u , obtenido en DSC a $10^\circ\text{C min}^{-1}$, como una función de la relación estequiométrica, $r = \text{equivalentes de amina} / \text{equivalentes de epoxi}$. Como los valores de ΔH_u se calcularon en base al reactivo en defecto en la formulación, cabría esperar todos los valores en el rango de los valores teóricos, es decir, $105 \pm 5 \text{ kJ eq}^{-1}$. Sin embargo, la situación real es completamente diferente. Sólo para un exceso de amina comprendido entre 20 y 60% ($r = 1,2 - 1,6$), se obtienen los valores esperados, dentro del error experimental. Esto significa que, en estas condiciones, $\Delta H_u = \Delta H_r$ y los grupos epoxi han reaccionado en su totalidad. No obstante, cuando la diamina está en defecto ($r < 1$), no se puede alcanzar reacción completa.

Con el propósito de decidir si la reacción incompleta es el resultado de limitaciones cinéticas o topológicas (Hale et al., 1991; Oleinik, 1981), se sometió la mezcla estequiométrica a calentamientos prolongados a temperaturas $T > T_{g_{\max}}$ (ver las secciones siguientes). T_g aumentó desde 210°C (obtenida luego de la primera corrida en DSC) a 215°C ($T_{g_{\max}}$ de la mezcla estequiométrica). Esto indicaría que el avance de la reacción ha sido muy pequeño, prácticamente despreciable. La conversión después de la primera corrida en DSC es cercana a $x = 0,8$. Esto quiere decir que para $x > 0,8$ el sistema comienza a estar limitado topológicamente. Las limitaciones topológicas impiden que una mezcla estequiométrica de monómeros polifuncionales reaccionen en su totalidad, debido a que los grupos reactivos quedan aislados topológicamente durante el curso estadístico de la reacción de entrecruzamiento. El origen de esta restricción

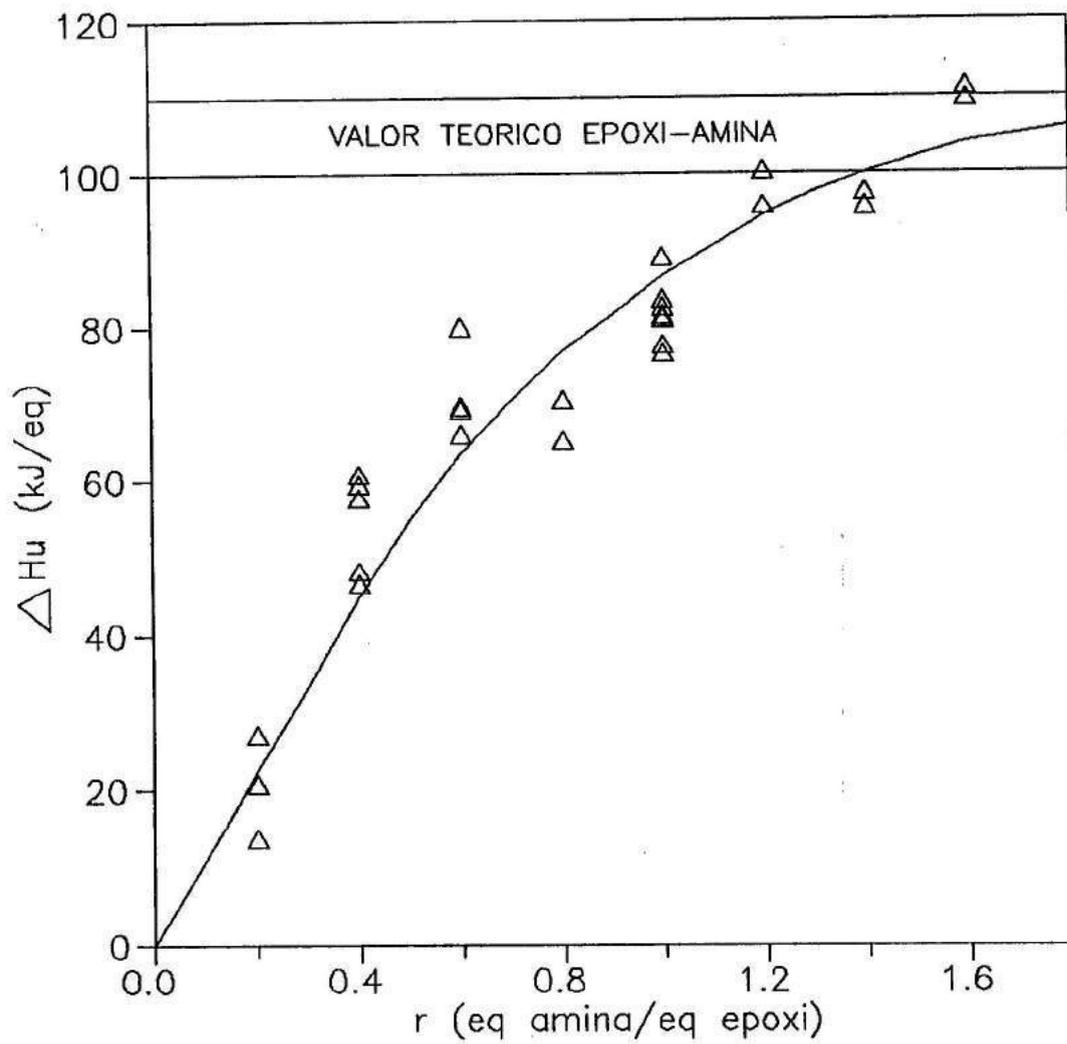


Figura 6.5 Calor de reacción, ΔH_u (expresado por equivalente de reactivo en defecto), obtenido en DSC a $10^\circ\text{C min}^{-1}$, como una función de r .

en la formación de la red puede deberse a que no es posible ligar cada diamina por sus cuatro funcionalidades debido a la rigidez de ambos monómeros. Así, si sólo tres hidrógenos pertenecientes a la amina pueden reaccionar sin restricciones estéricas, la conversión a la cual aparecerían limitaciones topológicas es $x=0,75$, valor cercano al experimental.

Hale et al. (1991) también observaron limitaciones topológicas al curar novolacas epoxidadas con novolacas derivadas de cresoles. El mayor valor de conversión registrado después de una corrida en DSC a $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, fue cercano a 80%, valor que coincide con el que proviene del curado de una novolaca epoxidada con una diamina aromática. La presencia de una cantidad significativa de grupos epoxi sin reaccionar se comprobó cualitativamente por espectroscopía $^{13}\text{CNMR}$ en estado sólido. Luego, se puede concluir que cuando novolacas epoxidadas se curan con una cantidad estequiométrica de un endurecedor rígido, se alcanzará una conversión límite debido a limitaciones topológicas. La presencia de grupos epoxi y amina sin reaccionar da lugar a un material termorrígido final "reactivo", capaz de reaccionar con diversas moléculas pequeñas funcionalizadas que penetren en la estructura. Esto constituye una consideración a tener en cuenta en el uso de estos materiales.

Se registraron espectros de absorción en el infrarrojo para una mezcla estequiométrica: sin curar y curada a la máxima conversión posible (120 minutos a 220°C). En la Figura 6.6 se pueden apreciar ambos espectros IR. Las áreas normalizadas del pico de epoxi a 915 cm^{-1} , para la resina curada y sin curar, son 0,148 y 1,126, respectivamente. Esto da como resultado $x=0,87$, con un rango de error apreciable que depende fuertemente de como se tome la línea base para la muestra curada. En cualquier caso, el espectro FTIR agrega una evidencia adicional a la existencia

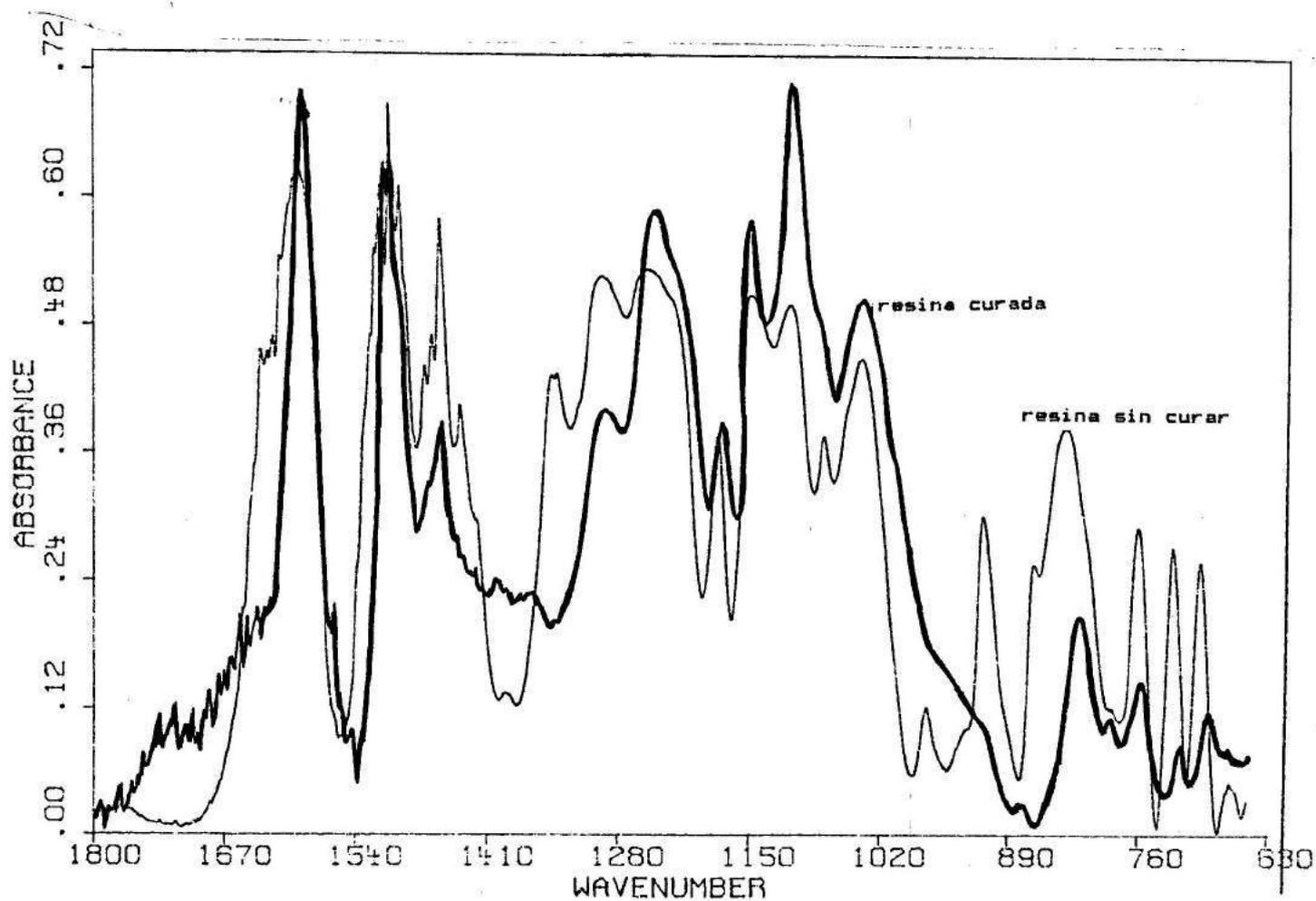


Figura 6.6 Espectros IR de una muestra sin curar y una curada a la máxima conversión

de restricciones topológicas en el curado.

El paso siguiente es examinar la dependencia de ΔH_u con r , para $r < 1$. Con el fin de analizar la presencia de limitaciones cinéticas, se desarrolló una serie de experiencias dinámicas en DSC a diferentes velocidades de calentamiento para una muestra con $r=0,4$. En la Tabla 6.1 se muestran los valores experimentales resultantes. Ahora, es evidente la presencia de limitaciones cinéticas, posiblemente debido al hecho que la amina secundaria reacciona mucho más lentamente que la amina primaria. Este punto se discutirá más detalladamente en la sección donde se discute la cinética. También es de interés, el hecho que la máxima conversión alcanzada para la menor velocidad de calentamiento es $x=80/105=0,76$, valor muy cercano a la conversión máxima que surge de limitaciones topológicas.

Velocidad de calentamiento ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	ΔH_u (kJ eq^{-1})
2	80
5	67
10	61
20	46

Tabla 6.1 Calores de reacción, ΔH_u (expresado por equivalente de reactivo en defecto), obtenidos en DSC a diferentes velocidades de calentamiento para una muestra con $r=0,4$.

Otro resultado implícito en la Figura 6.5, es la ausencia de reacciones secundarias tales como epoxi-OH o la homopolimerización de grupos epoxi, al menos en la escala de tiempo de nuestras experiencias (no se observó reacción alguna

para un sistema exento de endurecedor). Si alguna de estas reacciones hubiera tenido lugar, cabría esperar que no exista una conversión máxima de grupos epoxi, debido a la flexibilidad de las cadenas poliéter. En realidad, se ha demostrado que la reacción entre novolacas epoxidadas e hidroxilos secundarios procede sólo en presencia de un catalizador (por ejemplo un imidazol) en cantidades mayores que un cierto valor crítico (Hale et al., 1989).

Tg vs relación estequiométrica: máxima Tg

La Figura 6.7 muestra la dependencia de la temperatura de transición vítrea, después de una primera pasada en DSC a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, con la relación estequiométrica. El máximo valor de Tg se obtiene para muestras con un 20% de exceso de amina, $Tg_{(r=1,2)}=230^{\circ}\text{C}$. Este valor es mayor que la máxima Tg obtenida para el sistema estequiométrico reaccionado hasta su conversión límite ($Tg_{\text{max}}=215^{\circ}\text{C}$). Ambas redes tienen distintas estructuras. El sistema estequiométrico tiene un 20% de epoxi y amina sin reaccionar, mientras que el sistema con $r=1,2$ tiene sus grupos epoxi reaccionados casi en su totalidad y un 20% de hidrógenos de la amina libres (posiblemente los hidrógenos libres pertenecen a amina secundaria). Esta última red muestra la mayor Tg.

Si r aumenta por encima de 1,2, se observa una disminución en Tg debido a que no se produce un aumento extra en la conversión pero se introducen más imperfecciones, tales como disminución de la concentración de cadenas elásticamente activas e incremento de la concentración de cadenas pendientes (Vallo et al., 1991). Así, si se desea obtener la máxima Tg posible en estos sistemas, se deberán seleccionar formulaciones con un 20% de amina en exceso. No obstante, la absorción de agua por los

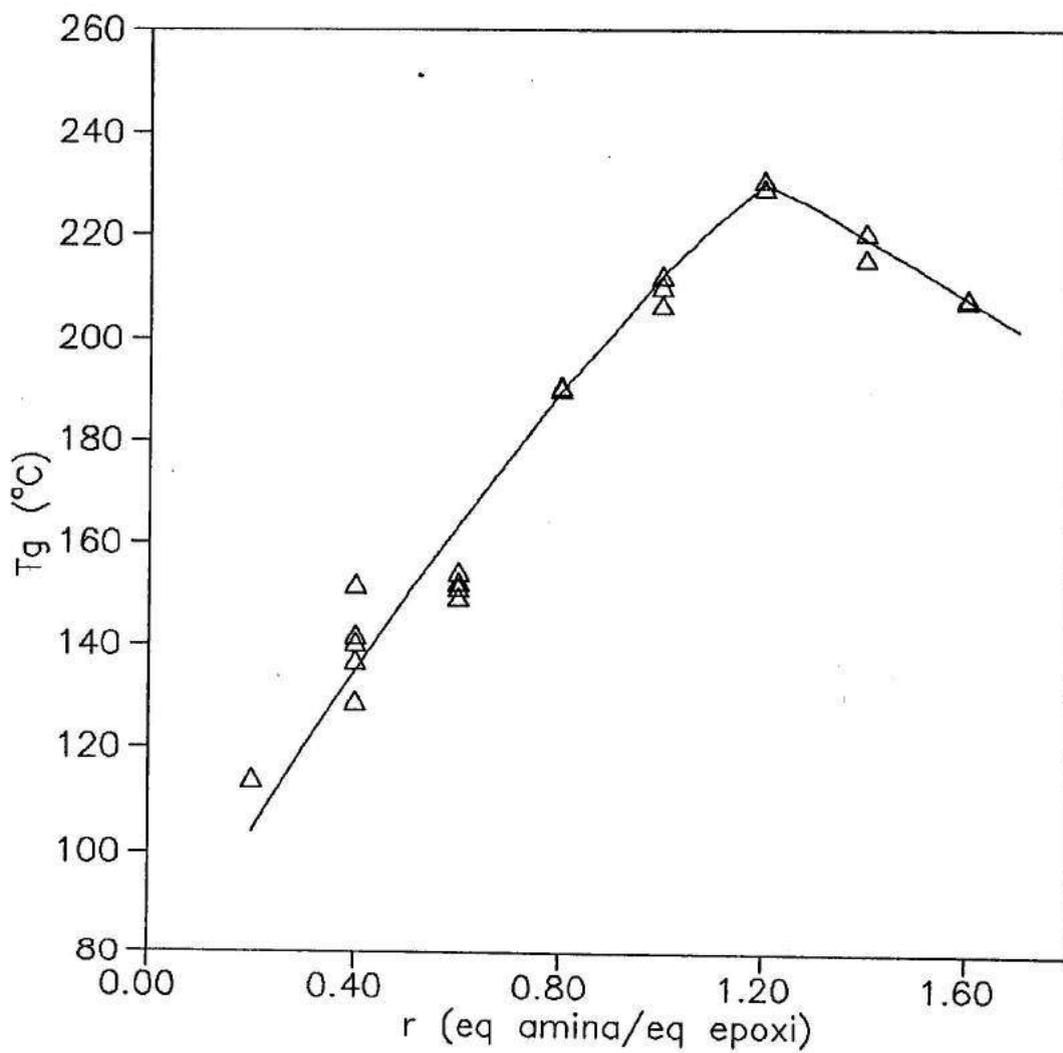


Figura 6.7 Temperatura de transición vítrea obtenida después de una primera pasada en DSC a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, como una función de r .

grupos amino libres puede producir diferentes corrimientos en los valores de T_g durante el envejecimiento de las muestras, alterando eventualmente la tendencia mostrada en la Figura 6.7. De aquí en más, sólo se discutirán los resultados para sistemas estequiométricos.

Es necesario señalar que los sistemas basados en resinas DGEBA siempre muestran un máximo en T_g para la formulación estequiométrica ($r=1$), según se desprende de consideraciones teóricas (Vallo et al., 1991). Excepcionalmente, se han reportado algunas desviaciones que se pueden atribuir a la asignación errónea del peso equivalente de uno de los reactivos (Toussaint et al., 1985). Sin embargo, cuando existen limitaciones topológicas, como parece ser el caso en el curado de novolacas epoxidadas con endurecedores rígidos, puede ser posible un cambio en el máximo de T_g vs r .

T_g vs tiempo: superposición tiempo-temperatura

En la Figura 6.8 se muestra el incremento en T_g con el tiempo para ocho temperaturas de curado. La solución inicial de monómeros tiene una $T_{g0}=40^\circ\text{C}$. Los tiempos de vitrificación para temperaturas de curado menores que $T_{g\text{max}}$ están marcados por flechas (a 140°C el sistema no vitrificó durante el período de tiempo de curado).

La máxima temperatura de transición vítrea alcanzada es $T_{g\text{max}}=215^\circ\text{C}$, valor que concuerda con los resultados reportados por Mohanty et al. (1987) para una sistema similar. El curado a $T > T_{g\text{max}}$ no aumentó este valor límite. Como no es posible que ocurra el fenómeno de vitrificación bajo estas condiciones, la única explicación para el arresto de la polimerización en la

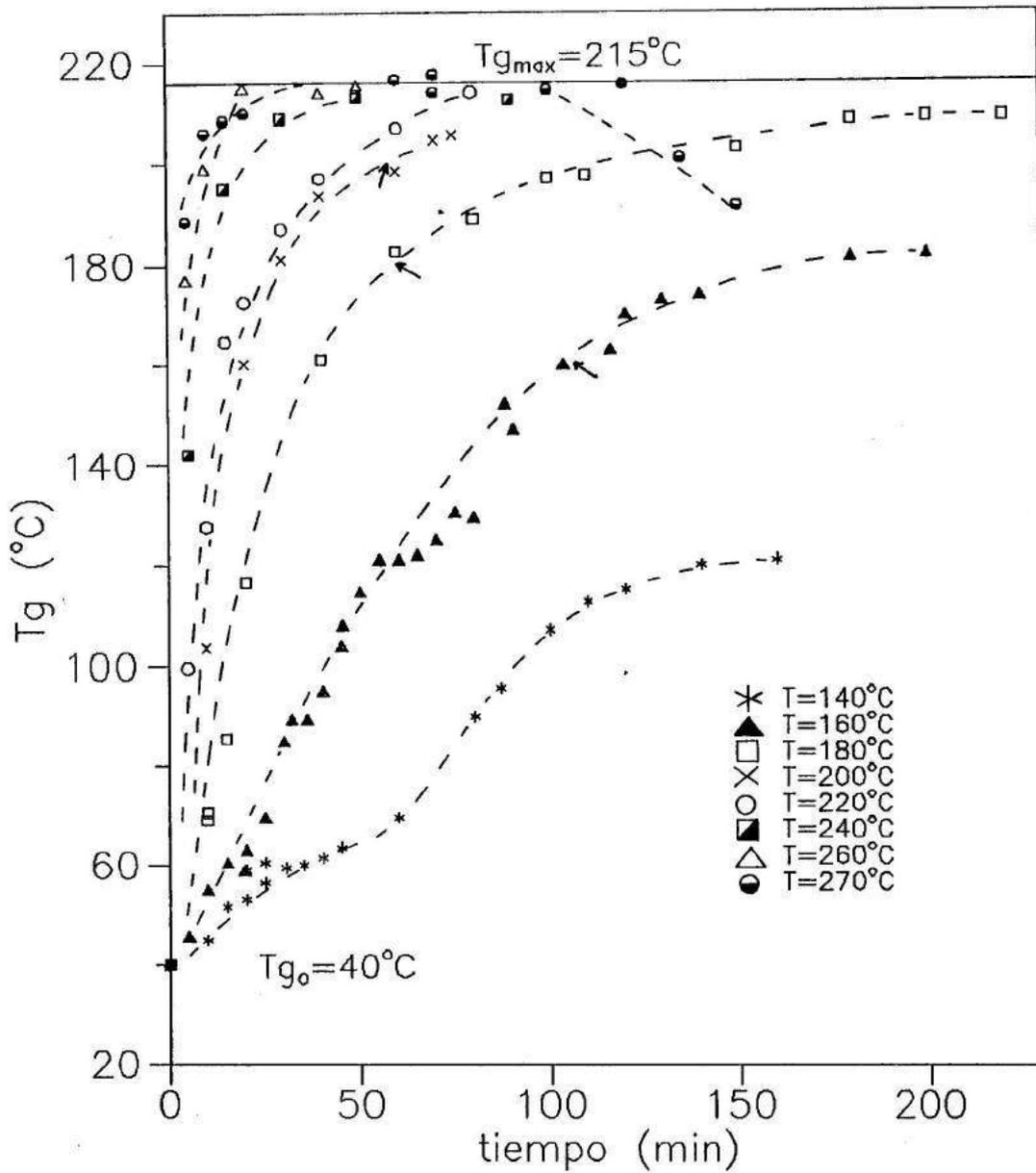


Figura 6.8 T_g vs tiempo a diferentes temperaturas de curado. Los tiempos de vitrificación isotérmica para tres temperaturas de curado están marcados por flechas.

región de goma (a conversiones cercanas a $x_{max}=0,8$), es la presencia de limitaciones topológicas, como se discutió en la sección anterior. Además, cuando el curado se realizó a 270°C y se continuó más allá de 2 horas, se produjo degradación térmica del sistema como lo demuestra la disminución de Tg. Sullivan (1991) discutió las reacciones químicas involucradas en la degradación térmica de novolacas epoxidadas.

Asumiendo que la relación de reactividades de hidrógeno de amina secundaria a primaria, k_2/k_1 , no depende de la temperatura (Riccardi y Williams, 1986), debe existir una única relación entre la conversión y la estructura de la red, o su Tg característica. Esto conduce a la posibilidad de hacer una superposición tiempo-temperatura de los resultados experimentales (Choy y Plazek, 1986; Pang y Gillham, 1989; Wisanrakkit y Gillham, 1990a; Wisanrakkit y Gillham, 1990b; Pang y Gillham, 1990).

El incremento de la conversión en la región donde la polimerización está controlada cinéticamente, es decir para $Tg < T_{curado}$, se puede expresar por una ecuación constitutiva del tipo

$$\frac{dx}{dt} = A f(x) \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) \quad (6.6)$$

donde $f(x)$ es una función de la conversión, t es el tiempo de curado y E es la energía de activación de la reacción epoxi-amina catalizada por grupos OH (Verchère et al., 1990).

Integrando la ecuación (6.6) a temperatura constante, y tomando logaritmo natural, se obtiene

$$\ln \left(\int_0^x \frac{dx}{f(x)} \right) = \ln A - \frac{E}{RT} + \ln t \quad (6.7)$$

Como x y T_g están unívocamente relacionadas, la ecuación (6.7) se puede volver a escribir como

$$F(T_g) = \ln A - \frac{E}{RT} + \ln t \quad (6.8)$$

En la Figura 6.9 se representa el incremento en T_g como una función de $\ln(t)$ en la región donde la polimerización está controlada cinéticamente ($T_g < T_{\text{curado}}$).

La ecuación (6.8) se puede escribir para una temperatura de referencia arbitraria, T_r , como:

$$F(T_g) = \ln A - \frac{E}{RT_r} + \ln t(T_r) \quad (6.9)$$

Sustrayendo la ecuación (6.8) de la ecuación (6.9), se puede definir un factor de corrimiento como:

$$a_r = \ln t(T_r) - \ln t(T) = \frac{E}{RT_r} - \frac{E}{RT} \quad (6.10)$$

Como temperatura de referencia se seleccionó $T_r = 180^\circ\text{C}$. Se determinaron los factores de corrimiento a_r para todas las temperaturas restantes (Tabla 6.2). En la Figura 6.10 se muestra la superposición de todas las curvas. La excelente superposición de las curvas de T_g vs $\ln(\text{tiempo})$ confirma que la estructura de la red está determinada exclusivamente por el nivel de conversión alcanzado en la polimerización, independientemente de la temperatura de curado seleccionada. Este hecho nos da una evidencia indirecta de que en las condiciones experimentales

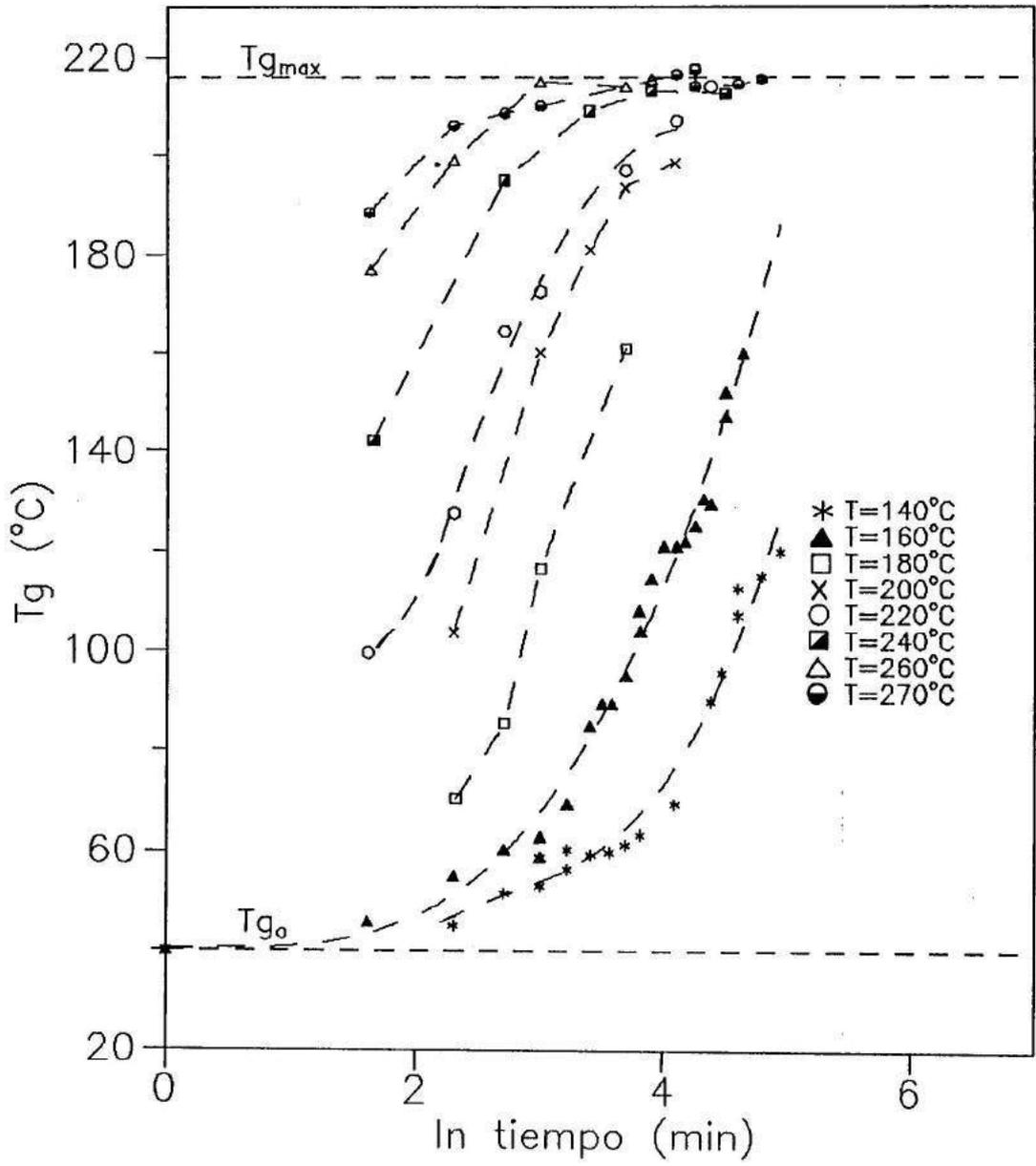


Figura 6.9 T_g vs \ln (tiempo) (min) para la polimerización controlada cinéticamente ($T_g < T_{curado}$).

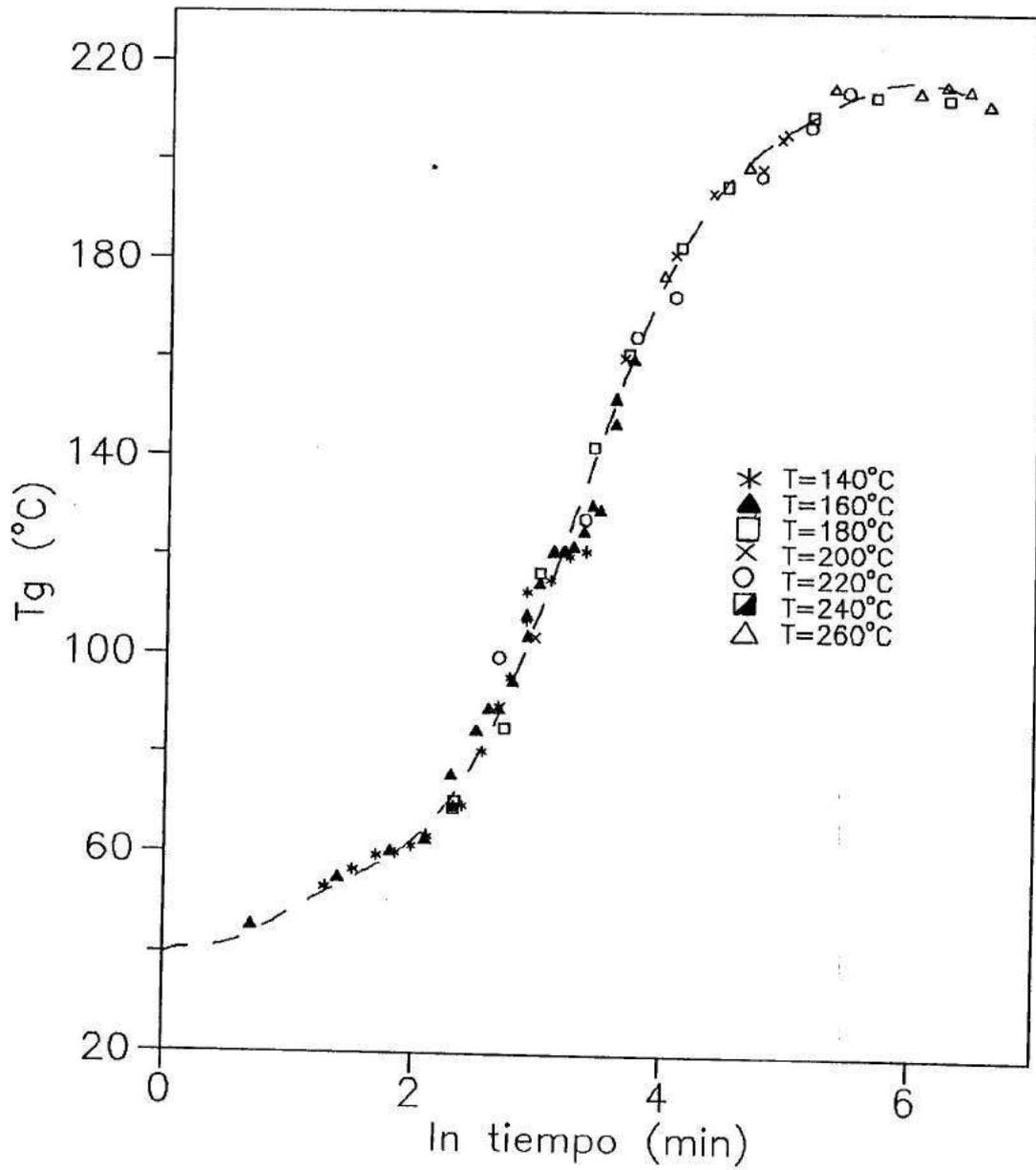


Figura 6.10 Curva maestra a 180°C formada por la superposición de T_g vs $\ln(\text{tiempo})$.

seleccionadas, las reacciones secundarias no son significativas.

Temperatura de curado (°C)	Factor de corrimiento $\ln t(180^\circ\text{C}) - \ln t(T)$
140	-1,711
160	-0,912
200	0,657
220	1,050
240	1,770
260	2,340

Tabla 6.2 Factor de corrimiento (a_T) en la escala de $\ln(\text{tiempo})$, empleada en la construcción de la curva maestra a 180°C .

Energía de activación de la polimerización

La ecuación (6.10) relaciona la energía de activación de la polimerización con el factor de corrimiento. Graficando los factores de corrimiento de la Tabla 6.2 en función de $(1/T)$, se puede obtener la energía de activación. En la Figura 6.11 se muestra tal gráfico, que conduce a $E=61,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Este valor es típico para una reacción epoxi-amina catalizada por grupos OH (Horie et al., 1970; Riccardi et al., 1984). En particular, los valores de energía de activación reportados para la reacción entre DDS y resinas epoxi del tipo DGEBA son: $E=61,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Riccardi y Williams, 1986a), $E=60 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Sung et al., 1986), $E=63 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Harran et al., 1986), $E=53 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Grillet et al., 1989).

Así, se puede inferir que el mismo mecanismo catalítico, es decir, catálisis por hidroxilos, gobierna tanto la reacción de

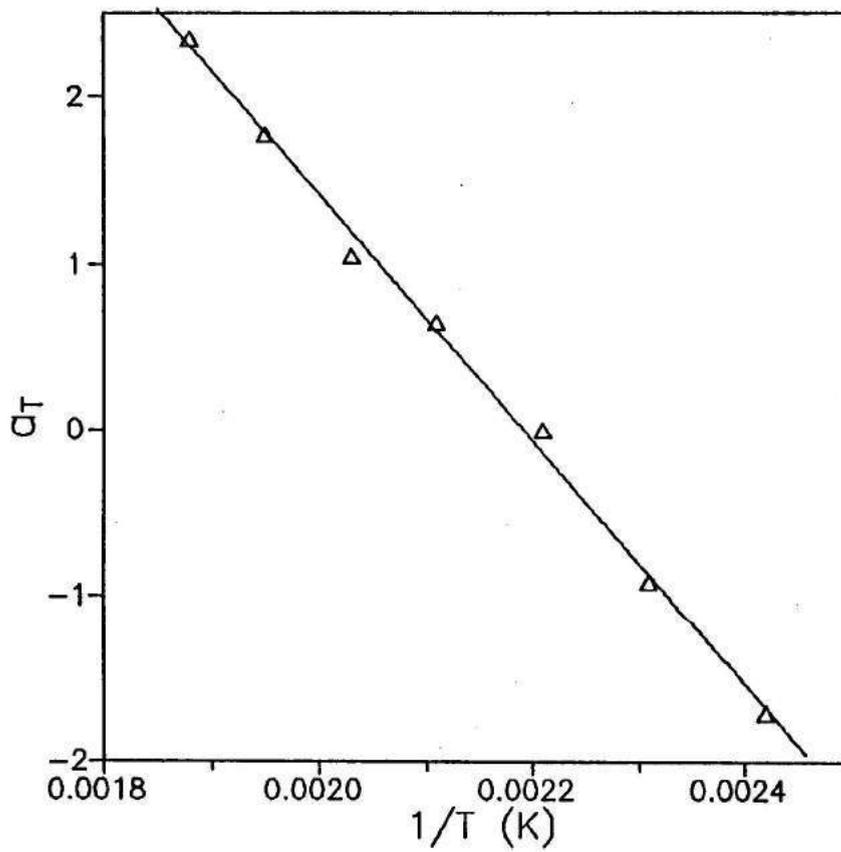


Figura 6.11 Gráfico de Arrhenius del factor de corrimiento, a_T .

resinas epoxi basadas en DGEBA como la de novolacas epoxidadas, con diaminas aromáticas.

Temperatura de transición vítrea vs conversión

La Figura 6.12 muestra las temperaturas de transición vítrea medidas en la región donde la polimerización está controlada cinéticamente ($T_g < T_{\text{curado}}$), graficadas en función de la conversión calculada mediante la ecuación (6.4). Dentro del error experimental en la medición de la conversión, particularmente a altas conversiones, se encuentra una única relación, independiente de la temperatura de curado.

Cinética de la polimerización

Utilizando los factores de corrimiento de la Tabla 6.2, las curvas conversión vs tiempo obtenidas a diferentes temperaturas se pueden superponer en una curva maestra a la temperatura de referencia (180°C). En la Figura 6.13 se muestra tal representación en escala lineal de conversiones y tiempos.

Como se mencionó, la reacción de curado epoxi-amina tiene lugar a través de dos reacciones principales: la reacción entre el hidrógeno de la amina primaria y el grupo epoxi para generar una amina secundaria, y la reacción entre el hidrógeno de la amina secundaria y el grupo epoxi para formar una amina terciaria (etapas (6.1) y (6.2)). Ambas reacciones están catalizadas por los grupos hidroxilo formados durante la reacción. Debido a la presencia de una cantidad inicial de grupos $[\text{OH}]$ en la novolaca epoxidada, $[\text{OH}]_0/e_0=0,1$ (Figura 4.4), nos es posible proponer un mecanismo autocatalítico puro (Riccardi et al., 1984; Verchère

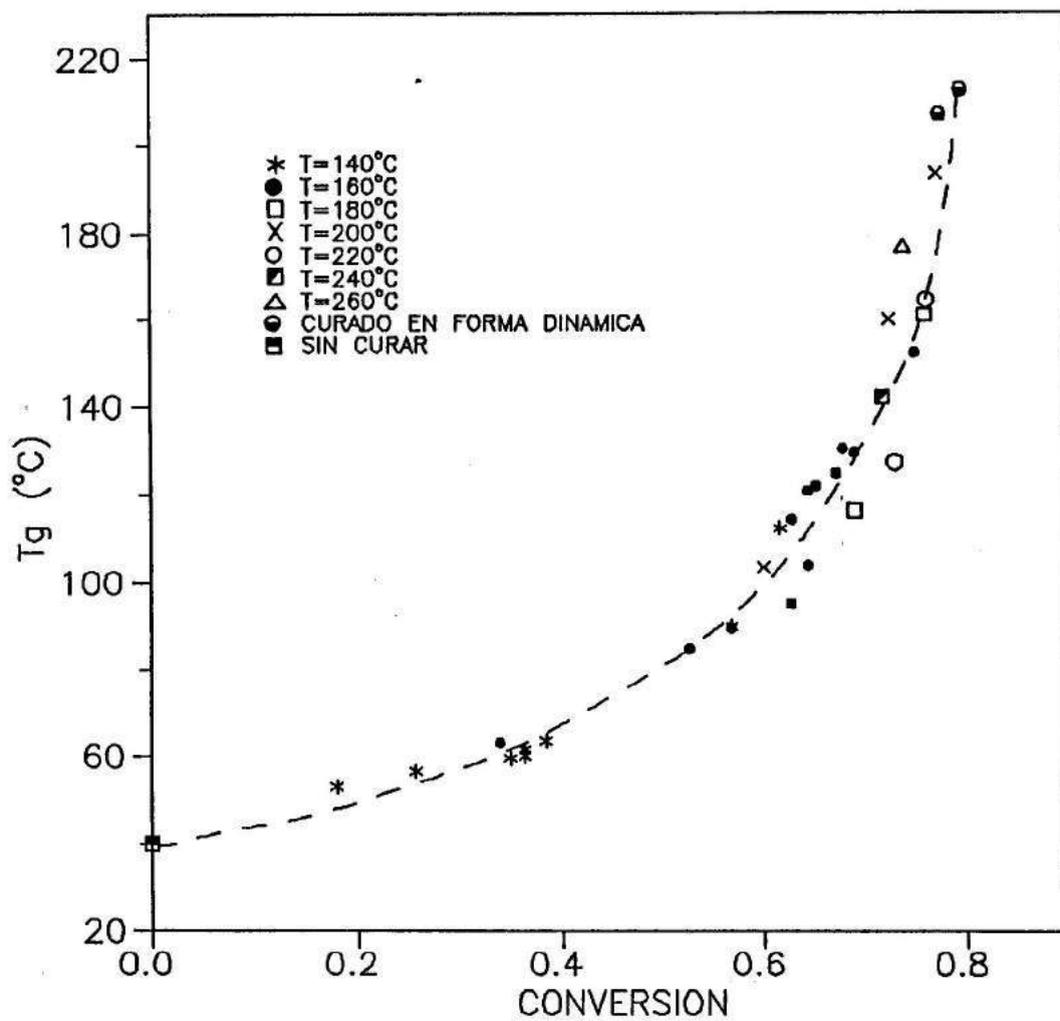


Figura 6.12 Tg como una función de la conversión.

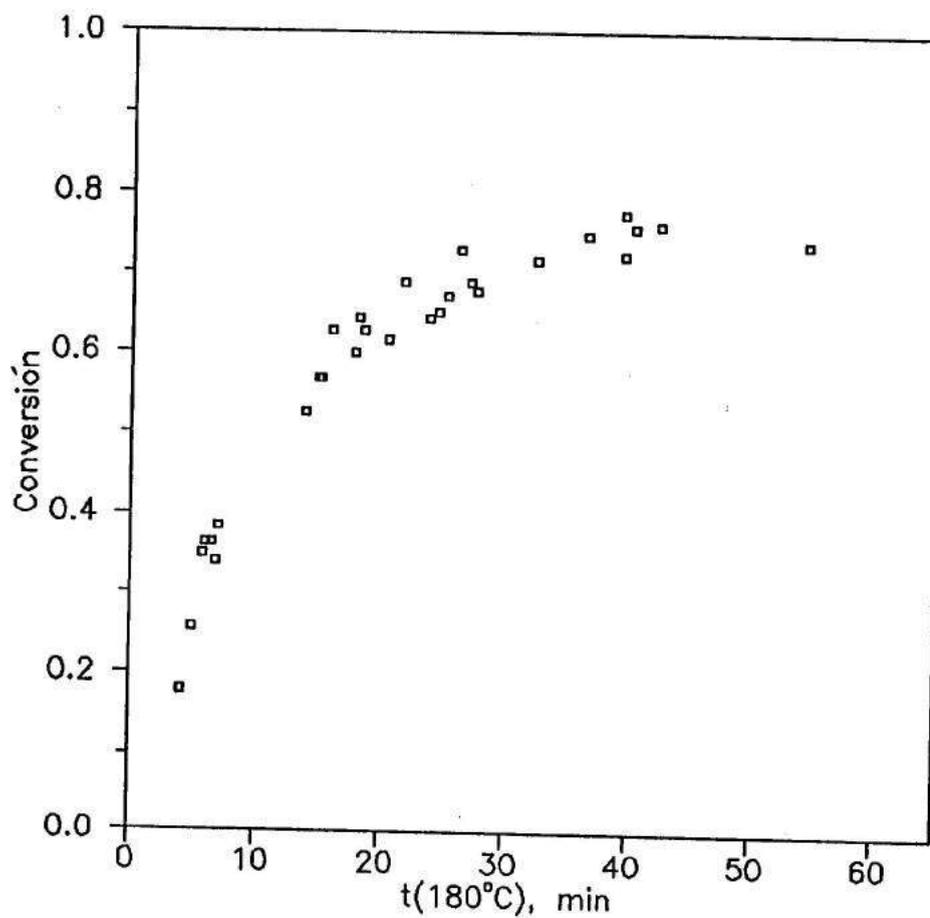


Figura 6.13 Superposición de los datos de conversión vs tiempo, a una temperatura de referencia de 180°C, para la región controlada cinéticamente ($T_g < T_{curado}$).

et al., 1990). De las ecuaciones (6.1) y (6.2) se puede escribir el siguiente sistema de ecuaciones cinéticas:

$$-de/dt = k_1 [\text{OH}] e (a_1 + N a_2) \quad (6.11)$$

$$-da_1/dt = 2 k_1 [\text{OH}] e a_1 \quad (6.12)$$

$$da_2/dt = k_1 [\text{OH}] e (a_1 - N a_2) \quad (6.13)$$

donde e =concentración de equivalentes epoxi, a_1 =concentración de hidrógenos de amina primaria, a_2 =concentración de hidrógenos de amina secundaria, k_1 =constante de velocidad específica para la reacción de adición epoxi-amina primaria catalizada por grupos OH y $N=k_2/k_1$ es la relación de reactividades de los hidrógenos de amina secundaria a primaria. El factor 2 en la ecuación (6.12) considera el hecho que la reacción de un hidrógeno de amina primaria automáticamente convierte el hidrógeno remanente en uno perteneciente a una amina secundaria.

La reactividad de los hidrógenos en la amina primaria y secundaria no es la misma, existiendo efectos de sustitución. Esto significa que las constantes de velocidad específica de las reacciones de adición epoxi-amina primaria (k_1) y epoxi-amina secundaria (k_2) pueden ser diferentes. En el caso ideal (sin efectos de sustitución), la relación k_2/k_1 es igual a la unidad.

Dividiendo la ecuación (6.12) sobre la (6.13) y reordenando resulta,

$$da_2 (2 a_1) + da_1 (a_1 - N a_2) = 0 \quad (6.14)$$

La ecuación diferencial (6.14) se resuelve con la condición inicial: $a_{10}=e_0$ y $a_{20}=0$ (sistema estequiométrico), obteniéndose:

$$\frac{a_2}{e_0} = \frac{1}{(2 - N)} \left((a_1/e_0)^{N/2} - (a_1/e_0) \right) \quad (6.15)$$

La expresión (6.15) puede volver a escribirse, reemplazando la variable reducida $\alpha = a_1/e_0$,

$$\frac{a_2}{e_0} = \frac{1}{(2 - N)} (\alpha^{N/2} - \alpha) \quad (6.16)$$

Reescribiendo la ecuación (6.11) en función de la conversión de los grupos epoxi, $x = (e_0 - e)/e_0$, resulta

$$\frac{dx}{dt} = k_1 [\text{OH}] (1 - x) (a_1 + N a_2) \quad (6.17)$$

donde $[\text{OH}] = [\text{OH}]_0 + x e_0$. La ecuación (6.17) puede escribirse como:

$$\frac{dx}{dt} = e_0^2 k_1 (1 - x) ([\text{OH}]_0/e_0 + x) (a_1/e_0 + N a_2/e_0) \quad (6.18)$$

Llamando $K_1 = k_1 e_0^2$ e introduciendo (6.16) en (6.18), se obtiene:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 (1 - x) ([\text{OH}]_0/e_0 + x) \left(\alpha + \frac{N}{(2 - N)} (\alpha^{N/2} - \alpha) \right) \quad (6.19)$$

De las ecuaciones (6.11), (6.12) y (6.13) se obtiene $de = da_1 + da_2$. Integrando y reemplazando la ecuación (6.16) se llega a,

$$x = 1 - \frac{[\alpha (1-N) + \alpha^{N/2}]}{(2 - N)} \quad (6.20)$$

Las ecuaciones (6.19) y (6.20) se resuelven por integración numérica. En la Figura 6.14 se muestran los resultados obtenidos con el modelo cinético propuesto junto con los datos

experimentales. El mejor ajuste se logra para $N=0,2$ y $K_1=0,42 \text{ min}^{-1}$ (a 180°C). Teniendo en cuenta el valor de la energía de activación calculada a partir de la Figura 6.10, se puede obtener la siguiente relación entre K_1 y $T(\text{K})$:

$$K_1(\text{min}^{-1}) = 4,984 \times 10^6 \exp(-7379/T) \quad (6.21)$$

El rango de los valores reportados de N para la reacción entre DDS y resinas epoxi del tipo DGEBA oscila en $0,2-0,6$ (Riccardi y Williams, 1986a; Dušek, 1984; Dobas et al., 1975; Morgan et al., 1983; Bidstrup y Macosko, 1987). N se define de forma tal que $N=1$ representa la polimerización ideal sin efectos de sustitución. En particular, el valor obtenido para nuestro sistema, $N=0,2$, concuerda con los valores reportados por Bidstrup y Macosko (1987). Por lo tanto, parece que un efecto de sustitución similar actúa en la reacción de DDS con novolacas epoxidadas o con resinas epoxi basadas en DGEBA.

Es necesario aclarar, que en el desarrollo del modelo cinético no se tuvieron en cuenta los efectos topológicos que pueden comenzar a operar antes de la conversión límite. Es posible que el valor de N real (en ausencia de efectos topológicos), sea mayor que el que predice el modelo. En cualquier caso N puede considerarse como un parámetro efectivo que tiene en cuenta tanto las diferencias intrínsecas en la reactividad como las restricciones topológicas.

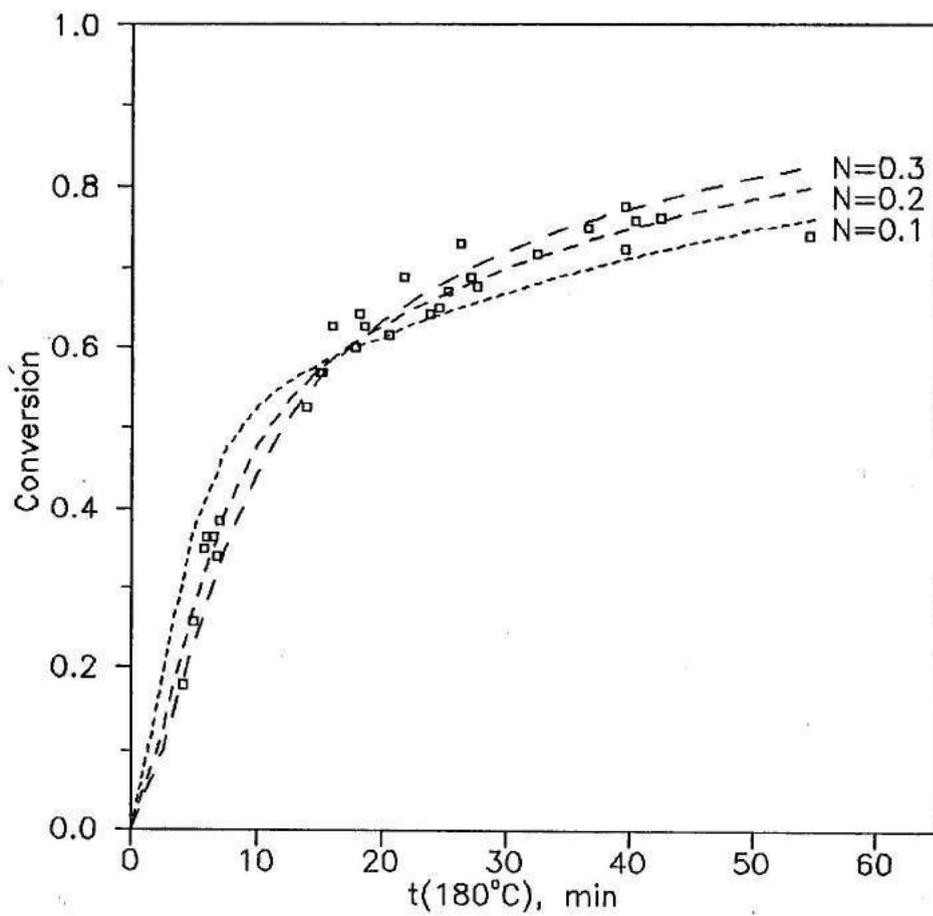


Figura 6.14 Resultados del modelo cinético propuesto junto con los resultados experimentales para diferentes valores de la relación de reactividades, $N=k_2/k_1$.

Gelación

Los tiempos de gelación se definen como el tiempo de curado necesario, a temperatura constante, que conduce a la formación incipiente de gel (medido por la solubilidad en THF). Como la estructura de la red es una función única del avance de reacción, la conversión a la cual el sistema gela, x_{gel} , se puede considerar como constante e independiente de la temperatura. Luego, integrando la ecuación (6.5) a temperatura constante desde $x=0$ a $x=x_{gel}$, y tomando logaritmo natural, se obtiene

$$\ln t_{gel} = \ln \left(\int_0^{x_{gel}} \frac{dx}{f(x)} \right) - \ln A + \frac{E}{RT} = \text{const.} + \frac{E}{RT} \quad (6.22)$$

La Figura 6.15 muestra los valores experimentales de $\ln t_{gel}$ graficados como una función de $(1/T)$. De la pendiente de la línea recta se obtiene $E=60,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, en excelente acuerdo con el valor obtenido previamente, resultante de los factores de corrimiento de las curvas de T_g vs $\ln t$.

La línea recta de la Figura 6.15 se puede usar para obtener t_{gel} para cualquier temperatura de curado. En la Tabla 6.3 se muestran los valores de t_{gel} a diferentes temperaturas, así como x_{gel} calculada mediante el modelo cinético. El fenómeno de gelación se verifica a $x_{gel}=0,45 \pm 0,01$.

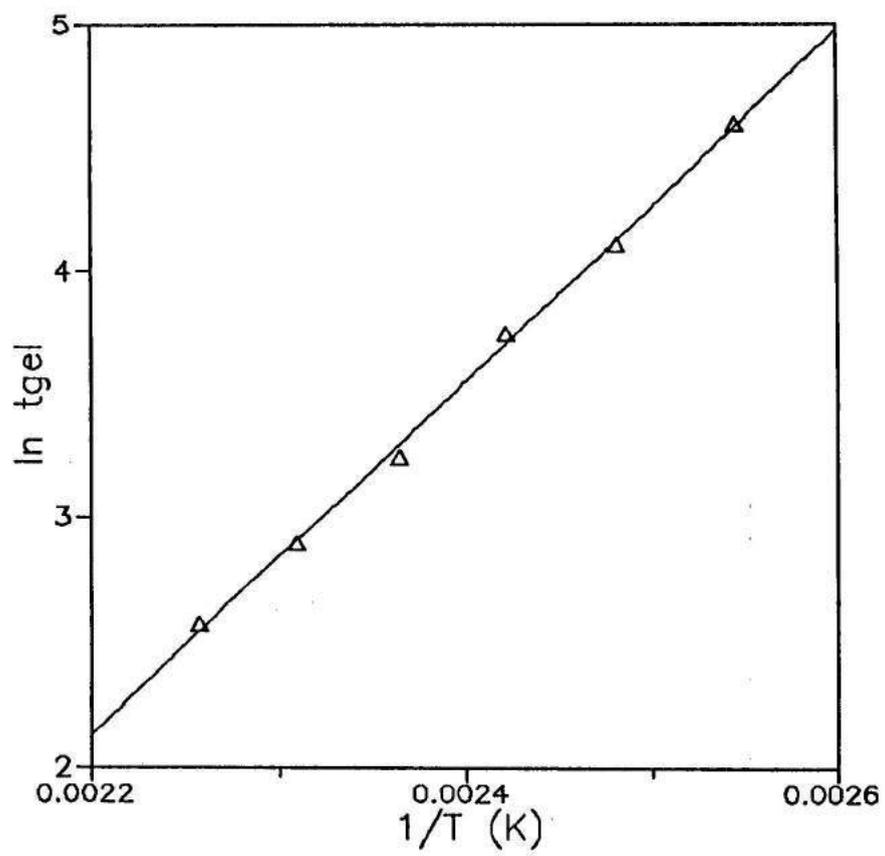


Figura 6.15 Logaritmo natural del tiempo de gel como una función de $(1/T)$.

T(°C)	t _{gel} (min)	x _{gel}
100	269	0,44
120	98	0,44
140	42	0,45
160	18	0,45
180	9	0,46
200	4,5	0.45

Tabla 6.3 Tiempos y conversiones de gelación a diferentes temperaturas de curado.

Diagramas de Transformación

Las diferentes transformaciones que se observan durante el curado de la novolaca epoxidada con una cantidad estequiométrica de DDS se pueden ilustrar en un diagrama de transformación conversión vs temperatura (Adabbo y Williams, 1982; Williams, 1985). Tal representación se muestra en la Figura 6.16. La temperatura a la cual tiene lugar la vitrificación y la gelación en forma simultánea es $T_{gel, Tg} = 65^{\circ}C$. Con el fin de evitar el arresto de la reacción química por vitrificación, el ciclo de curado para estos materiales deberá incluir una etapa final a $T \geq 215^{\circ}C$. Sin embargo, no es conveniente que la temperatura seleccionada sea superior a $270^{\circ}C$ porque puede ocurrir degradación química, resultando en una disminución de la T_g final del material resultante. Aunque la temperatura de degradación se fijó arbitrariamente en $270^{\circ}C$, se debe tener en cuenta que la degradación depende del tiempo de exposición. Para una temperatura de curado de $270^{\circ}C$, el material degrada al cabo de 2 horas.

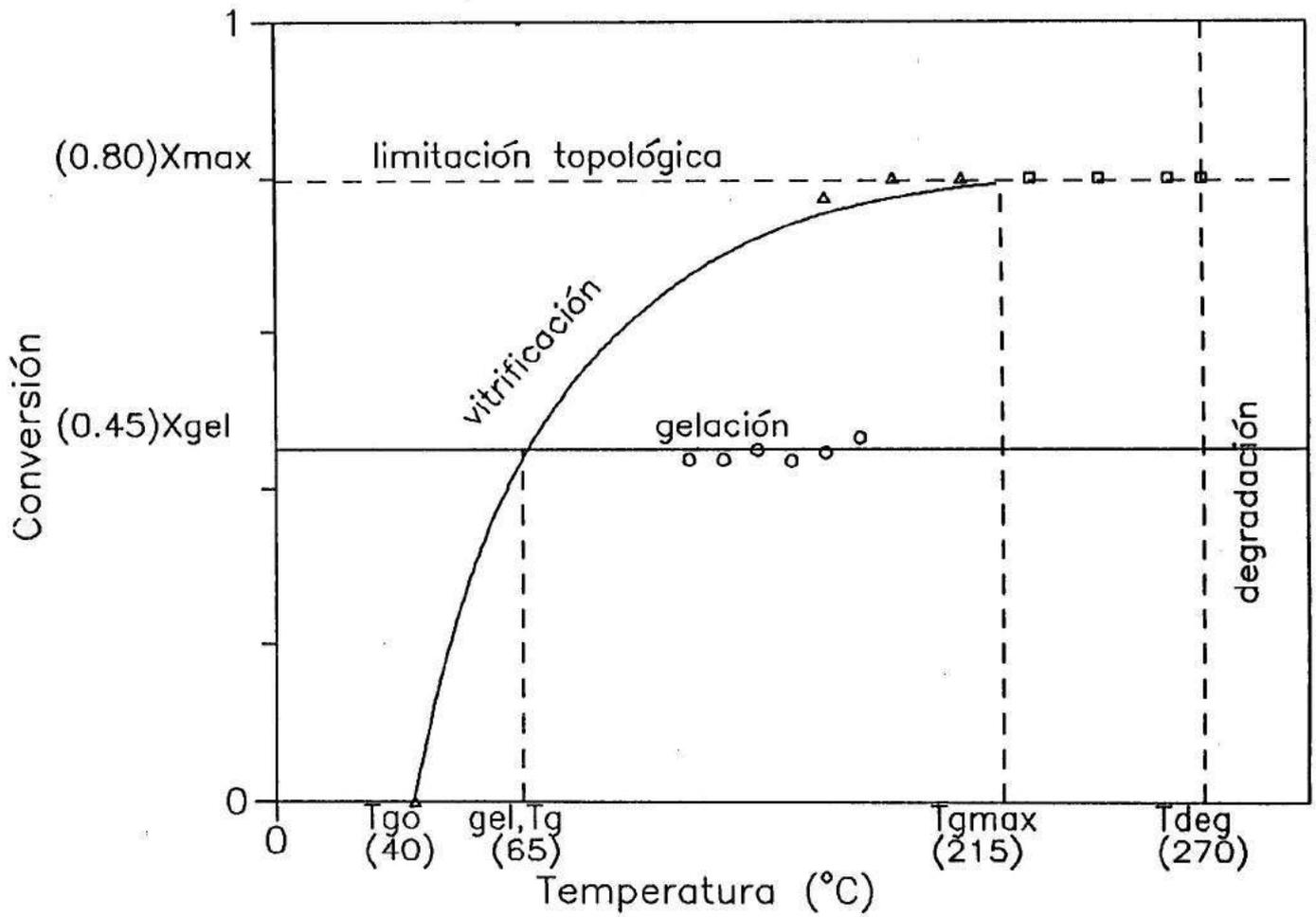


Figura 6.16 Diagrama de Transformación conversión vs temperatura, donde se observan los siguientes fenómenos: gelación, vitrificación, degradación química y restricción topológica.

La observación más significativa para el curado de novolacas epoxidadas es la relativamente baja conversión a la cual restricciones topológicas limitan el máximo avance de la reacción, $x_{\max}=0,8$. Un valor similar fue reportado para el curado de novolacas epoxidadas con novolacas derivadas de o-cresol (Hale, 1988; Hale et al., 1991).

Las diferentes fases que pueden aparecer durante el curado, también se pueden ilustrar mediante un diagrama de transformación temperatura vs tiempo (TTT), Figura 6.17. Este diagrama caracteriza los cambios en el material durante el curado isotérmico como una función del tiempo. La curva de gelación, como se explicó en el punto anterior, se obtiene extrapolando la recta de la Figura 6.15. En cuanto a los tiempos de vitrificación para cada temperatura de curado, se calculan con la ayuda de la curva maestra y de la energía de activación. De la ecuación (6.10),

$$\ln (t_{Tg^*,1}) - \frac{E}{RT_1} = \ln (t_{Tg^*,2}) - \frac{E}{RT_2} \quad (6.23)$$

donde $t_{Tg^*,1}$ es el tiempo necesario para alcanzar un dado valor de T_g , T_g^* , a la temperatura de curado T_1 y $t_{Tg^*,2}$ es el tiempo necesario para alcanzar la misma T_g (T_g^*), a la temperatura de curado T_2 . Cuando T_2 es igual a la temperatura de transición vítrea T_g^* , el tiempo $t_{Tg^*,2}$ obtenido de (6.23) es el tiempo de vitrificación. En la ecuación (6.23), los valores de $t_{Tg^*,1}$ se leen de la curva maestra para cualquier T_g^* en donde $T_1=180^\circ\text{C}$. Estos datos, junto con la energía de activación permiten construir la curva de vitrificación.

El diagrama TTT es válido sólo para transformaciones isotérmicas, es decir, sólo trayectorias horizontales tienen sentido físico. En cambio, el diagrama de la Figura 6.16,

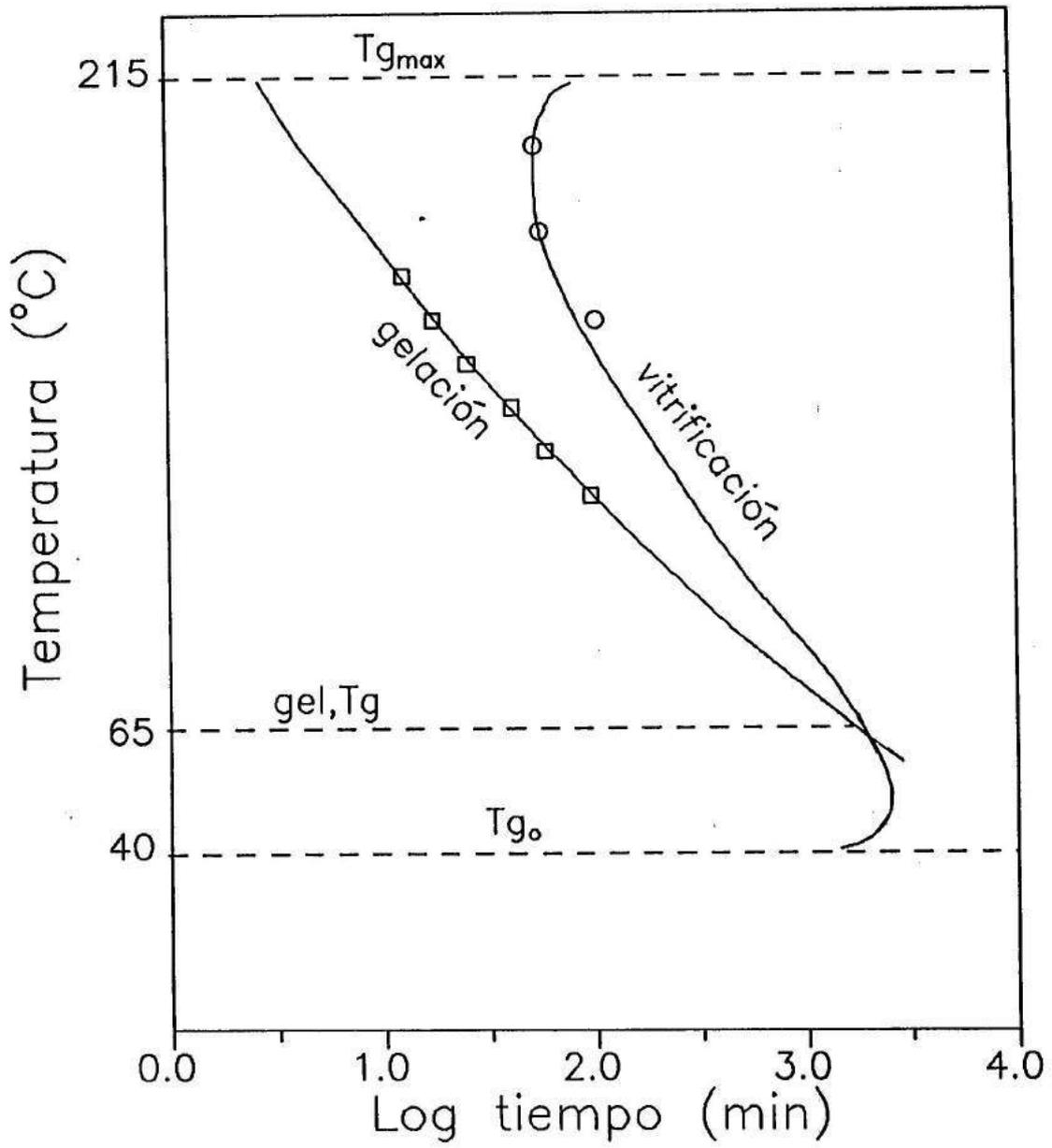


Figura 6.17 Diagrama de transformación temperatura vs tiempo (TTT).

puede representar satisfactoriamente evoluciones no isotérmicas, siendo en este sentido más general que la representación TTT.

CAPITULO 7

CONCLUSIONES DE LA PARTE II

- Las novolacas epoxidadas curadas con cantidades estequiométricas de diaminas aromáticas tal como DDS no alcanzan conversión completa debido a la presencia de restricciones topológicas. Se obtuvo una conversión límite, $x_{max}=0,8$, aún después de calentamientos prolongados a altas temperaturas. El calentamiento a 270°C durante 2 horas conduce a la degradación química, como lo revela una disminución en Tg. Muestras que contienen un exceso de amina sobre la estequiométrica (20% o más), pueden reaccionar completamente mientras que esto no es posible cuando se trata de formulaciones que contienen un exceso de epoxi. Es probable que las limitaciones topológicas surjan de restricciones estéricas generadas en la reacción de los cuatro hidrógenos amino de la DDS con la novolaca epoxidada. Debido a la posibilidad de alcanzar una conversión prácticamente completa, muestras que contienen un 20% de amina en exceso ($r=1,2$) muestran el máximo valor de Tg ($T_g=230^{\circ}\text{C}$).

- Las reacciones involucradas en el curado de novolacas epoxidadas con diaminas aromáticas son: epoxi-hidrógeno de amina primaria (constante de velocidad específica= k_1) y epoxi-hidrógeno de amina secundaria (constante de velocidad específica= k_2). Ambas reacciones están catalizadas por grupos OH, presentes inicialmente y generados durante la polimerización (sistema autocatalítico). Se encontró una relación de reactividades $N=k_2/k_1=0,2$. Reacciones secundarias, tales como polieterificación epoxi-hidroxilo u homopolimerización epoxi, son despreciables,

al menos en la escala de tiempo usada en nuestras experiencias y en la ausencia de catalizador específico. La energía de activación para la reacción epoxi-amina catalizada por grupos OH es $E=61 \text{ kJ mol}^{-1}$, valor que resulta de los factores de corrimiento de las curvas Tg vs tiempo y de los tiempos de gelación. Este valor concuerda con la mayoría de los valores de E reportados en la literatura para el mecanismo catalítico de la reacción epoxi-amina.

- Existe una única relación entre Tg y conversión. Esto demuestra que tanto el camino de reacción, como la relación de constantes cinéticas no dependen de la temperatura de curado. El máximo valor de Tg para el sistema estequiométrico es $Tg_{max}=215^{\circ}\text{C}$, para una formulación curada a su conversión límite, $x_{max}=0,8$. La gelación tiene lugar a $x_{gel}=0,45\pm 0,01$ y la temperatura a la cual la gelación y la vitrificación se verifican simultáneamente es $Tg=65^{\circ}\text{C}$. Los procesos de gelación, vitrificación, degradación y limitaciones topológicas se representan convenientemente en un diagrama de transformación conversión vs temperatura, el cual se puede utilizar para designar ciclos de curado para estos materiales.

PARTE III

CAPITULO 8

MODELO ESTADISTICO DE LA POLIMERIZACION

El propósito de este capítulo es desarrollar un modelo estadístico estructural basado en la combinación de un esquema cinético que permite conocer la evolución de los diferentes fragmentos en los cuales se puede dividir la red, junto con un método recursivo con el que pueden calcularse parámetros estadísticos que caracterizan las propiedades del material formado.

El modelo utilizado ha descrito satisfactoriamente varias polimerizaciones no ideales (Aranguren et al., 1984; Vázquez et al., 1984; Riccardi y Williams, 1986; Williams et al., 1987; Moschiar et al., 1988).

En la fragmentación de la red EPN 1138-DDS, se toma la estructura propuesta en el Capítulo 4 para la novolaca epoxidada.

8.1 MODELO DE FRAGMENTOS (a)

Fragmentación y esquema cinético

A medida que la reacción de curado progresa pueden distinguirse los fragmentos indicados en la Figura 8.1. En esta notación está implícito el hecho de que todos los grupos epoxi de la novolaca epoxidada (círculos) y ambos grupos amina de la molécula de DDS (cuadrados), tienen reactividades independientes. Los segmentos (F, G, H) se unen entre sí y los segmentos a con

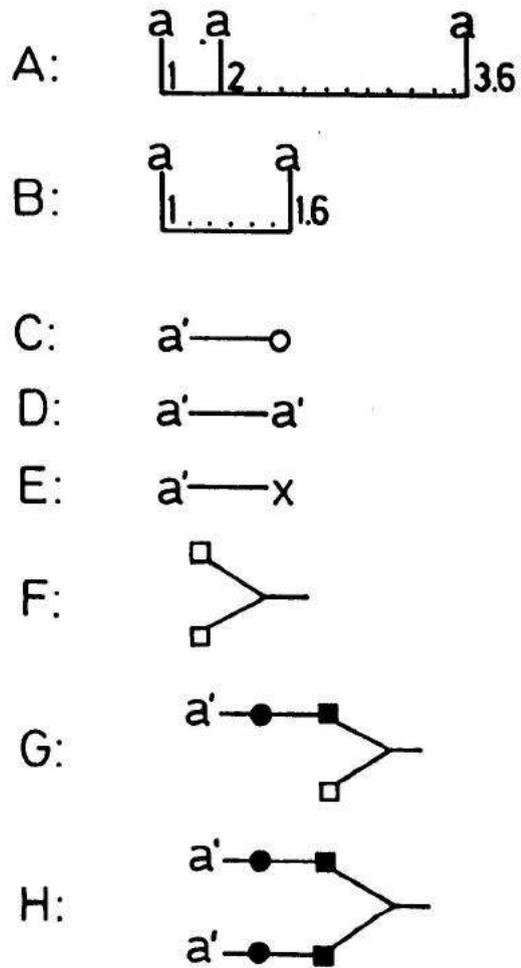
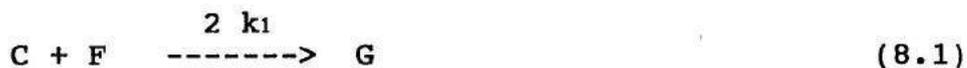


Figura 8.1 Fragmentos estructurales presentes durante el curado de EPN 1138 con DDS. Modelo (a).

los a'. Los círculos y cuadrados llenos representan funcionalidades reaccionadas.

El esquema de reacción en términos de estos fragmentos es el siguiente:



donde k_1 y k_2 son las constantes de velocidad específica catalizada por grupos OH para la reacción epoxi-amina primaria y epoxi-amina secundaria respectivamente.

La evolución de los fragmentos con el tiempo está descrita por las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$-dC/dt = 2 k_1 (OH) C F + k_2 (OH) C G \quad (8.3)$$

$$-dF/dt = 2 k_1 (OH) C F \quad (8.4)$$

$$dG/dt = 2 k_1 (OH) C F - k_2 (OH) C G \quad (8.5)$$

$$dH/dt = k_2 (OH) C G \quad (8.6)$$

Por conveniencia se trabaja con variables adimensionales. Las concentraciones adimensionales se obtienen dividiendo la concentración de cada fragmento por la concentración de grupos epoxi iniciales, C_0 . El tiempo adimensional se define como:

$$t^* = t k_1 C_0^2 \quad (8.7)$$

Reemplazando las variables adimensionales, las ecuaciones diferenciales se transforman en:

$$-dC^*/dt^* = C^* (OH^*) (2 F^* + N G^*) \quad (8.8)$$

$$-dF^*/dt^* = 2 C^* (OH^*) F^* \quad (8.9)$$

$$dG^*/dt^* = C^* (OH^*) (2 F^* - N G^*) \quad (8.10)$$

$$dH^*/dt^* = N C^* G^* (OH^*) \quad (8.11)$$

donde N es la relación de velocidades específicas de reacción. Su valor numérico se determinó en el Capítulo 6, N=0,2.

La concentración de grupos hidroxilo, (OH), se puede calcular mediante,

$$(OH) = D + E + B + G + 2H$$

teniendo en cuenta los OH iniciales presentes en la resina (fragmentos D, E y B), y los OH generados durante la adición epoxi-amina (fragmentos G y H).

La conversión de grupos epoxi está dada por,

$$x = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (8.12)$$

La resolución de las ecuaciones (8.8) a (8.11) permite correlacionar la concentración de los distintos fragmentos con la conversión de grupos epoxi.

Estadística pregel

Para calcular el peso molecular promedio en peso, \bar{M}_w , se define:

W: peso promedio que cuelga de un segmento (—)

Y: peso promedio que cuelga de una unión a'

Z: peso promedio que cuelga de una unión a

Conceptualmente, la idea es pescar con un cierto anzuelo (por ejemplo un segmento) y se desea saber cuál es el peso promedio que cuelga, (W para el ejemplo). Esto se calcula como sigue:

$$W = \sum_{\text{Fragm.}} \frac{\text{(fracción total de segmentos asociada con un fragmento particular)} \times \text{(peso promedio que cuelga del fragmento unido por un segmento)}}{\text{(peso promedio que cuelga del fragmento unido por un segmento)}} \quad (8.13)$$

Además se verifica que,

$$\sum a = \sum a' = 3,6 A + 1,6 B = C + 2D + E + G + 2H$$
$$\sum (\text{segmentos}) = F_0$$

Teniendo en cuenta esto y que M_i es la masa del fragmento I (genérico), resulta:

$$W = \frac{1}{F_0} [F M_F + G (M_G + Y) + H (M_H + 2Y)] \quad (8.14)$$

$$Y = \frac{1}{(3,6 A + 1,6 B)} [3,6 A (M_A + 2,6 Z) + 1,6 B (M_B + 0,6 Z)] \quad (8.15)$$

$$Z = \frac{1}{(3,6 A + 1,6 B)} [C M_C + 2D (M_D + Y) + E M_E + G (M_G + W) + 2H (M_H + W + Y)] \quad (8.16)$$

El sistema de tres ecuaciones, (8.14) a (8.16), con tres incógnitas (W, Y, Z) se puede resolver y correlacionar en función

de la conversión.

El peso que cuelga de cada fragmento, $M_T(I)$, se calcula como sigue:

$$M_T(A) = M_A + 3,6 Z$$

$$M_T(B) = M_B + 1,6 Z$$

$$M_T(C) = M_C + Y$$

$$M_T(D) = M_D + 2 Y$$

$$M_T(E) = M_E + Y$$

$$M_T(F) = M_F + W$$

$$M_T(G) = M_G + W + Y$$

$$M_T(H) = M_H + W + 2 Y$$

El peso molecular promedio en peso se define como:

$$\bar{M}_w = \sum_I w_I M_T(I)$$

donde w_I es la fracción másica del elemento estructural I.

Gelación

La gelación se produce cuando el peso molecular promedio en peso, \bar{M}_w , se hace infinito. Esta condición se verifica cuando W , Y y Z se hacen infinitos.

Del sistema de ecuaciones (8.14) a (8.16) se demuestra que W , Y y Z se hacen infinitos cuando,

$$(3,6A + 1,6B)^2 F_0 - (9,36A + 0,96B)[2 F_0 (D + H) + (G + 2H)^2] = 0 \quad (8.17)$$

denominada condición de gelación.

8.2 MODELO DE FRAGMENTOS (b)

En este modelo se considera la posibilidad de formación de ciclos durante el curado de la novolaca epoxidada con la diamina. Esta hipótesis tiene su origen en el trabajo sobre resinas fenólicas realizado por Drumm y LeBlanc (1972) donde se discute que los anillos terminales de novolacas con $n \geq 4$, pueden aproximarse suficientemente para distintas relaciones de uniones o/p en su estructura. Además, como se vió en el Capítulo 2, la formación de ciclos intramoleculares durante la epoxidación explica, al menos cualitativamente, el comportamiento de novolacas epoxidadas que provienen de novolacas de alto peso molecular.

Como no se conoce la distribución de pesos moleculares de la novolaca epoxidada, se aproxima como una mezcla binaria de especies 3- y 4-funcionales tal que la funcionalidad promedio en número se mantenga en 3,6. Esta hipótesis, que implica transformar una distribución próxima a la más probable en otra que contiene sólo dos tipos de moléculas, ha sido también empleada por Hale (1988) para simplificar el tratamiento estadístico (de relativa complejidad a pesar de esta hipótesis).

En la Figura 8.2 se muestra la estructura sugerida para la novolaca epoxidada comercial. Notar que ésta estructura sólo difiere de la de la Figura 4.4 en la distribución de las especies. La formación de ciclos sólo ocurre para especies 4-funcionales, generando la especie B. Como $\sum a = \sum a'$, se debe verificar que

$$2 B + 3 A_1 + 4 A_2 = C + 2D + E$$

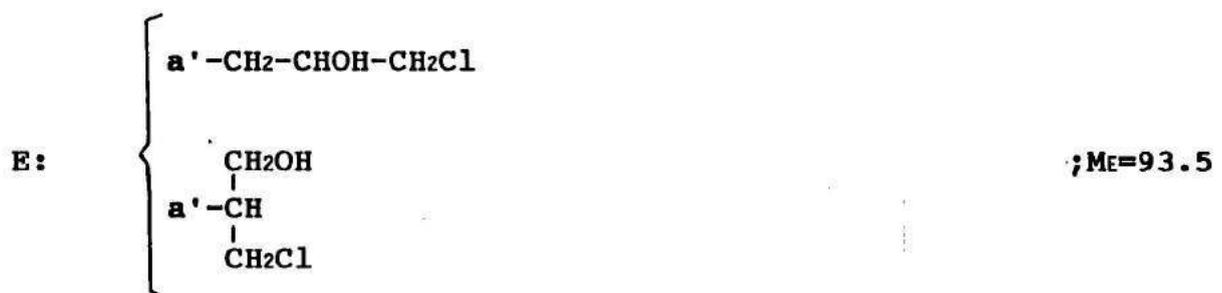
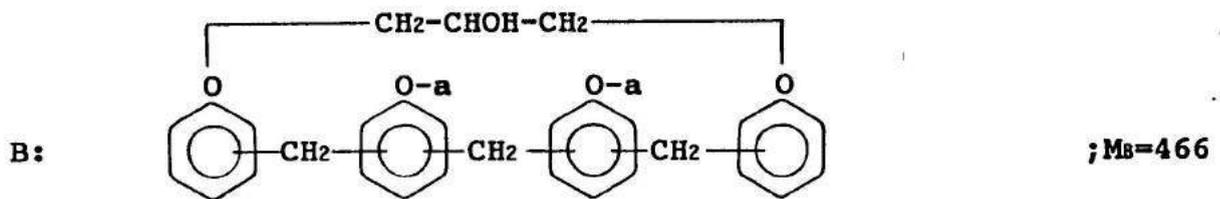
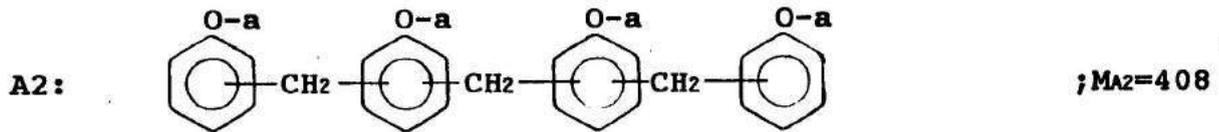
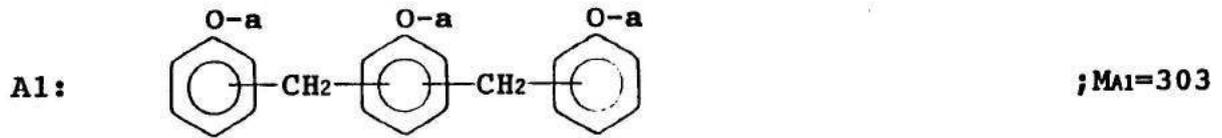


Figura 8.2 Estructura de la novolaca epoxidada comercial.

Además, se sabe que

$$\frac{3 A_1 + 4 (A_2 + B)}{A_1 + A_2 + B} = 3,6$$

Al igual que se hizo en el Capítulo 4, mediante las dos expresiones anteriores y los parámetros que surgen de la caracterización experimental (WPE, \bar{M}_n , %Cl), se calcula el número de moles de cada fragmento tomando como base que B=1. Resolviendo el sistema de ecuaciones,

$$A_1 = 2,12; A_2 = 2,18; B = 1; C = 16,075; D = 0,365; E = 0,275$$

Fragmentación y esquema cinético

En la Figura 8.3 se muestran los fragmentos presentes a medida que la reacción de curado tiene lugar. Los segmentos se unen entre sí, los a con a', los c con c' y los d con d'. Con la letra C, se denotan aquellos segmentos cuya concentración permanece constante en el tiempo.

Los fragmentos E1 a E5 y C1 a C7 representan las distintas especies moleculares presentes en el sistema inicialmente. De las diferentes especies tetrafuncionales, con estructura química A2, se distinguen aquellas donde se identifican los grupos extremos (E1, E2, C1, E3, C2 y C3). Hacer esta distinción es necesario porque sólo será posible la formación de ciclos durante el curado si la especie tetrafuncional tiene dos grupos epoxi en los extremos (especie E1).

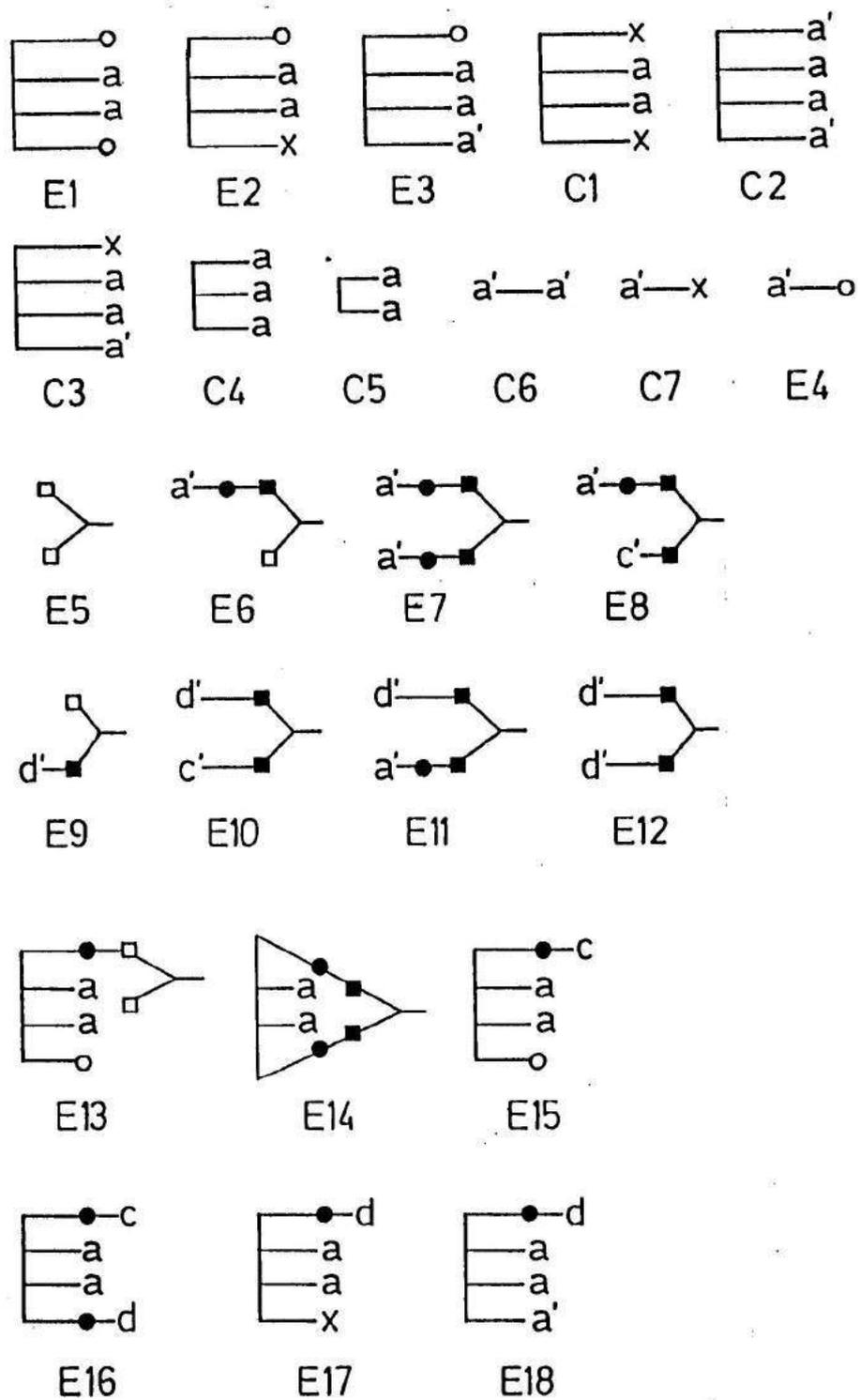


Figura 8.3 Especies y fragmentos generados durante el curado de EPN 1138 con DDS. Modelo (b).

De la totalidad de funcionalidades, $\sum a$, la probabilidad de que cualquiera de ellas sea un grupo epoxi es:

$$\text{probabilidad epoxi} = C / \sum a = 0,9412$$

Similarmente,

$$\text{probabilidad cloro} = 0,0161$$

$$\text{probabilidad extensión de cadenas} = 0,0427$$

Luego, la concentración inicial de cada especie de funcionalidad cuatro es:

$$E1 = (0,9412)^2 A2$$

$$E2 = 2 (0,9412) (0,0161) A2$$

$$C1 = (0,0161)^2 A2$$

$$E3 = 2 (0,0427) (0,9412) A2$$

$$C2 = (0,0427)^2 A2$$

$$C3 = 2 (0,0427) (0,0161) A2$$

donde $A2 = E1 + E2 + C1 + E3 + C2 + C3$ es la concentración inicial de especies tetrafuncionales.

Los fragmentos E4, C6 y C7 tienen estructuras químicas C, D y E, respectivamente. La concentración inicial de estos fragmentos se calcula restando los grupos que ya se identificaron en las especies tetrafuncionales,

$$E4 = C - (2E1 + E2 + E3)$$

$$C6 = D - (E3 + 2C2 + C3)$$

$$C7 = E - (E2 + 2C1 + C3)$$

Las estructuras químicas de las especies C4 y C5 son A1 y

B, respectivamente. El fragmento C5 representa a aquellas especies tetrafuncionales en las que se ha formado un ciclo intramolecular por reacción entre un grupo epoxi y un hidroxilo fenólico. La diamina está representada por el fragmento E5 (la mitad de la molécula)

Las concentraciones iniciales de todas las especies a tiempo cero, por equivalente epoxi, para el sistema estequiométrico, son:

E1 = 0,1201	C1 = 3,51 x 10 ⁻⁵
E2 = 4,11 x 10 ⁻³	C2 = 2,47 x 10 ⁻⁴
E3 = 0,0109	C3 = 1,87 x 10 ⁻⁴
E4 = 0,7448	C4 = 0,1319
E5 = 0,5	C5 = 0,0622
	C6 = 0,011
	C7 = 0,0127

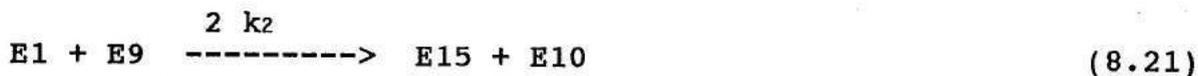
Como se aprecia en la Figura 8.3, se distinguen tres uniones diferentes mediante las cuales se genera la estructura de la red: a-a', c-c' y d-d'. A través de las uniones a-a', se construye la estructura propuesta de la novolaca epoxidada comercial. Se distinguen tres tipos de uniones epoxi-amina, que no conducen a la formación de ciclos, según se trate de:

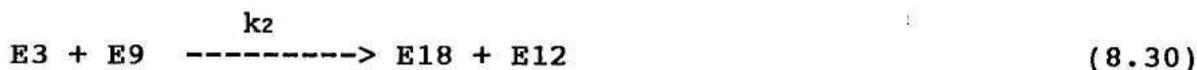
- i) la reacción entre la amina y un grupo epoxi exceptuando a los que pertenecen a especies tetrafuncionales y están en los extremos de cadena, esquematizada por a'-●-■-;
- ii) la reacción entre una amina secundaria y una especie tetrafuncional con dos grupos epoxi terminales (E1), dando lugar a la unión c-c';
- iii) la reacción entre un grupo amina (primaria o secundaria) con

cualquier especie tetrafuncional que tenga un grupo epoxi terminal, esquematizada por la unión d-d'.

La razón de diferenciar entre ii) y iii) es evitar la formación de ciclos equivocadamente en especies que no pueden hacerlo. La única especie capaz de formar ciclos es E1 cuando reacciona con una amina primaria, E5, dando lugar a la especie E13. Esta especie tiene una única posibilidad y es la reacción intramolecular, generando E14. Es decir, se considera que la reacción intramolecular prevalece sobre cualquier posible reacción intermolecular en la que participe el fragmento E13.

El esquema de reacción puede escribirse como,





La reacción intramolecular de formación de ciclos es de primer orden con una constante de velocidad específica k_c .

La evolución de los fragmentos con el tiempo utilizando variables adimensionales es la siguiente,

$$-dE1^*/dt^* = 2 (OH^*) E1^* [2 E5^* + N (E6^* + E9^*)] \quad (8.34)$$

$$-dE2^*/dt^* = (OH^*) E2^* [2 E5^* + N (E6^* + E9^*)] \quad (8.35)$$

$$-dE3^*/dt^* = (OH^*) E3^* [2 E5^* + N (E6^* + E9^*)] \quad (8.36)$$

$$-dE4^*/dt^* = (OH^*) E4^* [2 E5^* + N (E6^* + E9^*)] \quad (8.37)$$

$$-dE5^*/dt^* = (OH^*) 2 E5^* (2 E1^* + E2^* + E3^* + E4^* + E15^*) \quad (8.38)$$

$$dE6^*/dt^* = (OH^*) [2 E4^* E5^* - N E6^* (2E1^* + E2^* + E3^* + E4^* + E15^*)] \quad (8.39)$$

$$dE7^*/dt^* = (OH^*) N E4^* E6^* \quad (8.40)$$

$$dE8^*/dt^* = (OH^*)^2 N E1^* E6^* \quad (8.41)$$

$$dE9^*/dt^* = (OH^*) [2 E5^* (E2^* + E3^* + E15^*) - N E9^* (2 E1^* + E2^* + E3^* + E4^* + E15^*)] \quad (8.42)$$

$$dE10^*/dt^* = (OH^*)^2 N E1^* E9^* \quad (8.43)$$

$$dE11^*/dt^* = (OH^*) N [E6^* (E2^* + E3^* + E15^*) + E4^* E9^*] \quad (8.44)$$

$$dE12^*/dt^* = (OH^*) N E9^* (E2^* + E3^* + E15^*) \quad (8.45)$$

$$dE13^*/dt^* = (OH^*) (4 E1^* E5^* - E13^* Kc) \quad (8.46)$$

$$dE14^*/dt^* = (OH^*) Kc E13^* \quad (8.47)$$

$$dE15^*/dt^* = (OH^*) N [2 E1^* (E6^* + E9^*) - E15^* (E6^* + E9^*)] - 2 E15^* E5^* (OH^*) \quad (8.48)$$

$$dE16^*/dt^* = (OH^*) E15^* [N (E6^* + E9^*) + 2 E5^*] \quad (8.49)$$

$$dE17^*/dt^* = (OH^*) E2^* [N (E6^* + E9^*) + 2 E5^*] \quad (8.50)$$

$$dE18^*/dt^* = (OH^*) E3^* [N (E6^* + E9^*) + 2 E5^*] \quad (8.51)$$

donde

$$Kc = \frac{k_c}{k_1 (Ep)_0} \quad ; \quad E_i^* = \frac{E_i}{(Ep)_0} \quad ; \quad t^* = t k_1 (Ep)_0^2$$

con

$$(Ep)_0 = (E4 + 2 E1 + E2 + E3)_{inicial}$$

Teniendo en cuenta que la reacción de formación de ciclos es una adición epoxi-amina secundaria, la relación de reactividades Kc puede tomarse como 0,2. Si bien esta suposición fija un orden de magnitud para la constante de formación de

ciclos, no deja de ser un ajuste arbitrario. Al considerar que la única posibilidad de E13 es la formación de un ciclo intramolecular para dar E14, los parámetros estructurales que resultan del modelo no son muy sensibles a la elección de Kc. Por otra parte, como se verá más adelante, el valor particular elegido da un buen ajuste para la conversión de gelación.

Durante el transcurso de la reacción, la concentración de grupos hidroxilo está dada por,

$$\begin{aligned} (\text{OH}) = & E2 + 2C1 + E3 + 2C2 + 2C3 + C5 + C6 + C7 + E6 + 2E7 \\ & + E8 + E11 + E13 + 2E14 + E15 + 2E16 + 2E17 + 2E18 \end{aligned}$$

calculada teniendo en cuenta los grupos OH presentes inicialmente (reacción de extensión de cadenas, grupos clorohidrin) y los generados durante el curado.

La conversión de grupos epoxi, x_E ,

$$x_E = 1 - \frac{(2E1 + E2 + E3 + E4 + E13 + E15)}{(E_p)_0} \quad (8.52)$$

La resolución de las ecuaciones (8.34) a (8.51) (Runge-Kutta de cuarto orden) permite conocer la evolución de los fragmentos con la conversión.

Como se discutió en el Capítulo 6, debido a limitaciones topológicas que impiden que la totalidad de los monómeros reaccionen entre sí, la máxima conversión que alcanza el sistema es $x = 0,8$. Para esta conversión límite, en la Tabla 8.1 se muestra la distribución de las especies que contienen el 20% de epoxi y de amina sin reaccionar.

La mayor proporción de grupos epoxi sigue contenida en la

especie E4. En las especies E2, E3 y E4 reaccionó el 77,84% de

Especie	% epoxi sin reaccionar	% amina sin reaccionar
E1	1,178	
E2	0,091	
E3	0,2437	
E4	16,505	
E5		0,01842
E6		18,773
E9		0,5253
E13	0,6552	0,6552
E15	1,299	

Tabla 8.1 Distribución de las especies predicha por el modelo para una conversión de grupos epoxi, $x_E = 0,80$.

los grupos epoxi iniciales. En cambio, en la especie E1 este porcentaje asciende a 95,1%; de los cuales el 76,1% reaccionó con E5 generando las especies cíclicas (5,46% de E13 y 70,64% de E14). Como es lógico, teniendo en cuenta la distinta reactividad de los grupos amino según se trate de amina primaria o secundaria, la mayor parte de la amina primaria (E5) se ha consumido. Casi la totalidad de los grupos amina pertenecen a la especie E6.

Estadística pregel

Al igual que en el modelo de fragmentos (a), se define:

- W: peso promedio que cuelga de un segmento (—)
- Z: peso promedio que cuelga de una unión a
- Y: peso promedio que cuelga de una unión a'
- Q: peso promedio que cuelga de una unión d

R: peso promedio que cuelga de una unión d'

S: peso promedio que cuelga de una unión c

T: peso promedio que cuelga de una unión c'

El cálculo de los pesos colgantes se hace según (8.13),

$$W = [E5 ME5 + E6(ME6 + Y) + E7(ME7 + 2Y) + E8(ME8 + Y + T) + E9(ME9 + R) + E10 (ME10 + R+ T) + E11(ME11 + Y + R) + E12(ME12 + 2R) + E13(ME13 + 2Z) + E14(ME14 + 2Z)] / \sum_{\text{(segmentos)}} \quad (8.53)$$

$$Z = [E3(ME3 + 2Z) + 2C2(Mc2 + 2Z + Y) + C3(Mc3 + 2Z) + E4 ME4 + 2 C6(Mc6 + Y) + C7 Mc7 + E6(ME6 + W) + 2 E7(ME7 + W + Y) + E8(ME8 + T + W) + E11(ME11 + W + R) + E18(ME18 + 2Z + Q)] / \sum a' \quad (8.54)$$

$$Y = 2[E1(ME1 + Z) + E2(ME2 + Z) + C1(Mc1 + Z) + E3(ME3 + Z + Y) + C2(Mc2 + Z + 2Y) + C3(Mc3 + Z + Y) + (3/2) C4(Mc4 + 2Z) + C5(Mc5 + Z) + E13(ME13 + Z + W) + E14(ME14 + Z + W) + E15(ME15 + Z + S) + E16(ME16 + Z + S + Q) + E17 (ME17 + Z + Q) + E18(ME18 + Z + Q + Y)] / \sum a \quad (8.55)$$

$$Q = [E9(ME9 + W) + E10(ME10 + W + T) + E11(ME11 + W + Y) + 2E12(ME12 + W + R)] / \sum d' \quad (8.56)$$

$$R = [E16(ME16 + 2Z + S) + E17(ME17 + 2Z) + E18(ME18 + 2Z + Y)] / \sum d \quad (8.57)$$

$$S = [E8(ME8 + W + Y) + E10(ME10 + W + R)] / \sum c' \quad (8.58)$$

$$T = [E15(ME15 + 2Z) + E16(ME16 + 2Z + Q)] / \sum c \quad (8.59)$$

donde

$$\sum a = \sum a' = 2(C2 + C6 + E7) + E3 + C3 + E4 + C7 + E6 + E8 + E11 + E18$$

$$\sum d = \sum d' = E16 + E17 + E18$$

$$\sum c = \sum c' = E8 + E10$$

Se resuelve el sistema de siete ecuaciones (8.53) a (8.59), con siete incógnitas (W, Z, Y, Q, R, S y T), empleando el método de sustitución.

De acuerdo a su definición, el peso molecular promedio en peso será,

$$\begin{aligned} \bar{M}_w = & [M_{E1} E1 (M_{E1} + 2 Z) + M_{E2} E2 (M_{E2} + 2 Z) + M_{C1} C1 (M_{C1} + \\ & 2Z) + M_{E3} E3 (M_{E3} + 2 Z + Y) + M_{C2} C2 (M_{C2} + 2 Z + 2Y) + \\ & M_{C3} C3 (M_{C3} + 2Z + Y) + M_{C4} C4 (M_{C4} + 3Z) + M_{C5} C5 (M_{C5} + \\ & 2Z) + M_{E4} E4 (M_{E4} + Y) + M_{C6} C6 (M_{C6} + 2 Y) + M_{C7} C7 (M_{C7} \\ & + Y) + M_{E5} E5 (M_{E5} + W) + M_{E6} E6 (M_{E6} + W + Y) + M_{E7} E7 \\ & (M_{E7} + W + 2Y) + M_{E8} E8 (M_{E8} + W + Y + T) + M_{E9} E9 (M_{E9} + \\ & W + R) + M_{E10} E10 (M_{E10} + W + T + R) + M_{E11} E11 (M_{E11} + W \\ & + R + Y) + M_{E12} E12 (M_{E12} + W + 2R) + M_{E13} E13 (M_{E13} + W \\ & + 2Z) + M_{E14} E14 (M_{E14} + W + 2 Z) + M_{E15} E15 (M_{E15} + 2Z + \\ & S) + M_{E16} E16 (M_{E16} + 2Z + S + Q) + M_{E17} E17 (M_{E17} + 2Z + \\ & Q) + M_{E18} E18 (M_{E18} + 2Z + Q + Y)] / M_{Total} \quad (8.60) \end{aligned}$$

donde M_{Total} es la masa total del sistema y es igual a,

$$\begin{aligned} M_{Total} = & M_{E1} (E1)_o + M_{E2} (E2)_o + M_{C1} C1 + M_{E3} (E3)_o + M_{C2} C2 + \\ & M_{C3} C3 + M_{C4} C4 + M_{C5} C5 + M_{E4} (E4)_o + M_{C6} C6 + M_{C7} \\ & C7 + M_{E5} (E5)_o \quad (8.61) \end{aligned}$$

Gelación

Como se mencionó anteriormente, el sistema gelará cuando \bar{M}_w se haga infinito. Cuando esto ocurra, W, Z, Y, Q, R, S y T se hacen simultáneamente infinitos. A partir del sistema de ecuaciones (8.53) a (8.59), se demuestra que W, Z, Y, Q, R, S y T son infinitos cuando se verifica la siguiente igualdad (condición de gelación),

$$0 = SA/2 - B5/2 - 2(C2+C6+E7)B3/B2 - A5 H1 (H3+H2 B3/B2)/A2 - E8 (H7+H6 B3/B2) - E11 SC/H1 (SD+E16 H1 H3/A2+H5 B3/B2) - E18 SC/H1 (E10+2 E12 SD SC/H1+A1 H3/A2+B9 B3/B2) \quad (8.62)$$

donde

$$SA = 2(C2+C6+E7)+E3+C3+E4+C7+E6+E8+E11+E18$$

$$SD = E16+E17+E18$$

$$SC = E8+E10$$

$$H1 = SD SC - E16 E10$$

$$H2 = A5+SD SC (E18+E16 E8/SC)/H1+E16 SC [E11+2 E12 SC/H1 (E18+E16 E8/SC)]/H1$$

$$H3 = B1+SC+(SD)^2 SC/H1+E16 SC (E10+2 E12 SC SD/H1)/H1$$

$$H5 = A4/SC+E16 H1 H2/A2$$

$$H6 = E16 SC B9/H1$$

$$H7 = SC+E16 SC (E10+2 E12 SC SD/H1+A1 H3/A2)/H1$$

$$A1 = H1 SD+2 E12 SC E16$$

$$A2 = H1 (E5) - SD SC E16 - E16 SC (SD+2 E12 SC E16/H1)$$

$$A4 = E18 SC+E16 E8$$

$$A5 = E6+2 E7+E8+E11$$

$$B1 = E13 + E14$$

$$B2 = SA - B5 - 2 SD SC B9/H1 - 2(E8 + SC H1 H2/A2 + E10 SC H5/H1) - 2 B1 H1 H2/A2$$

$$B3 = (SA + 3 C4)/2 + 2 SD SC/H1 (E10 + 2 E12 SD SC/H1 + A1 H3/A2) + 2[SC H1 H3/A2 + E10 SC (SD + E16 H1 H3/A2)/H1] + 2 B1 H1 H3/A2$$

$$B5 = 2(E3 + 2 C2 + C3 + E18)$$

$$B9 = E11 + 2 E12 A4/H1 + A1 H2/A2$$

Estadística posgel

A fin de derivar las propiedades posgel, se definen las probabilidades de extinción de las diferentes cadenas. Se denomina M , A , A_p , H , H_p , T y T_p a la probabilidad de encontrar una cadena finita saliendo de un fragmento particular desde un segmento, una unión a , una unión a' , una unión d , una unión d' , una unión c y una unión c' respectivamente.

Ahora, conceptualmente, el cálculo consistiría en pescar con un cierto anzuelo (por ejemplo un segmento), y conocer cuál es la probabilidad (M para el ejemplo) de encontrar una especie finita. Esto se calcula como,

$$M = \sum_{\text{Fragm. de que todas las ramas que salen del fragmento unido por un segmento sean finitas}} (\text{fracción de segmentos totales asociados a un fragmento particular}) \times (\text{probabilidad})$$

resultando,

$$M = [E5 + E6 A_p + E7 A_p^2 + E8 A_p T_p + E9 H_p + E10 H_p T_p + E11 H_p A_p + E12 H_p^2 + E13 A^2 + E14 A^2] / (E5) \quad (8.63)$$

Similarmente, las otras probabilidades de extinción, A, Ap, H, Hp, T y Tp están dadas por,

$$A = [E3 A^2 + 2 C2 A^2 Ap + C3 A^2 + E4 + 2 C6 Ap + C7 + E6 M + 2 E7 M Ap + E8 M Tp + E11 M Hp + E18 A^2 H] / \sum a' \quad (8.64)$$

$$Ap = [2(E1 A + E2 A + C1 A + E3 A Ap + C2 A Ap^2 + C3 A Ap + C5 A + E13 A M + E14 A M + E15 A T + E16 A T H + E17 A H + E18 A Ap H) + 3 C4 A^2] / \sum a \quad (8.65)$$

$$H = [E9 M + E10 M Tp + E11 M Ap + 2 E12 M Hp] / \sum d' \quad (8.66)$$

$$Hp = [E16 A^2 T + E17 A^2 + E18 A^2 Ap] / \sum d \quad (8.67)$$

$$T = [E8 M Ap + E10 M Hp] / \sum c' \quad (8.68)$$

$$Tp = [E15 A^2 + E16 A^2 H] / \sum c \quad (8.69)$$

El sistema de siete ecuaciones (8.63) a (8.69) con siete incógnitas (M, A, Ap, H, Hp, T y Tp) se resolvió reduciendo las ecuaciones a tres expresiones sólo función de M, Ap y A y aplicando luego el método de sustitución sucesiva a estas últimas. Una vez resuelto, es posible relacionar las probabilidades de extinción de cadenas con la conversión.

Un fragmento estructural será parte del material soluble si todas sus ramas son finitas. La fracción másica de material soluble se puede calcular como,

$$W_s = W_{E1} A^2 + W_{E2} A^2 + W_{C1} A^2 + W_{E3} A^2 Ap + W_{C2} A^2 Ap^2 + W_{C3} A^2 Ap + W_{C4} A^3 + W_{C5} A^2 + W_{E4} Ap + W_{C6} Ap^2 + W_{C7} Ap + W_{E5} M + W_{E6} M Ap + W_{E7} M Ap^2 + W_{E8} M Ap Tp + W_{E9} Hp M + W_{E10} M Hp Tp + W_{E11} M Ap Hp + W_{E12} M Hp^2 + W_{E13} A^2 M + W_{E14} A^2 M + W_{E15} A^2 T + W_{E16} A^2 T H + W_{E17} A^2 H + W_{E18} A^2 Ap H \quad (8.70)$$

donde W_i es la fracción másica del elemento estructural I.

8.3 COMPARACION DE PREDICCIONES CON RESULTADOS EXPERIMENTALES

Conversión de gelación

Como se vió en el Capítulo 6, la gelación medida experimentalmente tiene lugar a una conversión $x_{gel}=0,45 \pm 0,01$.

La conversión de gelación que predice cada modelo se obtiene resolviendo el sistema de ecuaciones diferenciales, (8.8) a (8.11) para el modelo (a) y (8.34) a (8.51) para el modelo (b), por el método de Runge-Kutta de cuarto orden. La conversión para la cual se verifica la condición de gelación, (8.17) para el modelo (a) y (8.62) para el modelo (b), es la conversión de gelación. Los resultados son los siguientes,

modelo (a), $x_{gel} = 0,41$

modelo (b), $x_{gel} = 0,446$

$x_{gel}(\text{modelo (b)}) > x_{gel}(\text{modelo (a)})$, lo cual era predecible pues la formación de ciclos retarda la gelación. Tomando como parámetro de comparación la conversión de gelación, es evidente que el modelo (b) representa más adecuadamente al sistema real.

Fracción de solubles

Para determinar la fracción del sol, se somete al polímero a un proceso de extracción empleando acetona como solvente. Se utilizó un sistema Soxhlet de extracción usando muestras con diferente grado de curado. La Figura 8.4 muestra los valores experimentales y los predichos por el modelo de fragmentos (b) (ec. (8.70)), para la fracción de solubles como una función de la conversión. Para determinar la conversión de las muestras,

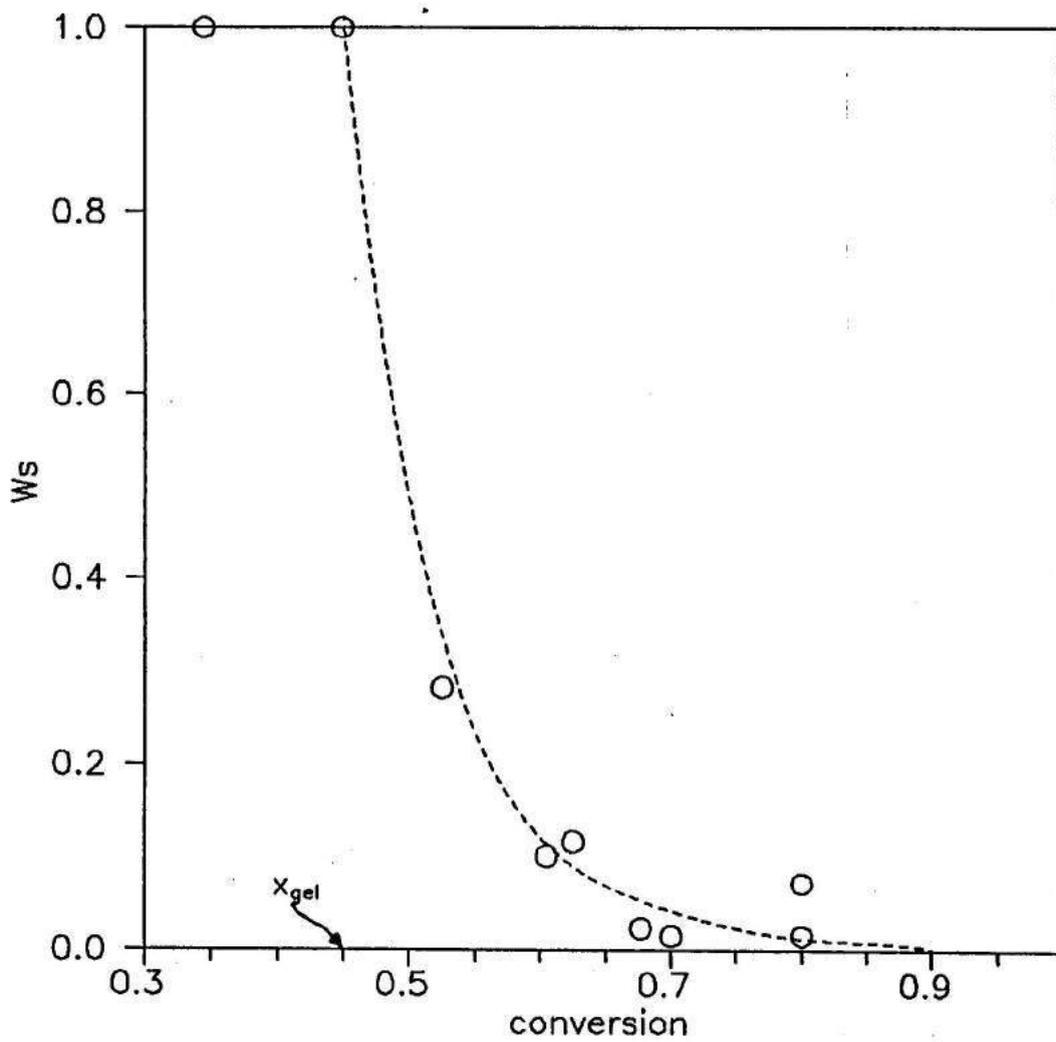


Figura 8.4 Fracción de solubles en función de la conversión.
 ○ : puntos experimentales
 --- : predicción teórica

se midió su temperatura de transición vítrea y se utilizó la relación Tg-conversión (Figura 6.12). Las muestras pesaban alrededor de 1 g cada una y el tiempo hasta peso constante osciló entre 50 y 60 horas de extracción, según el grado de curado.

8.4 EVOLUCION DE DISTINTOS PARAMETROS ESTRUCTURALES A LO LARGO DE LA REACCION

A continuación se muestra la evolución de distintos parámetros pre- y posgel predichos por el modelo de fragmentos (b) a medida que avanza la reacción.

Peso molecular promedio en peso

En la Figura 8.5 se muestra la evolución del peso molecular promedio en peso, \bar{M}_w , con la conversión de grupos epoxi (ec. (8.60) y (8.61)).

Fracción másica de material soluble, pendiente y elásticamente activo

La Figura 8.6 muestra la evolución de la fracción másica de material soluble, W_s , cadenas pendientes, W_p , y material elásticamente activo, W_e , con la conversión epoxi.

La fracción de solubles ya se calculó (ec. (8.70)), donde se considera parte del sol a aquellos fragmentos cuyas ramas sean todas finitas.

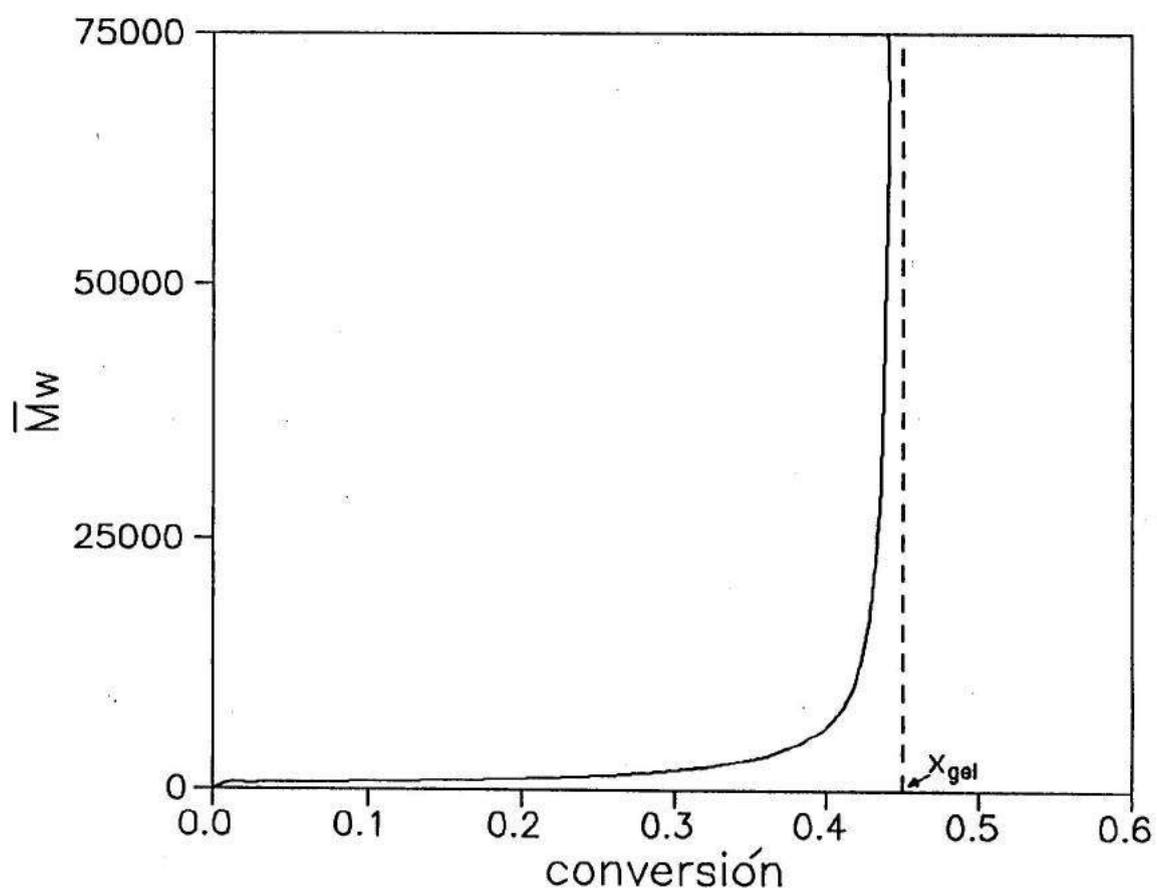


Figura 8.5 Peso molecular promedio en peso vs conversión de grupos epoxi.

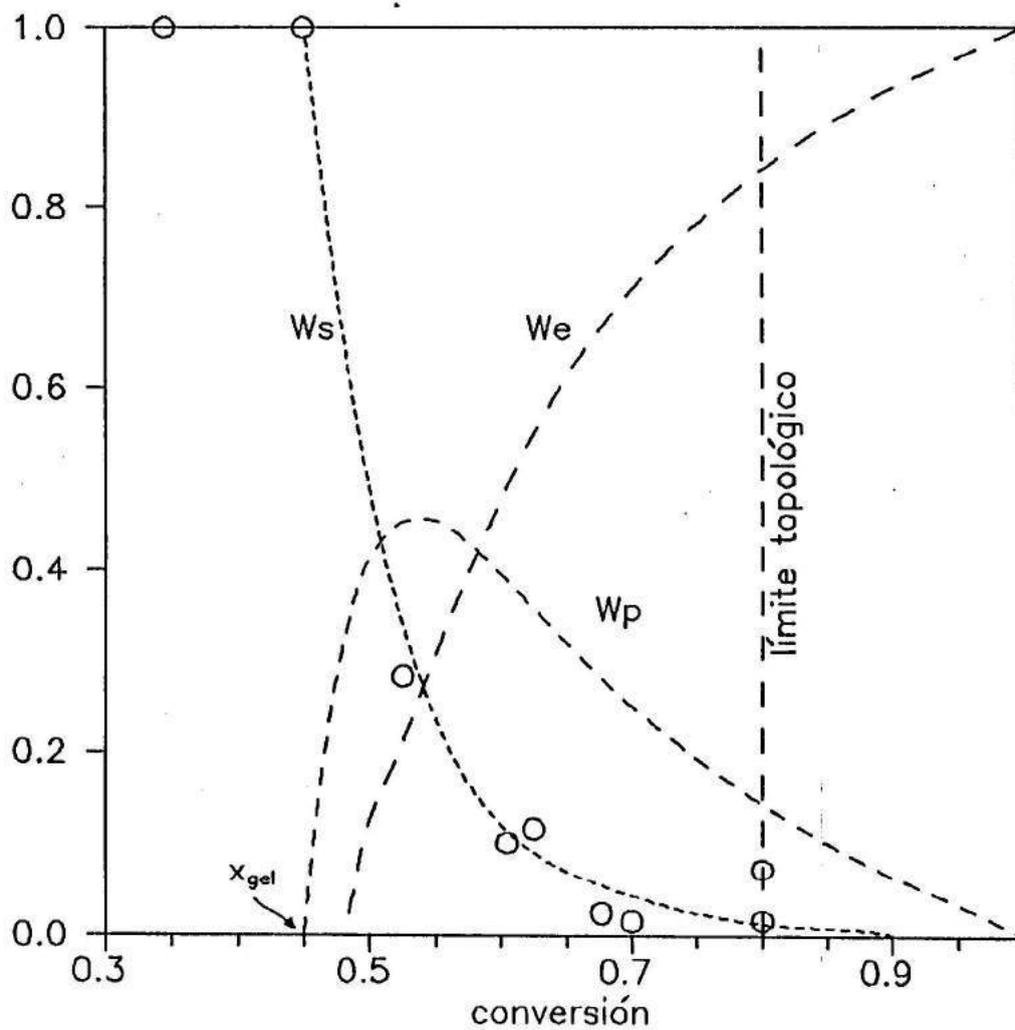


Figura 8.6 Fracción másica de material soluble, W_s , cadenas pendientes, W_p , y material elásticamente activo, W_e , vs la conversión de grupos epoxi.

Un fragmento estructural es parte de una cadena pendiente si sólo una de sus ramas está unida al gel. Por lo tanto, la fracción másica de cadenas pendientes está dada por,

$$\begin{aligned}
 W_p = & 2W_{E1} A(1-A) + 2W_{E2} A(1-A) + 2W_{C1} A(1-A) + W_{E3} [(1-A_p)A^2 + 2 A_p A(1-A)] + W_{C2} [2(1-A)A A_p^2 + 2(1-A_p)A_p A^2] + W_{C3} [(1-A_p)A^2 + 2 A_p A(1-A)] + 3W_{C4} A^2(1-A) + 2W_{C5} A(1-A) + W_{E4} (1-A_p) + 2W_{C6} A_p(1-A_p) + W_{C7} (1-A_p) + W_{E5} (1-M) + W_{E6} [A_p(1-M) + M(1-A_p)] + W_{E7} [(1-M)A_p^2 + 2 M(1-A_p)A_p] + W_{E8} [M A_p(1-T_p) + M T_p(1-A_p) + A_p T_p(1-M)] + W_{E9} [(1-M)H_p + (1-H_p)M] + W_{E10} [M H_p(1-T_p) + H_p T_p(1-M) + M T_p(1-H_p)] + W_{E11} [A_p H_p(1-M) + A_p M(1-H_p) + H_p M(1-A_p)] + W_{E12} [H_p^2(1-M) + 2 H_p M(1-H_p)] + W_{E13} [A^2(1-M) + 2 M A(1-A)] + W_{E14} [A^2(1-M) + 2 M A(1-A)] + W_{E15} [A^2(1-T) + 2 A T(1-A)] + W_{E16} [A^2 H(1-T) + A^2 T(1-H) + 2 A T H(1-A)] + W_{E17} [A^2(1-H) + 2 A H(1-A)] + W_{E18} [A^2 A_p(1-H) + A^2 H(1-A_p) + 2 A A_p H(1-A)]
 \end{aligned}
 \tag{8.71}$$

La fracción másica de material elásticamente activo se puede calcular como,

$$W_e = 1 - W_s - W_p \tag{8.72}$$

En la Figura 8.6 se observa que el polímero entrecruzado a la $x_{max}=0.8$ tiene una fracción significativa de cadenas pendientes en su estructura.

Concentración de cadenas elásticas

Se distinguen especies que pueden ser puntos de entrecruzamiento de orden 3 y 4 según tengan 3 y 4 ramas que conducen al infinito. La concentración de puntos de entrecruzamiento por unidad de masa, con 3 ramas que conducen al

gel es,

$$\begin{aligned}
 X3 = \{ & E3 (1-A)^2 (1-Ap) + C2 [2(1-A)^2(1-Ap)Ap + 2(1-Ap)^2(1-A)A] + C3 \\
 & (1-A)^2(1-Ap) + C4 (1-A)^3 + E7 (1-Ap)^2(1-M) + E8(1-Ap)(1-Tp) \\
 & (1-M) + E10 (1-Hp)(1-Tp)(1-M) + E11 (1-Hp)(1-Ap)(1-M) + E12 \\
 & (1-Hp)^2(1-M) + E13 (1-A)^2(1-M) + E14 (1-A)^2(1-M) + E15 (1- \\
 & A)^2(1-T) + E16 [(1-A)^2(1-T)H + (1-A)^2(1-H)T + 2(1-A)(1-H)(1-T)A] \\
 & + E17 (1-A)^2(1-H) + E18 [(1-A)^2H(1-Ap) + (1-A)^2(1-H)Ap + 2(1- \\
 & A)(1-H)(1-Ap)A] \} / M_{Total} \quad (8.73)
 \end{aligned}$$

donde M_{Total} es la masa de resina dada por la ec. (8.61).

Similarmente,

$$\begin{aligned}
 X4 = \{ & C2 (1-A)^2(1-Ap)^2 + E16 (1-A)^2(1-H)(1-T) + E18 (1-A)^2(1-Ap) \\
 & (1-H) \} / M_{Total} \quad (8.74)
 \end{aligned}$$

Como hay $n/2$ cadenas elásticas que surgen de un punto de entrecruzamiento de grado n , la concentración de cadenas elásticas por unidad de masa está dada por,

$$EANC \text{ (mol g}^{-1}\text{)} = (3 X3 + 4 X4) / 2 \quad (8.75)$$

En la Figura 8.7 se muestra la evolución de cadenas elásticas en el gel a medida que avanza la reacción.

Densidad de entrecruzamiento

Di Marzio (1964) define la densidad de entrecruzamiento como el número de moles de cadenas elásticas por mol de segmento. Se define un segmento a cada grupo que forma parte del esqueleto de la molécula, incluidos los anillos bencénicos y epoxi, unidos a través de enlaces rotables. En la Figura 8.8 se ejemplifica el

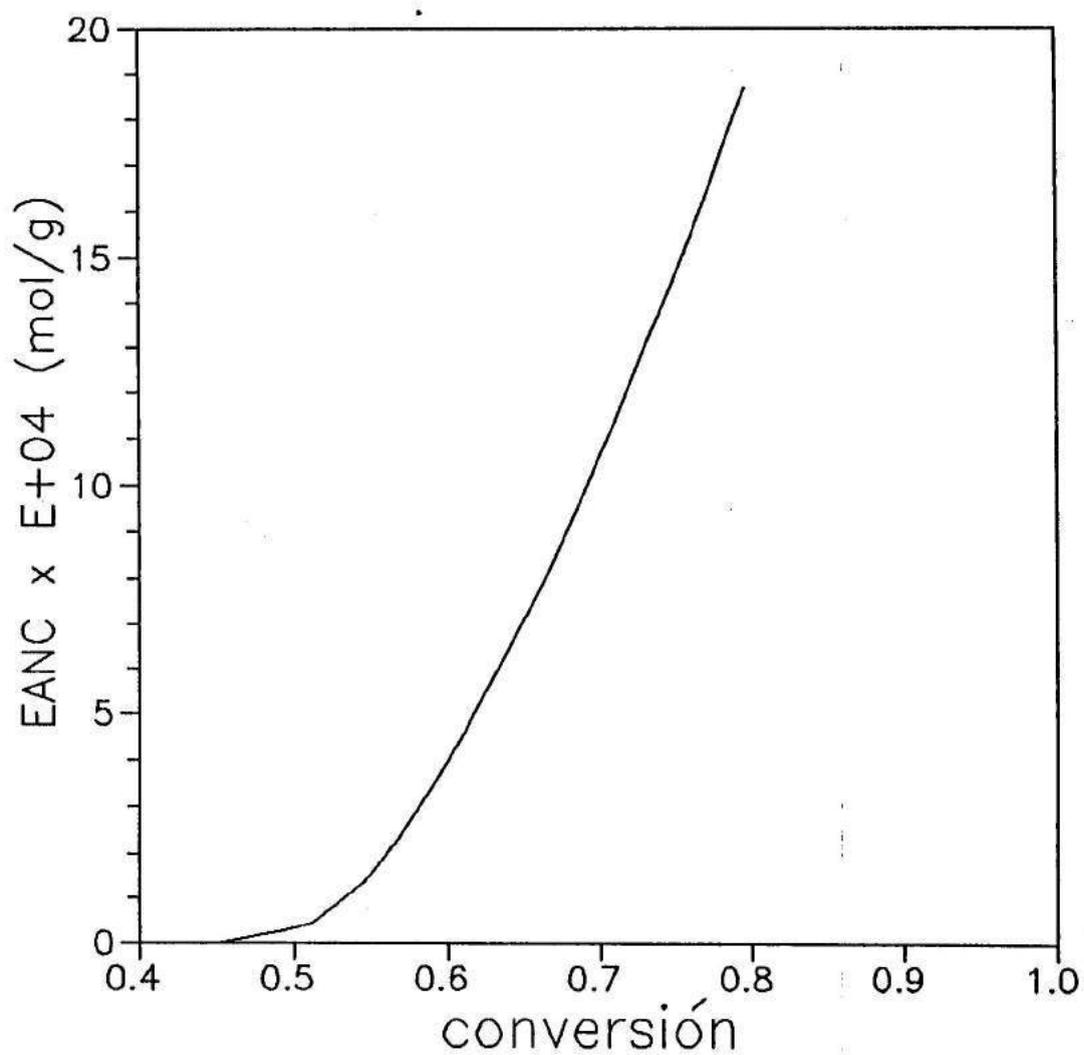


Figura 8.7 EANC como una función de la conversión de grupos epoxi.

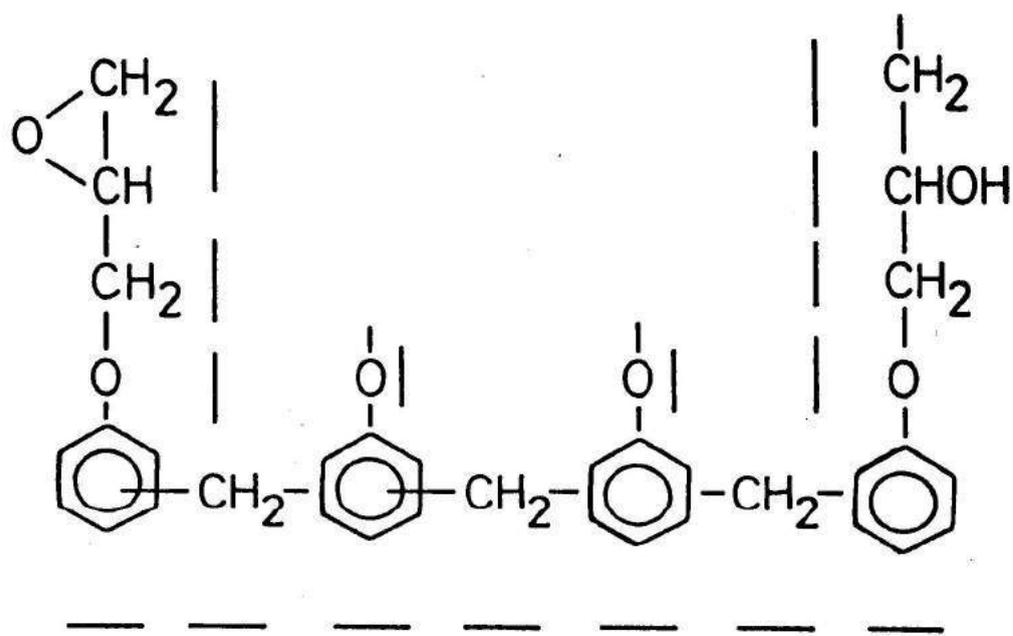
cálculo del número de segmentos para un fragmento particular.

Hale (1991) considera punto de entrecruzamiento a cualquier núcleo "rígido" que tenga al menos tres ramas que conduzcan al infinito. Supongamos que los cuatro brazos de los fragmentos C2, E16 y E18 conducen al infinito. De acuerdo a la definición dada por Hale, es más apropiado considerar que los fragmentos mencionados poseen cada uno dos puntos de entrecruzamiento de grado tres (anillos bencénicos no terminales) que uno de grado cuatro.

Luego, la densidad de entrecruzamiento, expresada como número de cadenas elásticas por número de segmentos, reduciendo todos los puntos de entrecruzamiento a puntos de grado 3, está dada por,

$$\begin{aligned}
 X \text{ (cadenas/segmentos)} = & [3/(2N)] \{E3 (1-A)^2 (1-Ap)/16 + C2[2(1-A)^2(1-Ap)Ap+2(1-Ap)^2 (1-A)A]/17 + C3(1-A)^2 (1-Ap)/17 + C4 (1-A)^3/11 + E7(1-Ap)^2(1-M)/8,5 + E8(1-Ap)(1-Tp)(1-M)/5,5 + E10(1-Hp)(1-Tp)(1-M)/2,5 + E11(1-Hp)(1-Ap)(1-M)/5,5 + E12(1-Hp)^2(1-M)/2,5 + E13(1-A)^2(1-M)/18,5 + E14(1-A)^2(1-M)/19,5 + E15(1-A)^2(1-T)/16 + E16[(1-A)^2(1-T)H+(1-A)^2(1-H)T+2(1-A)(1-H)(1-T)A]/17 + E17(1-A)^2(1-H)/17 + E18[(1-A)^2(1-Ap)H+(1-A)^2(1-H)Ap+2(1-A)(1-H)(1-Ap)A]/17\} + (3/N)\{[C2(1-A)^2(1-Ap)^2 + E16(1-A)^2(1-H)(1-T) + E18(1-A)^2(1-Ap)(1-H)]/17\} \quad (8.76)
 \end{aligned}$$

donde N es el número de moles iniciales de monómero por equivalente epoxi. Para determinar N deben contarse los moles de amina y los de novolaca epoxidada (incluidas las especies di, tri y tetra-funcionales) teniendo en cuenta que cada vez que se produce la etapa de extensión de cadenas, el número de moles se



número de segmentos = 16

Figura 8.8 Cálculo del número de segmentos (-) para el fragmento E3.

reduce en una unidad. El cálculo de N se hace como sigue:

$$N = (E5)_0/2 + B + A1 + A2 - [(E3)_0 + 2C2 + C3 + C6] = 0,557$$

La Figura 8.9 muestra la variación de la densidad de entrecruzamiento con el avance de la reacción. Para una conversión final de 0,8, la densidad de entrecruzamiento es aproximadamente 0,09, o lo que es lo mismo, hay 11 segmentos por cadena elástica en promedio.

Ciclos

La Figura 8.10 muestra la concentración adimensional del fragmento con un ciclo, $E14^*$, en función de la conversión de grupos epoxi. Se observa que, si bien el mayor incremento en la concentración de $E14^*$ se produce en la etapa postgel, la pequeña concentración presente en la etapa pregel produce el retardo necesario en la conversión de gelación para ajustar el resultado experimental.

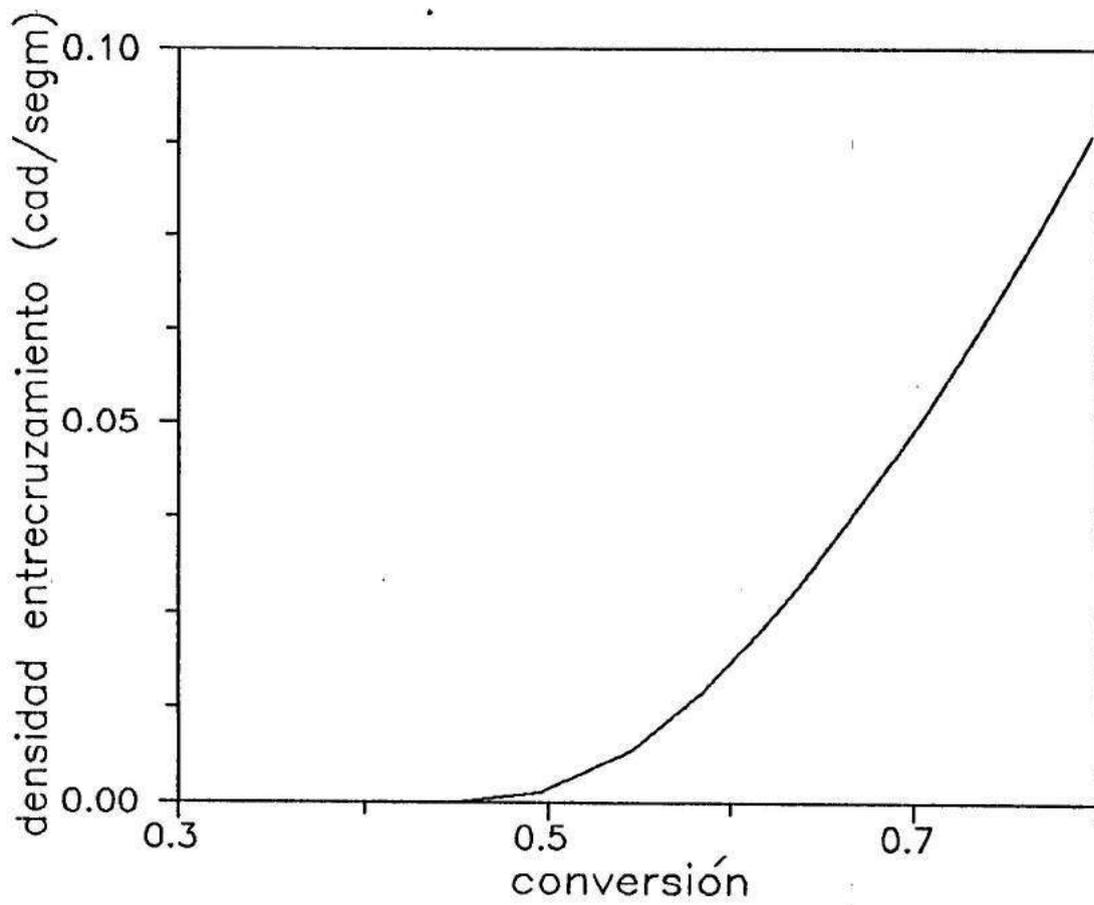


Figura 8.9 Densidad de entrecruzamiento (X) calculada como una función de la conversión.

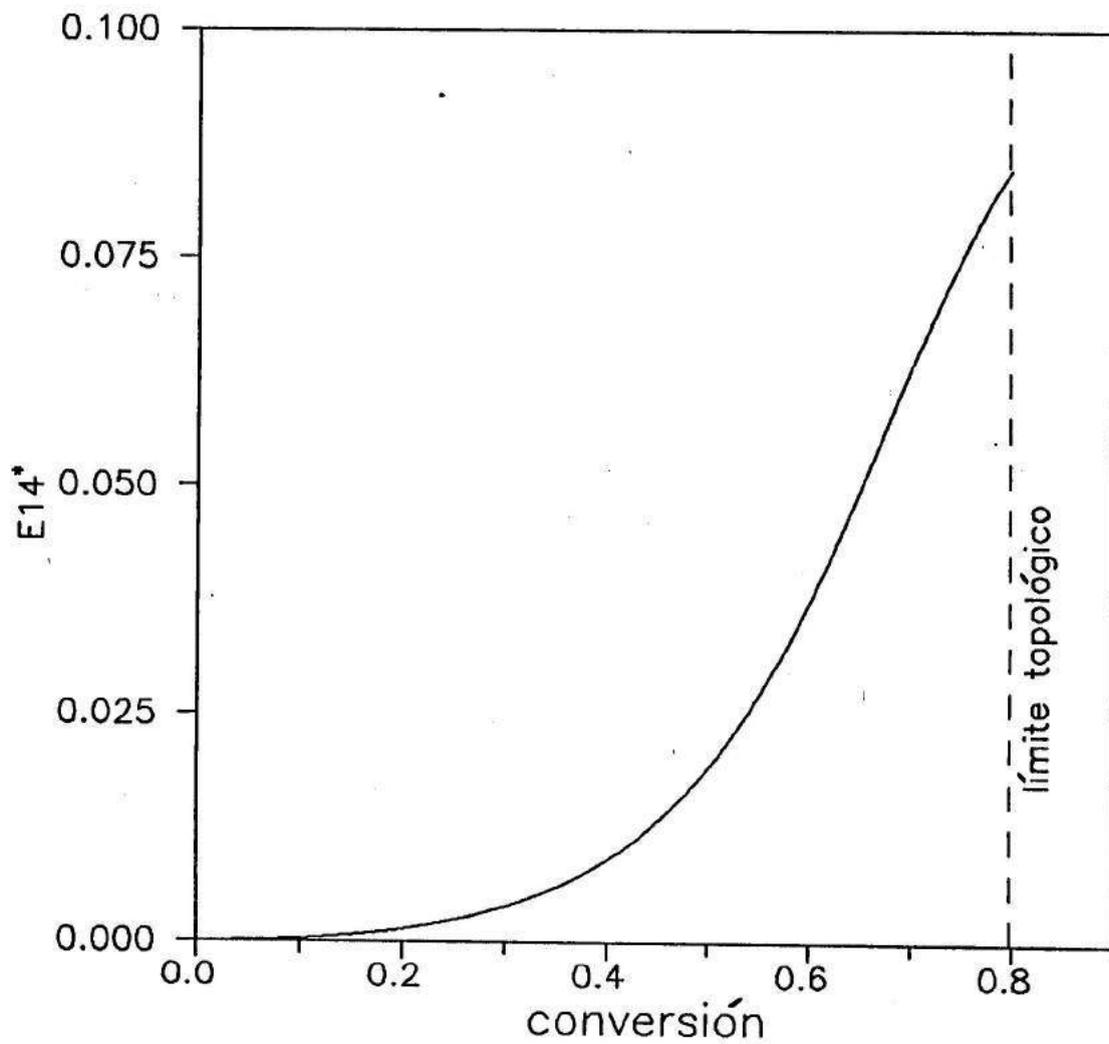


Figura 8.10 Evolución de la concentración adimensional del fragmento con un ciclo, $E14^*$, con la conversión de grupos epoxi.

8.5 CONCLUSIONES

Se desarrollaron modelos estadísticos para describir el curado del sistema en ausencia (modelo a) y en presencia (modelo b) de la hipótesis de formación de ciclos durante la reacción. Esta posibilidad tiene su origen en el trabajo realizado por Drumm y LeBlanc (1972) sobre resinas fenólicas.

Los resultados experimentales de fracción de solubles y conversión de gelación, concuerdan en forma excelente con los predichos por el modelo b.

El modelo permite calcular parámetros estructurales a lo largo de la reacción. En el Capítulo siguiente, se mostrará la posibilidad de aplicación de estos parámetros estructurales teóricos a ecuaciones que describen la variación de T_g con la conversión, y con la relación epoxi/amina usada en la formulación.

CAPITULO 9

RELACIONES DE Tg CON PARAMETROS ESTRUCTURALES

Varias relaciones empíricas y teóricas se han reportado en la literatura tratando de relacionar la temperatura de transición vítrea con su estructura molecular mediante parámetros tales como la densidad de entrecruzamiento (X) o concentración de cadenas elásticas (EANC).

En esta sección se analizan diferentes ecuaciones con el fin de modelar datos experimentales de la temperatura de transición vítrea (Tg) versus conversión para un sistema que tiene alta densidad de entrecruzamiento.

Se analiza además la variación de la temperatura de transición vítrea con la estequiometría del sistema comparando resultados experimentales con predicciones teóricas basadas en la concentración de cadenas elásticamente activas.

9.1 Tg COMO UNA FUNCION DE LA CONVERSION

Entre las diferentes ecuaciones propuestas que describen la variación de Tg con la conversión, la ecuación de DiBenedetto (DiBenedetto, 1969) ha sido ampliamente utilizada por varios investigadores en sistemas termorrígidos,

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g0}} = \frac{(\epsilon_x/\epsilon_m - F_x/F_m) x}{1 - (1 - F_x/F_m) x} \quad (9.1)$$

donde Tg_0 es la temperatura de transición vítrea del sistema a $x = 0$, ϵ es la energía de red, F es la movilidad segmental y los subíndices x y m se refieren a una conversión genérica x y la mezcla de monómeros ($x = 0$), respectivamente.

A partir de la ecuación (9.1) se puede obtener la relación entre ambos parámetros, teniendo en cuenta que para una conversión final $x = 0,8$ la temperatura de transición vítrea, $Tg_{(x=0,8)}$, es de 488 K (215°C),

$$\frac{\epsilon_x/\epsilon_m}{Tg_0} = \frac{Tg_{(x=0,8)} (0,25 + F_x/F_m) - 0,25}{Tg_0} \quad (9.2)$$

Reemplazando la ec. (9.2) en la ec. (9.1) y llamando $F_x/F_m = \lambda$, se obtiene

$$\frac{Tg - Tg_0}{Tg_0} = \frac{\{Tg_{(x=0,8)} (0,25 + \lambda)/Tg_0 - 0,25 - \lambda\} x}{1 - (1 - \lambda) x} \quad (9.3)$$

donde $Tg_0 = 313K$ y λ se puede considerar como un parámetro de ajuste cuyo rango de variación va desde 0 hasta 1.

En la Figura 9.1 se ve como ajusta la ecuación de DiBenedetto a los datos experimentales para distintos valores de λ . El ajuste es relativamente bueno para $\lambda \rightarrow 0$, particularmente en predecir el cambio brusco en Tg a altas conversiones. Sin embargo, la ecuación predice que $Tg \rightarrow \infty$ cuando $x \rightarrow 1$, lo cual no tiene sentido físico.

Basándose en consideraciones entrópicas, y considerando que el polímero puede tratarse como una mezcla al azar de monómero y red totalmente entrecruzada, Pascault y Williams (1990), derivaron la siguiente ecuación:

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda x}{1 - (1-\lambda)x} \quad (9.4)$$

donde x es la conversión y $\lambda = \Delta C_{p\infty} / \Delta C_{p0}$. Los subíndices 0 y ∞ representan el sistema no-reaccionado ($x=0$) y la red totalmente reaccionada ($x=1$), respectivamente.

Como el sistema no alcanza conversión completa, si se asume que para cualquier conversión el polímero se puede modelar como una mezcla al azar de monómero y polímero convertido hasta $x_{\max}=0,8$, la ecuación (9.4) puede escribirse como (Hale et al., 1991),

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\max} - T_{g0}} = \frac{\lambda' x'}{1 - (1-\lambda')x'} \quad (9.5)$$

donde $x' = x/x_{\max}$ y $\lambda' = \Delta C_{p\max} / \Delta C_{p0}$. Conocidos T_{g0} , $T_{g\max}$, ΔC_{p0} y $\Delta C_{p\max}$, la ecuación (9.5) no requiere parámetros ajustables.

Sin embargo, es sumamente difícil obtener reproducibilidad en la medición del cambio en la capacidad calorífica de los estados líquido y vítreo. Por esta razón, λ' se determinó como un parámetro ajustable. En la Figura 9.2 se ve como ajusta la ecuación (9.5) para diferentes valores de λ' . El mejor valor de λ' está en el rango de 0,15-0,20. Hale et al. (1991) midieron experimentalmente $\Delta C_{p\max} / \Delta C_{p0}$ (a $x_{\max}=0,78$), para el sistema cresol-novolaca epoxidada/cresol-novolaca, ambas resinas aproximadamente pentafuncionales. Los valores reportados varían en el rango de $\lambda'=0,1-0,35$, en buen acuerdo con el valor que produce el mejor ajuste en nuestro caso.

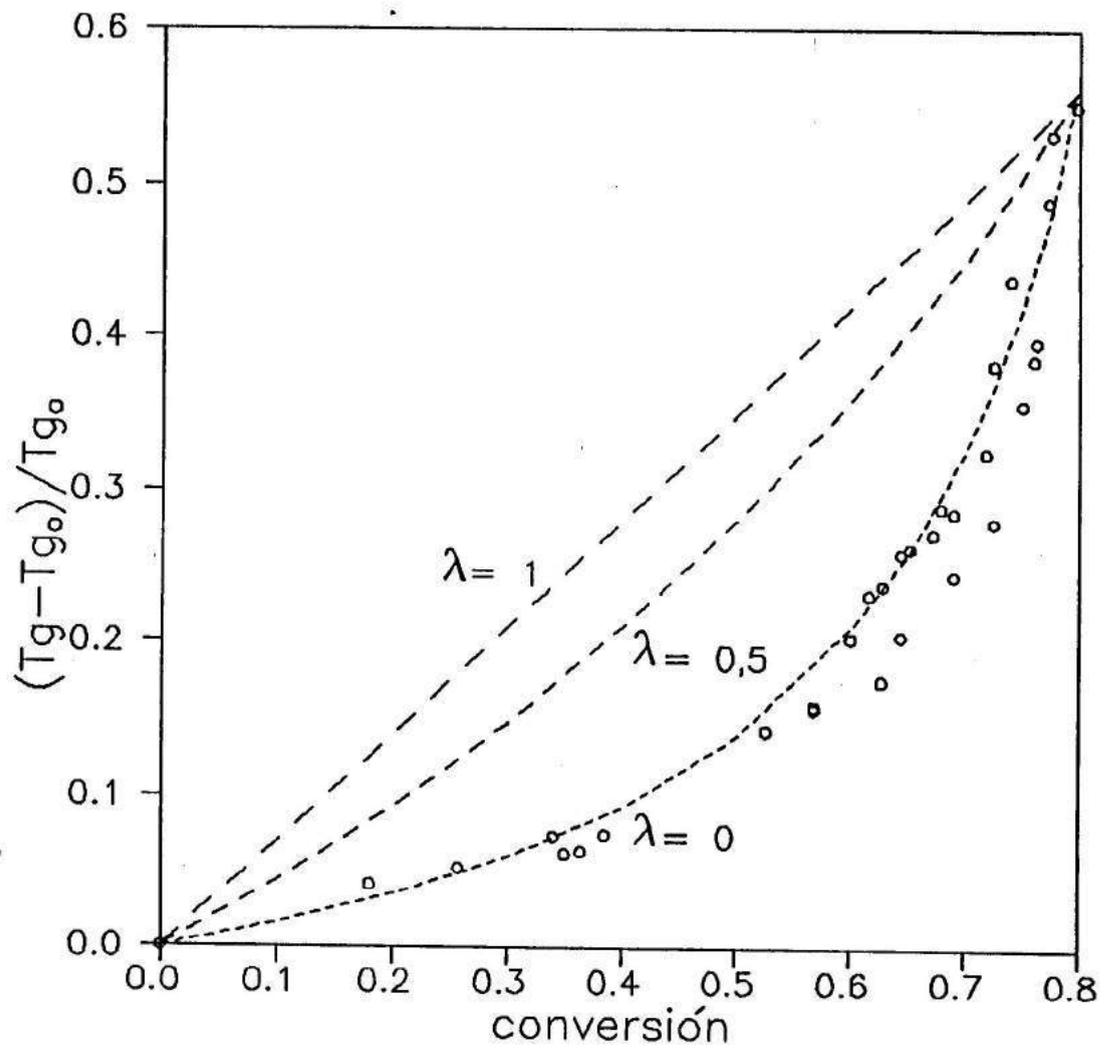


Figura 9.1 Temperatura de transición vítrea en función de la conversión. Los cuadrados representan valores experimentales (Figura 6.12). Las líneas se calcularon mediante la ec. (9.3) para distintos valores de λ .

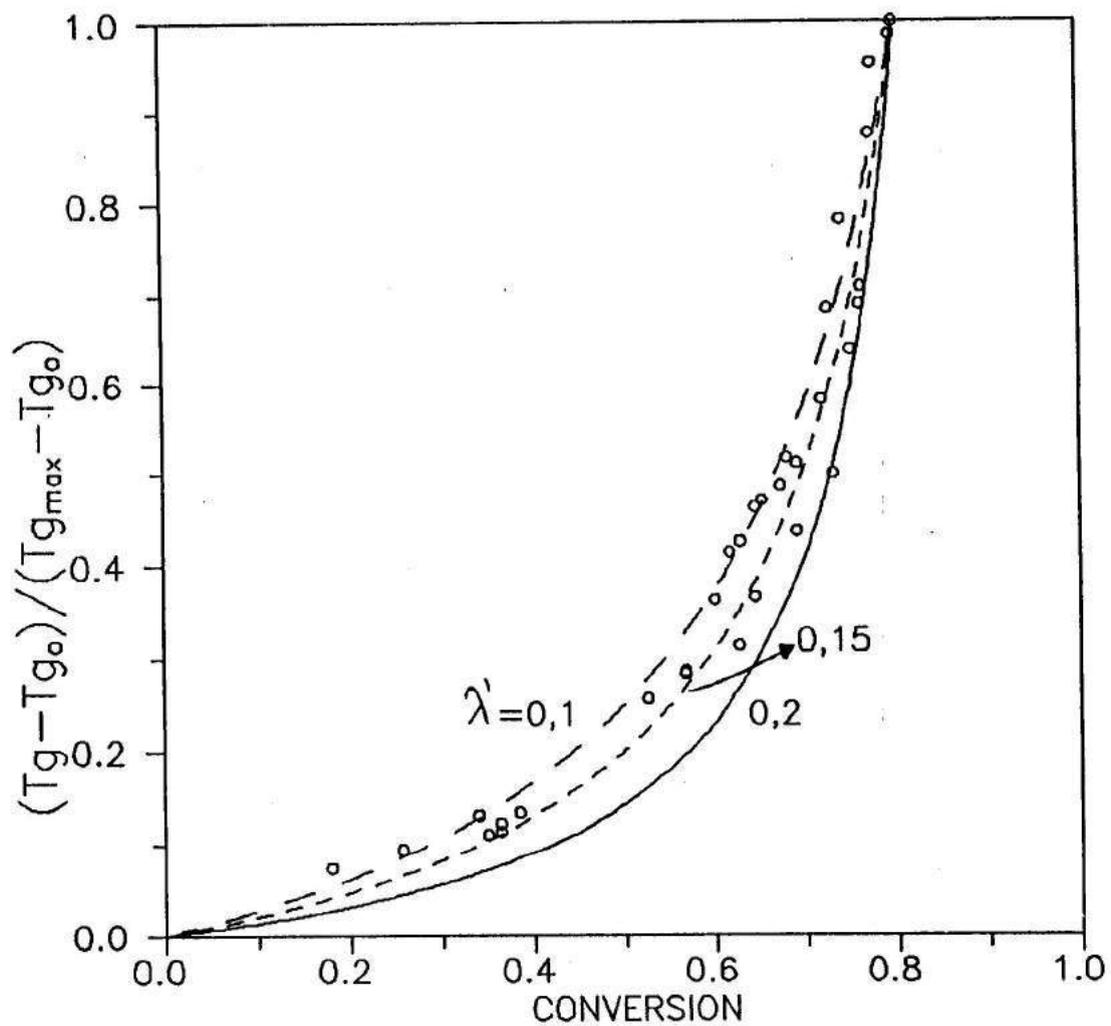


Figura 9.2 Temperatura de transición vítrea vs conversión. Los círculos representan valores experimentales (Fig. 6.12). Las líneas se calcularon mediante la ec. (9.5) para distintos valores de λ' .

A. Hale et al. (1991) derivaron la siguiente ecuación que modela el cambio en T_g debido a los efectos combinados de disminución en la concentración de extremos de cadena, formación de entrecruzamientos efectivos y desviación del comportamiento Gaussiano a altas densidades de entrecruzamiento,

$$T_g = \frac{\left(\frac{1}{1/T_{g0} - k\xi} \right)}{\left(1 - \frac{K X}{1 - \Psi X^2} \right)} \quad (9.6)$$

donde T_{g0} es la temperatura de transición vítrea de la mezcla sin reaccionar, ξ es la conversión, X es la densidad de entrecruzamiento definida como moles de cadenas elásticas por moles de segmentos y k , K y Ψ son, en principio, parámetros de ajuste.

La expresión (9.6) puede volver a escribirse como,

$$T_g = \frac{T_{gu}}{\left(1 - \frac{K X}{1 - \Psi X^2} \right)} \quad (9.7)$$

con

$$1 / T_{gu} = 1/T_{g0} - k \xi \quad (9.8)$$

donde T_{gu} representa la variación de T_g con la conversión en ausencia de entrecruzamientos elásticamente efectivos. En la Figura 9.3 se ve que efectivamente para conversiones menores que ξ_{gel} , la dependencia de $1/T_g$ con la conversión es aproximadamente lineal. El valor de k es $5,79 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. El valor obtenido por Hale et al. (1991) para su sistema es $k=9,513 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Un mayor

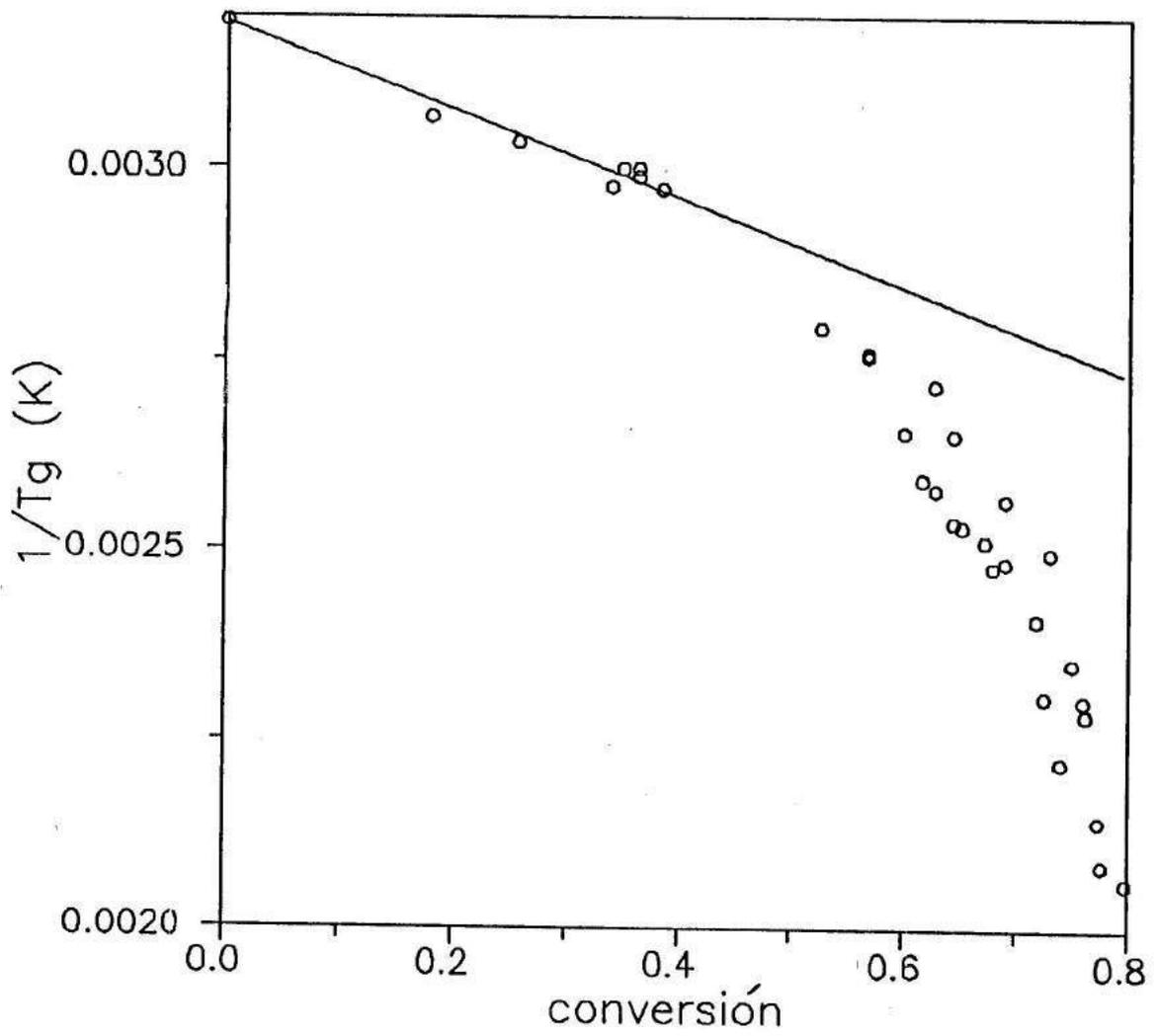


Figura 9.3 Recíproca de la transición vítrea vs conversión.

valor de k indica una mayor dependencia de T_g con la concentración de extremos de cadena.

En la Figura 9.4 se muestran los datos experimentales de T_g versus conversión. La línea continua obedece a la siguiente ecuación,

$$T_g = \frac{1}{1/T_{g_0} - k \xi} \quad (9.9)$$

con $1/T_{g_0} = 0,003195 \text{ K}^{-1}$ y $k = 5,79 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

La ecuación (9.9) da cuenta perfectamente de la dependencia de T_g con la conversión sólo para $\xi \leq \xi_{gel}$; para conversiones más altas comienza a ser importante la formación de entrecruzamientos que provocan un mayor aumento en T_g .

Conocido $1/T_{g_0}$ y k , en la Figura 9.5 se muestran nuevamente los puntos experimentales y los valores calculados usando la ecuación (9.6) para $\Psi = 50$ y $K = 1,9$ (determinados mediante regresión no lineal). La densidad de entrecruzamiento se calcula como se explicó en el Capítulo 8. La ecuación (9.6) ajusta adecuadamente los datos experimentales. Los valores de los parámetros de ajuste determinados por Hale et al. (1991) para sus datos son $\Psi=37,76$ y $K=0.117$. La ecuación 9.6 ajusta satisfactoriamente los datos de Charlesworth (Charlesworth, 1987) para el curado de diglicidil éter del bisfenol-A (DGEBA) o bien diglicidil éter de butanodiol (DGEBD) con diferentes sistemas diamina/amina: 1,8-octildiamina/n-butilamina (OD/BA) y benzidina/anilina (BZ/AN). Los parámetros determinados por Hale et al. (1991) para los sistemas anteriores son los siguientes: DGEBA-BZ-AN, $K= 2,1104$, $\Psi= 21,95$; DGEBA-BA-OD, $K= 0,9837$, $\Psi= 21,2066$; DGEBD-BA-OD, $K= 0,8004$, $\Psi= 16,1804$. Hale et al. (1991)

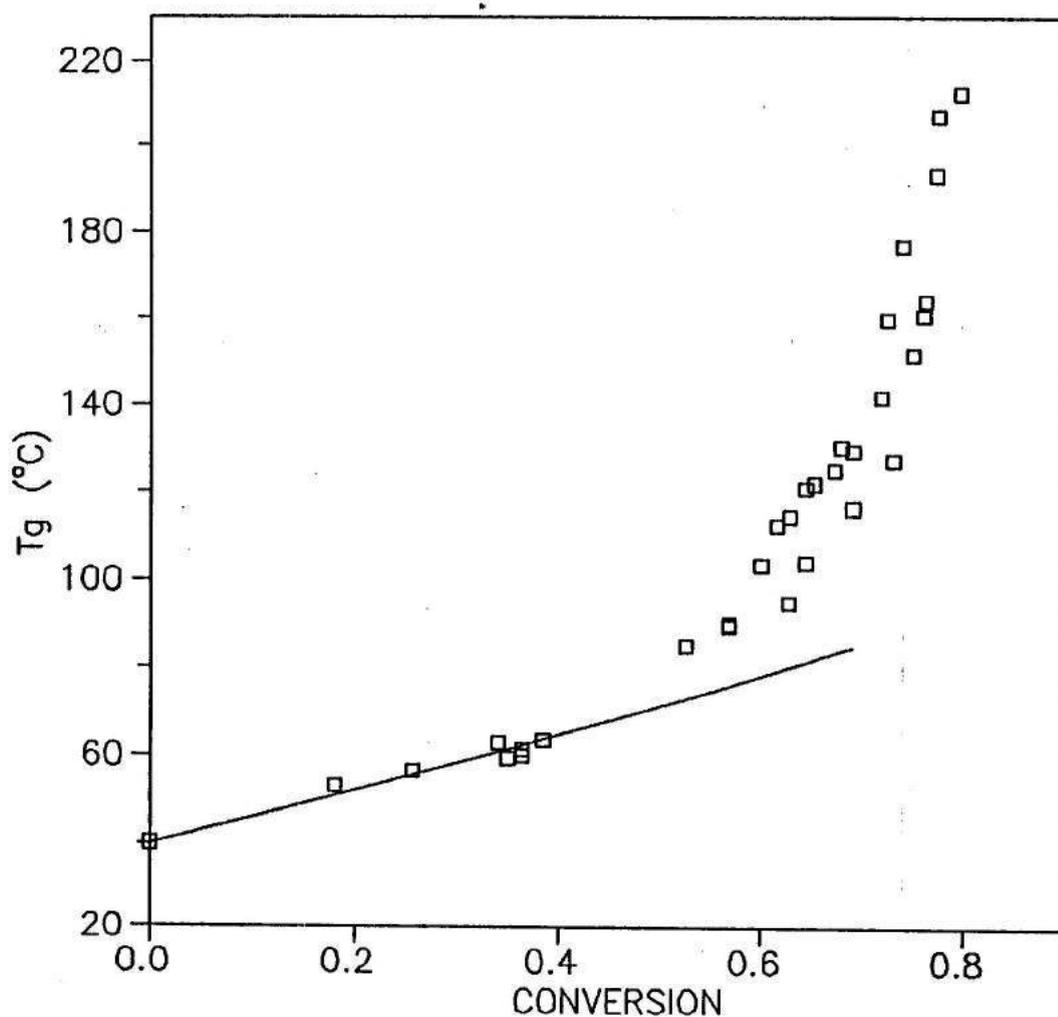


Figura 9.4 Temperatura de transición vítrea vs conversión. Los cuadrados representan valores experimentales (Fig. 6.12). La línea continua representa Tg en ausencia de entrecruzamientos, ec. (9.9).

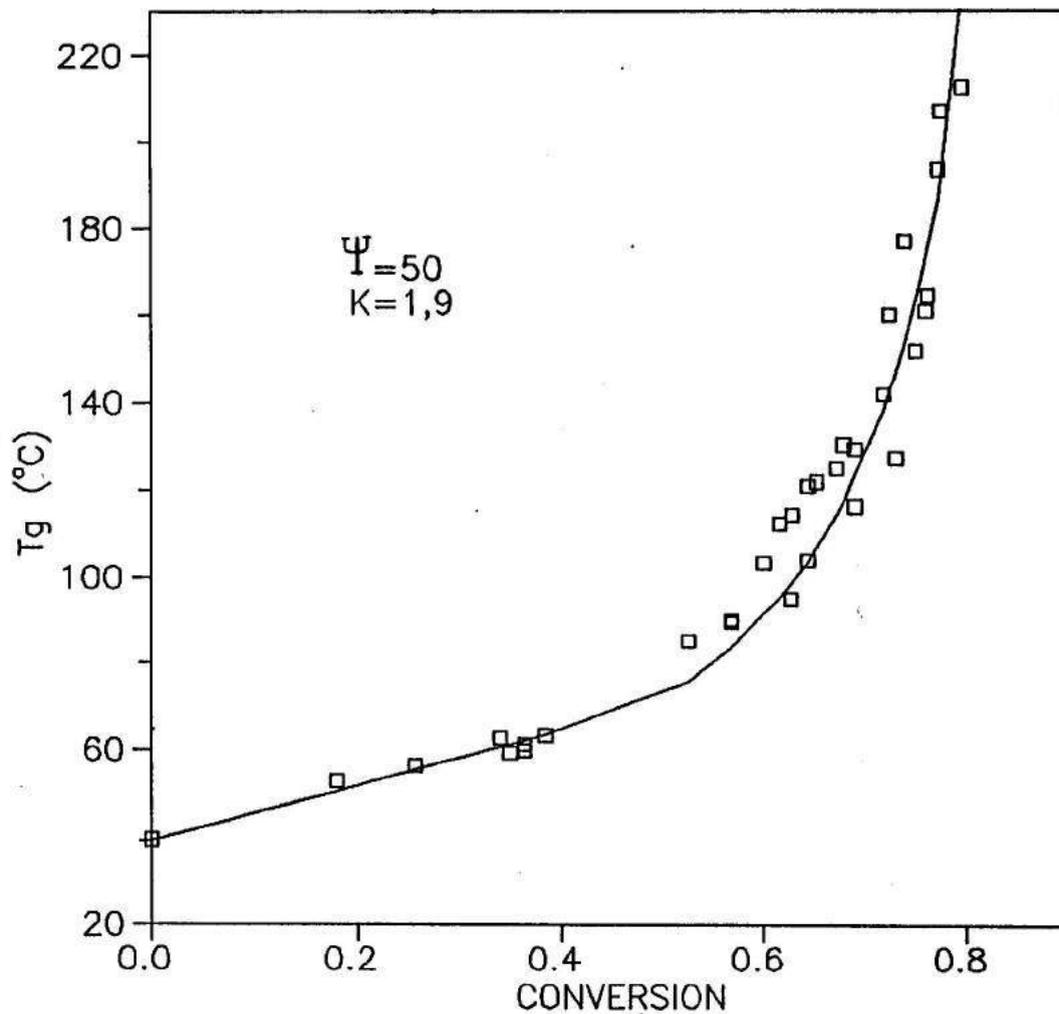


Figura 9.5 Temperatura de transición vítrea en función de la conversión. Los cuadrados representan valores experimentales (Fig. 6.12). La línea continua se calculó mediante la ec. (9.6).

también ajustaron los datos de Feger (Feger y MacKnight, 1985; Feger et al., 1988) obteniendo $k = 6,118 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $K = 2,0963$ y $\Psi = 0$, para el curado de óxido de polipropileno con grupos hidroxilo en los extremos con un isocianato trifuncional. Ψ es una constante empírica que agrupa los efectos del comportamiento no ideal. El mayor valor de Ψ obtenido para nuestro sistema indicaría que los efectos de las no-idealidades es más pronunciado. K es la constante de DiMarzio, que originalmente se pensó que era universal; sin embargo, se ha encontrado que varía dependiendo del sistema químico (Cook, 1978; Hale, 1988).

9.2 INFLUENCIA DE LA NO ESTEQUIOMETRIA EN T_g

Como lo indica la Figura 6.7, la temperatura de transición vítrea presenta un máximo para una relación estequiométrica, $r = \text{equiv. amina} / \text{equiv. epoxi}$, igual a 1,2. Con el fin de verificar si el modelo estructural propuesto predice este comportamiento, se analiza como varía la densidad de entrecruzamiento X con la relación estequiométrica r . En la tabla 9.1 se tabulan algunos resultados para una conversión final de reactivo en defecto $\rightarrow 1$, donde se ve que X presenta un máximo para $r = 1$.

Sin embargo, como se vio en el Capítulo 6, formulaciones con defecto de amina ($r < 1$) o estequiométricas ($r = 1$) sólo muestran una conversión parcial de grupos amina debido a efectos topológicos. Formulaciones con $r \geq 1,2$ alcanzan conversión completa. La máxima conversión alcanzada para la formulación estequiométrica es de aproximadamente 0,8. Para esta conversión final, la densidad de entrecruzamiento es,

$$X(r=1, \xi=0,8) = 0,092 < X(r=1,2, \xi=0,99) = 0,151$$

lo cual explica cualitativamente la tendencia experimental de Tg versus r.

r	X
0,8	0,14
0,9	0,16
1	0,19
1,1	0,17
1,2	0,15
1,3	0,132
1,4	0,113

Tabla 9.1. X en función de r para una conversión final de reactivo en defecto \rightarrow 1.

Nielsen (1969) propuso la siguiente ecuación que predice el cambio en la temperatura de transición vítrea con la concentración de cadenas elásticas de la red

$$T_g (K) = T_{g_0} (K) + 3,9 \times 10^4 \text{ EANC} \quad (9.10)$$

donde T_{g_0} es la temperatura de transición vítrea del polímero no entrecruzado y EANC es la concentración de cadenas elásticas por unidad de masa (moles/g). La validez de la ecuación (9.10) ha sido corroborada satisfactoriamente para redes epoxi-amina no estequiométricas obtenidas a partir de DGEBA (Vallo et al., 1991).

El cálculo de EANC se realiza según lo expuesto en el Capítulo 8. La Figura 9.6 muestra la concentración de cadenas

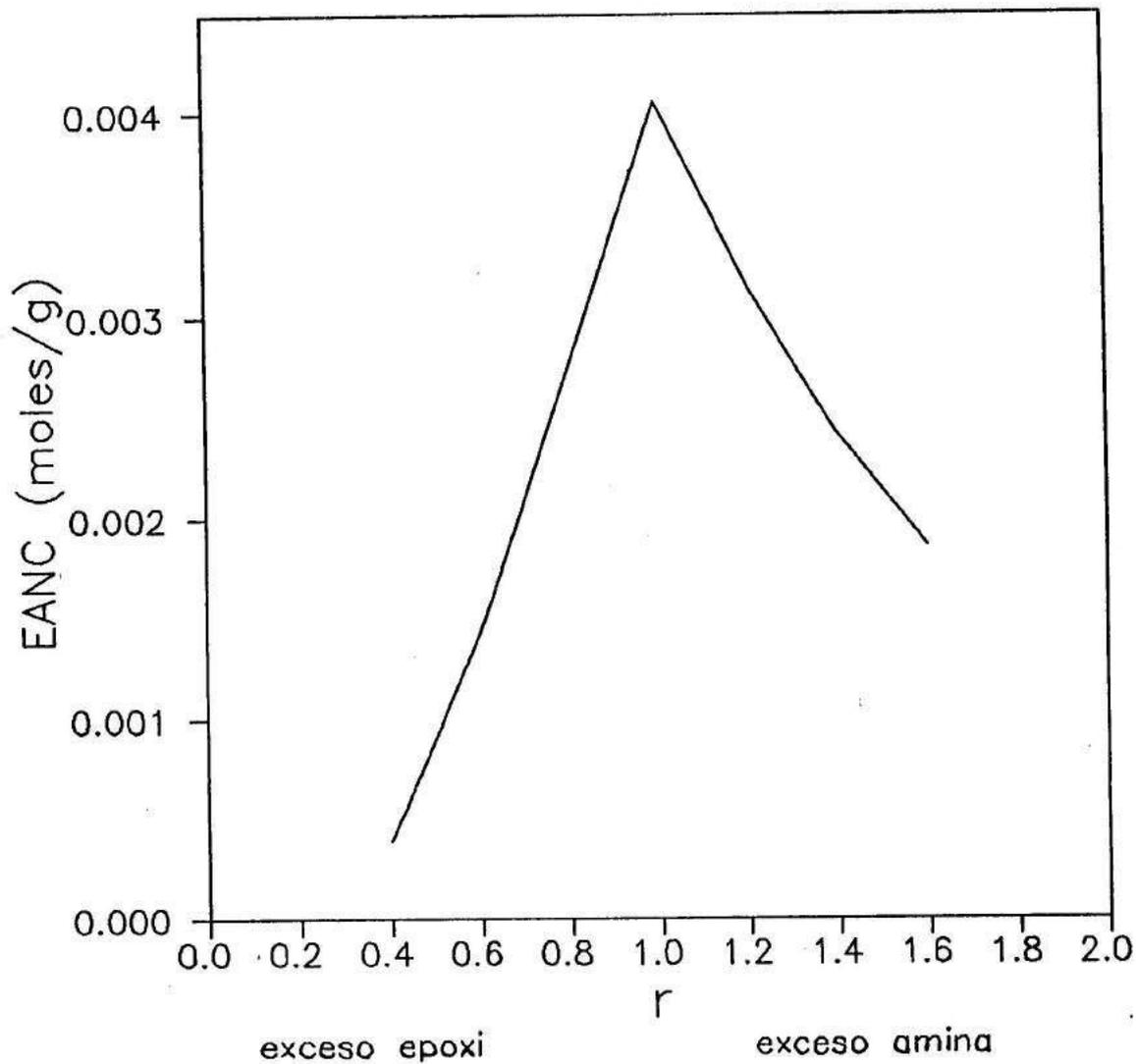


Figura 9.6 Concentración de cadenas elásticas predicha por el modelo en función de la relación estequiométrica.

elásticas como una función de la relación estequiométrica.

A partir de la ecuación (9.10), puede obtenerse T_g teniendo en cuenta que para la formulación estequiométrica y una conversión final de 0,8, $T_g = 488$ K y $EANC = 1,937 \times 10^{-3}$ (mol g⁻¹),

$$T_{g_0}(K) = 488 - (3,9 \times 10^4)(1,937 \times 10^{-3}) = 412,4$$

En la Figura 9.7 se muestran los resultados experimentales de la dependencia de T_g con r y la T_g predicha por la ecuación de Nielsen para dos niveles de conversión final de reactivo en defecto. Se ve que la rama para una conversión final de grupos amina de 0,8 ajusta mejor la zona de exceso de epoxi y que la rama para una conversión final de grupos epoxi igual a la unidad presenta un mejor ajuste para la zona de exceso de amina. Se observa que la variación de la conversión máxima con la estequiometría conduce al máximo en T_g para $r=1,2$. Pareciera también que la conversión máxima aumenta en forma continua con el exceso de amina, alcanzando valores cercanos a la unidad para $r=1,6$.

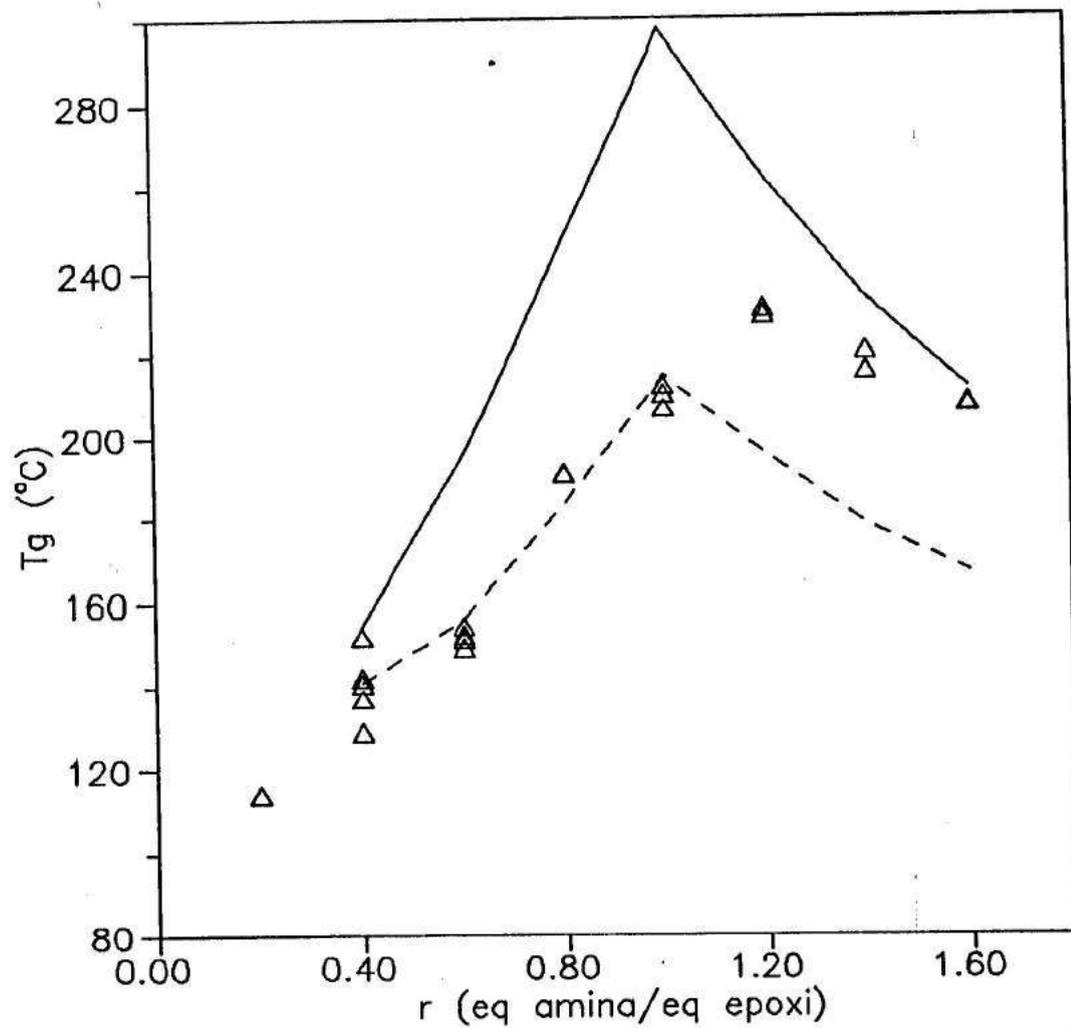


Figura 9.7 Temperatura de transición vítrea en función de la relación estequiométrica. Los triángulos representan valores experimentales (Fig. 6.7). Las líneas son predicciones de la ecuación de Nielsen:
 — conversión final de reactivo en defecto = 1
 -- conversión final de reactivo en defecto = 0,8

9.3 CONCLUSIONES

Se han analizado diferentes ecuaciones que predicen la temperatura de transición vítrea con la conversión. La ecuación de Pascault y Williams (1990) ajusta adecuadamente los datos experimentales con un valor del parámetro de ajuste que está en el rango de valores experimentales reportados para redes formadas por reacción de cresol-novolacas epoxidadas con cresol-novolacas.

El ajuste de la ecuación derivada por Hale et al. (1991) es muy bueno. Aunque la curva no se ve forzada a pasar por un extremo como en el caso anterior, son necesarios tres parámetros de ajuste. Dos de ellos, K y Ψ , describen la influencia de los entrecruzamientos mientras que el tercero (k) describe la dependencia de T_g con la concentración de extremos de cadena.

La dependencia de la temperatura de transición vítrea con la relación estequiométrica, r , pudo explicarse satisfactoriamente introduciendo la concentración de cadenas elásticamente activas (EANC), que surge del modelo estadístico, en la ecuación de Nielsen (Nielsen, 1969). El máximo en T_g para formulaciones preparadas con $r=1,2$ se explica por la competencia entre el aumento en la concentración de EANC producida por aumento de x_{max} , y su disminución derivada del aumento de r . Es interesante destacar que si la formulación estequiométrica pudiese ser curada hasta conversión completa, se obtendría un valor de $T_{g\infty}$ próximo a 300°C .

CAPITULO 10

CONCLUSIONES DE LA PARTE III

Se modeló la formación de la red que resulta de la reacción de una novolaca epoxidada con una diamina aromática. El procedimiento cinético-estadístico empleado tiene en cuenta: i) la compleja estructura de la novolaca epoxidada de partida, ii) la cinética de polimerización real que incluye las diferentes reactividades de los hidrógenos de amina primaria y secundaria, iii) la formación de ciclos intramoleculares en especies que contienen cuatro anillos fenólicos.

Los resultados experimentales de fracción de solubles y conversión de gelación, concuerdan en forma excelente con los predichos por el modelo.

La dependencia experimental de la temperatura de transición vítrea con la relación estequiométrica, r , se puede explicar satisfactoriamente introduciendo la concentración de cadenas elásticamente activas (EANC), que surge del modelo estadístico, en la ecuación empírica propuesta por Nielsen (1969). La máxima conversión que alcanza el sistema aumenta en forma continua desde $x_{max}=0,8$, en la muestra estequiométrica, a x_{max} cercana a 1 para la formulación que contiene un 60% de amina en exceso, en perfecto acuerdo con los resultados calorimétricos previos (Capítulo 6). Si la formulación estequiométrica pudiese ser curada hasta conversión completa (ausencia de restricciones topológicas), se alcanzaría una T_g próxima a 300°C.

La dependencia de T_g con la conversión se puede ajustar

razonablemente con la ecuación desarrollada por Pascault y Williams (1990), asignando un valor de 0,15 a la relación de calores específicos. Este valor cae en el rango de resultados experimentales reportados por Hale et al. (1991), para el curado de una cresol-novolaca epoxidada con una cresol-novolaca. Similarmente, la ecuación derivada por Hale et al. (1991) ajusta adecuadamente los datos experimentales aunque se requieren tres parámetros de ajuste. Dos de ellos, K y Ψ , describen la influencia de los entrecruzamientos, mientras que k describe la dependencia de T_g con la concentración de extremos de cadena.

CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones originales más significativas obtenidas a lo largo del desarrollo del trabajo.

Las variables experimentales más importantes a tener en cuenta en la síntesis de novolacas epoxidadas son: contenido de agua, pH del medio y temperatura de reacción. Controlando la velocidad de adición de la solución del álcali y destilando en forma continua el azeótropo ECH/agua, es posible mantener el nivel de agua y el pH en sus valores óptimos en forma simultánea. Es conveniente operar a bajas temperaturas, entre 60 y 80°C, reduciendo la presión total a la cual destila la mezcla azeotrópica.

Cuando se emplea tolueno con el fin de reducir la viscosidad de la novolaca epoxidada, antes de la etapa de filtración, se debe tener la precaución de trabajar a temperaturas cercanas a 90°C, antes y durante la filtración, para evitar la precipitación de especies de alto peso molecular. Alternativamente, se puede emplear la disolución fraccional en tolueno para generar novolacas epoxidadas con diferentes pesos moleculares promedio, a partir de un único batch.

Las novolacas epoxidadas comerciales no tienen la estructura con la que usualmente se las representa. Esta estructura supone una eficiencia del 100% en la transformación de hidroxilos fenólicos en arilglicidiléteres. Sin embargo, el peso por equivalente epoxi que surge de esta estructura es significativamente menor que su valor experimental. La diferencia entre las estructuras real y propuesta se atribuye principalmente a grupos gliceril intra- e intermoleculares ($-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$), que resultan de la reacción entre grupos epoxi e hidroxilos fenólicos. La caracterización de un producto comercial señala que la eficiencia en la epoxidación es 84%, mientras que los grupos

hidroxilos fenólicos remanentes se consumen en la formación de ciclos intramoleculares (10,5%), extensión de cadenas (3,8%) y generación de especies que contienen cloro (1,4%).

Las novolacas epoxidadas curadas con cantidades estequiométricas de diaminas aromáticas tal como DDS no alcanzan conversión completa debido a la presencia de limitaciones topológicas. Se llega a una conversión límite, $x_{\max}=0,8$, aún después de calentamientos prolongados a altas temperaturas. Formulaciones que contienen un exceso de amina sobre la estequiométrica (20% o más) pueden reaccionar completamente. En cambio, esto no es posible cuando se trata de formulaciones que contienen un exceso de epoxi.

Las reacciones posibles durante el curado de novolacas epoxidadas con diaminas aromáticas se limitan a las reacciones de adición epoxi-amina primaria (constante de velocidad específica= k_1) y epoxi-amina secundaria (constante de velocidad específica= k_2), ambas catalizadas por grupos OH (presentes inicialmente y generados durante la polimerización). La relación de reactividades es $N=k_2/k_1=0,2$. La reacción epoxi-amina catalizada por grupos OH tiene una energía de activación de 61 kJ mol^{-1} , valor que cae en el rango de valores reportados en la literatura para el mecanismo catalítico de la reacción epoxi-amina.

Existe una única relación entre T_g y la conversión, independientemente de la temperatura de curado. Esto demuestra que tanto el camino de reacción, como la relación de constantes cinéticas no dependen de la temperatura de curado. El máximo valor de T_g para el sistema estequiométrico es $T_{g_{\max}}=215^\circ\text{C}$, para una formulación curada a su conversión límite, $x_{\max}=0,8$. No obstante, cuando se varía la estequiometría muestras que

contienen un 20% de exceso de amina muestran el máximo valor de T_g , ($T_g=230^\circ\text{C}$). La gelación tiene lugar a $x_{\text{gel}}=0,45\pm 0,01$, independientemente de la temperatura de curado seleccionada. La temperatura a la cual los procesos de gelación y vitrificación se verifican simultáneamente es $x_{\text{gel}}, T_g=65^\circ\text{C}$. Los fenómenos de gelación, vitrificación, degradación y limitaciones topológicas se representan convenientemente en un diagrama de transformación conversión-temperatura.

Se ha desarrollado un modelo estadístico estructural basado en la combinación de un esquema cinético junto con un método recursivo que permite el cálculo de parámetros estadísticos que caracterizan las propiedades de la red formada. El procedimiento cinético-estadístico empleado tiene en cuenta: i) la compleja estructura de la novolaca epoxidada de partida, ii) la cinética de polimerización real que incluye las diferentes reactividades de los hidrógenos de amina primaria y secundaria, iii) la formación de ciclos intramoleculares en especies que contienen cuatro anillos fenólicos.

El modelo predice satisfactoriamente resultados experimentales de fracción de solubles y conversión de gelación.

Las temperaturas de transición vítrea para sistemas no estequiométricos pueden predecirse razonablemente empleando la ecuación empírica propuesta por Nielsen (1969). La concentración de cadenas elásticamente activas (EANC), se calcula mediante el modelo estadístico.

La dependencia de T_g con la conversión se puede ajustar satisfactoriamente con la ecuación desarrollada por Pascault y Williams (1990), asignando un valor de 0,15 a la relación de calores específicos. Similarmente, la ecuación semi-empírica

derivada por Hale et al. (1991) ajusta adecuadamente los datos experimentales, siendo necesarios tres parámetros de ajuste.

APENDICES

APENDICE I

TECNICAS EXPERIMENTALES

ELIMINACION DE FENOL EN NOVOLACAS POR PRECIPITACION FRACCIONADA

Fundamento

La resina se disuelve en medio alcalino por formación de grupos fenóxido. Al acidificar la solución, se produce la precipitación de las diferentes especies. Las moléculas de mayor peso molecular tienen mayor basicidad precipitando en primer término. Así, es posible precipitar la resina excepto el fenol que queda en solución acidificando hasta el pH adecuado.

Procedimiento

La resina se trata con solución de NaOH al 10%, calentándose a ebullición por diez minutos hasta total disolución. La solución resultante se enfría y se diluye 1:2 con agua destilada. Luego se neutraliza, primero con solución al 20% de H₂SO₄, y finalmente con solución 1 N del mismo ácido hasta pH 4,5. La resina se deja decantar y se lava con agua destilada fría repetidas veces.

DETERMINACION DE CLORUROS EN NOVOLACAS EPOXIDADAS

Procedimiento

Pesar aproximadamente 2 gramos de resina en cápsula de porcelana. Agregar abundante fundente (K_2CO_3) y calcinar, primero sobre triángulo de pipas sobre llama pequeña y finalmente en mufla a $550^\circ C$ durante 24 horas.

Diluir la muestra con agua destilada y filtrar. El cloro se determina por potenciometría de precipitación usando el ECS (electrodo de calomel saturado) como electrodo de referencia y un alambre de Ag como electrodo indicador. Se titula con $AgNO_3$ 0,005 N.

APENDICE II
SINTESIS DE NOVOLACAS EPOXIDADAS:
CONDICIONES DE SINTESIS

Dos de las variables experimentales más importantes que controlan la eficiencia en la epoxidación de los OH fenólicos son el contenido de agua y el pH del medio. Si bien es necesario una cierta cantidad de agua (en condiciones anhidras la reacción no tiene lugar), ésta debe controlarse y mantenerse a un nivel bajo, alrededor del 2%. Destilando continuamente el azeótropo ECH/agua y descartando la fase acuosa, el contenido de agua del medio de reacción disminuye considerablemente. Sin embargo, para alcanzar la concentración óptima, es necesario regular la velocidad de adición del álcali. Esta última es proporcional a la velocidad de remoción de agua de la mezcla reaccionante y a la velocidad de epoxidación de la novolaca. Controlando la velocidad de adición de la solución de NaOH y destilando en forma continua el azeótropo ECH/agua, es posible mantener el nivel de agua y el pH en sus valores óptimos en forma simultánea.

En la Tabla AII.1 se describen brevemente las distintas novolacas epoxidadas sintetizadas, como así también las condiciones de síntesis empleadas para cada una de ellas. Las sucesivas síntesis efectuadas permitieron ir ajustando las condiciones experimentales hasta obtener valores razonables de la eficiencia de la epoxidación. Una vez finalizado el tiempo de reacción, se procede al lavado y purificación de la resina. Esta etapa fue descripta en el Capítulo 3 (punto 3.2.2).

NOVOLACA	CONDICIONES EXPERIMENTALES DE SINTESIS	NPE (g/eq)
F/P=0,5 A/P=0,005	<ul style="list-style-type: none"> • ECH/OH fenólicos=5, NaOH/OH fenólicos=1 • T(reacción)=95°C, tiempo(reacción)=4 hs • Agregado discontinuo de la solución de NaOH a intervalos regulares de tiempo • La reacción se desarrolló sin destilar el azeótropo ECH/agua 	341,9
F/P=0,5 A/P=0,005	<ul style="list-style-type: none"> • ECH/OH fenólicos=5, NaOH/OH fenólicos=1 • T(reacción)=95°C, tiempo(reacción)=4 hs • Agregado discontinuo de la solución de NaOH a intervalos regulares de tiempo • Se destiló el azeótropo ECH/agua durante la reacción. La destilación fue ineficiente, el porcentaje de agua eliminado fue apenas del 2% 	286
F/P=0,56 A/P=0,005	<ul style="list-style-type: none"> • ECH/OH fenólicos=5, NaOH/OH fenólicos=1 • T(reacción)=95°C, tiempo(reacción)=4 hs • Agregado discontinuo de la solución de NaOH a intervalos regulares de tiempo • La destilación del azeótropo ECH/agua fue algo más eficiente que en la epoxidación anterior. Porcentaje de agua extraída del medio=8% 	256,6
F/P=0,73 A/P=0,005	<ul style="list-style-type: none"> • ECH/OH fenólicos=5, NaOH/OH fenólicos=1 • T(reacción)=98°C, tiempo(reacción)=4 hs • Agregado discontinuo de la solución de NaOH a intervalos regulares de tiempo • La destilación del azeótropo ECH/agua fue eficiente durante todo el transcurso de la reacción. El porcentaje de agua eliminada ascendió a 83,6% 	203,3
F/P=0,6 A/P=0,01	<ul style="list-style-type: none"> • ECH/OH fenólicos=7, NaOH/OH fenólicos=1 • tiempo(reacción)=4,5 hs • La temperatura de reacción se varió de forma tal de lograr una velocidad de destilación del azeótropo conveniente. Se mantuvo entre 99-103°C • El agregado de la solución de NaOH se hizo en forma continua. Se reguló la velocidad de adición del álcali controlando el pH y manteniéndolo entre 7 y 8 • Porcentaje de agua extraída del medio de reacción=98% 	194,4

Tabla AII.1 Síntesis de novolacas epoxidadas

En la Figura AII.1 se muestran los cromatogramas (GPC, Waters 510 con detector UV, $\lambda = 254$ nm, set de columnas de ultrastyrigel de 100, 100 y 500 Å, THF a 1 ml min^{-1}) correspondientes a las distintas novolacas epoxidadas. Claramente, se distinguen el PGE, o lo que es lo mismo fenol epoxidado, dímero, trímero, tetrámero y especies de mayor peso molecular.

A partir de los resultados dados en la Tabla AII.1 se ve que a medida que se fueron realizando las distintas epoxidaciones, el contenido epoxi de las novolacas epoxidadas aumenta significativamente. Paulatinamente se logró disminuir el porcentaje de agua en el medio de reacción destilando el azeótropo ECH/agua y descartando la fase acuosa. En la última epoxidación, además de destilar el azeótropo, se reguló la velocidad de adición de la solución de NaOH de forma tal de mantener el pH entre 7 y 8. Hecho esto, se logra la concentración de agua adecuada en la mezcla reaccionante.

La solución de NaOH debe agregarse en proporción estequiométrica a los grupos OH fenólicos. El número de moles de NaOH agregados debe ser igual al número de grupos OH presentes en la resina. De lo contrario, si el álcali se agrega en defecto la dehidrocloración será incompleta y si el álcali se agrega en exceso se producen reacciones colaterales indeseables. Por esta razón, es importante conocer exactamente el \bar{M}_n de la novolaca de partida, y así poder calcular en forma exacta el volumen de álcali necesario.

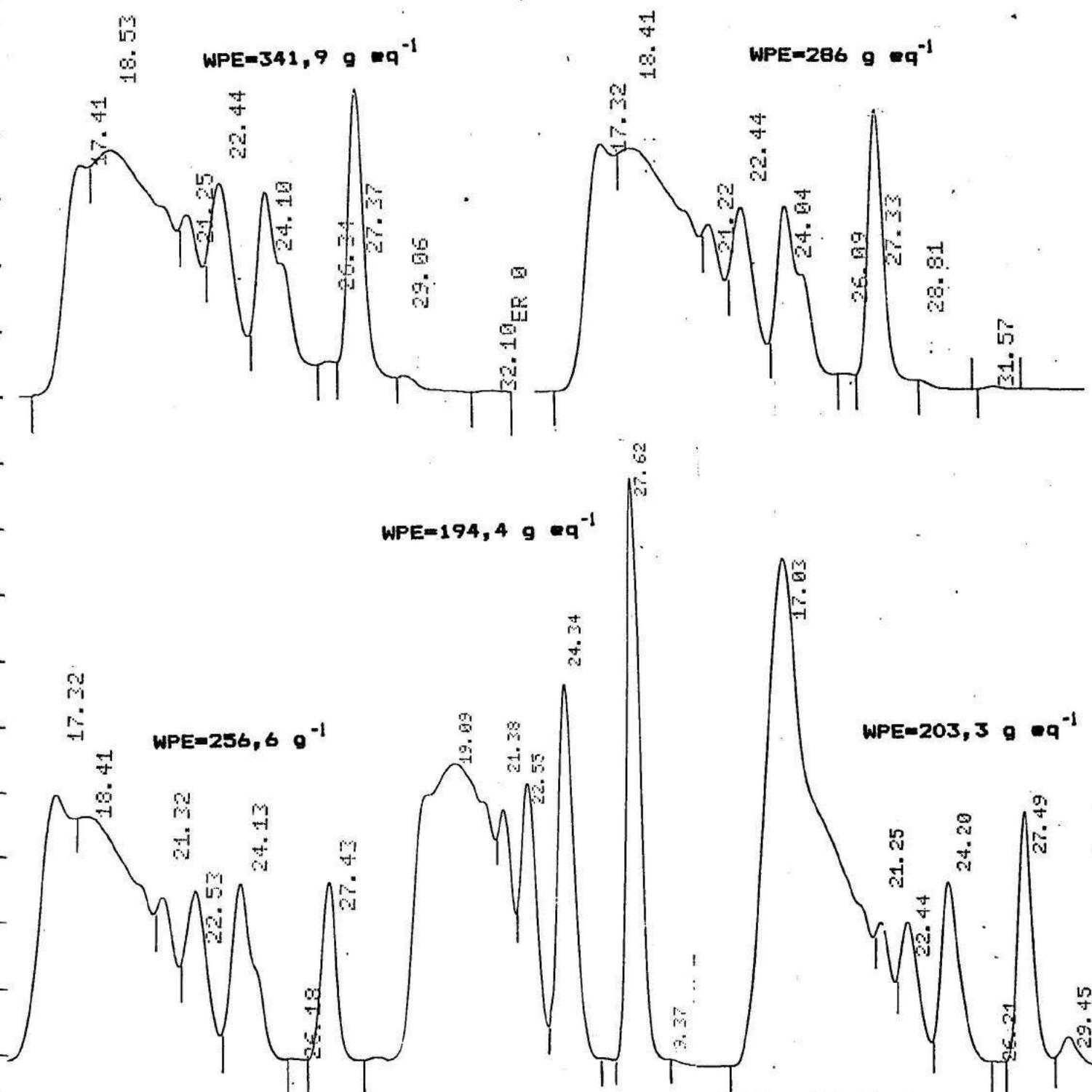


Figura AII.1 Cromatogramas (GPC) de novolacas epoxidadas sintetizadas en el laboratorio (ver en el texto las condiciones experimentales).

REFERENCIAS

- Adabbo, H. E., and Williams, R. J. J.,** *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 1327 (1982).
- Aranguren, M. I., Borrajo, J., and Williams, R. J. J.,** *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 23, 370 (1984).
- Aronhime, M. T., and Gillham, J. K.,** *J. Coat. Technol.*, 56(718), 35 (1984).
- Batzer, H., and Zahir, S. A.,** *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 585 (1975).
- Batzer, H., and Zahir, S. A.,** *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, 1843 (1977).
- Becker, W.,** Pat. Specification 1, 377, 246 (1972).
- Bidstrup, S. A., and Macosko, C. W.,** in "Crosslinked Epoxies", Eds. B. Sedláček and J. Kahovec, de Gruyter, Berlin, p. 253, 1987.
- Borrajo, J., Aranguren, M. I., and Williams, R. J. J.,** *Polymer*, 23, 263 (1982).
- Charlesworth, J. M.,** *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B26, 105 (1987).
- Choy, I. C., and Plazek, D. J.,** *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 24, 1303 (1986).
- Cook, W. D.,** *Eur. Polym. J.*, 14, 715 (1978).
- Di Benedetto, A. T.,** "resultados no publicados", citado por: Nielsen, L. E., *J. Macromol. Sci. - Revs. Macromol. Chem*, C3, 69 (1969).
- Di Marzio, E. A.,** *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 68A, 611 (1964).
- Dobas, I., Eichler, J., and Klaban, J.,** *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 40, 2989 (1975).
- Drumm, M. F., and Le Blanc, J. R.,** in "Step-Growth Polymerizations", Ed. D. H. Solomon, Dekker, N. Y., p. 157, 1972.
- Dušek, K.,** in "Rubber-Modified Thermoset Resins", Eds. C. K. Riew and J. K. Gillham, *Adv. Chem. Ser. N° 208*, American Chemical Society, Washington D. C., p. 3, 1984.

- Enns, J. B., and Gillham, J. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 2567 (1983).
- Feger, C., Chambon, F., Winter, H., MacKnight, W., Dusek, K., *Tech. Pap-Soc. Plast. Eng.*, 34, 1054 (1988).
- Feger, C., and MacKnight, W. J., *Macromolecules*, 18, 280 (1985).
- Fisch, W., *Chimia*, 16, 66 (1962).
- Gillham, J. K., in "Developments in Polymer Characterisation-3", J. V. Dawkins, Ed., Applied Science, London, 1982, Chap. 5.
- Grillet, A. C., Galy, J., Pascault, J. P., and Bardin, I., *Polymer*, 30, 2094 (1989).
- Hale, A., Macosko, C. W., and Bair, H. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, 1253 (1989).
- Hale, A., Ph. D. Thesis, University of Minnesota, 1988.
- Hale, A., Macosko, C. W., and Bair, H. E., *Macromolecules*, 24, 2610 (1991).
- Harran, D., Grenier-Loustalot, M. F., in "Proceedings of JNC-5", Eds. D. Bathiars and D. Menkes, Pluralis, Paris, p. 503, 1986.
- Haslam, J., and Soppet, W. W., *J. Appl. Chem.*, ??, 329 (1953).
- Horie, K., Hiura, H., Sawada, M., Mita, I., and Kambe, H., *J. Polym. Sci. A-1*, 8, 1357 (1970).
- Hsieh, T. H., and Su, A. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 165 (1992).
- Kamon, T., and Saito, K., *Kobunshi Ronbunshu*, 40, 745 (1983).
- Kamon, T., and Saito, K., *Kobunshi Ronbunshu*, 41, 293 (1984).
- Konecny, J., *Helv. Chim. Acta*, 49, 1744 (1966).
- Lazzerini, G., Vargiu, S., and Pitzalis, M., *U. S. Pat.* 4, 137, 220 (1979).
- May, C. A., Ed., *Epoxy Resins Chemistry and Technology*, 2nd Ed., Dekker, New York, 1988.
- Mohanty, D. K., Kilic, S., and Mc Grath, J. E., *Polym. Prep. (ACS)*, 28 (2), 209 (1987).

- Morgan, R. J., Happe, J. A., and Mones, E. T., Proc. of the 28th National SAMPE Symp. Anaheim, p. 596, April 1983.
- Moschiar, S. M., Piacentini, C. A. L., and Williams, R. J. J., Polymer, 29, 914 (1988).
- Newley, H. A., and Shokal, E. C., U. S. Pat. 2, 575, 558 (1951).
- Nielsen, L. E., J. Macromol. Sci. - Revs. Macromol. Chem., C3, 69 (1969).
- Oleinik, E. F., Pure Appl. Chem., 53, 1567 (1981).
- Pang, K. P., and Gillham, J. K., J. Appl. Polym. Sci., 37, 1969 (1989).
- Pang, K. P., and Gillham, J. K., J. Appl. Polym. Sci., 39, 909 (1990).
- Pascault, J. P., and Williams, R. J. J., Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 28, 85 (1990).
- Rai, J. S. P., and Mathur, G. N., Polym. Comm., 32, 439 (1991).
- Riccardi, C. C., Adabbo, H. E., and Williams, R. J. J., J. Appl. Polym. Sci., 29, 2480 (1984).
- Riccardi, C. C., and Williams, R. J. J., J. Appl. Polym. Sci., 32, 3445 (1986a).
- Riccardi, C. C., and Williams, R. J. J., Polymer, 27, 913 (1986b).
- Rozenberg, B. A., in "Epoxy Resins and Composites-I", Ed. K. Dušek, Adv. Polym. Sci. Ser. N° 72, Springer-Verlag, Berlin, p. 113, 1985.
- Sickfeld, J., and Mielke, W., Prog. Org. Coat., 12, 27 (1984).
- Stutz, H., Illers, K. H., Mertes, J., J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 28, 1483 (1990).
- Sullivan, E. A., J. Appl. Polym. Sci., 42, 1815 (1991).
- Sung, C. S. P., Pyum, E., and Sun, H. L., Macromolecules, 19, 2922 (1986).
- Toussaint, A., Cuypers, P., and D'Hont, L., J. Coat. Technol., 57, 71 (1985).

- Urbansky, J., Czerwinski, W., Janicka, K., Majewska, F., and Zowall, H., Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics; Ellis Horwood, Chichester, and Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warsaw, 1977.
- Verchère, D., Sautereau, H., Pascault, J. P., Riccardi, C. C., Moschiar, S. M., Williams, R. J. J., *Macromolecules*, 23, 725 (1990).
- Vallo, C. I., Frontini, P. M., and Williams, R. J. J., *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 29, 1503 (1991).
- Vázquez, A., Adabbo, H. E., and Williams, R. J. J., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 23, 375 (1984).
- Williams, R. J. J., in "Developments in Plastics Technology-2", Eds. A. Whelan and J. Craft, Elsevier, Barking, UK, p. 339, 1985.
- Williams, R. J. J., Riccardi, C. C., and Dusek, K., *Polym. Bull.*, 17, 515 (1987).
- Wisnarakkit, G., and Gillham, J. K., *J. Coat. Technol.*, 62, 35 (1990a).
- Wisnarakkit, G., and Gillham, J. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 2885 (1990b).