

T. 15
~~15~~
ej. 2

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA
FACULTAD DE INGENIERIA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN CIENCIA
Y TECNOLOGIA DE MATERIALES (INTEMA)

"POLIMEROS INTERPENETRADOS:
REDES DE EPOXI-POLIURETANO"

TERESITA RAQUEL CUADRADO

BIBLIOTECA INTEMA

Trabajo de tesis presentado para optar al grado académico
de: DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES.

Director : *Dr. Roberto J. J. Williams*

Lugar de realización : INTEMA

Mar del Plata, marzo de 1987

22 OCT 1989



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:

Deseo agradecer en forma especial al Dr. Roberto J.J. Williams por su valiosa asistencia científica y por su permanente buena disposición en su función de director y guía.

Al Dr. Julio Borrajo por su importante apoyo científico y por la solidaridad y compañerismo que en todo momento ha demostrado.

Además, al personal del INTEMA en general y al grupo de Polímeros en particular por el afecto y colaboración que supieron brindarme a lo largo de estos años.

Por último, quiero expresar mi gratitud al CONICET -- por el apoyo financiero que hizo posible la realización de este trabajo.-

RESUMEN

Siendo evidente que el progreso inmediato en el campo de polímeros dependerá fundamentalmente de las combinaciones sinérgicas de los materiales existentes y no del descubrimiento de nuevos monómeros, la investigación e ingeniería dirigida hacia la obtención de materiales compuestos a base de polímeros mezclados ha experimentado un crecimiento constante a partir de -- 1960.

La preparación de estos compuestos, útiles debido a su complejidad y no a pesar de ella, hace necesario el conocimiento de las variables que se relacionan con la técnica de preparación, morfología resultante y propiedades del producto final, así como el desarrollo de técnicas experimentales más poderosas que permitan un conocimiento detallado de la compleja estructura del sistema.

Este trabajo considera la preparación de materiales compuestos en base a la mezcla de polímeros entrecruzados pudiendo diferenciar dos etapas cuyos objetivos son los siguientes:

ETAPA I : Plantear un modelo termodinámico de separación de fases en sistemas poliméricos interpenetrados preparados por vía simultánea y secuencial.

ETAPA II : Preparar un material nuevo a base de polímeros interpenetrados insertados para su utilización como material de recubrimiento resistente al impacto mediante formulaciones donde un componente es un elastómero de baja temperatura de transición vítrea (T_g) y el otro un polímero termorrígido de alta T_g .

CONCLUSIONES:

El análisis termodinámico (Etapa I) permite predecir las siguientes tendencias:

Dos monómeros distintos (A_4/A_3) que polimerizan ideal e independientemente por un mecanismo de etapas, y que por la vía simultánea alcanzan la gelación sin separar fases (con alta probabilidad de lograr un sistema final homogéneo), conducen a un sistema de fases separadas al aplicar la técnica secuencial.

El rango de composición inicial (fracción volumétrica -- del componente a polimerizar) factible para utilizar la técnica secuencial es estrecho. A medida que avanza la reacción en la etapa pregel, la mezcla es menos estable.

A partir del punto de gelación la estabilidad del sistema aumenta debido a la disminución de tamaño del polímero en el sol.

Cuando el polímero reactivo es lineal, la estabilidad -- disminuiría en forma continua durante todo el rango de conversión.

Utilizando la técnica simultánea se observa que muestras pobres en cualquiera de los dos componentes, en particular el -- de mayor funcionalidad (A_4), son más estables.

La ETAPA II se programó en base a las tendencias encontradas en la etapa anterior.

Fueron estudiadas las redes poliméricas individuales:

red 1 : Termorígido de alta Tg (resina epoxi).

red 2 : Elastómero de baja Tg (poliuretano).

Se prepararon materiales por vía simultánea analizando -- el efecto de distintas variables tales como composición, grado de avance de reacción individual a tiempo cero, grado de inser-

ción de las redes, temperatura y tiempo de curado, temperatura de transición vítrea (T_g), sobre las siguientes propiedades finales:

-amplitud de T_g - resistencia al impacto en función de la temperatura (σ_I), -dureza,-coeficientes de dilatación térmica y -fracción de solubles.

De esta manera se establecieron formulaciones convenientes para ser usadas en recubrimientos resistentes al impacto, con excelente adhesión a metales y baja contracción.

Se obtuvo una $T_g = 55^\circ\text{C}$ con $T = 40^\circ\text{C}$ alrededor de T_g y valores $\sigma_I > 50$ J/m de entalla. Los valores correspondientes para una resina epoxi pura (sin poliuretano) son: $T_g = 100^\circ\text{C}$, $T = 10^\circ\text{C}$ y $\sigma_I = 15$ J/m de entalla.

Esto permite sugerir además un uso potencial para este material como aislante de sonido, dado que, mientras que las aleaciones de polímeros incompatibles con dos T_g ofrecen distintos rangos estrechos de atenuación, las mezclas semicompatibles con T_g única, pero más amplia que la de los componentes puros, brindan un rango de amortiguación extendido en temperatura y frecuencia.-

SUMMARY:

Research and development on polymer alloys and related materials has steadily increased from 1960, due to the fact that improved polymeric materials depend heavily on synergistic combinations of existing polymers rather than the discovery of new polymer families. In this regard, the IPN's are interesting materials because of their complex morphology.

In order to build up multicomponent polymeric systems of desired structure, it is necessary to examine the influence of variables related to the selected formulation and the preparation techniques.

The aim of this work is to study the process of formation of materials containing two polymeric networks.

The first part is devoted to the development of a thermodynamic model of phase separation in IPN systems. Variables taken into account are the selected chemical composition and the polymerization procedure.

This includes:

a) the order of formation of both networks, i. e. sequential or simultaneous, and b) the initial state solution of monomers, solution of prepolymer or swelling of one of the networks.

The second part has a practical goal: the preparation of a new material, useful as an impact resistant coating, via a graft-IPN. The general formula involves two components:

- an elastomeric polyurethane (low glass transition temperature)
- a glassy epoxy (high glass transition temperature).

Conclusions:

The thermodynamic analysis predicts the following trends: A sequential polymerization of an A_4/A_3 system gives a more incompatible system (i.e. more tendency to phase separation), than

a simultaneous polymerization starting from the same monomers. If the sequential polymerization begins with a swollen gel at equilibrium any increase in the reaction extent of the solvent will lead to its segregation from the swollen gel.

Both in simultaneous and sequential polymerizations a semi - IPN is more compatible than an IPN in the pregel region. A simple way to determine the possibility of phase separation during a simultaneous polymerization is to compare the Flory-Huggins interaction parameter, χ , with the critical one, χ_c , calculated at the conversion where the first network gels. If $\chi < \chi_c$ a single phase will be obtained. A decrease in χ_c , i.e. more tendency to phase separation, results from the increase in the initial size of one of the monomers with respect to the other.

In the second part an individual study of the separated networks (polyurethane and epoxy) was first performed. Then, several materials were prepared using simultaneous techniques, and considering the effect of different variables (composition, level of grafting, cure temperature, cure time, etc.) on the following aspects: - impact strength, - soluble fraction, - shifts and broadenings of the Tg's, - hardness, - thermal linear expansivity.

An appropriate formulation, useful as impact strength coating and with excellent adhesion to metals and low shrinkage, was obtained.

The selected formulation has a Tg = 55°C, a $\Delta Tg = 40^\circ C$ and an impact strength, $\sigma_I = 50 \text{ J/ (m of notch)}$.

The values obtained for pure epoxy resins (without polyurethane) were : Tg = 100°C, $\Delta Tg = 10^\circ C$ and

$$\sigma_I = 15 \text{ J/ (m of notch)}.$$

This results also indicate potentially good sound attenuation

properties as a function of temperature and frequency.

The common types of damping materials are homopolymers or copolymers, which exhibit efficient damping only in a narrow temperature (or frequency) range, corresponding to the glass transition temperature.

In this study, the selected material showed broad ΔT_g , a condition which leads to a wide range of acoustic energy absorption.

INDICE GENERAL

- I. INTRODUCCION
 - I.1.- Objetivo
 - I.2.- Organización de la tesis

- II. PRIMERA ETAPA: MODELO TERMODINAMICO DE SEPARACION DE FASES DURANTE LA FORMACION DE POLIMEROS INTERPENETRADOS
 - II.1.-Antecedentes
 - II.2.-Desarrollo
 - II.2.1.- Descripción estadística de la reacción de polimerización.
 - II.2.1.a.- Antes de la gelación
 - II.2.1.b.- Después de la gelación
 - II.2.2.- Descripción termodinámica del sistema
 - II.2.3.- Determinación de curvas binodales y espi nodales
 - II.2.3.a.- Técnica simultánea (SIN)
 - Planteo y resolución de ecuaciones
 - Análisis de resultados
 - II.2.3.b.- Técnica secuencial
 - Planteo y resolución de ecuaciones
 - Análisis de resultados
 - II.2.4.- Conclusiones

- III. SEGUNDA ETAPA: DESARROLLO DE UN MATERIAL A BASE DE POLIMEROS INTERPENETRADOS, de aplicación como recu brimiento resistente al impacto.
 - III.1.- Introducción
 - III.2.- Selección de materiales
 - III.3.- Estudio del componente elastomérico: aceite de ricino/TDI
 - III.3.1.- Materiales

- III.3.2.- Cinética de entrecruzamiento, influencia de un catalizador organometálico.
- III.3.2.a.- Salto de temperatura adiabática en función de la relación estequiométrica de monómero (r).
- III.3.2.b.- Capacidad calorífica
- III.3.2.c.- Calores de reacción
- III.3.2.d.- Determinación de parámetros cinéticos
- III.3.3.- Caracterización del elastómero
- III.3.3.a.- Temperatura de transición vítrea
- III.3.3.b.- Fracción másica de solubles, r mínimo de gelación y funcionalidad promedio en peso del TDI crudo.
- III.3.3.c.- Parámetro de solubilidad
- III.3.3.d.- Concentración de cadenas elásticamente activas.
- III.3.3.e.- Determinación de parámetros estadísticos en función de r
 - fracción de solubles
 - fracción de cadenas pendientes y elásticamente activas
 - concentración de cadenas elásticamente activas
- III.4.- Estudio del componente termorrígido (resina epoxi/piperidina).
- III.4.1.- Introducción
- III.4.2.- Materiales
- III.4.3.- Métodos experimentales
- III.4.4.- Transición vítrea
- III.4.5.- Estudio cinético
- III.4.5.a.- Calores de reacción, influencia del porcentaje de piperidina.
- III.4.5.b.- Homopolimerización aniónica (análisis fenomenológico)

- III.4.6.- Conclusiones
- III.5.- Preparación del IPN
 - III.5.1.- Consideraciones generales
 - III.5.2.- Diseño del material, modelo estadístico.
 - III.5.3.- Desarrollo experimental.
 - III.5.4.- Caracterización de las formulaciones
 - III.5.4.a.- Fracción de solubles
 - III.5.4.b.- Transiciones vítreas
 - III.5.4.c.- Coeficientes de expansión lineal
 - III.5.4.d.- Dureza
 - III.5.4.e.- Densidad
 - III.5.4.f.- Resistencia al impacto
 - III.5.5.- CONCLUSIONES
 - III.5.6.- Uso potencial del material diseñado

IV.- CONCLUSIONES GENERALES

V.- REFERENCIAS

VI.- INDICE DE FIGURAS

I. INTRODUCCION

Los polímeros interpenetrados (IPN) pueden definirse como la combinación de dos o más polímeros entrecruzados (redes químicamente iguales o distintas) donde al menos uno de ellos es sintetizado en presencia del otro.

La referencia [1] cita los primeros trabajos con respecto a IPN de un componente preparados en forma secuencial donde una red es hinchada con monómero de su misma especie y que luego es polimerizado in situ (homopolímero IPN). En la referencia [2] se mencionan IPN de dos componentes. También se han sintetizado IPN de tres componentes a partir de poliuretano, epoxi y polímeros --acrílicos, por vía simultánea [3].

Los IPN son mezclas de polímeros entrecruzados con muy pocas o ninguna unión covalente (inserción) entre ellos.

La mezcla de polímeros normalmente resulta en una morfología de fases múltiples debido a la incompatibilidad termodinámica.

Generalmente, cuando dos polímeros lineales distintos son mezclados aparece incompatibilidad y espontáneamente se produce una separación de fases. Sin embargo, si el mezclado es acompañado por una reacción de entrecruzamiento simultánea, la separación de fases puede ser controlada cinéticamente por el entrelazamiento permanente de las cadenas poliméricas.

Los IPN exhiben distintos grados de separación de fases --dependiendo principalmente de la compatibilidad de sus constituyentes. Con polímeros altamente incompatibles los requerimientos termodinámicos conducen a una separación de fases macroscópica sin --que la formación de entrecruzamientos pueda evitarlo.

Sin embargo, en casos de mayor compatibilidad inicial, la separación de fases puede ser controlada.

No es necesario que exista una compatibilidad completa para alcanzar un mezclado total dado que los entrelazamientos evitan la separación de fases.

Así, se ha reportado la formación de IPN con dominios de fases de pocos μm (incompatibles), decenas de nm ($100-1000 \text{ \AA}$, -- compatibilidad intermedia) y aquellos con estructura no resoluble ($< 100 \text{ \AA}$, compatibles).

Un IPN puede ser distinguido de una mezcla de polímeros (A,B) de un copolímero en bloque (A-B) y de un copolímero insertado (A-B) por dos razones:

- 1) puede hincharse con un solvente pero no disolverse
- 2) no puede fluir bajo ninguna condición de ensayo.

La formación de IPN es la única forma de combinar íntimamente redes de polímeros.

El interés en los polímeros interpenetrados (IPN) se basa en distintos aspectos:

- i) provee ejemplos de isomerismo topológico en macromoléculas
- ii) es un medio de producir aleaciones de polímeros entrecruzados con algún grado de control de la solubilidad mutua de las cadenas constituyentes.
- iii) puede producir materiales que evidencian un efecto sinérgico en las propiedades, físicas, químicas y mecánicas de interés tecnológico.

Por ejemplo, si un polímero es un vidrio y el otro un elastómero a temperatura ambiente, uno puede obtener un elastómero reforzado o un plástico de alto impacto dependiendo de las fracciones volumétricas de los componentes y de la continuidad de las fases.

En casos de mezclado completo de fases los efectos sinérgicos en resistencia a la tensión [4,5] y resistencia al impacto [5,6] reflejan la arquitectura especial de los IPN.

El punto ii) hace necesario conocer la química, cinética y todas aquellas variables que intervienen en el proceso de fabricación del material buscado.

Según la técnica de preparación y las características de los polímeros generados (entrecruzados o lineales) podemos diferenciar los siguientes tipos de IPN:

Simultáneos (SIN): consiste en la solución mutua de distintos monómeros y sus respectivos agentes entrecruzantes, iniciadores, catalizadores, etc., polimerizando ambas redes en forma simultánea e independiente.

Generalmente, el proceso es realizado en ausencia de un diluyente, o solamente en presencia de un solvente transitorio el cual se evapora muy rápidamente en el proceso de curado, de tal manera que su efecto sobre el estado final del IPN es despreciable.

Secuenciales (sec. IPN): comienza con la síntesis del polímero I - entrecruzado. Luego la red es hinchada con el monómero del sistema II, el que luego es polimerizado in situ.

Semi IPN: es el caso en el cual un polímero es entrecruzado y el otro lineal.

IEN: Consiste en la síntesis de un latex de polímeros lineales -- mezclados y coagulados, que luego son entrecruzados simultáneamente.

En la Fig. 1 se pueden apreciar distintos esquemas que muestran las combinaciones posibles de dos polímeros, donde :

- (a) : mezcla de polímeros lineales
- (b) : copolímeros insertados (graft)
- (c) : copolímeros en bloque
- (d) : semi IPN
- (e) : IPN
- (f) : polímeros A-B

En general, resultan muy distintos tipos de IPN dependiendo del modo de síntesis elegido.

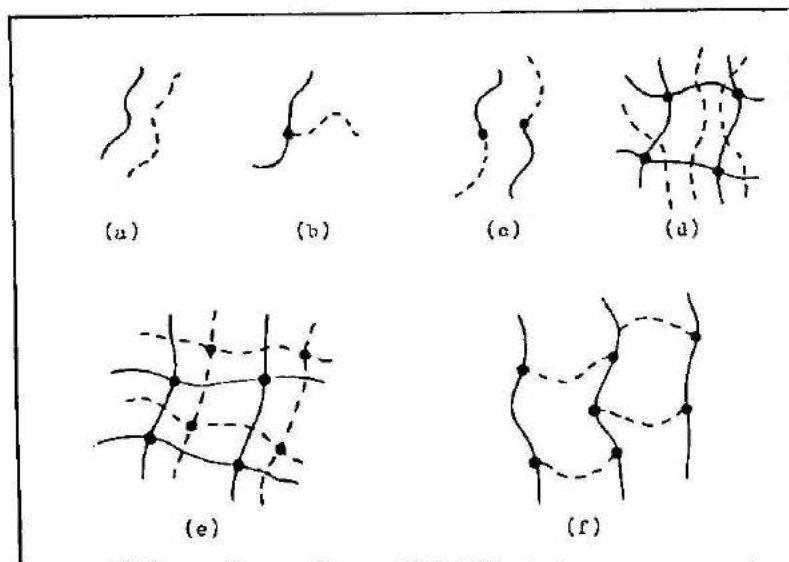
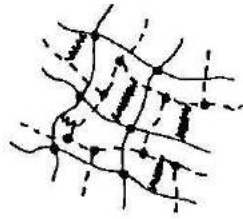


Fig. 1 : Esquemas de las estructuras posibles, formadas por combinaciones de dos polímeros.

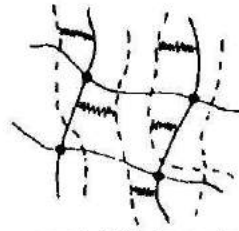
En muchos casos se toman precauciones para evitar la inserción de una red en otra por medio de enlaces covalentes, eligiendo sistemas químicos y mecanismos de reacción con poca interferencia.

De todos modos puede ocurrir inserción debido a reacciones secundarias o puede resultar de interés producir un determinado número de uniones entre las redes dando lugar a los llamados IPN insertados.

No todos los IPN insertados son ligados por uniones covalentes. Se han sintetizado IPN introduciendo grupos de carga opuesta en las respectivas redes poliméricas en donde la atracción electrostática entre iones es responsable de la unión [7].



IPN insertado



semi IPN insertado

Hay en este momento unas 150 patentes y al menos 15 productos comerciales basados en tecnología de polímeros IPN.

A partir de 1960 es evidente el interés creciente de científicos y tecnólogos por el desarrollo de nuevos materiales compuestos y nuevas técnicas de preparación, así como por la fundamentación teórica de los procesos involucrados.

En el caso particular de IPN podemos citar algunos pocos trabajos aislados antes de 1969 y en el período 1977-1979 el número de trabajos aparecidos igualó al número publicado hasta ese momento.

Mucha de esta literatura pionera aparece en dos monografías dedicadas a este campo escritas por Lipatov y Sergeeva [8] y Sperling [9] respectivamente.

Los aspectos salientes a considerar en este área son los siguientes:

- 1.- Preparación y caracterización de IPN.
- 2.- Relación entre detalles de síntesis, morfología y propiedades.
- 3.- Aplicaciones ingenieriles (resinas de intercambio iónico, prótesis y rellenos dentales, aislantes de ruidos y vibraciones, aislantes eléctricos, materiales para medicina ortopédica, adhesivos, plásticos resistentes al impacto, elastómeros

reforzados, recubrimientos, membranas de piezodiálisis, lentes de contacto, elastómeros termoplásticos, etc.).

4.- Nuevos desarrollos en la tecnología de IPN: moldeo por inyección reactiva (RIM), producción de films, espumas, etc..

Con respecto al punto 4 debemos destacar lo siguiente:

El moldeo por inyección reactiva (RIM) y aquel que incluye materiales de refuerzo (RRIM), procesos energéticamente eficientes - que compiten satisfactoriamente con los procesos convencionales de moldeo por inyección y SMC, ya están siendo aplicados para la fabricación de IPN [10]. Los productos obtenidos exhiben propiedades de elastómeros reforzados sin la necesidad de incluir sólidos en el procesamiento, eliminando así problemas de abrasión, inestabilidad de suspensiones, etc..

En general, la evidencia experimental en cualquiera de los temas enumerados es mucha, pero el desarrollo teórico así como la comprensión y cuantificación de los fenómenos que ocurren es pobre.

I.1.- OBJETIVOS

Se busca la formulación de un material compuesto de utilidad como recubrimiento resistente al impacto y la determinación del proceso adecuado a través de un estudio acerca de la incidencia de las distintas variables en las propiedades del producto final.

I.2.- ORGANIZACION DE LA TESIS

Con la intención de analizar la estabilidad de los sistemas de polímeros interpenetrados preparados por las técnicas simultánea y secuencial, en una primera etapa se planteó un modelo termodinámico de separación de fases.

se consideró la influencia de:

- a) los distintos procesos de fabricación
- b) las características propias de cada monómero y su red (funcionalidad, volumen molar, peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento).
- c) velocidades de reacción relativas
- d) parámetros de interacción
- e) composición inicial del sistema

En base a los resultados obtenidos se programó la segunda etapa y se decidió utilizar la técnica simultánea para la preparación del material compuesto.

En primer término se estudiaron por separado los polímeros a mezclar: 1) un componente elastomérico de baja Tg (poliuretano a base de aceite de ricino y diisocianato de tolueno -TDi-) y 2) un termorrígido de alta Tg (resina epoxi curada con piperidina).

Los aspectos analizados fueron:

- a) cinética de las reacciones involucradas
- b) composición inicial
- c) condiciones de gelación
- d) calores de reacción
- e) transiciones vítreas
- f) fracción de solubles
- g) número de cadenas elásticamente activas

Una vez conocidos los componentes individuales se prepararon materiales por vía simultánea y se evaluaron los resultados obtenidos en las mediciones de :

- resistencia al impacto
- dureza
- transición vítrea y amplitud de la transición
- coeficiente de dilatación térmica
- fracción de solubles

relacionados con las variables:

- composición inicial
- temperatura de curado
- grado de avance de reacción individual a tiempo cero.

Los estudios realizados permiten proponer una formulación y técnica adecuada que conduce a un material compuesto que reúne los requisitos necesarios para su aplicación como recubrimiento resistente al impacto.

Se sugiere además el uso potencial del mismo como aislante de sonido.-

II. PRIMERA ETAPA

MODELO TERMODINAMICO DE SEPARACION DE FASES DURANTE LA FORMACION DE POLIMEROS INTERPENETRADOS

II.1.- Antecedentes

El modelamiento de la separación de fases en polímeros interpenetrados ha sido tratado previamente por otros autores. Así, H.L.Frisch [11] y K.Binder y H.L.Frisch [12] parten del estado final de un IPN binario, débilmente entrecruzado, y construyen funciones de energía libre haciendo uso de la teoría de elasticidad de gomas ideales. Estudian la estabilidad en función de la composición y del parámetro de interacción de Flory-Huggins (χ). Suponen que la cinética de entrecruzamiento es tan rápida que la separación de fases durante el tiempo de formación del IPN final es despreciable (quenching químico).

En nuestro planteo el problema es atacado en forma más realista desde un "estado inicial", partiendo de los monómeros en el caso SIN o de la red 1 y monómero 2 en la técnica secuencial. Las ecuaciones termodinámicas se escriben en función de los siguientes parámetros:

- fracción volumétrica de uno de los componentes (ϕ)
- parámetro de interacción (χ)
- relación de volúmenes molares de los monómeros (B)
- relación entre conversiones de ambos sistemas (N), para el caso de una polimerización simultánea.

Se obtienen así las curvas binodales y espinodales predichas en el marco de la termodinámica de equilibrio. Es decir, en nuestro caso, partiendo del estado inicial se predicen los sucesivos estados de equilibrio termodinámico correspondientes de un sistema polimérico caracterizado por el nivel de conversión (p).

II.2.- DESARROLLO

Se consideran dos monómeros de funcionalidad f ($f_1, f_2 \geq 2$) que experimentan una homopolimerización ideal, en etapas e independientemente uno del otro.

Se analizan los casos de polimerización secuencial y simultánea.

II.2.1.- DESCRIPCION ESTADISTICA DE LA REACCION DE POLIMERIZACION

Flory [13] y Stockmayer [14] establecieron las relaciones básicas entre grado de avance de reacción y la estructura resultante en polimerizaciones no lineales, a partir de las siguientes suposiciones:

- i) Todos los sitios reactivos de una misma especie tienen la misma reactividad.
- ii) No hay efectos de sustitución.
- iii) No se forman ciclos en las especies finitas.

Usando argumentos combinatoriales derivaron expresiones para la distribución de tamaños moleculares de especies finitas en función de la conversión.

Para casos de interés práctico, en que las hipótesis antes mencionadas no se cumplen, estas funciones se hacen muy complejas.

En 1962 Gordon [15] mostró que los pesos moleculares promedio podían obtenerse directamente sin partir de las funciones de distribución a partir de la teoría de procesos estocásticos de ramificación. Este modelo usado extensivamente por Gordon y colaboradores [16-20] así como Dusek [21,22], constituye la herramienta más eficiente para tratar los problemas de polimerización pudiendo superar fácilmente las limitaciones indicadas por las hipótesis enumeradas.

Un método simple para derivar las propiedades promedio de

los polímeros no lineales es el propuesto por Macosko-Miller[23-27].

Esta última teoría se basa en la naturaleza recursiva del proceso de ramificación y en una ley elemental de esperanza condicional:

$$\begin{aligned} E(Y) &= \text{probabilidad de que ocurra } Y \\ E(Y/A) &= \text{probabilidad de que ocurra } Y \text{ cuando ocurre } A \\ E(Y/\bar{A}) &= \text{probabilidad de que ocurra } Y \text{ cuando no ocurre } A \\ P(A) &= \text{probabilidad de que ocurra } A \\ P(\bar{A}) &= \text{probabilidad de que no ocurra } A \\ E(Y) &= E(Y/A) \cdot P(A) + E(Y/\bar{A}) \cdot P(\bar{A}) \end{aligned}$$

Tomaremos dos monómeros un A_3 y un A_4 que polimerizan ideal e independientemente por un mecanismo de etapas.

$$\text{componente 1} = A_4 \quad , \quad \text{componente 2} = A_3$$

La conversión de funcionalidades de cada componente se indica con P_1 y P_2 .

Los volúmenes molares de los monómeros son : $\bar{V}_{A_3} = \bar{V}_{2^\circ}$

$$\bar{V}_{A_4} = \bar{V}_{1^\circ}$$

II.2.1.a.- Antes de la gelación

$$(P_1 < P_{1\text{gel}} \quad , \quad P_2 < P_{2\text{gel}})$$

Determinación de los grados de polimerización promedio numérico (\bar{X}_n)

\bar{M}_n = peso molecular promedio numérico = masa total/moles totales
Moles totales = moles iniciales - moles de enlaces formados

$$\bar{M}_n = M_0 \cdot n_0 / (n_0 - p \cdot f \cdot n_0 / 2) = M_0 / (1 - f \cdot p / 2) \quad -1-$$

donde : M_o = peso molecular del monómero
 n_o = número de moles iniciales de monómero
 p = conversión de funcionalidades
 f = funcionalidad del monómero

$$\overline{Mn}/M_o = \overline{Xn} = 1/(1-f.p/2) \quad -2-$$

Si admitimos que durante la reacción no hay variación de densidad se cumple que:

$$\overline{Vn} = \overline{Mn} \cdot \overline{V_o}/M_o = \overline{Xn} \cdot \overline{V_o} \quad z = \overline{Vn}/\overline{V_o} = \overline{Xn} = 1/(1-f.p/2)$$

para el componente 1 será:

$$z_1 = \overline{Vn}_1/\overline{V}_{1o} = 1/(1-2.p_1) \quad -3-$$

para el componente 2 será:

$$z_2 = \overline{Vn}_2/\overline{V}_{1o} = (\overline{V}_{n2}/\overline{V}_{2o}) \cdot (\overline{V}_{2o}/\overline{V}_{1o}) = \overline{Xn}_2 \cdot B \quad -4-$$

donde :

$$B = \overline{V}_{2o}/\overline{V}_{1o} \quad -5-$$

$$z_2 = B/(1-(3/2) \cdot p_2) \quad -6-$$

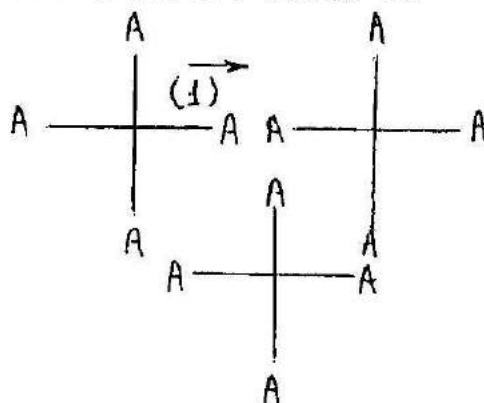
Determinación de las condiciones de gelación

\overline{Mw} = peso molecular promedio en peso ($\overline{Mw} \rightarrow \infty$ para $p=p_{gel}$)

Si consideramos homopolimerización de A_f en un instante donde la conversión de funcionalidades de A es p .

Si nos situamos en (1) y preguntamos:

-Cuál es el peso (w_A^{out}) que cuelga de la funcionalidad de A mirando hacia afuera de la misma?, y aplicamos la ley de probabilidad condicional resulta:



$$E(W_A^{\text{out}}) = E(W_A^{\text{in}}) \cdot p + 0 \cdot (1-p) = E(W_A^{\text{in}}) \cdot p \quad (\text{a})$$

$$E(W_A^{\text{in}}) = M_{Af} + (f-1) \cdot E(W_A^{\text{out}}) \quad (\text{b})$$

de (a) y (b) :

$$E(W_A^{\text{in}}) = M_{Af} / (1-p \cdot (f-1))$$

$$E(W_A^{\text{out}}) = M_{Af} \cdot p / (1-p \cdot (f-1))$$

El peso promedio colgado de una molécula ligada a una funcionalidad tomada al azar es:

$$\overline{Mw} = E(W_A^{\text{in}}) + E(W_A^{\text{out}}) = M_{Af} \cdot (1+p) / (1-p \cdot (f-1))$$

$$\overline{Xw} = \overline{Mw}(p) / \overline{Mw}(0) = (1+p) / (1-p \cdot (f-1))$$

$$\text{para } p = 1/(f-1) \quad \overline{Mw} \rightarrow \infty$$

$$\text{Por lo tanto : } p_{\text{gel}} = 1/(f-1)$$

-7-

$$\text{para el componente 1: } p_{1\text{gel}} = 1/3$$

$$\text{para el componente 2: } p_{2\text{gel}} = 1/2$$

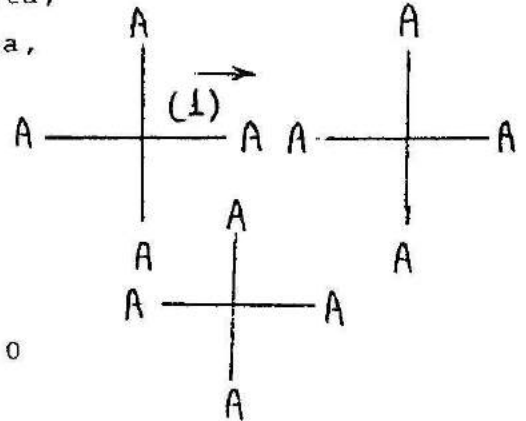
II.2.1.b.- Después de la gelación

En esta etapa nos interesan fundamentalmente:

- la fracción de solubles (W_s)
- el grado de polimerización promedio de la fracción de solubles (\overline{Xn}_s)
- la concentración de cadenas elásticamente activas (ν)
- la densidad de entrecruzamiento o concentración de puntos de entrecruzamiento de grado m ($m \geq 3$) en monómeros de funcionalidad f , (Xm, f).

Si dejamos reaccionar un Af hasta que una fracción p de funciona

lidades se haya consumido y seleccionamos un grupo A al azar y nos preguntamos cual es la probabilidad ($P(F_A^{out})$) que siguiendo la flecha nos lleve a una cadena finita, en vez de conectarse a la red infinita, entonces:



$$P(F_A^{out}) = p \cdot P(F_A^{in}) + (1-p) \cdot 1$$

$$P(F_A^{in}) = (P(F_A^{out}))^{f-1}$$

$$(P(F_A^{out}))^{f-1} \cdot p - P(F_A^{out}) + 1 - p = 0$$

para $f=3$ $P(F_A^{out}) = (1-p_2)/p_2$ para $p_2 \geq p_{2gel} = 1/2$ -8-

para $f=4$ $P(F_A^{out}) = ((1/p_1) - (3/4))^{1/2} - (1/2)$ $p_1 \geq p_{1gel} = 1/3$ -9-

Fracción de solubles (Ws)

En general:

$W_s = (P(F_A^{out}))^f$ = probabilidad simultánea de que al salir de cualquier funcionalidad la cadena sea finita

por lo tanto:

$$W_{s_2} = ((1-p_2)/p_2)^3$$
 -10-

$$W_{s_1} = (((1/p_1) - (3/4))^{1/2} - (1/2))^4$$
 -11-

Fracción de gel

$$W_{gel} = 1 - W_{sol} = 1 - W_s$$

Conversión de la fracción de solubles

En general se tiene:

P_{sol} = A reaccionados de especies finitas/A de especies finitas

$$P_{sol} = p \cdot P(F_A^{in}) / P(F_A^{out}) = p \cdot P(F_A^{in}) / (p \cdot P(F_A^{in}) + 1 - p)$$

por lo tanto :

$$p_{2sol} = 1 - p_2 \quad y$$

$$p_{1sol} = p_1 \cdot [((1/p_1) - (3/4))^{1/2} - 1/2]^2 \quad -12-$$

Grado de polimerización en la fracción de solubles:

$$\overline{X}_{n_{2s}} = 1 / (1 - 3 \cdot (p_{2sol}/2)) \quad -13-$$

$$z_{2s} = B / (1 - (3/2) \cdot p_{2sol})$$

$$\overline{X}_{n_{1s}} = 1 / (1 - 2 \cdot p_{1sol}) \quad -14-$$

$$z_{1s} = 1 / (1 - 2 \cdot p_{1sol})$$

Determinación de la concentración de cadenas elásticamente activas Componente 1, A_4 :

i) totalmente polimerizado ($p_1=1$) :

v_1 = moles de cadenas elásticamente activas/volumen del polímero

= (moles de A_4 iniciales) \cdot (4/2) / (volumen inicial de A_4)

$$v_1 = 2 / \overline{V}_{1^0}$$

ii) $p_{1gel} < p < 1$

$$[X_{m,f}] = P(X_{m,f}) \cdot [Af_0] \quad -15-$$

donde:

$P(X_{m,f})$ es la probabilidad de que un monómero Af sea un punto de entrecruzamiento de grado m ($m \geq 3$)

$$P(X_{m,f}) = \binom{f}{m} \cdot P(F_A^{out})^{(f-m)} \cdot (1 - P(F_A^{out}))^m \quad -16-$$

luego:

$$[X_{3,4}]/A_{4^{\circ}} = 4 \cdot (1 - (((1/p_1) - (3/4))^{1/2} - (1/2)))^3 \cdot (((1/p_1) - (3/4))^{1/2} - (1/2))$$

$$[X_{4,4}]/A_{4^{\circ}} = (1 - (((1/p_1) - (3/4))^{1/2} - (1/2)))^4$$

$$v_1 = (1/\overline{V}_{1^{\circ}}) \cdot ((3/2) \cdot ([X_{3,4}]/A_{4^{\circ}}) + 2 \cdot ([X_{4,4}]/A_{4^{\circ}})) =$$

$$= \text{función } (p_1)$$

-17-

Componente 2, A₃:

$$\text{i) } p_2 = 1 \quad v_2 = (3/2 \cdot \overline{V}_{2^{\circ}}) = 3 / (2 \cdot B \cdot \overline{V}_{1^{\circ}})$$

$$\text{ii) } p_{2\text{gel}} < p_2 < 1$$

$$[X_{3,3}]/A_{3^{\circ}} = ((2 \cdot p_2 - 1)/p_2)^3$$

$$v_2 = ([X_{3,3}]/A_{3^{\circ}}) \cdot (3/2) \cdot (1/\overline{V}_{2^{\circ}}) = (1/B \cdot \overline{V}_{1^{\circ}}) \cdot (3/2) \cdot ([X_{3,3}]/A_{3^{\circ}})$$

$$v_2 = \text{función } (p_2)$$

-18-

II.2.2.- DESCRIPCION TERMODINAMICA DEL SISTEMA

Consideramos un sistema binario y aplicamos el modelo de celdas de la teoría de Flory-Huggins [28], con tamaño de celda igual a $\overline{V}_{1^{\circ}}$. Expresamos la función energía libre teniendo en cuenta la contribución entrópica configuracional de mezclado, la contribución originada en interacciones entre componentes vecinos (reuniendo en un solo término el aporte entálpico y entrópico) y la contribución elástica de las redes formadas.

A efectos del modelo se supone que el polímero formado a cualquier conversión p está caracterizado por sus valores estadísticos promedio en número. Es decir, se desprecia el efecto de poli

dispersión sobre el funcional de energía libre.

La energía libre de mezcla tendrá entonces las siguientes contribuciones extensivas:

1) Contribución entrópica configuracional

$$\Delta G_s^M / RT (n_1+n_2) = n_1 \cdot \ln \phi_1 + n_2 \cdot \ln \phi_2 \quad -19-$$

donde:

n = número de moles y ϕ = fracción volumétrica

$$\phi_1 = n_1 \cdot z_1 / (n_1 \cdot z_1 + n_2 \cdot z_2) \quad \text{y} \quad \phi_2 = n_2 \cdot z_2 / (n_1 \cdot z_1 + n_2 \cdot z_2)$$

2) Contribución energética originada por interacciones entre motivos

Se le asigna la forma fenomenológica clásica de Flory -Huggins [29].

$$\Delta G_H^M / RT (n_1+n_2) = \chi \cdot n_1 \cdot z_1 \cdot \phi_2 \quad -20-$$

donde χ es el parámetro que caracteriza la energía de interacción entre motivos (motivo=celda) dividida por RT, y se lo supondrá independiente de la composición.

Contribución elástica a la función energía libre

Dado que el entrecruzamiento es un proceso aleatorio, las cadenas creadas adoptarán configuraciones al azar. Los vectores cabeza-cola estarán distribuidos de acuerdo a la función densidad de probabilidad que estará dada por una función Gaussiana. La red de cada uno de los polímeros formados es hinchada por el otro componente.

Las cadenas de la red asumen configuraciones estiradas y una fuerza reactiva elástica se opone al proceso de hinchamiento.

Por analogía con la deformación de gomas, el proceso de deformación por hinchamiento ocurre sin cambio apreciable de la energía interna de la estructura de la red.

Así, $\Delta G_{el} \approx T \cdot \Delta S_{el}$, donde ΔS_{el} representa el cambio entrópico asociado a la disminución de las configuraciones posibles de las cadenas de la red. Basándonos en la teoría de elasticidad de gomas ideales para una red compuesta de ν_1 moles de cadenas elásticamente activas por unidad de volumen de polímero 1, y suponiendo deformación afin de un polímero isotrópico ($\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = \alpha$), (durante la deformación del sistema la ubicación de los puntos de entrecruzamiento será alterada proporcionalmente a los cambios macroscópicos de dimensiones), expresamos:

Polímero 1 entrecruzado, ($p_1=1$) :

$$\Delta G^E/RT = \nu_1 \cdot (\langle r^2 \rangle / \langle r_0^2 \rangle) \cdot \{ (3 \cdot \alpha^2 - 3) / 2 - (2/f) \cdot \ln \alpha^3 \} \cdot \phi_1 \cdot V_T \quad -21-$$

donde:

ΔG^E = energía libre elástica (extensiva) en la solución de composición ϕ_1 .

V_T = volumen total de la mezcla = $(z_{1g} + n_2 \cdot z_2) \cdot \overline{V_{1^0}}$

$z_{1g} \cdot \overline{V_{1^0}}$ = volumen ocupado por el polímero 1 entrecruzado

α = grado de deformación del polímero 1 debido al hinchamiento producido por el componente 2

$\langle r^2 \rangle / \langle r_0^2 \rangle$ = término de memoria = $(\phi_{1^0} / \phi_1)^{2/3} =$

= $\frac{\text{distancia cuadrática media cabeza-cola del polímero 1 en solución}}{\text{distancia cuadrática media cabeza-cola de las cadenas (sin entrecruzar) en el estado de referencia.}}$

$$\alpha^3 = V_T / V_1 = (z_{1g} + n_2 \cdot z_2) \cdot \overline{V_{1^0}} / (z_{1g} \cdot \overline{V_{1^0}}) = 1 / \phi_1$$

Por lo tanto:

$$\Delta G^E/RT = v_T \cdot \phi_1 \cdot v_1 \cdot \{3 \cdot ((1/\phi_1)^{2/3} - 1) + (4/f) \cdot \ln \phi_1\} \cdot (1/2) \quad -22-$$

Aceptando que el reticulado fue formado en ausencia de solventes, puede esperarse que $\langle r^2 \rangle / \langle r_o^2 \rangle$ tenga un valor cercano a la unidad. Reemplazando $v_1 = 2/\overline{v}_{1o}$, se obtiene:

$$\Delta G_1^E/RT = v_T \cdot \phi_1 \cdot \{3 \cdot ((1/\phi_1)^{2/3} - 1) + \ln \phi_1\} \cdot (1/\overline{v}_{1o}) \quad -23-$$

$$\text{para } p_{1gel} < p_1 < 1$$

$$\Delta G_1^E/RT = v_T \cdot v_1 \cdot \phi_1 \cdot \{3 \cdot ((1/\phi_{1g})^{2/3} - 1) + (4/f_{ef}) \cdot \ln \phi_{1g}\} \cdot (1/2) \quad -24-$$

donde:

$$\begin{aligned} \phi_{1g} &= \phi_1 - \phi_{1s} = \text{fracción volumétrica de gel del polímero 1} \\ &= \phi_1 \cdot (1 - w_{1s}) \end{aligned}$$

$$f_{ef} = \frac{([X_{3,4}]/A_{4o}) \cdot 3 + ([X_{4,4}]/A_{4o}) \cdot 4}{([X_{3,4}]/A_{4o}) + ([X_{4,4}]/A_{4o})} \quad -25-$$

Para el componente A_3 , reemplazando $v_2 = \text{función}(p_2)$ para $P_2 = 1$,

$$\Delta G_2^E/RT = (v_T \cdot \phi_2 \cdot 3) / (4 \cdot B \cdot v_{1o}) \cdot \{3 \cdot ((1/\phi_2)^{2/3} - 1) + (4/3) \cdot \ln \phi_2\} \quad -26-$$

$$\text{para } p_{2gel} < p_2 < 1 \quad \text{y} \quad p_1 < p_{1gel}$$

$$\begin{aligned} \phi_{2g} &= 1 - \phi_1 - \phi_{2s} = 1 - \phi_1 - \phi_2 \cdot w_{2s} = \\ &= (1 - \phi_1) \cdot (1 - w_{2s}) = (1 - \phi_1) \cdot (1 - ((1 - p_2)/p_2)^3) \end{aligned}$$

$$\Delta G_2^E/RT = (v_T \cdot \phi_2 \cdot v_2(p_2)) / 2 \cdot \{3 \cdot ((1/\phi_{2g})^{2/3} - 1) + (4/3) \cdot \ln \phi_{2g}\} \quad -27-$$

II.2.3.a.- TECNICA SIMULTANEA

Consiste en la polimerización simultánea de ambas redes a partir de los monómeros.

Si tomamos el caso de homopolimerización de un monómero

trifuncional (A_3), antes de la gelación $\Delta G=0$.

A partir del punto de gelación la energía libre de mezcla de las fracciones gel y sol, por unidad de volumen, está dado por:

$$\begin{aligned} (\overline{V}_{2^0}/RT) \cdot \Delta G^V = & (\phi_g/z_g) \cdot \ln \phi_g + ((1-\phi_g)/z_s) \cdot \ln(1-\phi_g) + \\ & + (v \cdot \overline{V}_{2^0}/2) \cdot \{3 \cdot ((1/\phi_g)^{2/3} - 1) + (4/3) \cdot \ln \phi_g\} \end{aligned}$$

$$\phi_g = (1 - ((1-p)/p)^3) = 1 - W_s$$

$$\overline{V}_{2^0} \cdot v = (3/2) \cdot ((2 \cdot p - 1)/p)^3$$

$$z_g \rightarrow \infty$$

$$z_s = 1 / (1 - (3/2) \cdot p_{sol}) \quad , \quad p_{sol} = 1 - p$$

Conversión (p)	$\Delta G_s^V \cdot (\overline{V}_{2^0}/RT)$	$\Delta G_E^V \cdot (\overline{V}_{2^0}/RT)$	$\Delta G_M^V \cdot (\overline{V}_{2^0}/RT)$
0,5 (gelación)	0	0	0
0,6 ($p > p_{gel}$)	-0,14416	0,0089	-0,1352
0,7 "	-0,11004	0,00828	-0,10176
0,9 "	-0,00782	0,000485	-0,00733

Se observa que la estabilidad de un sistema aumenta después de la gelación y el principal aporte está dado por el término entrópico configuracional, mientras que la contribución elástica de la red formada (de signo contrario) es aproximadamente un 6% del valor entrópico hasta altas conversiones.

Por ello analizaremos a continuación la formación de redes hasta la gelación, suponiendo que después de gelar el sistema será termodinámicamente más estable.

Además, en la práctica, la viscosidad del sistema y las restricciones impuestas por los enganches entre las cadenas conducen a una limitada separación de fases, aunque ésta sea termodinámicamente posible.

PLANTEO DE ECUACIONES

$$\underline{P_1 < P_{1gel} \quad - \quad P_2 < P_{2gel} \quad - \quad \underline{CURVA BINODAL}}$$

A partir de la expresión extensiva de la energía libre de mezcla, derivando con respecto al número de moles de cada componente - hallaremos los potenciales químicos correspondientes, $\Delta\mu_i$

$\Delta\mu_i$ = potencial químico de un mol de polímero i, en la solución de composición ϕ_i , relativo al del polímero i puro.

Para este caso:

$$(\Delta G^M/RT)(n_1+n_2) = n_1 \cdot \ln\phi_1 + n_2 \cdot \ln\phi_2 + \chi \cdot n_1 \cdot z_1 \cdot \phi_2 \quad -28-$$

donde: $\phi_1 = n_1 \cdot z_1 / (n_1 \cdot z_1 + n_2 \cdot z_2)$

$$\phi_2 = n_2 \cdot z_2 / (n_1 \cdot z_1 + n_2 \cdot z_2)$$

luego:

$$\frac{\partial(\Delta G^M/RT)}{\partial n_1} = \frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln\phi_1 + (1 - (z_1/z_2)) \cdot (1 - \phi_1) + \chi \cdot z_1 \cdot \phi_2^2 \quad -29-$$

donde:

$\Delta\mu_1/RT$ = potencial químico de un mol de polímero 1, de tamaño z_1 , en la solución de composición ϕ_1 .

Si se divide la ecuación -29- por el volumen molar del polímero 1 ($\bar{v}_1 = z_1 \cdot \bar{v}_{1^0}$)

$$\Delta\mu_1^V/RT = (\Delta\mu_1/R.T.z_1.\bar{v}_{1^0}) \quad \circ \quad (\Delta\mu_1^V/RT).\bar{v}_{1^0} = \bar{\Delta\mu}_1$$

$$\bar{\Delta\mu}_1 = (1/z_1) \cdot \ln\phi_1 + ((1/z_1) - (1/z_2)) \cdot \phi_2 + \chi \cdot \phi_2^2 \quad -30-$$

donde $\bar{\Delta\mu}_1$ = potencial químico del componente 1 por mol de sitios ocupados, de volumen \bar{v}_{1^0} por sitio, en la solución de composición ϕ_1 .

Reemplazando z_1 y z_2 por las ecuaciones -3- y -6- obtenemos:

$$\Delta\bar{\mu}_1 = (1-2.p_1) \cdot \ln \phi_1 + \{ (1-2.p_1) - ((1-(3/2) \cdot p_2)/B) \} \cdot (1-\phi_1) + \chi \cdot (1-\phi_1)^2 \quad -31-$$

Similarmente:

$$\Delta\bar{\mu}_2 = ((1-(3/2) \cdot p_2)/B) \cdot \ln \phi_2 + (1-\phi_2) \cdot \{ ((1-(3/2) \cdot p_2)/B) - (1-2.p_1) \} + \chi \cdot (1-\phi_2)^2 \quad -32-$$

Si consideramos la posibilidad de separación de fases α y β , en el equilibrio se debe cumplir:

$$\begin{aligned} \Delta\bar{\mu}_1(\phi_1^\alpha) &= \Delta\bar{\mu}_1(\phi_1^\beta) \\ \Delta\bar{\mu}_2(\phi_1^\alpha) &= \Delta\bar{\mu}_2(\phi_1^\beta) \end{aligned} \quad -33-$$

donde ϕ_1^α y ϕ_1^β indican la composición de ambas fases en equilibrio, (curva binodal).

Si graficáramos $\Delta\bar{G}^M = \Delta\bar{\mu}_1 \cdot \phi_1 + \Delta\bar{\mu}_2 \cdot \phi_2$, en función de la composición ϕ_1 y de la conversión p de los distintos monómeros obtendríamos la Fig. 2.

$$\text{Donde : } \Delta\bar{G}^M = (3) = (1) + (2)$$

$$\Delta\bar{G}_H^M = \chi \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 = (1)$$

$$\Delta\bar{G}_S^M = (\phi_1/z_1) \ln \phi_1 + (\phi_2/z_2) \cdot \ln \phi_2 = (2)$$

Cuando crece el tamaño de los polímeros, el sistema se hace inestable y se obtienen distintas curvas de $\Delta\bar{G}^M(\phi_1)$ como se observa en la Fig. 3.

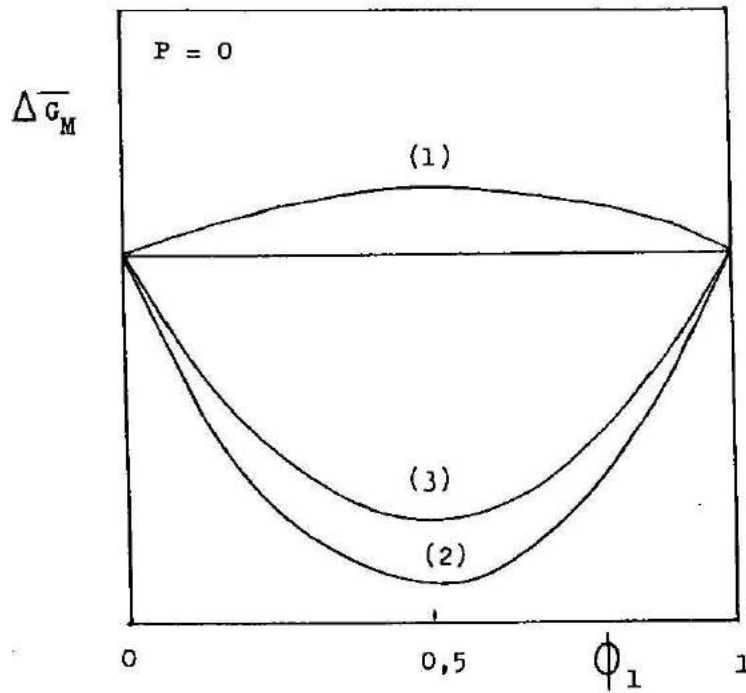


Fig. 2: Energía libre de mezcla en función de la composición (Contribuciones entálpica (1) y entrópica (2)).

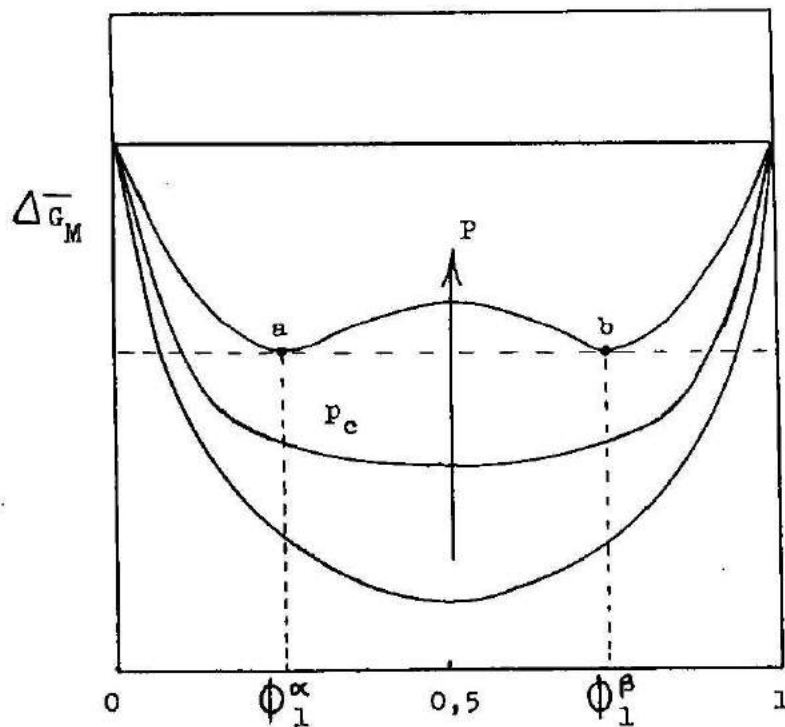
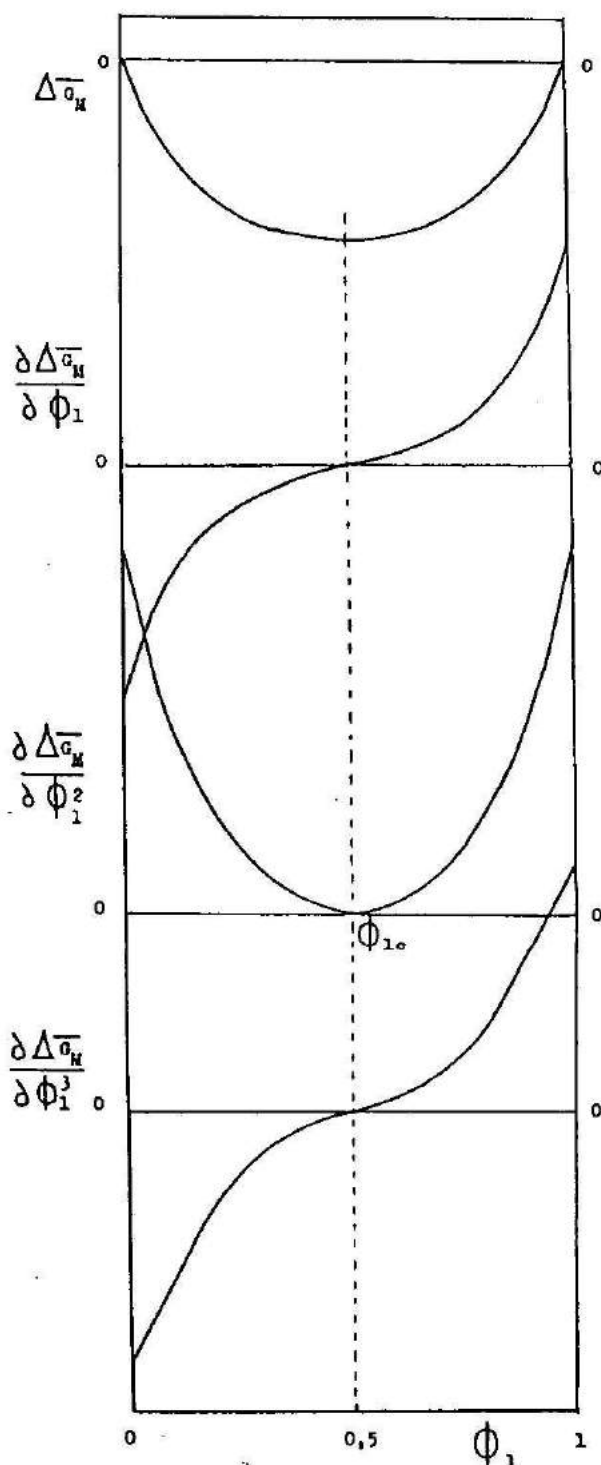


Fig. 3: Energía libre de mezcla en función de la composición (curvas paramétricas con la conversión, p).

Existe un valor de conversión crítica (p_c), para el cual los valores de ϕ_1^α y ϕ_1^β coinciden.



A valores de $p < p_c$ el sistema será estable en todo el rango de composición.

Si para la curva correspondiente a p_c calculo las derivadas primera a tercera con respecto a la composición obtengo las curvas de la Fig.4.

Fig.4: Energía libre de mezcla, y sus derivadas primera a tercera, versus composición, en el límite de conversión para el cual el sistema deja de ser estable en todo el rango de composición ($p = p_c$).

En estos gráficos podemos ver que la $\partial^2 \Delta G^M / \partial \phi_1^2$ es mayor que cero (solución homogénea es termodinámicamente posible) en todo el rango, salvo en ϕ_{1c} , donde es nula.

Es decir hay un par de valores p_c y ϕ_{1c} que definen un punto crítico para el cual el sistema se hace inestable.

En las condiciones de separación de fases incipiente, se verifica:

$$\partial \Delta \bar{\mu}_1 / \partial \phi_1 = 0 \quad \text{y} \quad \partial^2 \Delta \bar{\mu}_1 / \partial \phi_1^2 = 0 \quad -34-$$

Resolviendo este sistema encontramos:

$$\phi_{1c} = \text{función}(z_1, z_2) \quad -35-$$

Reemplazando la ecuación -35- en alguna de las del sistema -34-, despejamos:

$$\chi_c = \text{función}(z_1, z_2) \quad -36-$$

Entonces, el valor de χ_c nos permite saber a partir de que valor es factible encontrar dos raíces, ϕ_1^α y ϕ_1^β para el sistema de ecuaciones -33-.

Para nuestro caso la expresión de χ_c es :

$$\chi_c = (1/2) \cdot \left((1/z_1^{1/2}) + (1/z_2^{1/2}) \right)^2 \quad -37-$$

Cuando el del sistema supera el valor de χ_c efectuamos la búsqueda de raíces.

CURVA ESPINODAL

Si un sistema separa fases la representación de ΔG^M en función de ϕ_1 , será como se indica en la Fig. 5.

Entre los puntos c y d la $\partial^2 \Delta G^M / \partial \phi_1^2 < 0$, y no es posible la --

$\Delta \overline{G}_M$ = energía libre de mezclado por mol de sitios del sistema

luego:

$$\partial^2 \Delta \overline{G}_M / \partial \phi_1^2 = (1/z_1 \cdot \phi_1) + (1/z_2 \cdot \phi_2) - 2 \cdot \chi = 0 \quad -38-$$

$$(1 - 2 \cdot p_1) / \phi_1 + (1 - (3/2) \cdot p_2) / (B \cdot (1 - \phi_1)) - 2 \cdot \chi = 0 \quad -39-$$

CALCULO

Para hallar las composiciones ϕ_1^α y ϕ_1^β que determinan la curva binodal se resuelve el sistema -33- utilizando el siguiente método:

Dadas dos funciones : $F_1 = f(\phi_1^\alpha, \phi_1^\beta) = 0$

$$F_2 = f(\phi_1^\alpha, \phi_1^\beta) = 0$$

$$\Delta F_1 = \partial F_1 / \partial \phi_1^\alpha \cdot \Delta \phi_1^\alpha + \partial F_1 / \partial \phi_1^\beta \cdot \Delta \phi_1^\beta$$

$$\Delta F_2 = \partial F_2 / \partial \phi_1^\alpha \cdot \Delta \phi_1^\alpha + \partial F_2 / \partial \phi_1^\beta \cdot \Delta \phi_1^\beta$$

donde : $\Delta F_1 = 0 - F_1$

$$\Delta F_2 = 0 - F_2$$

Si llamo:

$$D_1 = \partial F_1 / \partial \phi_1^\alpha, \quad D_5 = \partial F_1 / \partial \phi_1^\beta, \quad D_6 = \partial F_2 / \partial \phi_1^\alpha \quad \text{y} \quad D_4 = \partial F_2 / \partial \phi_1^\beta$$

$$\Delta = D_1 \cdot D_4 - D_5 \cdot D_6$$

$$\Delta \phi_1^\alpha = (F_2 \cdot D_5 - F_1 \cdot D_4) / \Delta$$

$$\Delta \phi_1^\beta = (F_1 \cdot D_6 - F_2 \cdot D_1) / \Delta$$

$$\phi_{1,i+1}^{\alpha} = \phi_{1,i}^{\alpha} + \Delta\phi_1^{\alpha}$$

$$\phi_{1,i+1}^{\beta} = \phi_{1,i}^{\beta} + \Delta\phi_1^{\beta}$$

Se proponen valores de ϕ_1^{α} y ϕ_1^{β} y se busca la convergencia para un error en F_1 y F_2 menor de 1.10^{-7} .

Las curvas espinodales se construyen simultáneamente en base a la solución analítica de la ecuación -39-.

ANALISIS DE RESULTADOS

Las variables consideradas fueron:

- a) $B = \sqrt{v_{20}}/\sqrt{v_{10}}$ = tamaño relativo de los monómeros (>1)
- b) χ = parámetro de interacción del sistema (supuesto constante)
- c) $N = p_1/p_2$ = relación de conversión de las especies monoméricas
 $N = 2/3$ define una polimerización estrictamente simultánea, en el sentido en que las dos redes alcanzan la gelación en forma conjunta.

Se analizaron los casos:

- 1) dos redes : A_4/A_3 (IPN)
- 2) una red y un polímero lineal: A_4/A_2 (semi o pseudo IPN)

Lo único que cambia en este caso es la expresión de z_2

$$z_2 = 1/(1-p)$$

En la fig. 6 se grafica χ_c (ecuación -37-) en función de p_2 para los sistemas A_4/A_3 y A_4/A_2 con $N=2/3$ para tres valores de B .

La condición necesaria (pero no suficiente) para producir la separación de fases es $\chi > \chi_c$.

Si, por ejemplo, $\chi = 0,4$ y $B = 1$, el sistema alcanzará la gelación sin separar fases, lo cual puede llevar a un IPN final compatible (o al menos semi-compatible), dado que las restricciones que impo

nen los enganches entre cadenas y la viscosidad alta del medio limitarán la separación de fases en la etapa posgel.

Cuanto mayor es B, mayor es la tendencia a separar fases, previo a la gelación, debido a la menor contribución del término de energía libre configuracional.

En la Fig. 7 consideramos la influencia del parámetro N. Se -- observa que cuanto más lenta sea la polimerización del monómero - de mayor funcionalidad (menor N), mayor será la estabilidad del - sistema.

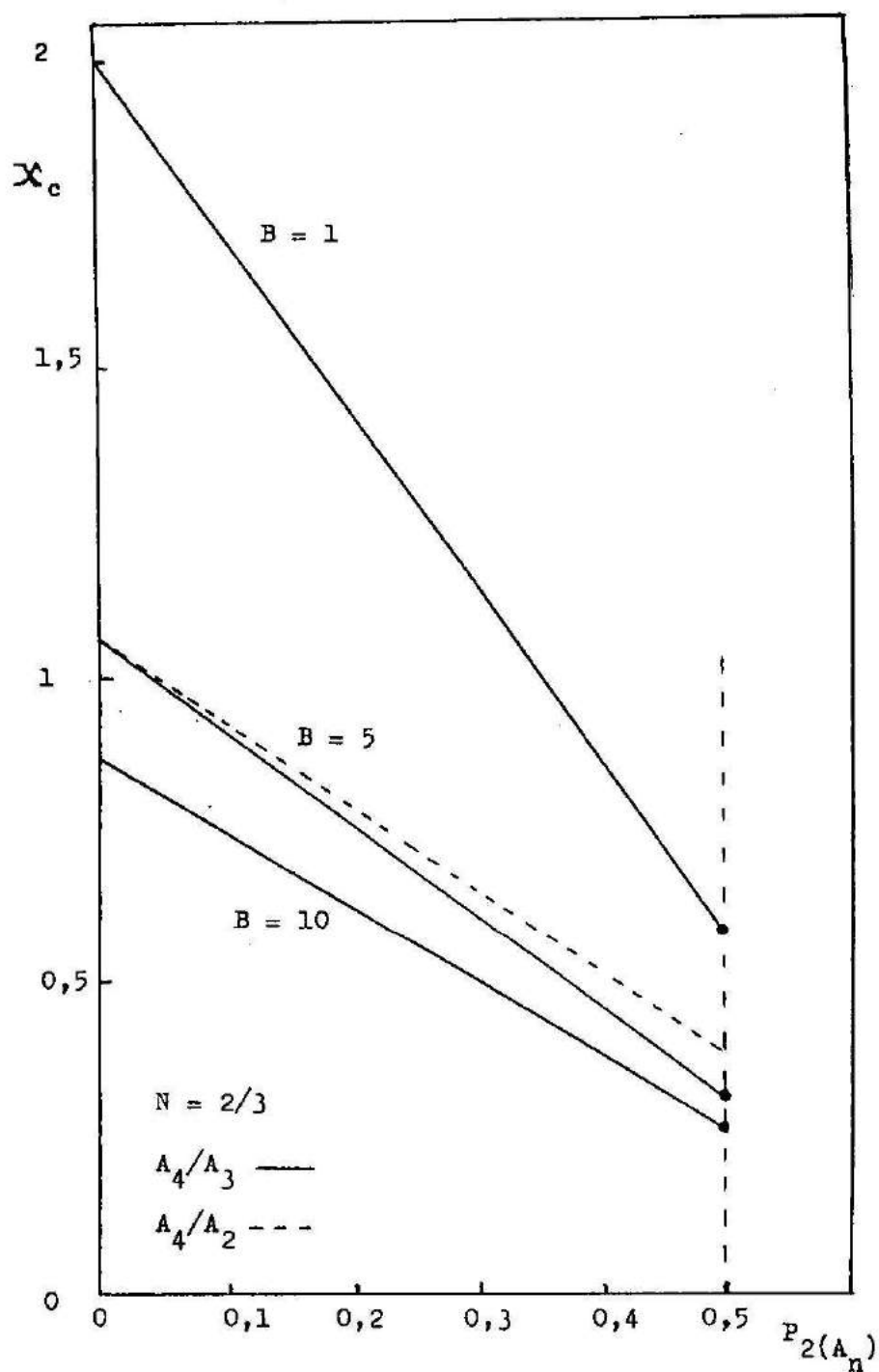


Fig. 6 : Parámetro de interacción crítico (χ_c) en función de la conversión $P_2(A_n)$ para la polimerización simultánea de dos monómeros (A_2-A_4 ; A_3-A_4) y distintos valores del parámetro B .

En todos los casos, esta última se verá favorecida si en vez de un sistema (A_4/A_3) tenemos un semi IPN (A_4/A_2), considerando constante el valor de B.

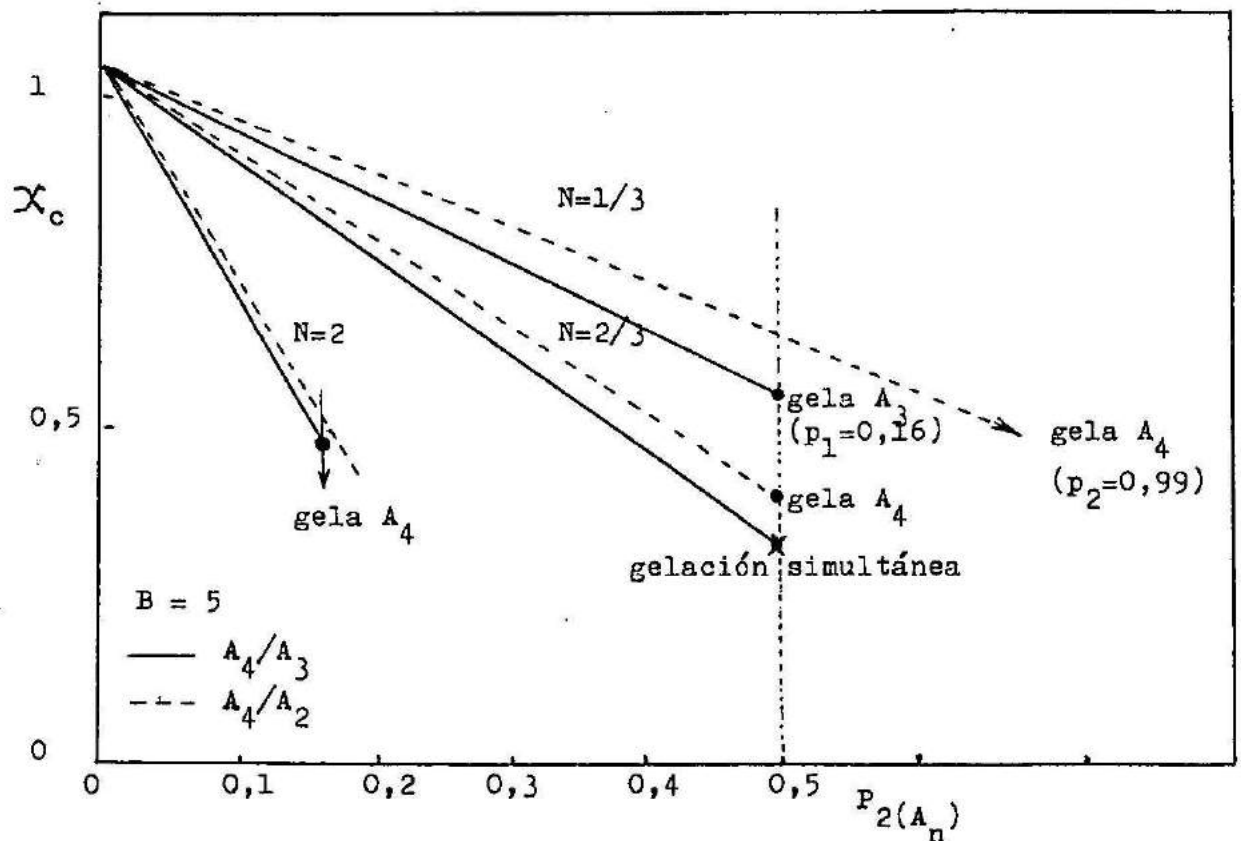


Fig. 7: Parámetro de interacción crítica en función de la conversión del componente 2 en la polimerización simultánea de dos monómeros con distintos valores del parámetro N. ($N = P_1/P_2 =$ conversión del componente 1/conversión del componente 2).

En la Fig. 8 se grafica la conversión del componente 2 (A_3 o A_2) en función de la fracción volumétrica del componente 1, A_4 . Se observa la aparición de un punto crítico (ϕ_{1c} , p_{2c}).

Para $p_2 < p_{2c}$, la solución homogénea es estable en todo el rango de composición.

Para $p_2 > p_{2c}$ la estabilidad depende de la composición inicial del sistema.

Sistemas estables requieren una baja concentración del componente de mayor funcionalidad en la formulación inicial.

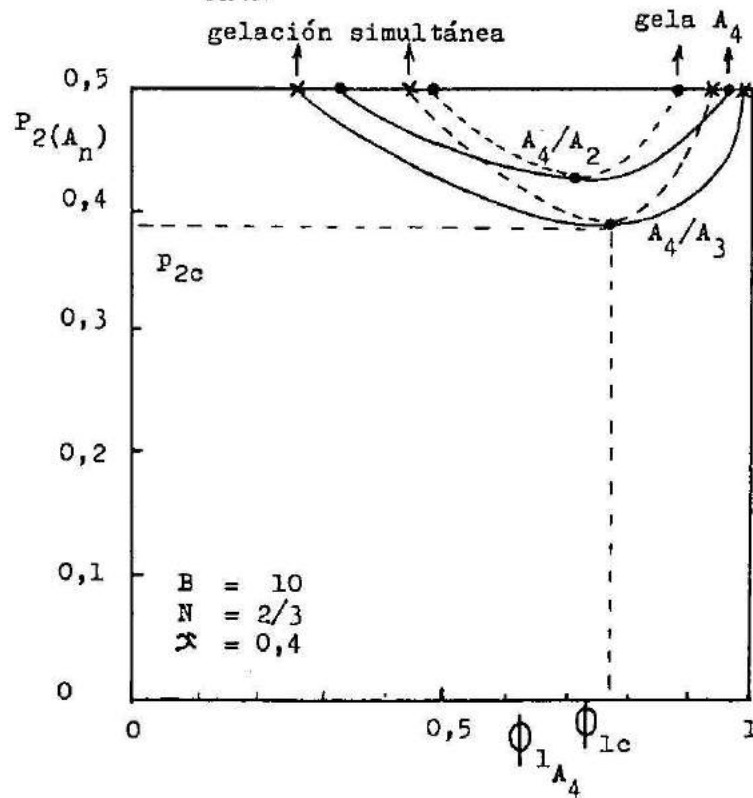


Fig. 8 : Técnica de polimerización simultánea: curvas binodales y espinodales, p_2 (conversión del componente 2) en función de la composición para los sistemas A_4/A_3 y A_4/A_2 . Componente 2 = A_3 o A_2 . (Caso particular: $B = 10$, $N = 2/3$, $\chi = 0,4$).

El sistema (A_4/A_2) es más estable que el (A_4/A_3) (área de heterogeneidad más reducida).

II.2.3.b.- TECNICA SECUENCIAL ($A_4, p_1=1 / A_3, 0 < p_2 < 1$)

El sistema se considera inicialmente constituido por una red de polímero 1 (gel de $A_4, p_1=1$) y un monómero 2 ($p_2=0$).

El componente 2 polimeriza y a partir de $p_2 = p_{2gel}$ el sistema estará constituido por tres componentes:

polímero 1 gel, polímero 2 gel y polímero 2 sol.

En este caso se propone considerar a la mezcla de gel 1 + gel 2 como un pseudo componente. Sus propiedades elásticas serán obtenidas aplicando la ecuación de ΔG_V^E obtenida para un polímero hinchado usando valores medios del número de cadenas elásticamente activas, \bar{v} , así como la funcionalidad media efectiva f_{ef} . En el promediado de estas propiedades interviene la variable composición de la mezcla de los dos geles, ξ , definida como la fracción volumétrica del gel 1 en la mezcla gel 1 + gel 2.

La variable ξ dependerá del avance de reacción p_2 , exclusivamente. Ello significa que durante todo el período de la reacción el sistema será considerado como estrictamente binario hasta $p_2 = p_{2gel}$ en tanto que para $p_2 > p_{2gel}$ el sistema puede tratarse como un pseudo binario, al que puede aplicarse el mismo esquema de cálculo que al binario.

PLANTEO DE ECUACIONES

Para efectuar el planteo consideramos que el sistema se halla formado por los siguientes componentes en las condiciones ($p_1 = 1, p_{2gel} < p_2 < 1$).

- componente 1 (A_4), $p_1=1$, polímero 1 totalmente entrecruzado
- componente 2 (A_3), en estado sol (fracción de polímero 2 en el sol)
- componente 3 (A_3), en estado gel (fracción de polímero en el gel)

Luego, los sitios del retículo se hallan ocupados por las especies 1 gel + 2 gel + 2 sol.

El volumen total será:

$$V_T = (z_{1g} + z_{2g} + n_{2s} \cdot z_{2s}) \cdot \overline{V_{1^\circ}}$$

$$\text{donde: } v_{1g} = z_{1g} \cdot \overline{V_{1^\circ}}, \quad v_{2g} = z_{2g} \cdot \overline{V_{1^\circ}} \quad \text{y} \quad v_{2s} = n_{2s} \cdot z_{2s} \cdot \overline{V_{1^\circ}}$$

La composición del sistema, expresado en fracciones volumétricas está dada por:

$$\phi_{1g} = z_{1g} \cdot \overline{V_{1^\circ}} / ((z_{1g} + z_{2g} + n_{2s} \cdot z_{2s}) \cdot \overline{V_{1^\circ}})$$

$$\phi_{2g} = z_{2g} / (z_{1g} + z_{2g} + n_{2s} \cdot z_{2s})$$

$$\phi_{2s} = n_{2s} \cdot z_{2s} / (z_{1g} + z_{2g} + n_{2s} \cdot z_{2s})$$

Los parámetros de interacción del sistema son:

$$\chi_{1-2sol} = \chi_{1-2gel} = \chi_{1-2} = \chi$$

$$\chi_{2sol-2gel} = 0$$

La expresión para la energía libre de mezclado de los tres componentes en los $(z_{1g} + z_{2g} + n_{2s} \cdot z_{2s})$ sitios del sistema está dada por:

$$\Delta G^M (1 + 1 + n_{2s}) / RT = \ln \phi_1 + \ln \phi_{2g} + n_{2s} \cdot \ln \phi_{2s} + \chi \cdot z_1 \cdot (\phi_{2s} + \phi_{2g}) \quad -40-$$

A partir de la ecuación -40- calculamos el potencial químico del componente $2s$, $\Delta \mu_{2s}$.

$$\Delta \mu_{2s}^M / RT = (1/RT) \cdot \partial \Delta G^M / \partial n_{2s} =$$

= potencial químico del componente $2s$, de tamaño z_{2s} , en la solución de composición ϕ_{2s} .

$$\Delta \mu_{2s}^M / RT = (1 - (z_{2s}/z_{1g})) \cdot \phi_1 + (1 - (z_{2s}/z_{2g})) \cdot \phi_{2g} + \ln \phi_{2s} + \chi \cdot z_{2s} \cdot \phi_1^2 \quad -41-$$

donde:

$$1 - \phi_{2s} = \phi_1 + \phi_{2g}$$

El número de moles de sitios que ocupa el polímero 2s es z_{2s} . Si dividimos la expresión anterior por z_{2s} obtendremos el potencial químico del componente 2s por mol de sitios ocupados, de volumen \overline{V}_{1^0} , en una solución de composición ϕ_{2s} .

$$\begin{aligned} \overline{\Delta\mu}_{2s}^M = & ((1/z_{2s}) - (1/z_{1g})) \cdot \phi_1 + (1/z_{2s}) \cdot \ln \phi_{2s} + \\ & + ((1/z_{2s}) - (1/z_{2g})) \cdot \phi_{2g} + \chi \cdot \phi_1^2 \end{aligned} \quad -42-$$

como $z_{1g} = z_{2g} = \infty$, se tiene:

$$\overline{\Delta\mu}_{2s}^M = (\phi_1/z_{2s}) + \phi_{2g}/z_{2s} + (1/z_{2s}) \cdot \ln \phi_{2s} + \chi \cdot \phi_1^2 \quad -43-$$

Esta expresión nos da el potencial químico del componente 2s que se halla dentro de los polímeros entrecruzados (geles) de composición ϕ_1 y ϕ_{2gel} .

Podemos definir la siguiente variable ϕ_p para expresar la composición global de ambos geles (1+2g),

$$\phi_p = \phi_1 + \phi_{2g}$$

Además definimos : $\xi = \phi_1/\phi_p$

1- $\xi = \phi_{2g}/\phi_p$, donde ξ = fracción volumétrica del gel 1 en el gel total

Reemplazando ϕ_p y ξ en la ecuación -43-:

$$\overline{\Delta\mu}_{2s}^M = \phi_p/z_{2s} + (1/z_{2s}) \cdot \ln(1-\phi_p) + \chi \cdot (\xi \cdot \phi_p)^2 \quad -44-$$

Vamos a obtener ahora una expresión para el potencial químico de la fase gel, de composición ϕ_p .

Si partimos de:

$$\begin{aligned} \overline{\Delta G}^M &= (\phi_1/z_1) \cdot \ln \phi_1 + (\phi_{2s}/z_{2s}) \cdot \ln \phi_{2s} + \\ &+ (\phi_{2g}/z_{2g}) \cdot \ln \phi_{2g} + \chi \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \end{aligned} \quad -45-$$

para $z_{1g} = z_{2g} = \infty$

$$\overline{\Delta G}^M = (\phi_{2s}/z_{2s}) \cdot \ln \phi_{2s} + \chi \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \quad -46-$$

$$\begin{aligned} \overline{\Delta G}^M &= (\phi_1 \cdot \overline{\Delta \mu}_1^M + \phi_{2g} \cdot \overline{\Delta \mu}_{2g}^M + \phi_{2s} \cdot \overline{\Delta \mu}_{2s}^M = \\ &= \phi_p \cdot \overline{\Delta \mu}_p^M + \phi_{2s} \cdot \overline{\Delta \mu}_{2s}^M \end{aligned} \quad -47-$$

por lo tanto:

$$\overline{\Delta \mu}_p^M = (\overline{\Delta G}^M - \phi_{2s} \cdot \overline{\Delta \mu}_{2s}^M) / \phi_p \quad -48-$$

Si reemplazamos en la ecuación -48- las ecuaciones -46- y -44- obtenemos:

$$\overline{\Delta \mu}_p^M = - (\phi_{2s}/z_{2s}) + \chi \cdot \xi \cdot (1 - \xi \cdot \phi_p \cdot (1 + \phi_{2s})) \quad -49-$$

Por otra parte en términos de ξ y ϕ_p la ecuación -46- se transforma en:

$$\overline{\Delta G}^M = (\phi_{2s}/z_{2s}) \cdot \ln \phi_{2s} + \chi \cdot \xi \cdot \phi_p \cdot (\phi_{2s} + (1-\xi) \cdot \phi_p) \quad -50-$$

Contribución elástica

Para este caso, la energía libre elástica por unidad de volumen está dada por:

$$\Delta G_v^E / RT = \bar{v}_p \cdot \phi_p \cdot ((3/2) \cdot (\alpha^2 - 1) - (2/f_{ef}) \cdot \ln \alpha^3) \quad -51-$$

donde:

α = grado de hinchamiento del polímero reticulado mezclado

\bar{v}_p = moles de cadenas elásticamente activas por unidad de volumen del polímero entrecruzado mezclado

$$\alpha^3 = \text{volumen en estado hinchado/volumen en estado seco} = \\ = (z_{1g} + z_{2g} + n_{2s} \cdot z_{2s}) / (z_{1g} + z_{2g}) = 1/\phi_p$$

$\bar{v}_p = \frac{\text{moles de cadenas de 1} + \text{moles de cadenas de 2 gel}}{\text{volumen del polímero mezclado (1+2gel)}}$

$$\bar{v}_p = \frac{z_{1^0} \cdot \bar{v}_{1^0} \cdot 4 / (\bar{v}_{1^0} \cdot 2) + ((2 \cdot p - 1) / p)^3 \cdot (n_2 \cdot z_2)^0 \cdot \bar{v}_{1^0} \cdot 3 / (B \cdot \bar{v}_{1^0} \cdot 2)}{(z_{1g} + z_{2g}) \cdot \bar{v}_{1^0}}$$

donde:

$z_{1^0} \cdot \bar{v}_{1^0} / \bar{v}_{1^0} =$ número de puntos de entrecruzamiento de funcionalidad cuatro en el gel 1

$z_{1^0} \cdot \bar{v}_{1^0} \cdot 4 / (\bar{v}_{1^0} \cdot 2) =$ Número de moles de cadenas elásticamente activas del polímero 1 (A_4).

para el polímero 2 en condiciones $p_{2\text{gel}} < p_2 \leq 1$:

$((2 \cdot p - 1) / p)^3 = [X_{3,3}] / A_{3^0} =$ fracción de los A_{3^0} iniciales que son puntos de entrecruzamiento de grado 3 en el gel 2

$((2 \cdot p - 1) / p)^3 (n_2 \cdot z_2)^0 \cdot \bar{v}_{1^0} =$ volumen del sistema ocupado por los puntos de entrecruzamiento de grado 3 en el gel 2

$((2 \cdot p - 1) / p)^3 \cdot (n_2 \cdot z_2)^0 \cdot \bar{v}_{1^0} / (B \cdot \bar{v}_{1^0}) =$ número de moles de puntos de entrecruzamiento de funcionalidad tres en el gel 2.

Si definimos $\bar{v}'_p = \bar{v}_p \cdot \bar{v}_{1^0}$ y dividimos numerador y denominador por $n_T = z_{1g} + n_{2s} \cdot z_{2s} + z_{2g}$ se tiene:

$$\bar{v}'_p = (\phi_{1^0} \cdot v'_1 + v'_2 \cdot \phi_{2^0}) / \phi_p \quad -52-$$

donde $v'_1 = 2$ y $v'_2 = (3/2 \cdot B) \cdot ((2 \cdot p - 1)/p)^3$

$$v'_p = \begin{cases} v'_1 = 1 & \text{para } p_2 \leq p_{2\text{gel}} \\ \text{ecuación -52-} & \text{para } p_2 > p_{2\text{gel}} \end{cases}$$

$$\phi_p = \begin{cases} \phi_1 & \text{para } p_2 \leq p_{2\text{gel}} \\ \phi_1 + \phi_{2g} & \text{para } p_2 > p_{2\text{gel}} \end{cases}$$

Calculamos ahora f_{ef} promedio de los puntos de entrecruzamiento - en el polímero mezclado (1+2 gel).

$$f_{\text{ef}} = \frac{\text{funcionalidades totales de puntos de entrecruzamiento en 1+2gel}}{\text{número total de puntos de entrecruzamiento en 1+2 gel}}$$

$$f_{\text{ef}} = \frac{4 \cdot z_{1^0} \cdot \overline{V_{1^0}} / \overline{V_{1^0}} + 3 \cdot ((2 \cdot p - 1)/p)^3 \cdot (n_2 \cdot z_2)^0 \cdot \overline{V_{1^0}} / (B \cdot \overline{V_{1^0}})}{z_{1^0} + ((2 \cdot p - 1)/p)^3 \cdot (n_2 \cdot z_2)^0 \cdot \overline{V_{1^0}} / (B \cdot \overline{V_{1^0}})}$$

dividiendo denominador y numerador por n_T :

$$f_{\text{ef}} = \frac{2 \cdot v'_1 \cdot \phi_{1^0} + 2 \cdot v'_2 \cdot \phi_{2^0}}{v'_1 \cdot \phi_{1^0} / 2 + (2/3) \cdot v'_2 \cdot \phi_{2^0}} \quad -53-$$

$$f_{\text{ef}} = \begin{cases} 4 & \text{para } p_2 \leq p_{2\text{gel}} \\ \text{ecuación -53-} & \text{para } p_{2\text{gel}} < p_2 \leq 1 \end{cases}$$

La energía libre elástica en el volumen total del sistema está dada por:

$$\Delta G^E/RT = \phi_p \cdot (z_{1g} + z_{2g} + n_{2s} \cdot z_{2s}) \cdot \overline{V_{1^0}} \cdot \overline{V_p} \cdot \left\{ (3/2) \cdot (\phi_p^{-(2/3)} - 1) + (2/f_{\text{ef}}) \cdot \ln \phi_p \right\}$$

a partir de la ecuación -57- calcularemos la rama de la curva binodal

$$\phi_p^B = f(p_2)$$

CURVA ESPINODAL

$$\Delta \bar{G}^T = \Delta \bar{G}^M + \Delta \bar{G}^E$$

$$\Delta \bar{G}^T = \left((1-\phi_p)/z_{2s} \right) \cdot \ln(1-\phi_p) + \chi \cdot \xi \cdot \phi_p \cdot (\phi_{2s} + (1-\xi) \cdot \phi_p) + \\ + (v'_1 \cdot \phi_1 + v'_2 \cdot \phi_2) \cdot \left\{ (3/2) \cdot (\phi_p^{-2/3} - 1) + (2/f_{ef}) \cdot \ln \phi_p \right\}$$

Si hacemos:

$$\partial^2 \Delta \bar{G}^T / \partial \phi_p^2 = 0$$

obtenemos la ecuación de la curva espinodal:

$$1/(z_{2s} \cdot (1-\phi_p)) - 2 \cdot \chi \cdot \xi^2 + \{v'_1 \cdot \phi_1 / \phi_p - v'_2 \cdot \phi_1 / \phi_p\} \cdot \\ \cdot \{ \phi_p^{-5/3} / 3 + 2/(f_{ef} \cdot \phi_p) \} + v'_2 \cdot (5/3) \cdot \phi_p^{-8/3} = 0$$

-58-

CALCULO

Para calcular las curvas binodal (ecuación -57-) y espinodal (ecuación -58), dividimos el sistema en dos partes: antes y después de p_{2gel} , y aplicamos el método de la secante Regula-Falsi para hallar las raíces correspondientes.

Para $p_2 \leq p_{2gel}$, $\phi_p = \phi_1$ y hallamos la raíz ϕ_1 , para distintos valores de p_2 .

Para $p_2 \geq p_{2gel}$ debemos imponer un valor ϕ_{1^0} y buscar el valor de p_2 que satisfaga simultáneamente:

$\phi_{1^0} + \phi_{2g} + \phi_{2s} = 1$ y la ecuación -57- ó -58-, encontrando así:

$$\phi_p = f(p_2).$$

A medida que aumenta el tamaño del polímero, hasta $p_2 = p_{2gel}$ el sistema se hace cada vez más inestable.

Para valores de $p_2 > p_{2gel}$ el tamaño del sol (z_{2s}) disminuye y el sistema se vuelve más estable a medida que p_2 aumenta.

Así, aparece una zona de solución homogénea estable para todo el rango de composición ϕ_{2o} , para $p_2 > 0,63$.

A continuación se analizan los efectos de las variables χ y B.

De acuerdo con la Referencia [12], un IPN secuencial no puede ser estable para todas las fracciones volumétricas para ningún valor del parámetro de interacción (χ).

A partir de la Fig.10, donde se grafica $\phi_1 = f(p_2)$ para distintos valores del parámetro χ , vemos que aún para $\chi \rightarrow 0$ el rango de ϕ_{2o} que conduce a una mezcla homogénea es estrecho.

El aumento de B ocasionaría un corrimiento de las curvas hacia valores menores de ϕ_{2o} , estrechando aún más el rango de ϕ_{2o} aceptable.

Comparamos ahora el caso IPN secuencial (A_4/A_3) con:

- a) semi IPN secuencial A_4/A_2
- b) simultáneo A_4/A_3 , SIN.

a) En la Fig.11 se grafica $\phi_1 = f(p_2)$ para un sistema A_4/A_3 y un A_4/A_2 .

Al aumentar la conversión, el polímero A_2 aumenta de tamaño en forma continua. En cambio, el tamaño del polímero A_3 en el sol disminuye a partir de la conversión de gelación.

Esto explica la mayor estabilidad de un IPN con respecto a un semi IPN, a partir de una cierta conversión en la etapa pos-gel.

b) Comparando las técnicas de preparación simultánea y secuencial, por ejemplo caso B = 1, $\chi = 0,4$ y N = 2/3, vemos que un SIN se-

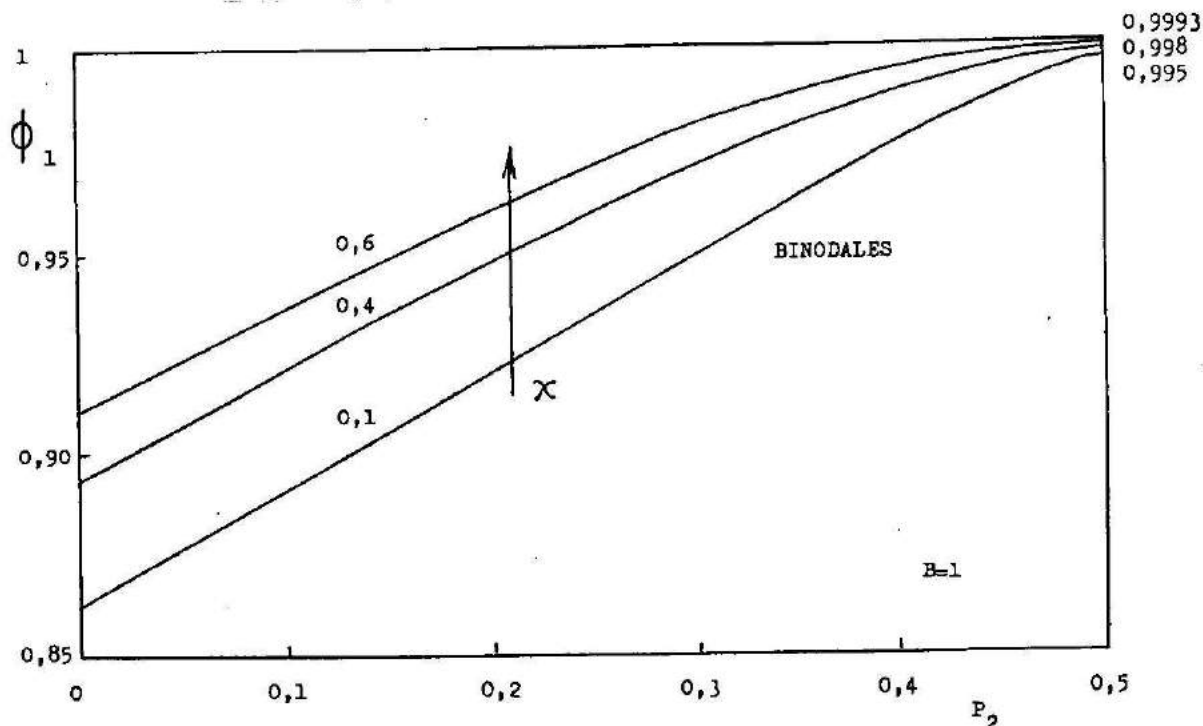


Fig.10: Curvas binodales de la fracción volumétrica del componente 1 en la mezcla (ϕ_1) en función de la conversión del componente 2 (p_2), para una polimerización secuencial a partir de la red 1 y del monómero 2, para distintos valores del parámetro de interacción del sistema (χ).

ría un sistema que alcanzaría la gelación simultánea sin separar fases (Fig.6), mientras que esos mismos reactivos polimerizados secuencialmente llevaría a un compuesto de multifases (Fig.9).

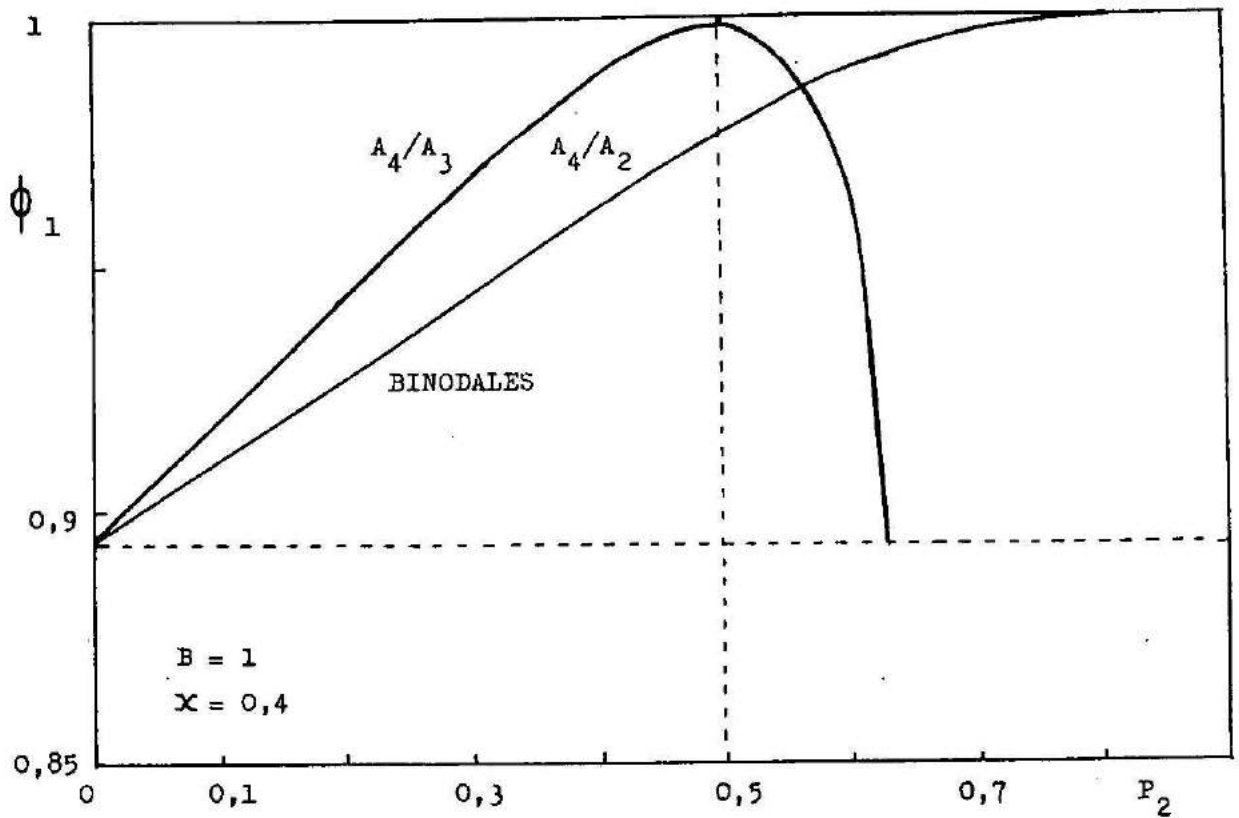


Fig. 11 : Curvas binodales de la fracción volumétrica del componente 1 en la mezcla (ϕ_1), para una polimerización secuencial a partir de la red 1 (A_4) y el monómero 2 (A_3 ó A_2), $B = 1$, $\chi = 0,4$).

II.2.4.- CONCLUSIONES

Los IPN formados secuencialmente son más proclives a separar fases que los SIN. Los rangos de composición posibles para la existencia de una solución homogénea estable en los IPN secuenciales, son estrechos.

Para $p > p_{gel}$ vemos que el sistema se hace más estable.

Esto sugiere que si podemos alcanzar la conversión de gelación - sin separar fases, debido a una muy rápida velocidad de polimerización, el IPN final tenderá a ser un sistema homogéneo.

III. SEGUNDA ETAPA

DESARROLLO DE UN MATERIAL A BASE DE POLIMEROS INTERPENETRADOS, de aplicación como recubrimiento resistente al impacto.-

III.1.- Introducción

A efectos de mejorar la resistencia al impacto y a la -- fractura de polímeros frágiles se han desarrollado sistemas modi-- ficados con elastómeros [33] que dan por resultado materiales de alta tenacidad. Los principios que rigen el aumento de tenacidad por incorporación de gomas en termoplásticos son aplicados tam-- bién a termorrígidos .

En todos los casos, la temperatura de transición vítrea, T_g , de la fase elastomérica debe ser significativamente más baja que la temperatura de uso del material compuesto para que resul-- te un aumento importante de la resistencia al impacto.

El concepto de tenacidad está relacionado con la canti-- dad de trabajo que es necesario efectuar para fracturar un mate-- rial. Un material tenaz requiere más trabajo que uno frágil.

Para un material perfectamente frágil es posible relacio-- nar las diferentes medidas de tenacidad, pero en materiales dúc-- tiles y visco-elásticos no existe, hasta el presente, una teoría unificada satisfactoria.

Comercialmente, los más comunes son los termoplásticos - modificados, pero hay un interés creciente en resinas termorrígi-- das modificadas. Ejemplos de termoplásticos modificados son:

- Copolímero acrilonitrilo-butadieno/estireno (ABS).
- Poliestireno de alto impacto (HIPS).

Entre los termorrígidos la mayoría de los trabajos se han concentrado sobre epoxi [33,34] y poliéster modificados con elas--

tómeros del tipo CTBN (copolímero butadieno-acrilonitrilo terminado con carboxilos) o siloxanos.

En la referencia [35] se evalúa la fracto-tenacidad de resinas epoxi modificadas con siloxanos.

Los termoplásticos modificados con elastómeros pueden ser producidos por una variedad de técnicas, desde la mezcla mecánica hasta la copolimerización de una mezcla plástico/elastómero. La estructura resultante depende del método de manufactura, aunque todos los compuestos útiles consisten en una fase elastomérica -- dispersa en una matriz rígida.

Por ejemplo, las energías de impacto (IZOD con entalla) de ABS y HIPS son entre tres y diez veces mayores al valor del poliestireno no modificado.

En la Fig. 12 vemos la variación de la energía de la superficie de fractura (G) de una formulación epoxi-CTBN [36], donde el elastómero constituye una fase dispersa en la matriz rígida.

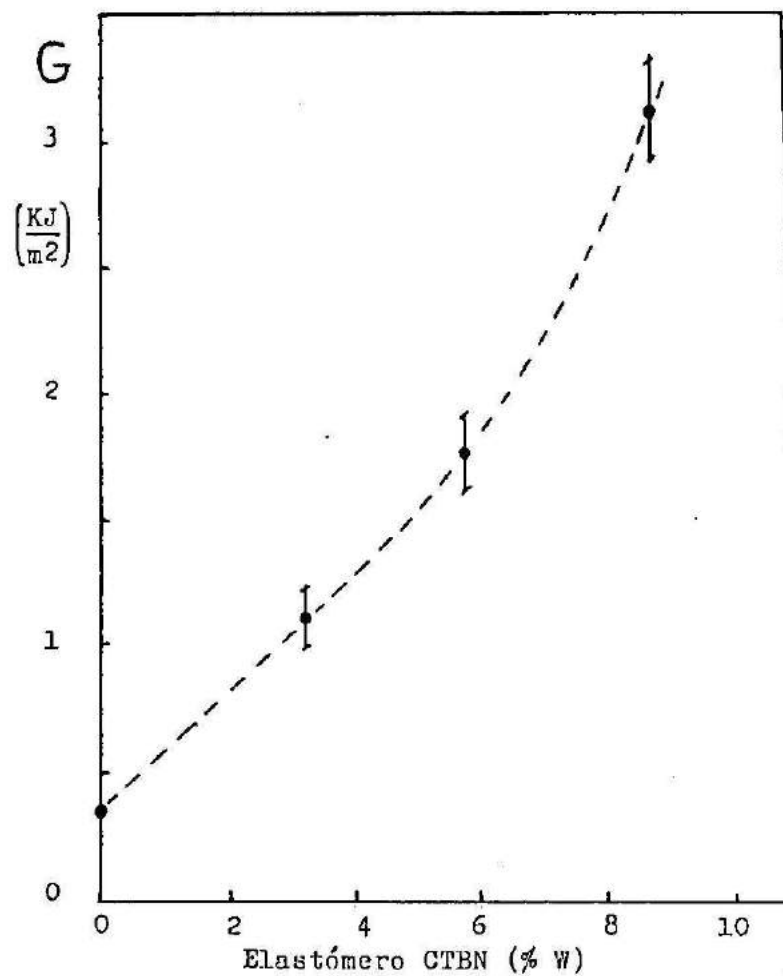


Fig. 12: Energía de la superficie de fractura de una formulación epoxi-CTBN en función del contenido (%W) de elastómero.

La curva tensión-deformación de un polímero modificado es, asimismo, distinta de la del polímero sin modificar (Fig.13) [77].

Si bien la adición de una fase elastomérica disminuye el valor máximo de resistencia a la tensión y el módulo elástico, la tenacidad (área bajo la curva) y la ductilidad (% de elongación antes de la rotura) aumentan. Lo que se busca es combinar el efecto de alto módulo con la habilidad de fluir y disipar energía en forma inelástica antes de la rotura.

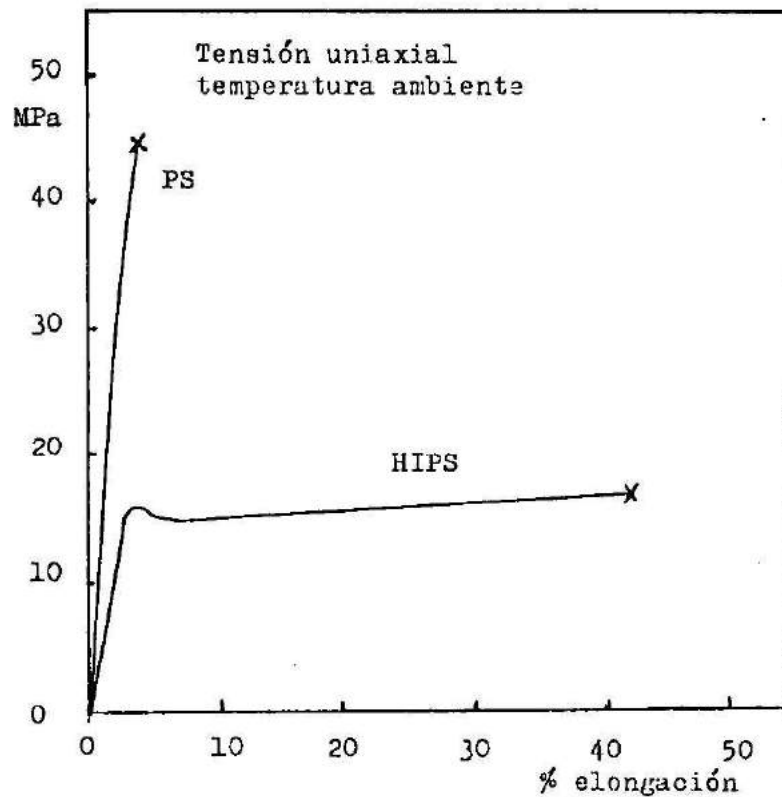


Fig.13 : Curvas tensión uniaxial versus porcentaje de elongación correspondiente a muestras de poliestireno y poliestireno modificado (de alto impacto, HIPS).

El mecanismo por el cual la adición de un elastómero aumenta la tenacidad de una matriz polimérica rígida no es el mismo para todos los polímeros. La diferencia en la estructura de largas cadenas en termoplásticos y las resinas termorrígidas entre cruzadas lleva a diferentes mecanismos. Otro factor como el tamaño de la inclusión de goma también afecta la tenacidad y puede llevar a un cambio en el mecanismo de fractura.

Aparte de estos efectos intrínsecos del material, la tenacidad medida depende de las condiciones de temperatura, velocidad de estiramiento o tipo de ensayo.

Por ello, la aplicación requerida del producto final (so

metido a impacto, tensión aplicada lentamente, cargas cíclicas, - etc.) llevará a la selección del ensayo apropiado.

Aunque se han propuesto varios modelos cualitativos para explicar los mecanismos que llevan a un aumento de tenacidad, no existe aún una explicación cuantitativa satisfactoria y mucho menos en el caso de mecanismos de deformación a altas velocidades - de estiramiento.

Hay tres modos principales de preparar mezclas de polímeros con alta resistencia al impacto. El método original consiste en la mezcla mecánica de los componentes en estado fundido utilizando equipos tales como extrusoras y rodillos. Por ejemplo, mezclas de PVC con polibutadieno-acrilonitrilo son manufacturadas -- por esta vía.

Mientras que la resistencia al impacto de estas mezclas - es superior al de la matriz pura, existen dos deficiencias importantes.

Debido a la alta viscosidad de los fundidos el problema - de alcanzar el íntimo mezclado no puede superarse. Segundo, las - fases están unidas por débiles fuerzas de Van der Waals, de modo que el material como un todo exhibe baja cohesión.

El HIPS es producido por esta vía, pero el método más usa do es la copolimerización de inserción en solución, donde el elas tómero es disuelto en monómero estireno el que luego es polimeri zado e insertado bajo agitación. En este caso se logra un mezcla do más íntimo y una mejor unión interfacial debido a las insercio nes.

Los polímeros ABS son producidos por polimerización en e- mulsión, la cual es una variación del método anterior ya que el - componente plástico monomérico (acrilonitrilo-estireno, AS) es po limerizado sobre partículas de látex del componente elastomérico (polibutadieno o estireno-butadieno, SBR).

La clave del proceso es la inserción de una porción de ca

denas crecientes de radicales del copolímero AS sobre los dobles enlaces del componente elastomérico, lo cual favorece el estado de dispersión y liga las fases.

El método de síntesis y el porcentaje de goma controla la morfología, la que luego determina el comportamiento mecánico del material.

En productos comerciales el nivel de elastómero no excede de un 10 ó 15%, dado que mayores cantidades originan productos demasiado blandos.

En la Fig.14 [37] se aprecia la importancia del contenido de elastómero, del grado de dispersión de fases logrado y del efecto de inserción (fases ligadas) en mezclas de polibutadieno-poliestireno.

En resumen, los factores importantes a tener en cuenta son:

- extensión del mezclado
- concentración y estado de dispersión de la goma
- temperatura de transición vítrea del elastómero
- grado de acople entre fases

Con el objeto de desarrollar materiales termorrígidos útiles como recubrimientos resistentes al impacto, mediante una técnica de procesamiento sencilla, rápida y económica se decidió:

- Formular un sistema IPN
- Utilizar una técnica simultánea de polimerización a partir de monómeros inicialmente compatibles, con mayor proporción del monómero que conduce a la red termorrígida, respecto al componente que origina la red elastomérica.
- Aumentar la adhesión entre ambos componentes por medio de inserciones (IPN insertados).

Con respecto a este último punto, existen en la bibliografía trabajos donde se analiza el efecto de la inserción en la pre

paración de IPN por vía simultánea (SIN).

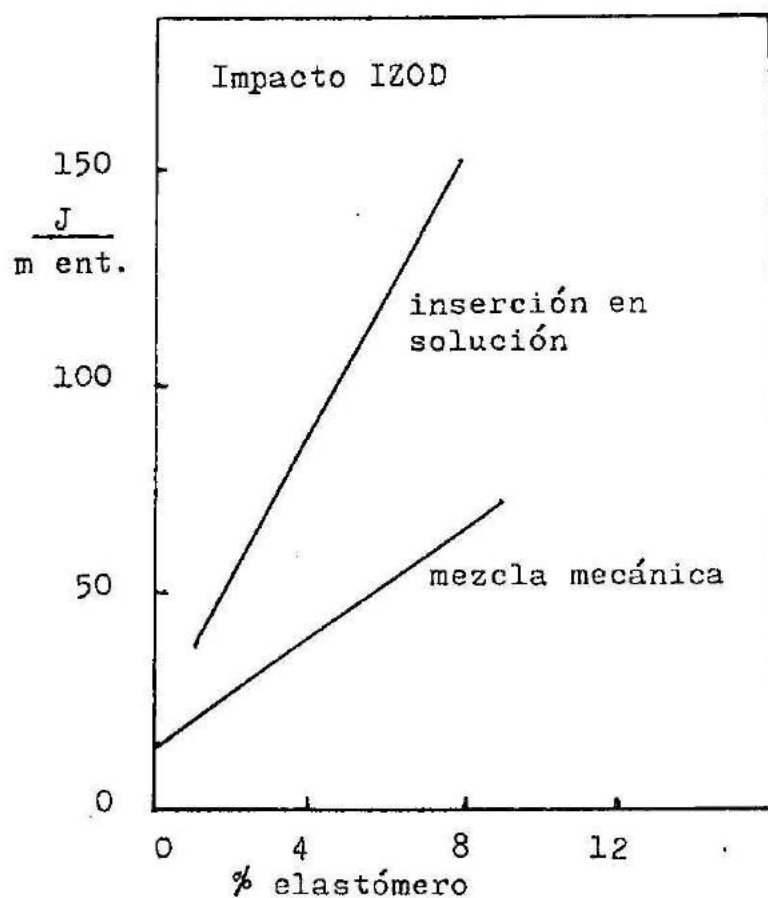


Fig. 14 : Resistencia al impacto (IZOD) de formulaciones polibutadieno-poliestireno en función del porcentaje de goma -- utilizando dos métodos diferentes de mezclado.

La inserción puede realizarse por varios caminos:

- radiación después de la polimerización
- reacciones de condensación entre los distintos monómeros. En la Referencia [38] se analizan aleaciones de polímeros insertados poliuretano-epoxi y en [39] sistemas acrílicos-poliestireno.
- introducción de un monómero reactivo con ambas redes durante la polimerización. Scarito y Sperling [40] realizan combinaciones epoxi-acrílicos con agregado de glicidil metacrilato, que reacciona con ambos componentes. Con agregados del orden del 3% se llega a sistemas de Tg única.

III.2.- Selección de materiales

La buena adhesión de una resina epoxi a metales lleva a su utilización como adhesivo estructural para ligar eficientemente metal con metal y como recubrimiento protector.

La excepcional adhesión que brindan estos sistemas bajo condiciones secas disminuye en presencia de humedad, requiriendo entonces el estudio y análisis en cada caso particular para implementar métodos que aumenten la durabilidad del recubrimiento [41].

Los adhesivos para formación de juntas estructurales presentan un gran número de ventajas sobre los métodos convencionales de unión. Entre ellos podemos destacar:

- a) permiten distribuciones de tensiones sobre grandes áreas en la junta evitando concentración de tensiones localizadas en los puntos soldados que reducen la resistencia a la fatiga;
- b) la técnica del adhesivo es más rápida y económica que el proceso de soldadura;
- c) se puede trabajar con metales delgados originando estructuras livianas;
- d) permite juntar materiales distintos, y dado que los adhesivos son generalmente componentes dieléctricos, su uso minimiza la posibilidad de corrosión cuando se juntan dos metales;
- e) simplifica el diseño y las técnicas de construcción.

El interés en sistemas metal/polímero resistente a la corrosión, es muy grande. En E.E.U.U. se invierten más de 20 billones de dólares por año para reemplazar items corroídos [41].

Los recubrimientos poliméricos protegen los metales actuando como barreras contra la formación de celdas de corrosión completas. En el área de polímeros termorígidos las resinas epoxi son los productos más usados. Existe un número favorable de características que le otorgan su popularidad:

- a) excelente adhesión a metales, productos cerámicos, hormigón y

muchos otros substratos;

- b) ausencia de subproductos volátiles (p/e agua) durante la reacción de curado;
- c) excelente mojado y baja contracción (<2%);
- d) gran tenacidad y resistencia mecánica, química y térmica;
- e) buenas propiedades eléctricas;
- f) amplio rango de tiempos de curado y temperaturas (gran flexibilidad en el diseño de formulaciones).

Los principales campos de aplicación de resinas epoxi son: aeronáutica, electrónica y electricidad.

Las causas que frenan aún, el uso potencial de juntas adhesivas estructurales en otras industrias distintas a la aeroespacial (donde la relación resistencia/peso es un factor determinante) son:

- i) la escasa durabilidad de la adhesión en condiciones muy húmedas,
- ii) la falta de un ensayo no destructivo de las juntas y
- iii) las elevadas temperaturas de curado que se requieren en las formulaciones usuales.

Un factor importante, que influye sobre la adhesión, está dado por las características de la superficie del metal.

En la Referencia [41] se analiza este punto y aparecen conclusiones de distintos trabajos sobre sistemas aluminio-epoxi.

Entre los conceptos citados se destaca lo siguiente:

"La mayoría de los metales de importancia comercial: aluminio, hierro, zinc, etc., forman capas de óxido de 40-80 Å o más de tal manera que los átomos del metal no contribuyen apreciablemente a las fuerzas de adhesión.

Los oxígenos superficiales de los óxidos se hidratan formando grupos OH superficiales. Esta hidratación favorece el mojado de la superficie por resinas epoxi y otras resinas polares.

El pretratamiento de superficies metálicas involucra la eliminación de contaminantes y la obtención de estructuras de óxido estables para producir sistemas metal/adhesivo durables.

Los hidroxilos y grupos éter que están presentes en las resinas epoxi le otorgan la polaridad necesaria para la formación de --- fuertes atracciones electromagnéticas entre estas moléculas y -- los óxidos metálicos.

Si la superficie del metal es tratada para lograr rugosidad o porosidad se favorece la adhesión al producirse la penetración de la resina en las cavidades.

Bajo condiciones secas la resistencia del sistema metal/epoxi es tá gobernada por la resistencia cohesiva de la resina.

Bajo prolongada exposición al agua la falla ocurre interfacial-- mente. Esto es debido a la hidratación de la capa de óxido metá-- lico reduciendo así su resistencia.

Los procesos de corrosión localizados en fallas (las que dan lugar a celdas de corrosión) generan componentes que degradan la - resina y dan lugar al proceso de delaminación".

Dado que las resinas epoxi tienen valores de coeficientes de expansión térmica de hasta diez veces mayores que los metales el enfriamiento (a temperatura ambiente), luego del curado del -- sistema, lleva a tensiones internas. Estas tensiones serán mayores a medida que aumenta la Tg del material polimérico con respecto a la temperatura de uso del material.

En resumen: la adhesión inicial de sistemas epoxi a metales es muy buena pero el principal problema es como aumentar la durabilidad - de los recubrimientos en presencia de agua.

Con este fin podemos encontrar en bibliografía [41] algunos méto-- dos:

- a) incorporación de agentes de acople (p.e. silanos);
- b) formación de óxidos metálicos porosos o con proyecciones fibro-- sas;

c) prevención de la delaminación inducida por corrosión, limitando la difusión de agua y oxígeno a través de la capa de polímero y reduciendo la conductividad eléctrica de la capa de óxido.

Esto último hace necesario el estudio integral del sistema adhesivo-substrato.

En este trabajo se considerarán aquellas variables que -- llevan a un buen diseño del adhesivo en base seca y teniendo en cuenta aquellos factores que según la bibliografía conducirían a una buena performance en condiciones de alta humedad relativa.

En base a las consideraciones planteadas se eligió como matriz de la formulación una resina epoxi producida por CIBA-GEIGY (Araldit GY 250). La misma es obtenida por reacción de bisfenol A con epiclorhidrina (Fig.15). La cadena resultante tiene grupos epoxi (glicidil éter) en los extremos y grupos hidroxilo secundarios pendientes los cuales son sitios potenciales de entrecruzamiento. Así su carácter polifuncional y su capacidad de formar productos de adición con gran número de sustancias, sin generar productos de descomposición, da la posibilidad de obtener una gran variedad de estructuras.

La resina GY 250 ($n=0,12$, Fig.15) es líquida y está exenta de disolvente, pudiendo ser curada con un rango amplio de componentes orgánicos e inorgánicos conteniendo átomos de hidrógeno activos.

Los grupos epoxi también pueden ser polimerizados por varios catalizadores, tales como aminas terciarias o ácidos de Lewis. En este caso, los entrecruzamientos tienen lugar a través de grupos éter que imparten buena resistencia química y alta densidad de entrecruzamiento, pero generalmente baja flexibilidad.

El agente de curado seleccionado es una amina secundaria, Piperidina, cuyo hidrógeno activo reacciona en una primera etapa con el grupo epoxi formando un grupo amino terciario y un grupo -

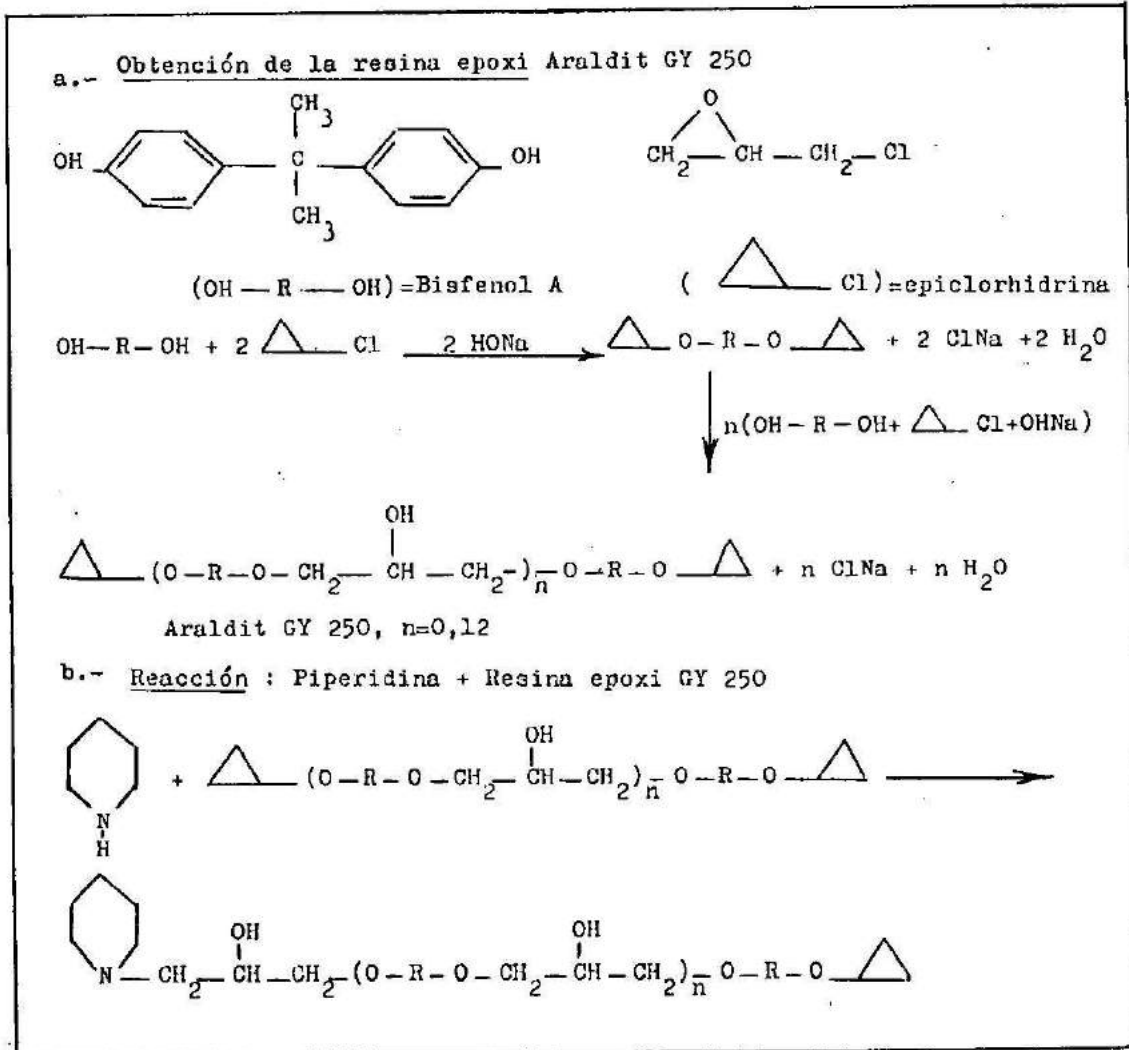


Fig. 15 : Proceso de obtención de la resina epoxi (a) y reacción de la misma con piperidina.

hidroxilo (Fig.15,b).

En cuanto al componente elastomérico se seleccionó un poliuretano formulado en base a un material natural renovable como el aceite de ricino (o aceite de castor, Fig.16), que Argentina produce a un nivel de 10.000 tn/año, producción que puede incre-

mentarse con la demanda.

La mayoría de los productos naturales son complejos y de composición variable dependiendo de la fuente (p.e. variedad de semilla) y del pretratamiento (proceso de extracción).

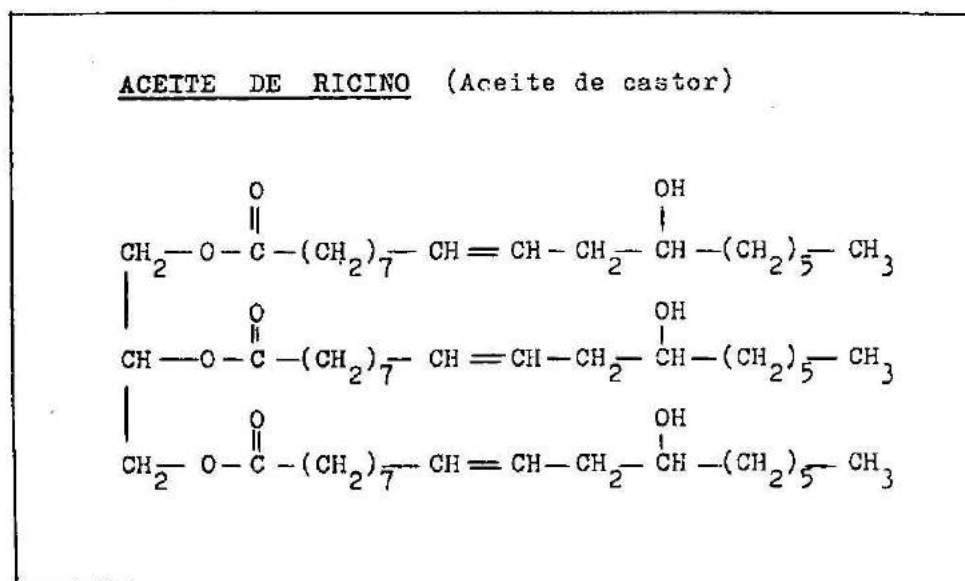


Fig. 16 : Fórmula química: aceite de ricino o de castor.

Sin embargo, el aceite de ricino se destaca por la constancia de su naturaleza química y composición, siendo además uno de los pocos triglicéridos naturales que se aproxima a un componente puro. El ácido ricinoleico constituye, aproximadamente, el 90% de los ácidos grasos totales del aceite de ricino. Este es un ácido de 18 carbonos con una doble ligadura en la posición -- 9-10 y un hidroxilo en el carbono 12 (Fig.16).

El grupo hidroxilo permite formar polímeros poliéster y poliuretano en una gran variedad de reacciones.

Cassidy y Schwank [42] proponen el uso de aceite de castor como comonomero y Saunders y Frisch [43] lo incluyen en for-

mulaciones de elastómeros de poliuretano.

Devia et al [44] y Yenwo et al [45] analizan IPN preparados por vía simultánea (SIN) basados en poliestireno y distintos elastómeros en base a aceite de ricino (poliéster con ácido sebá- sico y poliuretano con TDI).

El grupo hidroxilo del aceite le confiere relativamente - alto valor de viscosidad (719.25 mPa seg a 25 °C), densidad (0,959 gr/cm³ a 25°C) y solubilidad en alcohol en cualquier pro- - porción.

Es usado como plastificante en una amplia variedad de re- sinas sintéticas y naturales, ceras, polímeros y elastómeros. Tiene excelentes propiedades emolientes y lubricantes y marcada - habilidad para mojar y dispersar pigmentos, tinturas y rellenos. Es de extensa aplicación en productos medicinales y farmacéuticos, cosméticos, adhesivos, lubricantes, gomas, fibras y procesos tex- tiles, tratamientos de cueros, etc.-

Como comonomero se eligen dos isocianatos aromáticos, TDI (diisocianato de tolueno) grado crudo y 80:20 producidos por Petro química Río Tecero. El TDI 80:20 (Fig.17) es usado principalmente en formulaciones de espumas flexibles, recubrimientos y elastóme- - ros de poliuretano.

Los poliuretanos están caracterizados por la unión $\begin{matrix} \text{H O} \\ | \quad || \\ \text{N-C-O} \end{matrix}$. Los isocianatos aromáticos en general producen polímeros que tien- den a colorearse (amarillo) bajo exposición prolongada a radiación ultravioleta y a oxígeno, pero en este diseño la coloración no se- rá un factor relevante.

III.3.- Estudio del componente elastomérico: aceite de ricino/TDI

III.3.1.- Materiales

Isocianatos:

- 1.- diisocianato de tolueno, TDI 80:20, de 99,9 % de pureza, mezcla de isómeros 2,4/2,6 (80% de 2,4 y 20% de 2,6), cuyo peso equivalente es 87 gr/eq y el índice de NCO% = $48,2 \pm 0,1$.

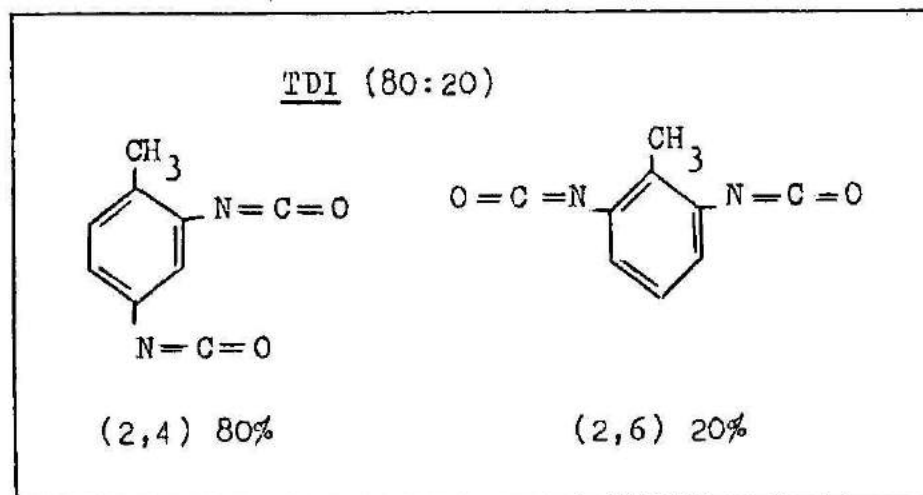


Fig. 17 : Fórmula química : TDI 80:20, diisocianato de tolueno.

Es un líquido incoloro de punto de ebullición = 120°C a 10 mmHg y tiene una presión de vapor de $2,3 \cdot 10^{-2}$ mmHg a 25°C siendo irritante de las vías respiratorias.

- 2.- TDIR, grado crudo, índice de NCO% = 38 ± 1 y viscosidad a 30°C igual a 150 mPa seg. Tiene una funcionalidad variable entre 2 y 3, menor reactividad y menor presión de vapor que el -- TDI 80:20, lo que hace su manejo menos riesgoso. Si bien es menos costoso que el TDI 80:20 su color oscuro lo hace de -- un interés limitado a determinadas aplicaciones.

El peso molecular promedio en número (Mn) fue determinado -- por crioscopia en benceno.

Se usó un osmómetro Fiske modelo G-62, el cual nos permite determinar valores de descenso crioscópico de soluciones -- acuosas leídas en miliosmoles. Un miliosmol equivale a --- $0,001858^{\circ}\text{C}$.

Existe una ecuación que relaciona este descenso del punto de fusión de un solvente con la masa y peso molecular del soluto.

Para poder llegar a esta expresión debemos recordar lo siguiente:

El descenso de la presión de vapor ($P^{\circ}-P$) para las disoluciones diluídas depende tan sólo de la fracción molar de soluto (X_b). Siendo P° igual a la presión de vapor del disolvente puro y P la presión de vapor de la disolución, $(P^{\circ}-P)/P = X_b$. La disminución del valor del $\ln P$ producida por el soluto es:

$$d \ln P / dT = \Delta H_{vap} / (R \cdot T^2)$$

siendo R la constante universal de los gases y ΔH_{vap} el calor de vaporización.

El descenso de la presión de vapor del equilibrio sólido-disolución puede calcularse considerando el efecto combinado de:

- adición de soluto
- descenso de temperatura de la disolución

En base a esto obtenemos:

$$(\Delta H_{sub} / (R \cdot T_{fu}^2)) dT_{fu} = (\Delta H_{vap} / (R \cdot T_{fu}^2)) \cdot dT_{fu} - dx_b \quad -1-$$

donde:

$$\Delta H_{sub} = \text{calor de sublimación}$$

y dado que:

$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{fu} + \Delta H_{vap} \quad -2-$$

donde:

$$\Delta H_{fu} = \text{calor de fusión}$$

reemplazando -2- en -1- :

$$dT_{fu} = -((R \cdot T_{fu}^2) / \Delta H_{fu}) \cdot dx_b \quad -3-$$

integrando entre T° y T y el segundo miembro entre 0 y X_b :

T° = temperatura de fusión del solvente puro

T = temperatura de fusión de la disolución

$$\Delta T_{fu} = -((R \cdot T_{fu}^2) / \Delta H_{fu}) \cdot X_b = \text{descenso crioscópico} \quad -4-$$

Si llamamos m = molalidad = número de moles de soluto/1000 gr sol₁vente y n_a = número de moles de solvente / 1000 gr de solvente
 $X_b = m/(n_a + m)$ y como $m \ll n_a$ para soluciones diluídas

$$X_b \cong m/n_a \quad -5-$$

reemplazando -5- en -4- :

$$\Delta T_{fu} = -((R \cdot T_{fu}^2) / \Delta H_{fu}) \cdot (m/n_a) \quad -6-$$

definiendo $K_{fu} = (R \cdot T_{fu}^2) / (n_a \cdot \Delta H_{fu}) =$
 = constante del descenso del punto de fusión o constante
 crioscópica (benceno, $K_{fu} = 5.12$)

$$\Delta T_{fu} = - K_{fu} \cdot m$$

y en función del peso molecular del soluto (M_n), será:

$$\Delta T_{fu} = - K_{fu} \cdot (gr/G) \cdot (1000/M_n) \quad -7-$$

donde :

gr = masa de soluto

G = masa de solvente

La ecuación -7- es la ecuación básica usada para los cálculos a par₁tir de la lectura en miliosmol que nos brinda el equipo.

Como el instrumento está calibrado para trabajar con soluciones acuosas, se efectuó la recalibración para trabajar con muestras de resina en benceno.

Se obtuvo un valor de $M_n = 250$ gr/mol.

El peso equivalente del TDIR se estableció a través de una técnica analítica con dibutilamina (ASTM D-1638-70) utilizando como indicador verde de bromocresol y titulando por retroceso con ClH.

El resultado fue $P_{eq} = 108$ gr/eq.

Poliol:

Estos isocianatos fueron reaccionados con aceite de castor (o de ricino, grado técnico, $PM = 928,38$ gr/mol y funcional-

dad promedio numérico $f_n = 2,7$, con un peso equivalente $P_{eq} = 343,84$ gr/eq).

La composición de ácidos grasos del aceite se indica en la Tabla 1.

TABLA 1

<u>Acidos</u>	<u>%</u>
ricinoleico	89,5
dihidroxi estéarico	0,7
palmítico	1
estéarico	1
oleico	3
linoleico	4,2
linolénico	0,3
eicosanoico	0,3

El aceite fue deshidratado bajo vacío a 120 °C durante dos horas previo a su utilización.

Poliuretano:

La reacción de poliuretano fue catalizada, en algunos casos, usando dibutil dilaurato de estaño (DBTDL D-22) de Union Carbide en cantidades variables en el rango 0-1,5% en volumen (cm^3) con respecto al peso del poliol (gr).

Los elastómeros fueron preparados usando relaciones de equivalentes de NCO/ equivalentes de OH (= r), variables de 0,6 a 1. Las condiciones de reacción fueron tales que permitieron un consumo total de NCO, como fue comprobado por medio de espectroscopía IR (banda de NCO a 2240-2270 cm^{-1}).

III.3.2.- Cinética de entrecruzamiento

III.3.2.a.- Salto de temperatura adiabática

El ascenso de temperatura adiabática es uno de los métodos más útiles para obtener datos cinéticos de sistemas que polimerizan en masa rápidamente [46] y también para reacciones no muy rápidas si se efectúan correcciones que tengan en cuenta las pérdidas de calor [47].

La mezcla reactiva (\approx 350 gr) se prepara en un recipiente de 9 cm de diámetro interno y 16 cm de alto, térmicamente aislado con espuma de poliuretano. La mezcla se efectúa a temperatura ambiente con un agitador de tres paletas operando a 2200 rpm durante 15 seg. La evolución de temperatura se sigue mediante una termocupla de Cobre-constantan, ubicada en el centro, y conectada a un equipo de adquisición de datos (data logger Fluke 2200 B).

El balance de energía por unidad de masa, planteado en un volumen de control que contiene el punto de medida puede escribirse:

$$\rho \cdot C_p \cdot (dT_{exp}/dt) = C_{A^0} \cdot (-\Delta H) \cdot (dP_B/dt) - U (T_{exp} - T_0) \quad -a-$$

donde:

- ρ = densidad
- C_p = capacidad calorífica por unidad de masa
- ΔH = calor generado por equivalente de isocianato reaccionado
- C_{A^0} = concentración inicial de NCO (eq/volumen)
- U = coeficiente global de transferencia de calor desde el volumen de control
- P_B = conversión de grupos NCO
- T_{exp} = temperatura experimental medida a tiempo t
- T_0 = temperatura ambiente

El coeficiente $U/(\rho \cdot C_p)$ puede ser obtenido de la ecuación -a- cuando dP_B/dt tiende a cero ($t > t_1$).

Así resulta:

$$- dT_{\text{exp}}/dt = (U/(\rho \cdot C_p)) \cdot (T_{\text{exp}} - T_0)$$

Graficando $(- dT_{\text{exp}}/dt)$ versus $(T_{\text{exp}} - T_0)$ obtenemos $(U/(\rho \cdot C_p))$ de la pendiente de la recta.

La Fig. 18 ilustra su determinación para un ensayo particular.

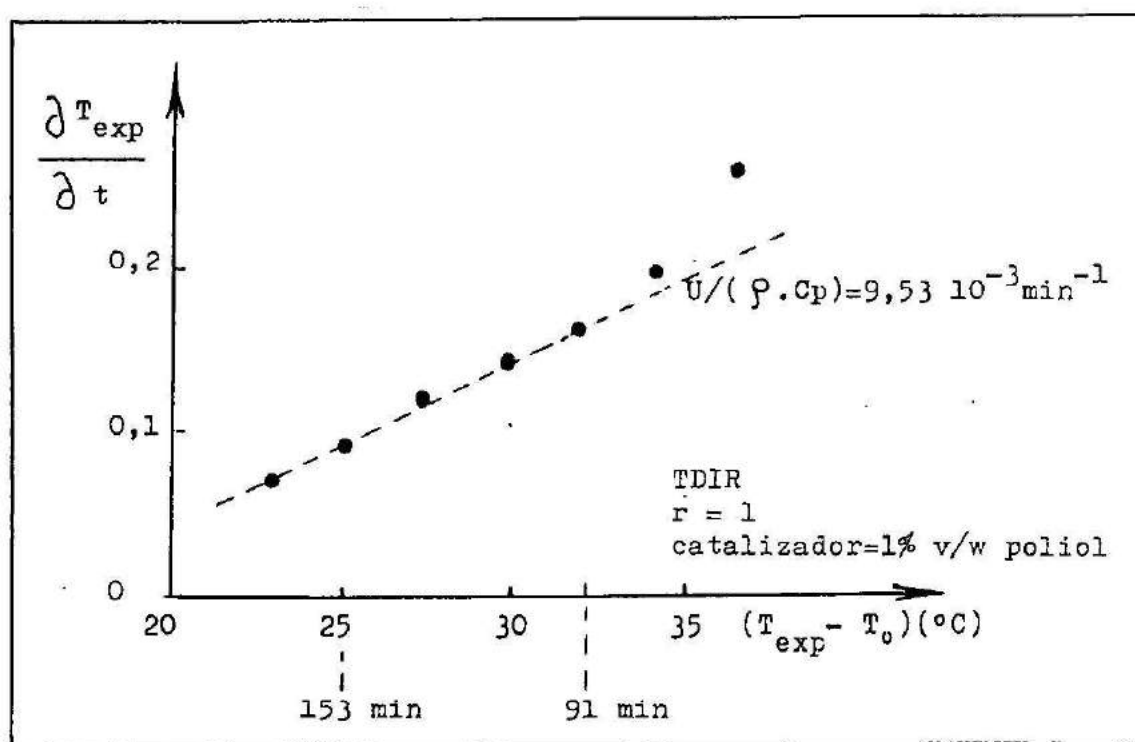


Fig.18 : Método de ascenso de temperatura adiabática. Evaluación del coeficiente de transferencia de calor global.

La temperatura adiabática es la que se obtendría cuando $U = 0$. Es decir,

$$\rho \cdot C_p (dT_{\text{ad}}/dt) = C_{A^0} \cdot (-\Delta H) \cdot (dP_B/dt) \quad \text{-b-}$$

De -a- y -b- :

$$T_{ad} = T_{exp} + \int_0^t (U/(\rho \cdot C_p)) \cdot (T_{exp} - T_0) \cdot dt \quad -c-$$

Por otra parte, integrando -b- resulta:

$$\Delta T_{ad} = T_{ad}^{m\acute{a}x} - T_0 = (C_{A0} \cdot (-\Delta H)) / (\rho \cdot C_p)$$

y

$$P_B = (T_{ad} - T_0) / \Delta T_{ad} \quad -d-$$

Evaluando $(U/(\rho \cdot C_p))$ en cada experiencia y efectuando las correcciones según la ecuación -c-, se obtienen los datos de T_{ad} versus tiempo que aparecen en las Figs. 19 y 20.

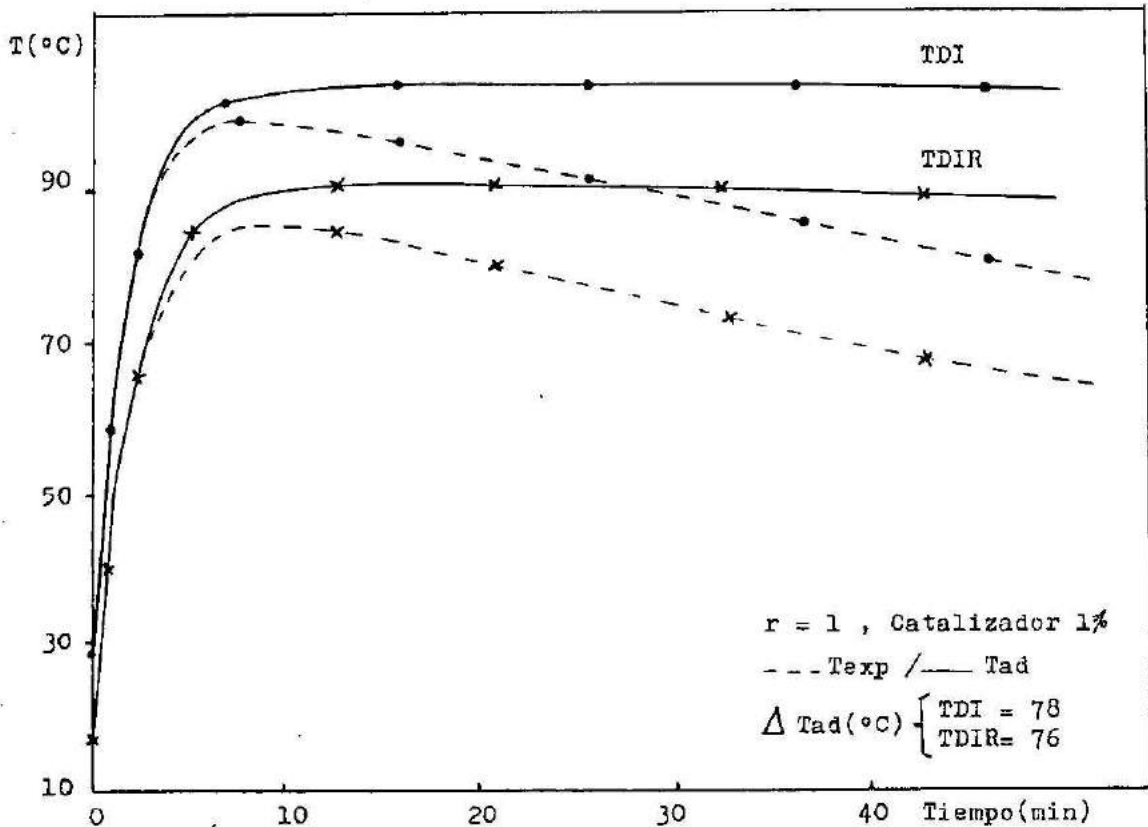


Fig. 19 : Temperaturas adiabáticas calculadas y temperaturas experimentales versus tiempo para formulaciones con TDI y TDIR, ($r=1$ y catalizador 1%).

La Tabla 2 muestra la comparación de valores de $\Delta T_{ad}(r)$ - experimentales y predichos por comparación con las formulaciones de $r = 1$.

TABLA 2

Tipo de NCO	% catal.	r	$\Delta T_{ad}(exp)$	$\Delta T_{ad}(relativo a r=1)$
TDI	1	0,6769	56	56,5
TDIR	1	0,627	52	52,3
TDIR	1,5	0,602	50	50,6
TDIR	0,5	0,633	49,5	52,7

III.3.2.b.- Capacidad calorífica

Para evaluar calores de reacción por medio de la ecuación -d- necesitamos conocer el valor de la capacidad calorífica. La misma fue determinada mediante calorimetría diferencial dinámica (DSC) con programación y registro a través de un equipo Du Pont - 990.

La Fig.21 muestra la celda de presión (DSC) utilizada.

El disco de constantan es el elemento de transferencia de calor primario el cual está encerrado en un bloque calefactor de plata. La tapa de plata y el disco de constantan constituyen las superficies superior e inferior de la cámara de muestra.

La muestra de interés y la referencia inerte se ubican en las cápsulas que descansan sobre las plataformas elevadas del disco de constantan.

El calor es transferido a través del disco entre la muestra y referencia vía las cápsulas.

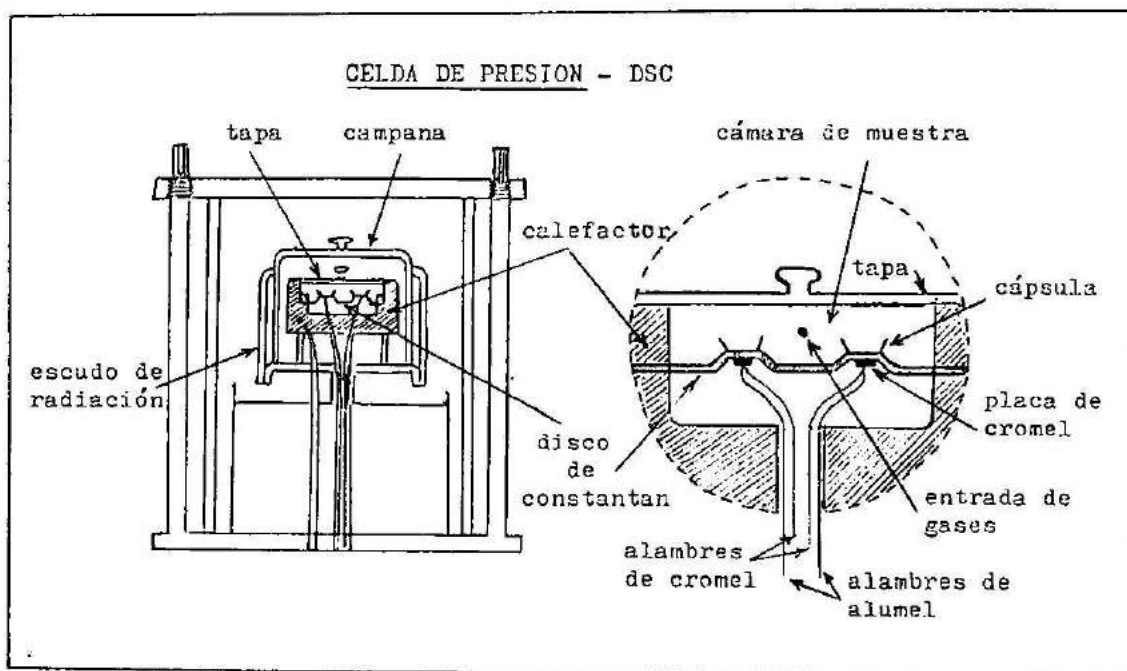


Fig. 21 : Calorímetro diferencial dinámico (DSC), Celda de Presión.

El flujo de calor entre muestra y referencia es registrado por una termocupla de cromel-constantan formada por la unión de la placa de cromel con el disco de constantan. Alambres de cromel y alumel conectan las placas al módulo.

Los gases son admitidos a la cámara de muestra a través de un orificio en el bloque y son precalentados por circulación alrededor del bloque antes de entrar a la cámara.

El equipo fue calibrado utilizando como sustancias patrones Indio y alúmina (Al_2O_3).

En el primer caso se usaron una cápsula vacía y otra con Indio, a una velocidad de calentamiento (Hr) igual a $10^{\circ}C/min$.

La Fig.22 muestra la señal obtenida, Δq (mcal/seg) en función del tiempo. El área A, calculada mediante el sistema de pesa-

da de papel conocido el peso del mismo por cm^2 , se relaciona con el calor del proceso de fusión (ΔH_{fu}) mediante:

$$\Delta H_{fu} \text{ (cal/gr)} = \frac{A \text{ (cm}^2\text{)}}{m \text{ (gr)}} 60 \text{ (seg/min)} \cdot E \cdot \Delta q_s \cdot B \cdot \frac{0,239}{10^3 \text{ mW}} \left(\frac{\text{cal}}{\text{seg}} \right)$$

donde : m = masa de muestra

E = coeficiente de calibración del equipo, [mW/mV].

Δq_s = sensibilidad del eje y [mV/cm].

B = relaciona el programa de calentamiento con el registro de temperatura sobre el eje x [min/cm].

En el segundo caso se usaron dos cápsulas vacías para establecer una línea base (curva a), y luego una vacía y la otra con la alúmina patrón (curva b). El registro obtenido, Fig.23, permite calcular el coeficiente de calibración mediante el conocimiento de los valores de capacidad calorífica de la alúmina en función de la temperatura.

Trabajando el equipo en modo calibrado obtenemos el coeficiente de calibración en función de la temperatura $E(T)$.

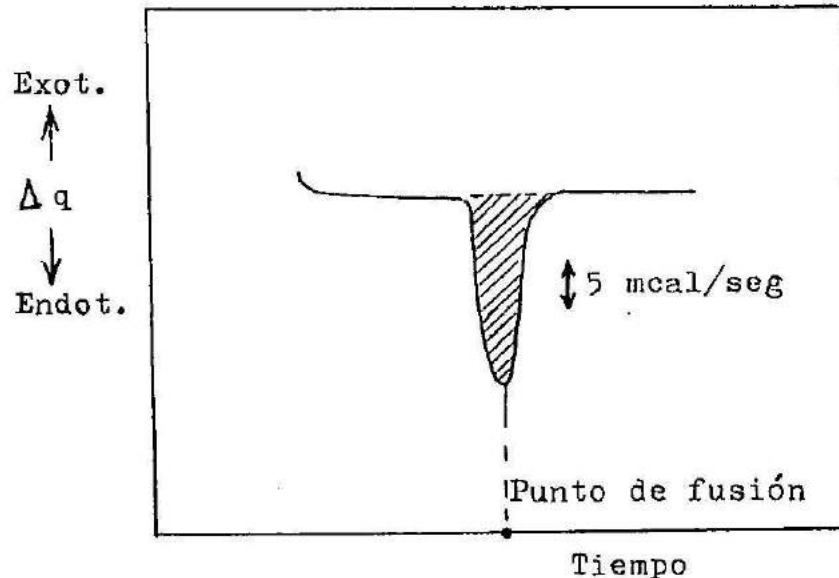


Fig. 22 : Calorimetría Diferencial dinámica. Etapa de calibración Fusión de Indio (ΔH_{fu} y T_{fu} conocidos).

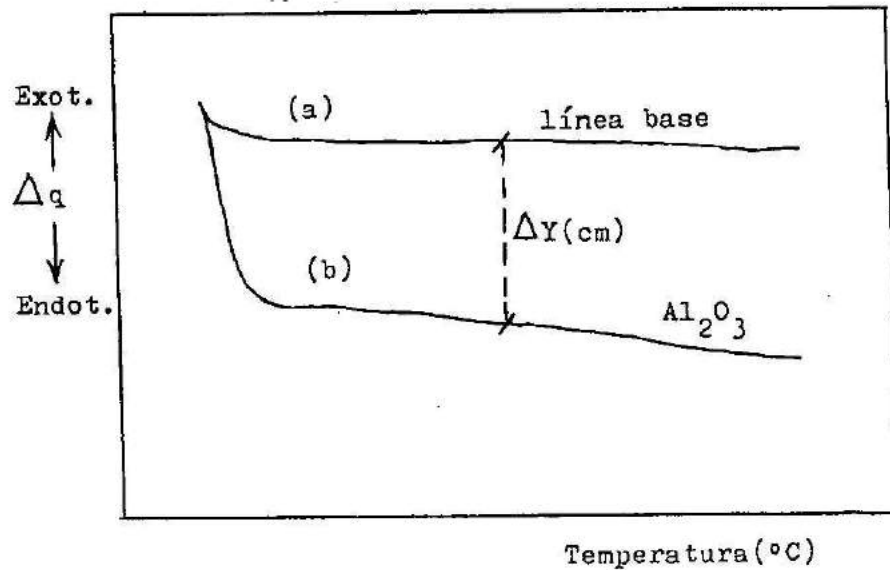


Fig. 23 : Calorimetría diferencial dinámica. Cálculo del coeficiente de calibración $E(T)$ mediante el uso de Al_2O_3 patrón de capacidad calorífica conocida.

$$E(T) \text{ (mW/mV)} = \frac{C_p(T) \text{ (J/gr}^\circ\text{C)} \cdot HR(^\circ\text{C/min)} \cdot m \text{ (mg)}}{60 \text{ (seg/min)} \cdot \Delta q_s \text{ (mV/cm)} \cdot \Delta Y \text{ (cm)}}$$

Los coeficientes obtenidos trabajando bajo presión (3,44 MPa) de una atmósfera inerte de N_2 , se indican en la Tabla 3:

TABLA 3

T (°C)	C_p de Al_2O_3 (J/gr°C)	E (mW/mV) $\times 10^3$
87	90,52	246,88
147	98,55	245,26
197	103,54	239,7

$$E \text{ promedio} = 0,2439 \text{ mW/mV}$$

Una vez conocido el coeficiente de calibración se determinó la capacidad calorífica del elastómero, usando una cápsula vacía y ---

otra con la muestra.

Para elastómeros preparados a partir de TDI o TDIR con $r=1$, resultó: $C_p = 2,2 \text{ J/gr}^\circ\text{C}$

III.3.2.c.- Determinación de calores de reacción

Aplicando la ecuación -d- obtenemos los calores de reacción:

$$\begin{aligned} (-\Delta H) (\text{TDI-aceite de ricino}) &= 430,84 \text{ gr/eq. } 2,2 \text{ J/gr}^\circ\text{C. } 78^\circ\text{C} \\ &= 73,9 \text{ KJ/eq} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (-\Delta H) (\text{TDIR-aceite de ricino}) &= 451,84 \text{ gr/eq. } 2,2 \text{ J/gr}^\circ\text{C. } 76^\circ\text{C} \\ &= 75,5 \text{ KJ/eq} \end{aligned}$$

Estos valores están de acuerdo con los reportados para formulaciones de espumas rígidas de poliuretano [48].

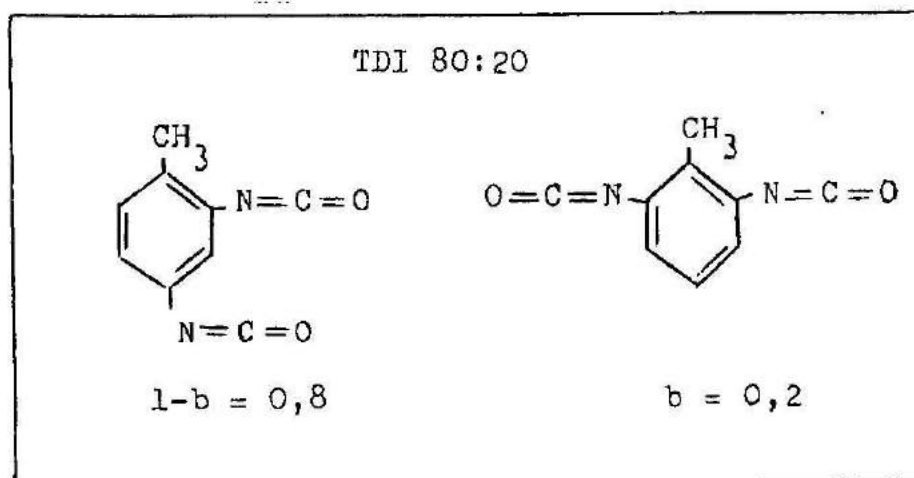
III.3.2.d.- Determinación de parámetros cinéticos

Para poder diseñar la formulación y el proceso de obtención del sistema epoxi-poliuretano final debemos contar con información sobre la cinética de polimerización del elastómero.

El hecho de la distinta reactividad de los grupos isocianato en el TDI ya ha sido reportado en bibliografía [49].

Se trata aquí de encontrar una expresión cinética que tenga en cuenta esta característica del TDI, que sea aplicable tanto en condiciones isotérmicas como adiabáticas.

Como el TDI se presenta como mezcla de isómeros, en las siguientes proporciones:



Se define la conversión global del TDI (B_2) como P_B , y la de los sitios o-NCO (B^1) y p-NCO (B^2) como q_1 y q_2 , respectivamente. Así,

$$\frac{B_o^1}{2 \cdot B_2} = \frac{(1-b) \cdot B_2 + 2 \cdot b \cdot B_2}{2 \cdot B_2} = \frac{1+b}{2}$$

$$\frac{B_o^2}{2 \cdot B_2} = \frac{(1-b) \cdot B_2}{2 \cdot B_2} = \frac{1-b}{2}$$

$$P_B = \frac{(B_o^1 - B_t^1) + (B_o^2 - B_t^2)}{2 \cdot B_2}$$

$$q_1 = \frac{B_o^1 - B_t^1}{B_o^1} \quad \text{y} \quad q_2 = \frac{B_o^2 - B_t^2}{B_o^2}$$

Por lo tanto,

$$P_B = \frac{q_1 \cdot B_o^1 + q_2 \cdot B_o^2}{2 \cdot B_2} = q_2 \frac{(1-b)}{2} + \frac{(1+b)}{2} q_1$$

$$P_B = 0,4 \cdot q_2 + 0,6 \cdot q_1$$

$$dP_B/dt = 0,6 \cdot (dq_1/dt) + 0,4 \cdot (dq_2/dt)$$

Si se plantea la velocidad de desaparición de grupos o-NCO y p-NCO como reacciones de segundo orden,

$$-dB_t^1/dt = B_o^1 \cdot (dq_1/dt) = k_1 \cdot B_t^1 \cdot [A]$$

donde $[A]$ = concentración de funcionalidades OH = $[A_o] \cdot 2,7 \cdot (1-P_A)$
y P_A = conversión de funcionalidades OH = $r \cdot P_B$

$$r = \frac{2 \cdot B_2}{[A_o] \cdot 2,7} \quad P_A = \frac{2,7 \cdot [A_o] - [A]}{2,7 \cdot [A_o]}$$

Por lo tanto,

$$-dB_t^1/dt = A_1 \cdot \exp(-E_1/RT) \cdot (1-q_1) \cdot B_o^1 \cdot [A]$$

$$-dB_t^2/dt = B_o^2 \cdot (dq_2/dt) = A_2 \cdot \exp(-E_2/RT) \cdot (1-q_2) \cdot B_o^2 \cdot [A]$$

$$dq_1/dt = A_1 \cdot \exp(-E_1/RT_{exp}) \cdot (1-q_1) \cdot 2,7 \cdot [A_o] \cdot (1-r(0,4 \cdot q_2 + 0,6 \cdot q_1))$$

$$dq_2/dt = A_2 \cdot \exp(-E_2/RT_{exp}) \cdot (1-q_2) \cdot 2,7 \cdot [A_o] \cdot (1-r(0,4 \cdot q_2 + 0,6 \cdot q_1))$$

La información resultante de las experiencias de ascenso de temperatura adiabática (III.3.2.a.-) permite expresar P_B versus (tiempo, T_{exp}), usando la ecuación -d- para transformar T_{ad} en conversión.

Si se propone un conjunto de parámetros (A_1, A_2, E_1, E_2) se puede resolver el sistema de ecuaciones planteado anteriormente por el método de Runge Kutta de cuarto orden, encontrando los valores q_1 y q_2 en función del tiempo, para cada ensayo experimental.

Luego calculamos $P_B = 0,4 \cdot q_2 + 0,6 \cdot q_1$ y

$$T_{ad} \text{ (teórico)} = P_B \cdot \Delta T_{ad} + T_{inicial}$$

Utilizando un método de estimación no lineal de parámetros [50] se encuentra el mejor conjunto de parámetros que hacen mínimo el error integral, definido como:

$$\int \left(T_{ad_teórico} - T_{ad_exp} \right)^2 dt$$

En la Fig. 24 se muestra el ajuste logrado para el ensayo con TDI 80:20 ($r = 0,6769$, catal. = 1% y $\Delta T_{ad} = 56^\circ\text{C}$).

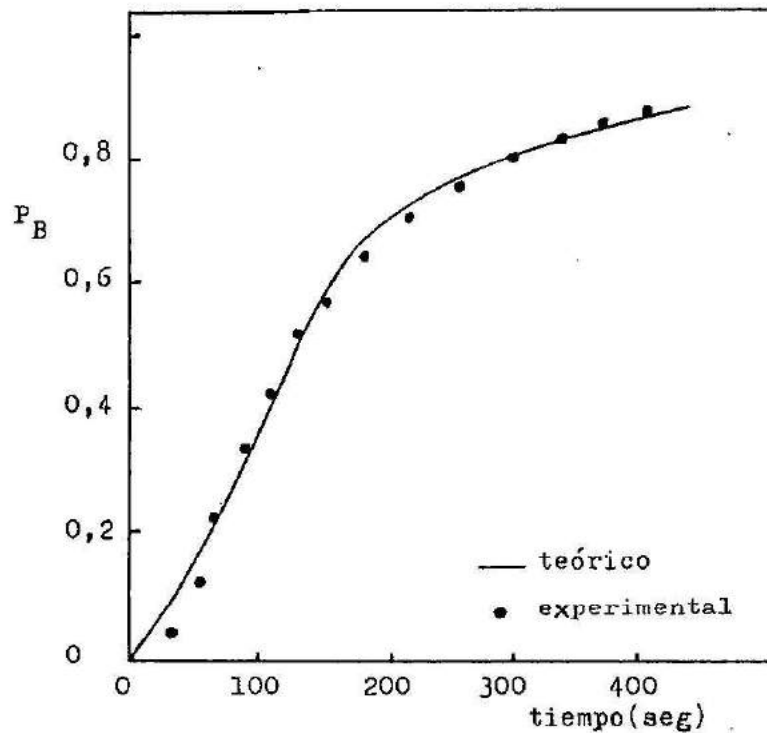


Fig.24 : Conversión de grupos isocianato (P_B) versus tiempo. Valores experimentales y teóricos calculados a partir del modelo desarrollado teniendo en cuenta la distinta reactividad de los sitios orto y para.

Los valores de los parámetros encontrados, a los que debe atribuirse un valor fenomenológico, exclusivamente, son:

$$A_1 = 2,68 \cdot 10^9 \text{ seg}^{-1} \quad , \quad E_1 = 15.709 \text{ Kcal/Kmol}$$

$$A_2 = 6 \cdot 10^5 \text{ seg}^{-1} \quad , \quad E_2 = 11.921 \text{ Kcal/Kmol}$$

III.3.3.- Propiedades del elastómero en función de r

III.3.3.a.- Temperatura de transición vítrea

Para un termorrígido reaccionado hasta una cierta conversión p existe una temperatura $T_g(p)$ por debajo de la cual la energía térmica no es suficiente para promover la movilidad conjunta de grandes porciones de las cadenas poliméricas (del orden de las decenas de segmentos). Esta temperatura es conocida como temperatura de transición vítrea y define el comportamiento de los materiales a temperatura ambiente.

Si T_g está por debajo de la temperatura ambiente el material será una goma y en caso contrario se comportará como un vidrio.

Debido al crecimiento del peso molecular en el estado de pregel y al incremento en la densidad de entrecruzamiento en el estado posgel, T_g aumentará con la conversión. El valor de T_g para conversión completa es denominada T_g^∞ .

El valor experimental de T_g depende de la velocidad de enfriamiento o calentamiento y en general de la propiedad medida y del método de determinación de esa propiedad (mecánicos, calorimétricos, etc.).

Debido a que los segmentos de polímero deben ser capaces de moverse durante un intervalo de tiempo Δt durante el cual el material está en un rango de temperatura ΔT alrededor de T_g , la T_g medida aumentará con la velocidad de calentamiento.

Por lo tanto, es usual caracterizar el material por una única T_g especificando los equipos comerciales y la velocidad uti-

lizada.

Es conocido que el valor de T_g del componente elastomérico del material debe ser significativamente menor que la temperatura de uso para alcanzar un valor alto de resistencia al impacto [51,52].

Bucknall [51] ha propuesto que la goma debe ser capaz de relajar a altas velocidades de carga (como en el ensayo de impacto) para que el incremento de tenacidad se haga evidente. Es decir una alta velocidad de carga podría llevar a un comportamiento vítreo del componente supuestamente elastomérico, si no existe un ΔT importante entre su T_g y la temperatura de ensayo.

Para la determinación de T_g se utilizó un analizador termomecánico (TMA 943) conectado al módulo de programación y registro (TA 990) de duPont.

El sistema permite medir el desplazamiento vertical de la muestra (dilatación lineal) en función de la temperatura.

El movimiento es detectado por una cánula de cuarzo apoyada sobre la superficie de la muestra, la cual tiene solidario en el otro extremo, el núcleo de un transformador diferencial variable lineal (LVDT). Mediante un tornillo transductor de control de posición se ubica el arrollamiento (LVDT) alrededor del núcleo para obtener la señal cero de salida del transformador a tiempo y Temperatura iniciales. (Fig.25).

El coeficiente de dilatación lineal (α) será distinto en las zonas de vidrio (α_1) y goma (α_2), Fig. 25.

La intersección de las rectas de pendientes α_1 y α_2 nos determinará un punto, que proyectado sobre el eje T permite determinar T_g . El equipo fue calibrado utilizando una muestra standard (cilindro de aluminio) de $\alpha(T)$ conocido.

Como se deben medir cambios por debajo de temperatura ambiente el sistema es llevado a temperaturas iniciales (T_i) del or

den de -100°C enfriando el bloque calefactor de plata con N_2 líquido. Luego se aplicó una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde T_i hasta temperatura ambiente.

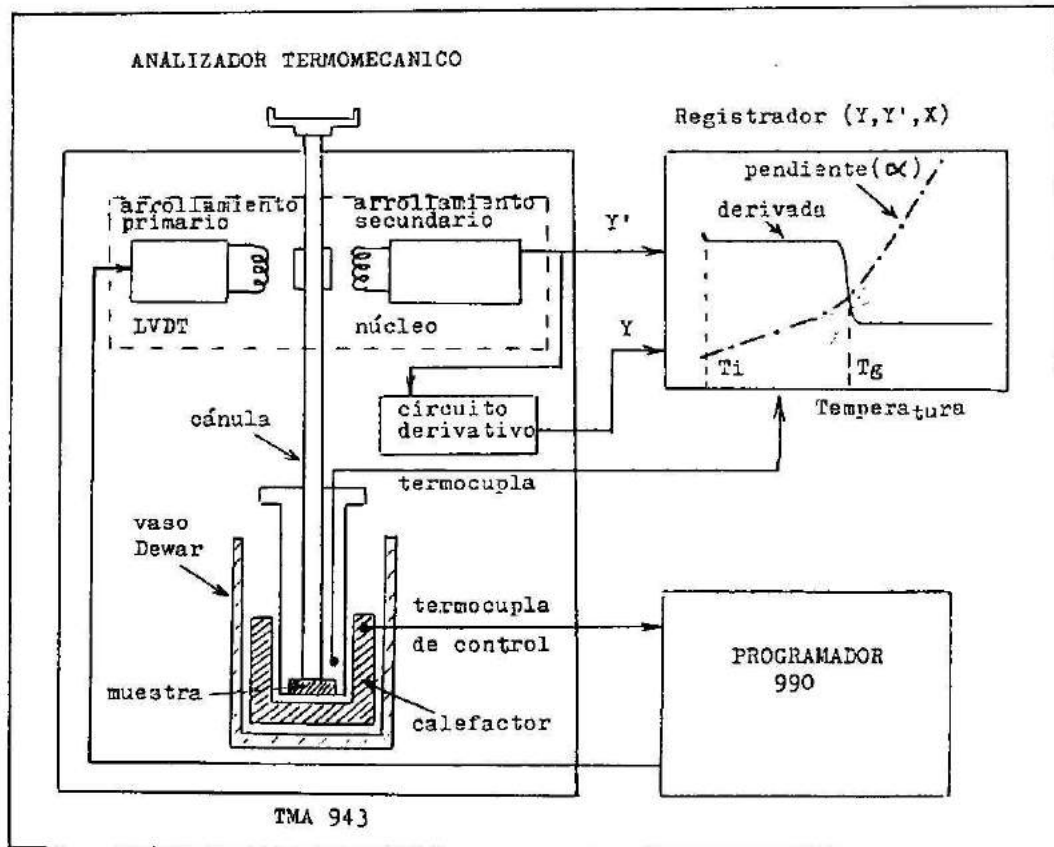


Fig.25 : Analizador Termomecánico TMA 943 ~ DuPont.

En la Fig.26 aparecen los valores de T_g medidos en función de la relación de funcionalidades, r , para sistemas no catalizados, curados isotérmicamente a $T = 70^{\circ}\text{C}$ durante 48 horas.

No se encuentran diferencias apreciables entre las formulaciones con TDI o TDIR.

Los valores hallados indican que estos elastómeros pueden ser usados con el propósito de aumentar la tenacidad de una matriz rígida a temperatura ambiente.

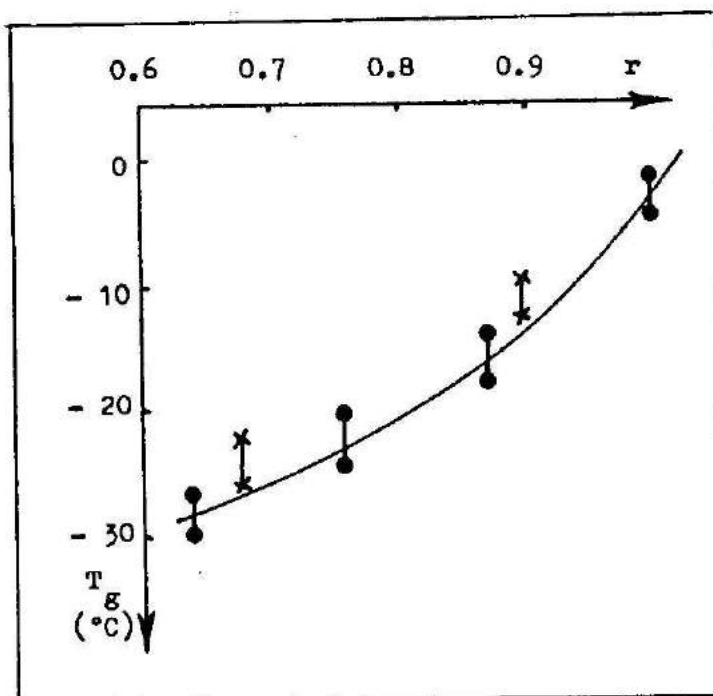


Fig. 26 : Temperatura de transición vítrea versus r ($r = \text{eqNCO} / \text{eq OH}$). \times : TDI, \bullet = TDIR.

III.3.3.b.- Fracción másica de solubles y r mínimo de gelación

La fracción másica de solubles para las formulaciones con distintos isocianatos y r variable fue determinada por medio de extracción con tolueno en un equipo Soxhlet.

Se observa en la Fig.27 que el TDIR llega a gelación a valores menores de r con respecto a TDI 80:20. Esto se atribuye a la presencia de especies teniendo funcionalidades mayores a dos.

A pesar de su mayor funcionalidad los elastómeros preparados a partir de TDI crudo muestran una mayor fracción de solubles para r 0,75. Esto es atribuido a la presencia de especies inertes.

La funcionalidad promedio en peso del TDI crudo puede ser obtenida de la condición de gelación definida en base al planteo

estadístico de formación de la red, por reacción de un reactivo - Af (aceite de ricino) con otro Bg (isocianato) con una distribución de funcionalidades f_i y g_j , utilizando el modelo propuesto - por Macosko y Miller [23-27] que fue explicado y utilizado en la sección II.

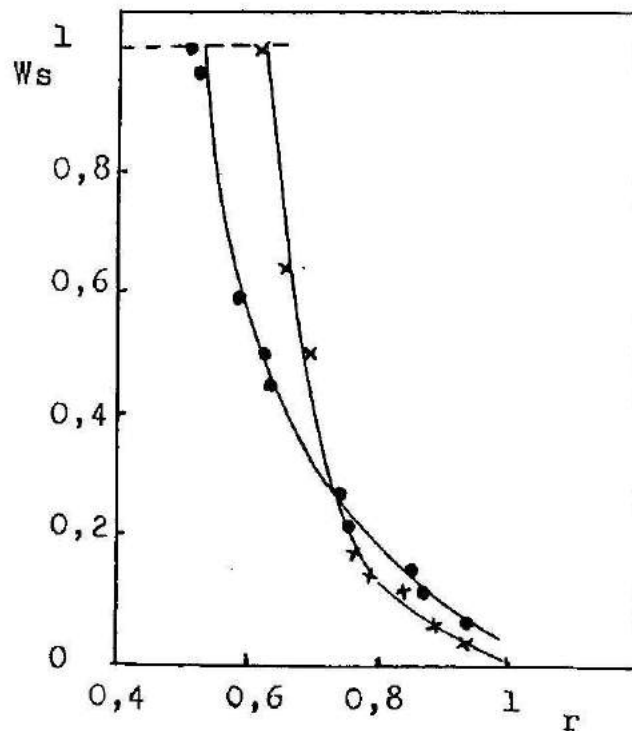


Fig. 27 : Valores de fracción de solubles (Soxhlet, extracción con tolueno) en función de r. (x = TDI, • = TDIR).

Si definimos:

$$r = \text{relación de funcionalidades} = \frac{\sum_j g_j \cdot Bg_j}{\sum_i f_i \cdot Af_i}$$

Funcionalidades reaccionadas de A = $P_A = r \cdot P_B$

Como $P_B = 1$ ($P_A = r$), el efecto de la distinta reactividad de los grupos NCO es irrelevante en el análisis.

$$\text{Fracción de funcionalidades de la clase } f_i = af_i = \frac{f_i \cdot Af_i}{\sum_i f_i \cdot Af_i}$$

$$\text{Fracción de funcionalidades de la clase } g_j = bg_j = \frac{g_j \cdot Bg_j}{\sum_j g_j \cdot Bg_j}$$

$$\text{Fracción en "peso" de funcionalidades } f = f_e = \sum_i f_i \cdot af_i$$

$$\text{Fracción en "peso" de funcionalidades } g = g_e = \sum_j g_j \cdot bg_j$$

("peso" indica factor en peso de funcionalidades).

Si definimos el peso promedio colgando de una funcionalidad tipo A cuando miramos hacia afuera de Af como: $E(W_A^{\text{out}})$

$$\left\{ \begin{array}{l} E(W_A^{\text{out}}) = P_A \sum_j bg_j \cdot E(W_{Bg_j}^{\text{in}}) + 0 \cdot (1-P_A) = \\ \quad = r \sum_j bg_j \cdot E(W_{Bg_j}^{\text{in}}) \\ E(W_{Bg_j}^{\text{in}}) = M_{Bg_j} + (g_j - 1) \cdot E(W_B^{\text{out}}) \\ E(W_B^{\text{out}}) = P_B \cdot \sum_i af_i \cdot E(W_{Af_i}^{\text{in}}) = \sum_i af_i \cdot E(W_{Af_i}^{\text{in}}) \\ E(W_{Af_i}^{\text{in}}) = M_{Af_i} + (f_i - 1) \cdot E(W_A^{\text{out}}) \end{array} \right.$$

Resolviendo el sistema de cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas se obtienen las probabilidades $E(W_A^{\text{out}})$ y $E(W_B^{\text{out}})$.

A su vez, el peso promedio que cuelga de una especie Af_i y Bg_j está dado por:

$$E(W_{Af_i}) = M_{Af_i} + f_i \cdot E(W_A^{out})$$

$$E(W_{Bg_j}) = M_{Bg_j} + g_j \cdot E(W_B^{out})$$

El peso molecular promedio en peso se define como:

$$\bar{M}_w = \sum_i W_{Af_i} \cdot E(W_{Af_i}) + \sum_j W_{Bg_j} \cdot E(W_{Bg_j})$$

donde W_{Af_i} y W_{Bg_j} son, respectivamente; las fracciones en peso de las especies Af_i y Bg_j ,

$$W_{Af_i} = \frac{M_{Af_i} \cdot Af_i}{\sum_i M_{Af_i} \cdot Af_i + \sum_j M_{Bg_j} \cdot Bg_j}$$

$$W_{Bg_j} = \frac{M_{Bg_j} \cdot Bg_j}{\sum_i M_{Af_i} \cdot Af_i + \sum_j M_{Bg_j} \cdot Bg_j}$$

Reemplazando W_{Af_i} , W_{Bg_j} , $E(W_{Af_i})$ y $E(W_{Bg_j})$ en \bar{M}_w , se obtiene:

$$\bar{M}_w = \frac{m'_a + r \cdot m'_b}{m_a + r \cdot m_b} + \frac{r(r \cdot (f_e - 1) \cdot M_b^2 + (g_e - 1) \cdot M_a^2 + 2 \cdot M_a \cdot M_b)}{(m_a + r \cdot m_b) \cdot (1 - r \cdot (f_e - 1) \cdot (g_e - 1))}$$

donde:

$$M_a = \sum_i M_{Af_i} \cdot af_i \quad , \quad M_b = \sum_j M_{Bg_j} \cdot bg_j$$

$$m_a = \sum_i \frac{af_i}{f_i} M_{Af_i} \quad , \quad m_b = \sum_j \frac{bg_j}{g_j} M_{Bg_j}$$

$$m'_a = \sum_i \frac{af_i}{f_i} M_{Af_i}^2 \quad , \quad m'_b = \sum_j \frac{bg_j}{g_j} M_{Bg_j}^2$$

La relación estequiométrica mínima que conduce a la gelación puede calcularse haciendo $\bar{M}_w \rightarrow \infty$.

Esta condición se obtiene cuando $r_{\text{mín}} = \frac{1}{(f_e - 1) \cdot (g_e - 1)}$

Para $r > r_{\text{mín}}$ se obtendría una fase gel ($W_s < 1$)

De la Fig.27 obtenemos los valores experimentales:

$$r_{\text{mín gel}}(\text{TDIR}) = 0,51 = \frac{1}{(g_{e\text{TDIR}} - 1) \cdot (f_{e\text{POLIOL}} - 1)}$$

$$r_{\text{mín gel}}(\text{TDI}) = 0,614 = \frac{1}{(f_{e\text{POLIOL}} - 1)}$$

Con estas ecuaciones hallamos: $g_{e\text{TDIR}} = 2,2$

III.3.3.c.- Parámetro de solubilidad

Para el mezclado de líquidos donde solamente operan fuerzas intermoleculares de dispersión Hildebrand et al.[53] y Scatchard [54] han deducido que el calor de mezclado por unidad de volumen es positivo y está relacionado con las densidades de energía cohesiva (c.e.d.) de los líquidos (sus energías de vaporización por unidad de volumen a una cierta temperatura T) de la forma siguiente:

$$\Delta H_m = v_1 \cdot v_2 \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad -a-$$

donde:

v_1 y v_2 son las fracciones volumétricas y δ_1 , δ_2 las raíces cuadradas de las densidades de energía cohesiva ($(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$), denominadas parámetros de solubilidad.

Dado que el comportamiento de mezclas de polímeros y líquidos depende en parte de sus calores de mezclado, las c.e.d. de líquidos han sido tomadas como guía para elegir líquidos que sean buenos solventes para un dado polímero.

interacciones particulares de los distintos componentes estructurales del polímero.

Graficando $1/V_{2m}$ alcanzado en función de δ_1 del solvente utilizado, Gee ajusta una curva gaussiana y estima δ_p del punto máximo. Es decir, supone que el mayor grado de hinchamiento se logra con el solvente de c.e.d. igual al del polímero (lo semejante disuelve lo semejante).

Para analizar el mezclado en función de la composición -- Flory [28] consideró las interacciones entre segmentos de cadena vecinos en la solución (modelo de celdas) expresando el calor de mezclado como:

$$\Delta H_m = \Delta W_{1-2} \cdot z \cdot x_1 \cdot n_1 \cdot v_2$$

donde: 1 = solvente y 2 = polímero

W_{1-2} = energía de interacción entre segmentos (celdas) para --

$i = 1, 2$

x_i = número de segmentos (celdas) de las cadenas de polímero o solvente.

n_i = concentración de cadenas

z = número de coordinación

v_i = fracción volumétrica

$z \cdot x_2 \cdot n_2 \cdot v_1 = z \cdot x_1 \cdot n_1 \cdot v_2$ = número total de contactos 1-2 en la solución

Si definimos :

χ = parámetros de interacción, energía de interacción por molécula de solvente = $z \cdot \Delta W_{1-2} \cdot x_1 / (k \cdot T)$

donde:

k = constante de Boltzmann

$$\Delta H_m = k \cdot T \cdot \chi \cdot n_1 \cdot v_2$$

Si se expresa la energía libre de mezclado ΔF_m :

$$\Delta F_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m^*$$

donde ΔS_m^* es la entropía configuracional de mezclado, se omiten las posibles contribuciones entrópicas que se originan en las interacciones específicas entre componentes vecinos.

Huggins [57] incorpora un término entrópico en ΔW_{1-2} ,

$$\Delta W_{1-2} = \Delta W_h - T \cdot \Delta W_s$$

Esto introduce una contribución entrópica (β) en el parámetro de interacción, que con la ecuación -a- genera:

$$\chi = \beta + (V_1/RT) \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2$$

Donde V_1 es el volumen molar del solvente.

El hinchamiento dependerá de β , δ_1 y V_1 y la búsqueda del máximo de la curva ($1/v_{2m}$) en función de δ_1 del método de Gee será correcta sólo si β y V_1 son constantes.

Bristow y Watson [58] y Boyer y Spencer [59] proponen otras maneras de hallar δ_p , usando la ecuación de Huggins en forma gráfica, para lo cual es necesario contar con el valor de χ .

En este caso se usará el método de Gee asignando un valor de δ_p aproximado, utilizando la técnica de hinchamiento en distintos solventes.

Los solventes utilizados se indican en la Tabla 4.

Solvente	TABLA 4	
	δ_1 (cal/cm ³) ^{1/2}	$1/v_{2m}$
Hexano normal	7,24	2,02
ciclohexano	8,18	2,5
tolueno	8,9	5,3
metil etil cetona	9,04	5,53
benceno	9,147	5,58
acetona	9,71	3,26
alcohol metílico anhidro	14,5	2,04

Se tomó una formulación de $r = 0,635$ que permitiese medir valores de hinchamiento importantes disminuyendo el error de pesada. Se realizó la extracción de material soluble (método de Soxhlet con tolueno) y luego se evaluaron volúmenes iniciales y finales de muestra (verificando el valor de hinchamiento de equilibrio por constancia de peso en el tiempo), por picnometría en los distintos solventes mencionados.

Los resultados se indican en la Fig.28, de la cual surge el valor de $\delta_p \cong 9,2 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$.

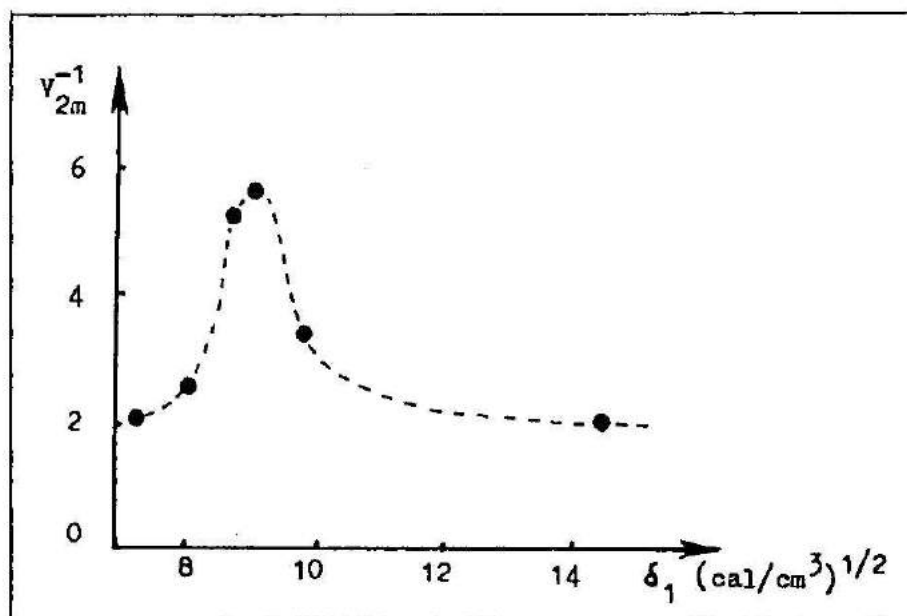


Fig.28 : Datos de hinchamiento de elastómeros (aceite de ricinolisocianatos), $r = 0,635$, en varios solventes de diferentes parámetros de solubilidad (δ_1).

III.3.3.d.- Concentración de cadenas elásticamente activas (EANC)

Al poner en contacto una goma con un buen solvente, la muestra se hincha durante el proceso de mezclado obligando a las cadenas que constituyen la red a adoptar configuraciones extendidas. Debido a las restricciones impuestas por los puntos de en-

tre cruzamiento se origina una tensión elástica reactiva que se opone al mezclado y el proceso alcanza un estado de equilibrio cuando estas fuerzas quedan balanceadas.

La energía libre de mezclado tendrá dos contribuciones: i) mezcla ordinaria (ΔF_m) e ii) elástica (ΔF_{el}).

Basándonos en el desarrollo de Flory [28] calculamos el potencial químico del solvente en el gel hinchado μ_1 ;

$$\mu_1 - \mu_1^0 = N \cdot (\partial \Delta F_m / \partial n_1)_{T,P} + N \cdot (\partial \Delta F_{el} / \partial \alpha)_{T,P} \cdot (\partial \alpha / \partial n_1)_{T,P}$$

donde: N = número de avogadro

μ_1^0 = potencial químico del componente puro

α = coeficiente de deformación lineal, (caso isotrópico

$$\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = \alpha)$$

El gel hinchado alcanzará el equilibrio con el solvente puro a un valor de v_{2m} ($v_{2m} = v^0/V = \frac{\text{volumen de polímero seco}}{\text{volumen de polímero hinchado}}$) donde la actividad del solvente se hace igual a uno ($\mu_1 = \mu_1^0$).

En base a este planteo se puede relacionar la concentración de cadenas elásticamente activas (EANC) con v_{2m} para un cierto valor del parámetro de interacción polímero-solvente.

Se utilizó la teoría reciente de Flory [60] en la cual la extensión a la cual la deformación es no afín depende de la estructura de la red, del grado de restricciones impuestas a los puntos de entrecruzamiento y del grado de hinchamiento en el equilibrio.

La ecuación resultante puede escribirse como [61]:

$$EANC = - \frac{(\ln(1-v_{2m}) + v_{2m} + \chi \cdot v_{2m}^2)}{FF \cdot v_1 \cdot v_{2c}^{2/3} \cdot v_{2m}^{1/3}}$$

donde : Ff = es el factor que caracteriza la extensión en que la deformación por hinchamiento se aproxima al límite afín.

V_1 = volumen molar del solvente

v_{2c} = fracción volumétrica del gel (red polimérica) previo a la extracción del sol

$v_{2c} \cong$ fracción másica del gel = $Wg = 1 - Ws$

Ff puede expresarse en forma general como [61]:

$$Ff = (1 - (2/f)) \cdot (1 + A \cdot K)$$

donde f = funcionalidad de los puntos de entrecruzamiento

A depende de la geometría de la red y $K = K(v_{2m}, v_{2c})$.

Para una red f -funcional perfecta, $A = 2/(f-2)$.

$$K \begin{cases} = 0 & \dots \text{ límite deformación fantasma} \\ = 1 - v_{2m}^{2/3} / v_{2c}^{2/3} & \dots \text{ límite de deformación afín} \end{cases}$$

Así las ecuaciones límites son:

$$EANC_{afín} = - \frac{(\ln(1-v_{2m}) + v_{2m} + \chi \cdot v_{2m}^2)}{V_1 \cdot ((2 \cdot v_{2m}/f) - v_{2m}^{1/3} \cdot Wg^{2/3})}$$

y

$$EANC_{fantasma} = - \frac{(\ln(1-v_{2m}) + v_{2m} + \chi \cdot v_{2m}^2)}{V_1 \cdot v_{2m}^{1/3} \cdot Wg^{2/3} \cdot (f-2)/f}$$

Para realizar estos cálculos se debe contar con datos de v_{2m} para geles formulados con distintos r .

Se debe elegir un buen solvente que permita disminuir el error de pesada diferenciando adecuadamente las muestras.

Estas fueron tratadas previamente, extrayendo el material soluble con tolueno (Soxhlet). El valor de las fracciones de solu--

bles W_s permite calcular $W_g = 1 - W_s$.

En base a los ensayos realizados para la determinación -- del parámetro de solubilidad del polímero se elige como solvente de hinchamiento al benceno, Fig.28.

La Fig.29 muestra la inversa de v_{2m} como una función de r . Al no contar con datos de χ se utilizó la condición experimental de $r_{\text{mín}}$ de gelación para encontrar el valor de χ que permite verificar que $EANC = 0$ para $r_{\text{mín}} = 0,614$ (TDI-aceite de ricino).

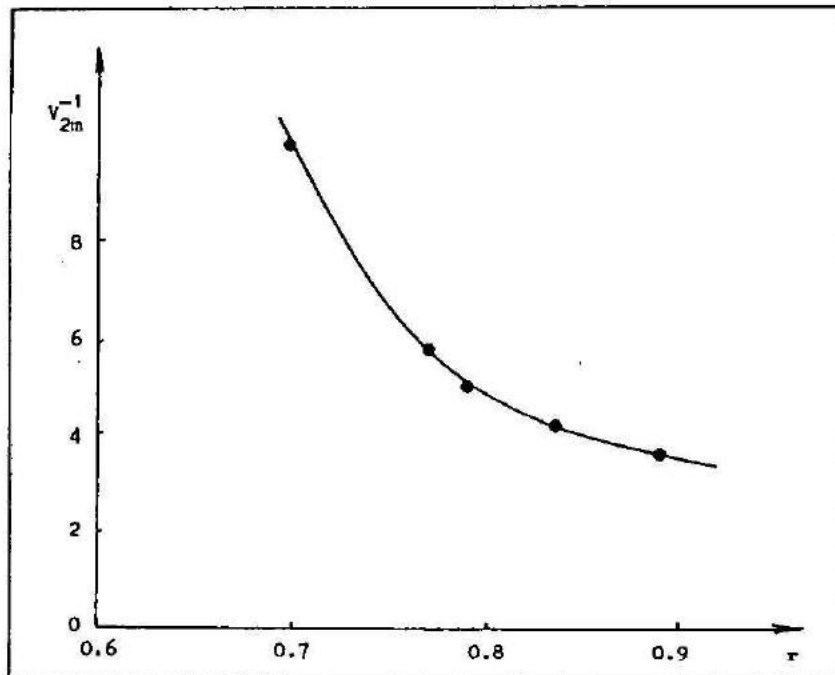


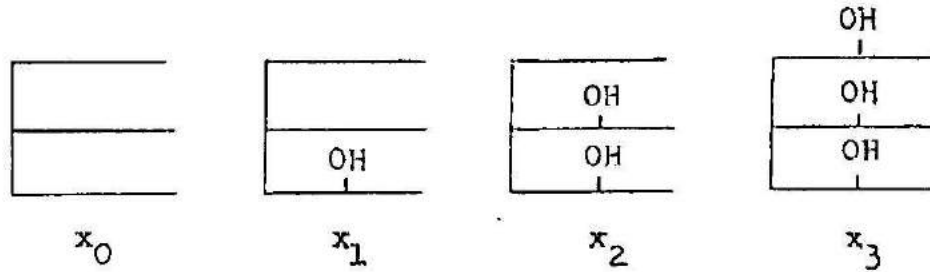
Fig.29 : Datos de hinchamiento para elastómeros aceite de ricino TDI en benceno, como una función de r . ($r = \text{eq NCO}/\text{eq OH}$).

Considerando un valor de χ constante e igual a 0,47 se calculan las curvas EANC en función de r de la Fig. 30.

III.3.3.e.- Determinación de parámetros estadísticos

El aceite de ricino puede ser considerado como una mez--

cia de moléculas teniendo 0,1,2 y 3 grupos OH por molécula



De acuerdo con la Tabla 1 podemos suponer que la probabilidad de que una de las tres ramas del aceite tenga un grupo OH es 0,9 y suponiendo ocupación al azar, planteamos:

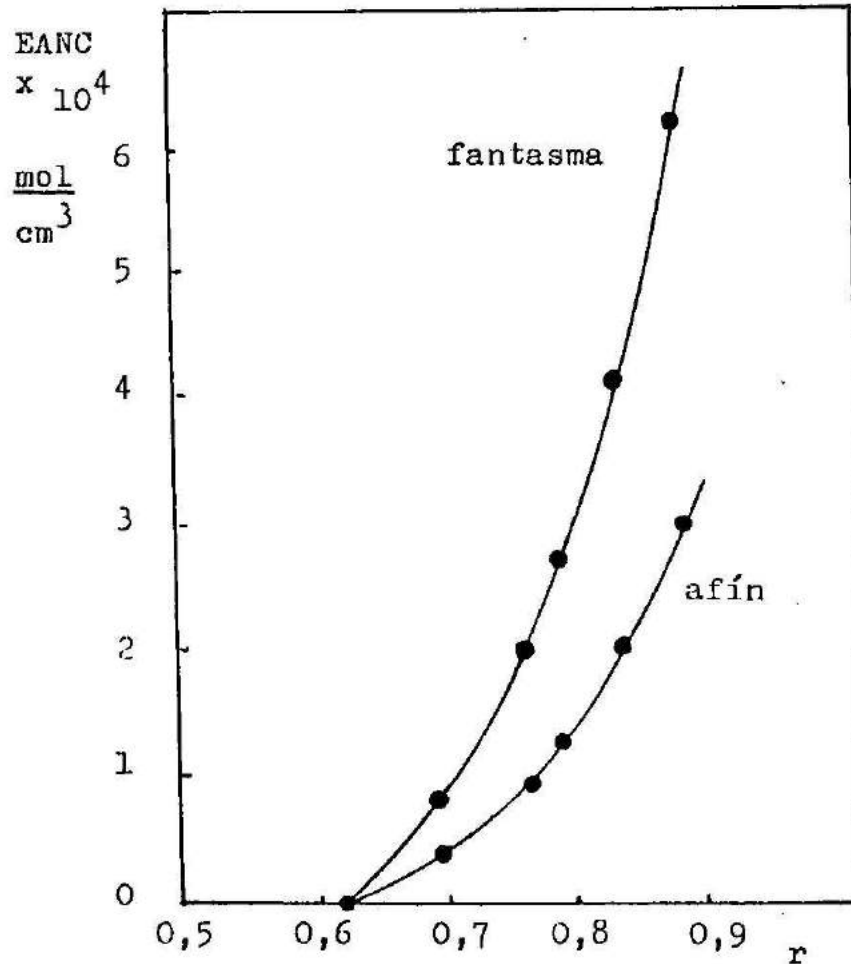


Fig.30: Concentración estimada de cadenas elásticamente activas en el gel versus r ($r = \text{eq NCO} / \text{eq OH}$).

$$x_0 = (0.1)^3 = 0.001 ; x_1 = 3 (0.9)(0.1)^2 = 0.027 ;$$

$$x_2 = 3(0.9)^2(0.1) = 0.243 ; x_3 = (0.9)^3 = 0.729$$

La funcionalidad promedio en número es:

$$fn = 0 x_0 + 1 x_1 + 2 x_2 + 3 x_3 = 2.7$$

Si llamamos A = grupos OH y B = grupos NCO al final de la polimerización la conversión de B, será $P_B = 1$ y la conversión de A, $P_A = r$.

Se define $P(F_A^{out})$, tomando una funcionalidad A y planteando la probabilidad de que mirando hacia afuera de la molécula la cadena a la que pertenece, sea finita.

Aplicando la ley de esperanza condicional planteada en la sección II [23-27] obtenemos:

$$P(F_A^{out}) = 1 - r + r P(F_B^{in}) \quad -1-$$

$$P(F_B^{in}) = P(F_B^{out}) \quad -2-$$

$$P(F_B^{out}) = [x_1 P(F_{A1}^{in}) + 2 x_2 P(F_{A2}^{in}) + 3 x_3 P(F_{A3}^{in})] / 2.7 \quad -3-$$

$$P(F_{A1}^{in}) = 1 \quad -4-$$

$$P(F_{A2}^{in}) = P(F_A^{out}) \quad -5-$$

$$P(F_{A3}^{in}) = [P(F_A^{out})]^2 \quad -6-$$

Resolviendo el sistema de seis ecuaciones resulta:

$$P(F_A^{out}) = [1 - 0.18r - [(1 - 0.18r)^2 - 3.24r(1 - 0.99r)]^{1/2}] / (1.62r) \quad -7-$$

$$P(F_B^{out}) = 0.01 + 0.18 P(F_A^{out}) + 0.81 [P(F_A^{out})]^2 \quad -8-$$

Habiendo expresado estas probabilidades, podemos calcular la fracción de solubles (W_s), la fracción de cadenas pendientes y

elásticamente activas.

Fracción de solubles

$$W_s = w_{AO} + w_{A1} P(F_A^{out}) + w_{A2} [P(F_A^{out})]^2 + w_{A3} [P(F_A^{out})]^3 + w_{B2} [P(F_B^{out})]^2,$$

-9-

donde w representa las fracciones másicas de las diferentes especies en la mezcla.

En la Fig.31 se muestra el acuerdo entre la predicción teórica (---) y los resultados experimentales obtenidos por extracción con tolueno en un equipo Soxhlet (Fig.27).

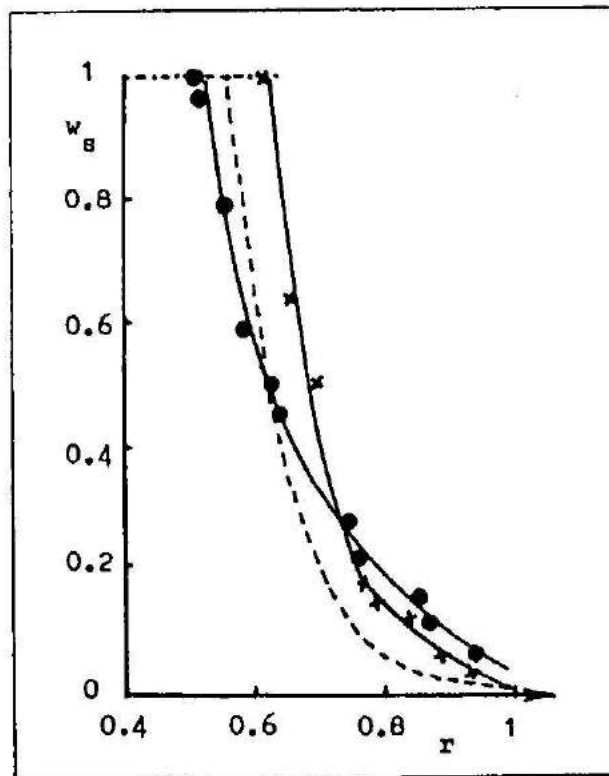


Fig. 31 : Valores experimentales (—) y teóricos (---) de fracción de solubles como una función de r . ($r = \text{eq NCO}/\text{eq OH}$, $\times = \text{TDI}$, $\bullet = \text{TDIR}$).

El pequeño desplazamiento de los datos experimentales -

del TDI-aceite de ricino hacia mayores valores de r puede deberse a la formación de ciclos intramoleculares en la etapa pregel.

Fracción másica de cadenas pendientes y elásticamente activas

Llamamos cadenas pendientes a aquellas unidas al gel por una sola funcionalidad. La probabilidad de que una molécula de --TDI (B_2) y una de aceite ($Af=A_3$) pertenezcan a cadenas pendientes está dada por :

$$P(P_{B_2}) = 2 P(F_B^{out}) [1 - P(F_B^{out})] \quad -10-$$

$$P(P_{Af}) = f [P(F_A^{out})]^{f-1} [1 - P(F_A^{out})] \quad -11-$$

También será una cadena pendiente la rama no reaccionada de un A_3 , donde las otras dos ramas están unidas al gel:

$$P(P_{A_3,1}) = 3 P(F_A^{out}) [1 - P(F_A^{out})]^2 \quad -12-$$

La fracción másica de cadenas pendientes, w_p , resulta:

$$w_p = w_{B_2} P(P_{B_2}) + w_{A_1} P(P_{A_1}) + w_{A_2} P(P_{A_2}) + \\ + w_{A_3} [P(P_{A_3}) + (1/3) P(P_{A_3,1})] \quad -13-$$

La fracción de cadenas elásticamente activas, w_e , será:

$$w_e = 1 - w_s - w_p \quad -14-$$

En la Fig.32 se observan las fracciones w_s , w_p y w_e para formulaciones de distinto r .

Los elastómeros preparados con r cercano a 0,7 mostrarán un comportamiento viscoelástico con un alto valor relativo del módulo de pérdidas (disipación viscosa).

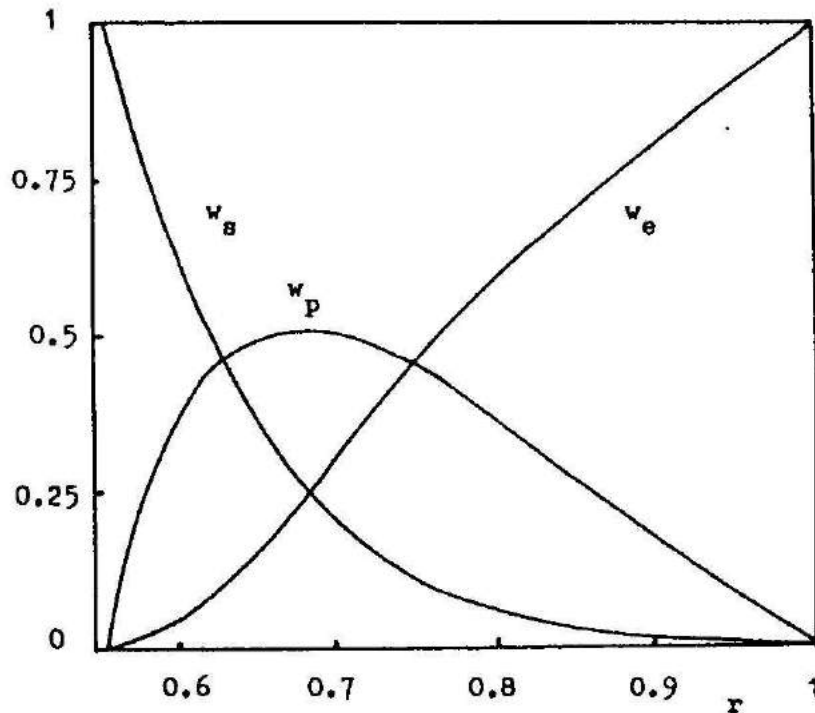


Fig. 32: Fracción másica de material solubles (w_s), cadenas pendientes (w_p) y cadenas elásticamente activas (w_e) en -- función de r ($r = \text{eq NCO} / \text{eq OH}$).

Concentración de cadenas elásticamente activas: EANC

Si llamamos $[X_3]$ a la concentración de puntos de entre-- cruzamiento de grado 3 en el gel podemos expresar:

$$\text{EANC} = (3/2) \cdot [X_3] \quad -15-$$

donde el factor $3/2$ tiene en cuenta que cada nudo está asociado a tres extremos de cadena. $[X_3]$ puede ser calculado mediante:

$$[X_3] = (1 - P(F_A^{\text{out}}))^3 \cdot [A_3] \cdot (V_o / V_f) \quad -16-$$

donde: $[A_3]$ = concentración inicial de moléculas de aceite

V_o = volumen inicial del elastómero

V_f = volumen del elastómero luego de extraer el material soluble.

luego:

$$A_3 \cdot (V_o/V_f) = x_3 \cdot (\rho_g/W_g) \cdot (1-w_{B_2}) / 928,4 \quad -17-$$

donde:

ρ_g = densidad del gel

$w_g = 1-w_s =$ fracción másica de gel

Para poder realizar el cálculo de EANC en función de r de bemos conocer la densidad del gel en cada caso.

Los valores de ρ_g determinados por picnometría en base a los datos de masa y volumen inicial de muestra de las experiencias de hinchamiento con benceno se indican en la Fig.33.

En la Fig.34 se comparan los valores experimentales con las predicciones estadísticas.

El límite de deformación fantasma constituye un buen ajuste indicando una probable deformación no afín para este caso de baja funcionalidad de los puntos de entrecruzamiento y técnica de hinchamiento hasta el equilibrio.

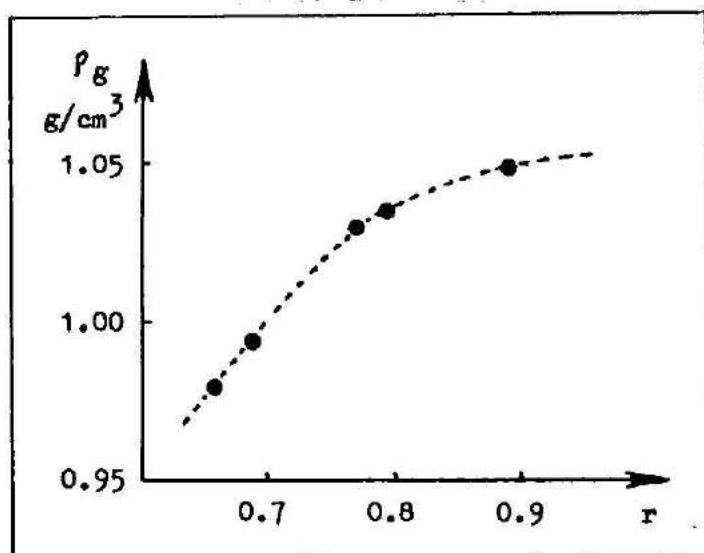


Fig. 33: Densidad del gel versus r . ($r = \text{eq NCO} / \text{eq OH}$).

por titulación potenciométrica del exceso de ácido con hidróxido de sodio [67] (peso equivalente = 187,3 gr/eq).

Esto corresponde a un $n = 0,122$ en la fórmula estructural. La resina fue deshidratada bajo vacío a 100°C antes de ser usada. La Piperidina (P), cuya fórmula se muestra en la Fig.35, fue un componente p.a. de Carlo Erba.

La mezcla fue preparada con concentraciones de P variando entre 1 y 8% (en peso respecto a la resina epoxi). El curado isotérmico fue realizado en las siguientes condiciones:

- 20°C (desde varios días hasta un año).
- 70°C (desde varias horas hasta tres días).
- 120°C (durante siete horas).

III.4.3.- Métodos experimentales

Durante el período de curado se determinaron calores residuales a distintos tiempos por Calorimetría diferencial dinámica (DSC) usando un analizador térmico DuPont 990 equipado con una celda DSC de presión (Fig.21), (velocidad de calentamiento = $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, presión de nitrógeno = $3,45 \cdot 10^6$ Pa, masa de muestra = 4-15 mg.).

El equipo fue calibrado en el rango de temperatura de interés ($25-350^{\circ}\text{C}$) y rango de presión ($10^5 - 4,5 \cdot 10^6$ Pa = 14,7-650 psi) usando valores conocidos de capacidad calorífica de alúmina y calor de fusión de Indio, como fue detallado en la sección III.3.2.b.-

Esta técnica permitió determinar también temperaturas de transición vítrea por el cambio de capacidad calorífica que experimenta el sistema, generando señales como la que se indica en la Fig.36.

El valor de T_g corresponde al punto de inflexión indicado.

III.4.- Transición vítrea

En la Fig.37 se observan resultados calorimétricos, DSC, para muestras preparadas con 8%P.

La muestra fresca presenta una endoterma en el rango de 60-130°C, la cual puede atribuirse a la volatilización de piperidina. La muestra curada a 70°C, durante 55 hs. es un vidrio gelado mostrando una $T_g = 75^\circ\text{C}$.

Ambas muestras sufren transformaciones químicas por encima de los 180°C. Distintos picos y sobrepicos aparecen a 250°C, - 280°C y 340°C. Este último es mucho mayor en la muestra curada a 70°C.

Por otra parte, las muestras curadas a 130°C también muestran una $T_g=75^\circ\text{C}$.-

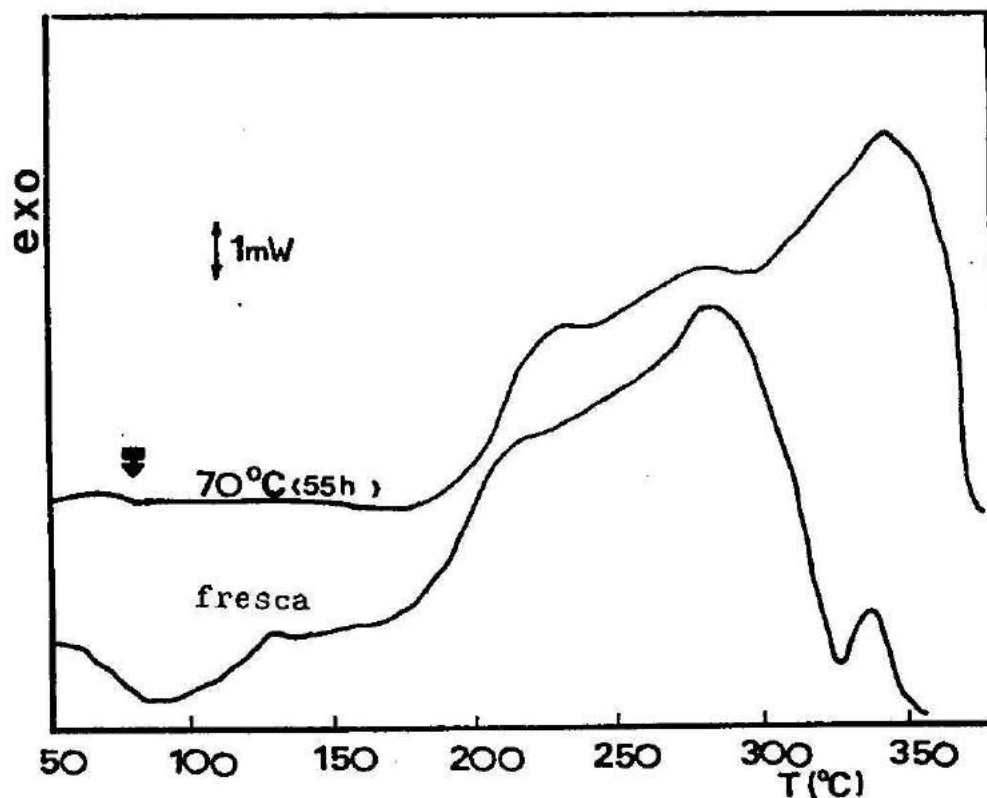


Fig. 37 : DSC de muestras con 8%p.

Esto está de acuerdo con los resultados publicados por -- Bascom et al. [64] dando una $T_g = 71^\circ\text{C}$ para muestras conteniendo 5%P y curadas a 120°C durante 16 hs.

Sin embargo, el valor de T_g^∞ depende de la historia térmica. Así, para las muestras curadas a 70°C se evaluó la fracción másica de solubles (W_s) por medio de extracción con tolueno en un equipo Soxhlet. Para una formulación con 5%P, tiempo de gelación aproximado = 2 hs. y $T_{g\text{DSC}} = 75^\circ\text{C}$, se encontró un valor $W_s = 8\%$. Luego de un poscurado a 100°C durante 48 hs. la W_s resultó próxima a cero.

Evaluando T_g de ambas muestras por el método termomecánico explicado en la sección III.3.3.a, usando una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, se obtuvieron los siguientes resultados:

T curado ($^\circ\text{C}$)	T poscurado ($^\circ\text{C}$)	T_g ($^\circ\text{C}$)
70	---	90
70	100	100

Por lo tanto, la T_g^∞ de la resina epoxi curada a conversión completa y con historia térmica que evite la volatilización de la piperidina previo a su reacción, es próxima a 100°C . Esto está de acuerdo con las observaciones de Manzione et al. [63] (citadas en la introducción), los cuales hallaron para formulaciones de BADGE (Epon 828, Shell)/5% Piperidina :

T curado	T_g
90	102
120	88
135	80

Un uso eficiente de la piperidina como agente de curado requiere un programa de calentamiento partiendo de bajas temperaturas, y que alcance en una segunda etapa de poscurado, temperaturas cercanas a T_g^∞ .

De este modo la reacción de amina secundaria con un grupo

epoxi (Fig.38,a) evitará su volatilización.

Si se desea una red altamente entrecruzada deberá llevarse a cabo una segunda etapa de curado a temperatura por encima de los 180°C.

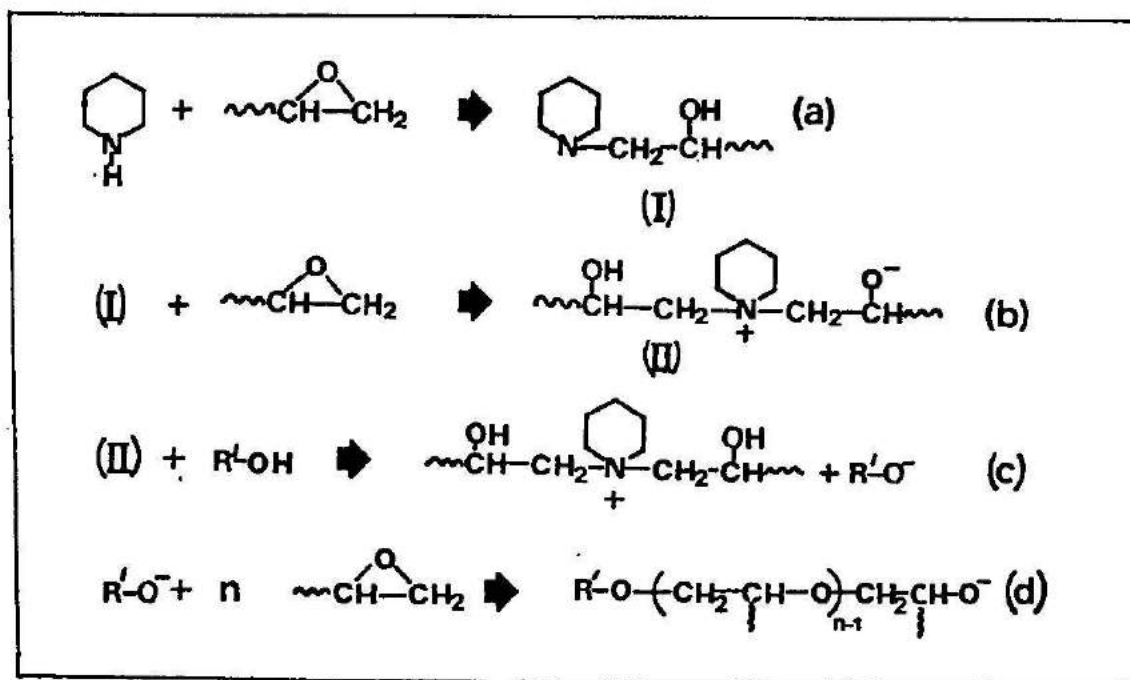


Fig. 38 : Homopolimerización aniónica de la resina epoxi en presencia de piperidina.

III.4.5.- ESTUDIO CINÉTICO

a) Calores de reacción, influencia del porcentaje de P.

En la Fig.39 se observan curvas DSC de calor residual de muestras de 6%P, curadas a 20°C, durante diferentes períodos.

Comparando con la curva obtenida de una muestra fresca a parece una banda exotérmica con un pico centrado en 100-105°C. Es notorio también el incremento en la importancia relativa de los picos a 230°C y 340°C.

La Fig.40 muestra curvas DSC de muestras con diferentes contenidos de piperidina, curadas durante 4 días a 20°C.

Cuanto mayor es el contenido de amina mayor es el área -

del pico a 105°C.

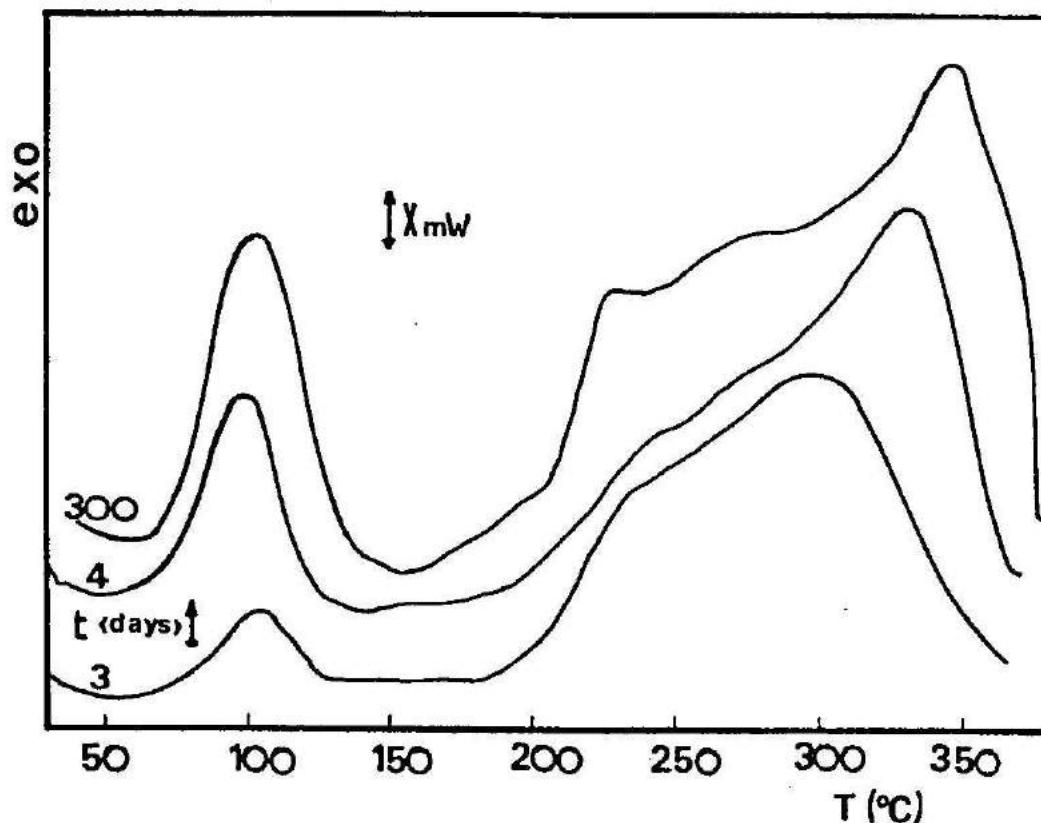


Fig.39 : Corridas DSC de muestras con 6%P, curadas a 20°C durante t (días); t=3 (m=9,1mg, X=2,44 mW), t=4 (m=6,6mg, X=0,976 mW), t=300 (m=6,4mg, X=0,488mW).

Este efecto se aprecia claramente en la Fig.41 donde el calor liberado representado por el pico a 105°C es representado en función del tiempo de curado a 20°C. La extensión de la reacción aumenta con la concentración de piperidina.

Con el objeto de explicar las reacciones involucradas - en el pico de baja temperatura es interesante mencionar los resultados recientes reportados por Galy et al.[68].

Ellos mostraron que la adición de una amina terciaria - (bencil dimetil amina) a una formulación BADGE-DDS (diamino difenil sulfona) lleva a un nuevo pico a 110°C en las corridas de

DSC.

El calor de reacción asociado a este nuevo pico aumenta con la cantidad de amina terciaria y la concentración de grupos epoxi presentes en el sistema. Además, cuando los grupos OH son

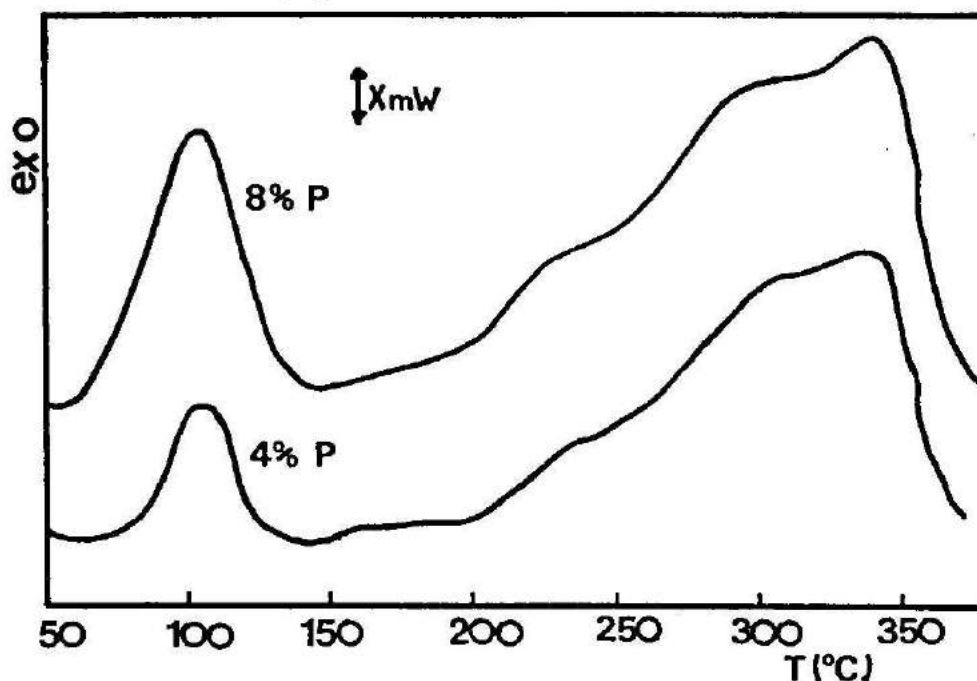


Fig. 40: Corridas DSC de muestras curadas a 20°C durante 4 días: 4%P(m=13,7 mg, X=2,44 mW), 8%P(m=6,9 mg, X=0,976 mW).

eliminados de la formulación, el pico exotérmico desaparece.

Estas observaciones son explicadas atribuyendo el pico exotérmico a la homopolimerización aniónica de grupos epoxi, según el mecanismo propuesto por Schechter y Wynstraa [69] (reacciones b a d, Fig.38).

Debe también existir una reacción de terminación que impida alcanzar conversión completa en la reacción.

En nuestro caso, puede ser propuesta una explicación similar. Los grupos OH y la amina terciaria son generados en la reacción de amina secundaria con grupos epoxi (Fig.38,a) la cual ocu-

re muy lentamente a bajas temperaturas.

Cuando muestras frescas se calientan rápidamente a temperaturas mayores que 60-70°C, se pierde piperidina por vaporización sin transformarse en amina terciaria.

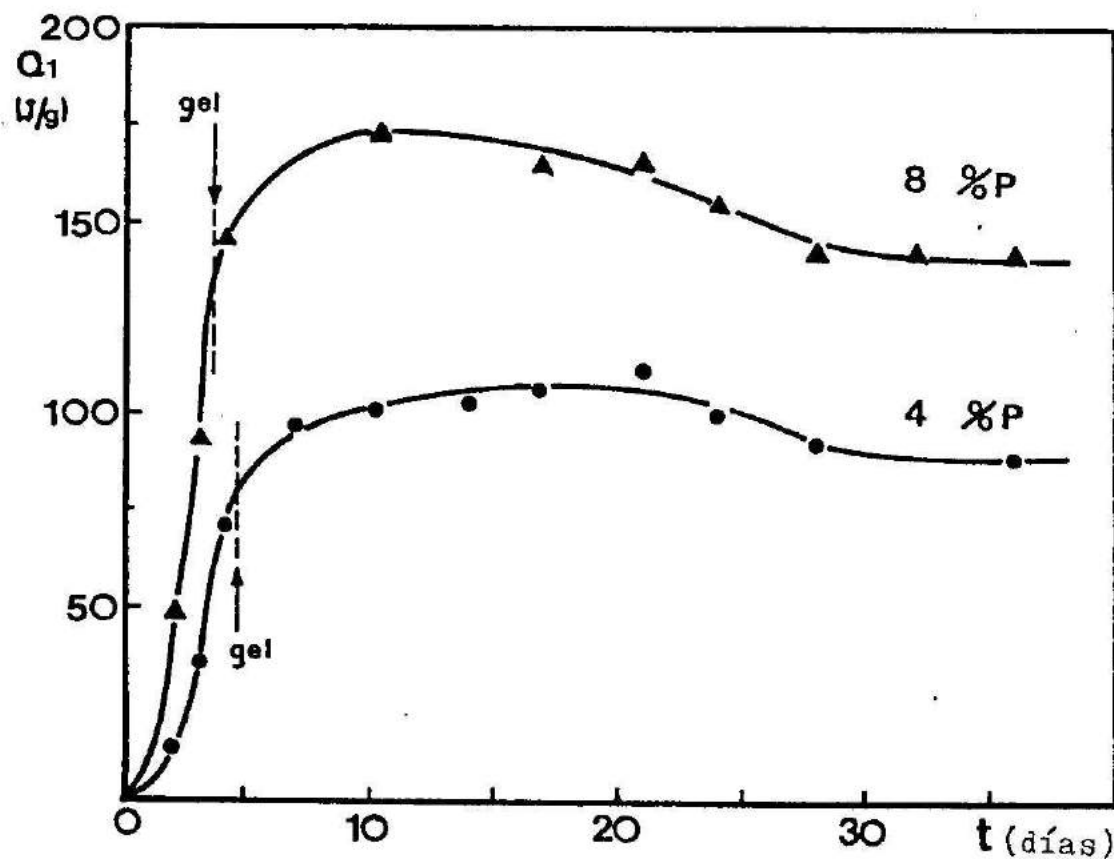


Fig. 41: Calor liberado en el pico DSC a 105°C en función del tiempo de curado a 20°C, para muestras con diferentes contenidos de piperidina.

A 20°C, la reacción apoxi-piperidina tiene lugar lentamente iniciando la homopolimerización de grupos apoxi (Fig. 38).

Esto fue comprobado a través de espectrofotometría IR, cuyos resultados mostraron una disminución en la banda apoxi a 910 cm^{-1} y un incremento en la banda eter a 1120 cm^{-1} , y además por el hecho de que después de varios días tiene lugar la gelación (Fig. 41). La reacción es arrestada finalmente por vitrificación a 20°C, resultando un vidrio gelado [70].

Cuando estas muestras son calentadas en las experiencias DSC se completa la reacción de polieterificación, generando el pico de baja temperatura.

Como lo muestra la Fig.41, la extensión de la reacción se incrementa con el tiempo de curado a 20°C, pasando a través de un máximo y alcanzando luego un valor constante.

Por ejemplo, después de 11 meses a 20°C, una muestra con 8%P liberó $Q_1 = 129 \text{ J/gr}$, comparado con $Q_1 = 142 \text{ J/gr}$ después de un mes a la misma temperatura.

El incremento inicial es explicado por el correspondiente aumentado de la concentración de amina terciaria (Fig.38,a).

El pequeño descenso después del máximo es debido al incremento en el consumo de grupos epoxi a través de la reacción de polieterificación a 20°C. El valor final constante es una consecuencia del arresto de la reacción por vitrificación.

Un valor aproximado de la conversión de grupos epoxi en el pico DSC de baja temperatura puede ser obtenido usando información calorimétrica reportada por Klute y Viehmann^[65].

Ellos mostraron que la reacción de homopolimerización de compuestos epoxi catalizados por aminas terciarias libera alrededor de 92 J/meq.

La Tabla 5 muestra el valor máximo de evolución de calor esperado para muestras con 4%P y 8%P y la fracción de esta cantidad que es actualmente liberada en el pico exotérmico.

Obviamente, la conversión total de grupos epoxi es aumentada por la fracción que ya ha reaccionado a 20°C.

Con respecto a los picos DSC de alta temperatura, las posibles reacciones son:

- i) la eterificación de funcionalidades epoxi remanentes con grupos hidroxilo.
- ii) la polimerización de grupos epoxi por un mecanismo de apertura de anillo
- iii) la isomerización de grupos epoxi a grupos carbonilo, etc.

Estas posibilidades son discutidas en un reciente resumen

publicado de análisis térmico de resinas epoxi [71].

Tabla 5

%P	meq E/gr (1)	meqNH/gr (2)	meq FE/gr (3)=(1)-(2)	Qmax J/gr	Q ₁ max J/gr(e)	Q ₁ max/Qmax %
8	4,944	0,871	4,073	374,7	173	46,2
4	5,134	0,453	4,681	430,7	108	25,1

Explicaciones: E=epoxi, FE= epoxi libre, (e)=experimental.
Extensión de la reacción de grupos epoxi en el pico DSC de baja temperatura(105°C).

Aunque no se realizó en el presente estudio un análisis particular de estos picos, se verificó que un aumento en la conversión a bajas temperaturas lleva a una siminución en el área total de los picos de alta temperatura. Esto prueba que las reacciones químicas involucradas están relacionadas con la presencia de grupos epoxi no reaccionados.

III.4.5,b.- HOMOPOLIMERIZACION ANIONICA (análisis fenomenológico)

Un análisis cinético fenomenológico de la homopolimerización (pico DSC de baja temperatura) fue llevado a cabo de la siguiente manera:

si llamamos x a la extensión de la reacción de grupos epoxi en el pico de baja temperatura (0 x 1), la velocidad de reacción puede escribirse:

$$v_x = dx/dt = A \cdot (1-x)^n \cdot \exp(-E/RT)$$

Con un valor de n=1,3 se logra, para %P = 4-8, un ajuste excelente de las curvas experimentales.

La Fig. 42 muestra la regresión para muestras con 8%P curadas a 20°C durante diferentes períodos.

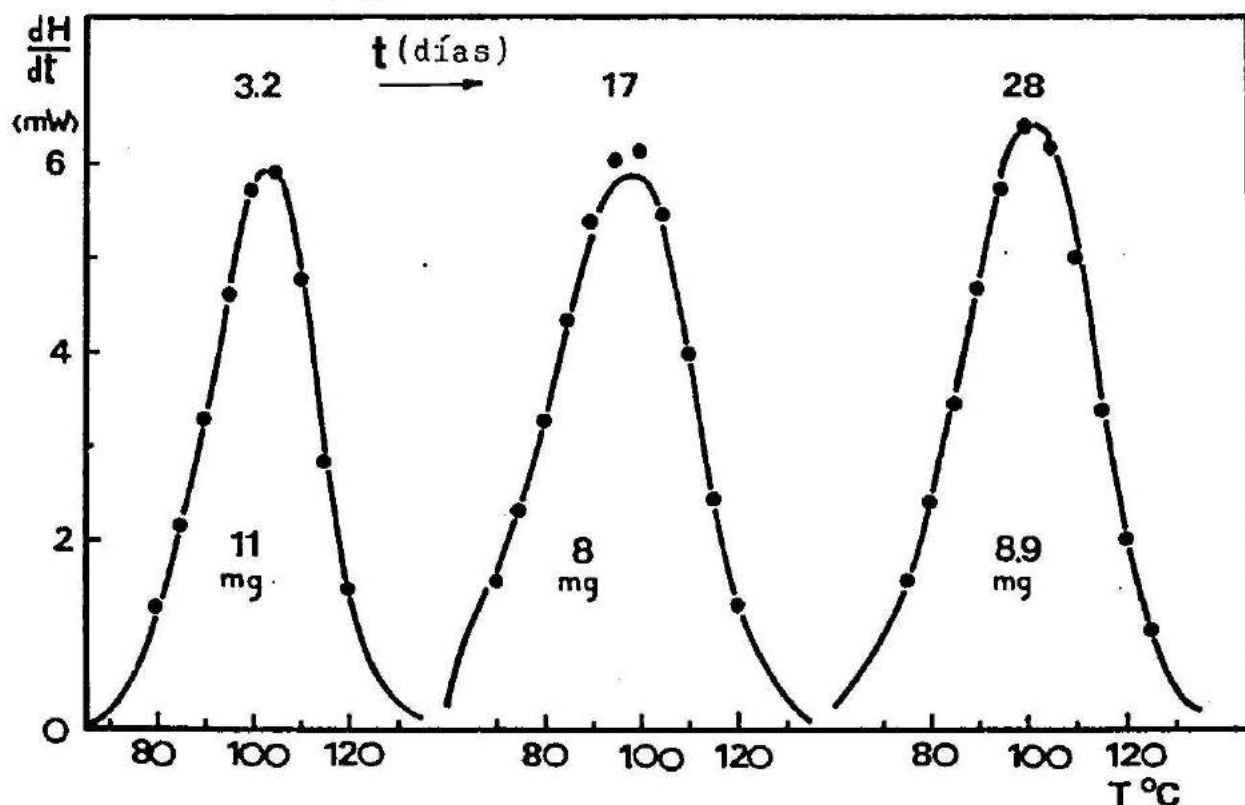


Fig.42 : Regresión de la ecuación de orden 1,3 para la homopolimerización aniónica (pico DSC de baja temperatura). Líneas llenas corresponden a información experimental - DSC para muestras con 8%P curadas a 20°C durante diferentes períodos. Los puntos son valores predichos por la ecuación cinética fenomenológica.

En la Fig.43 se observa la energía de activación en función del tiempo de curado a 20°C para muestras con diferente contenido de piperidina.

Cuando se alcanzan tiempos de curado cercanos a los de transformación completa de piperidina en una amina terciaria (ver discusión en relación con la Fig.41), la energía de activación cae a un valor casi constante.

Así, una energía de activación total para el proceso de homopolimerización aniónica es $E = 90 \text{ KJ/mol}$, independientemente del contenido de piperidina.

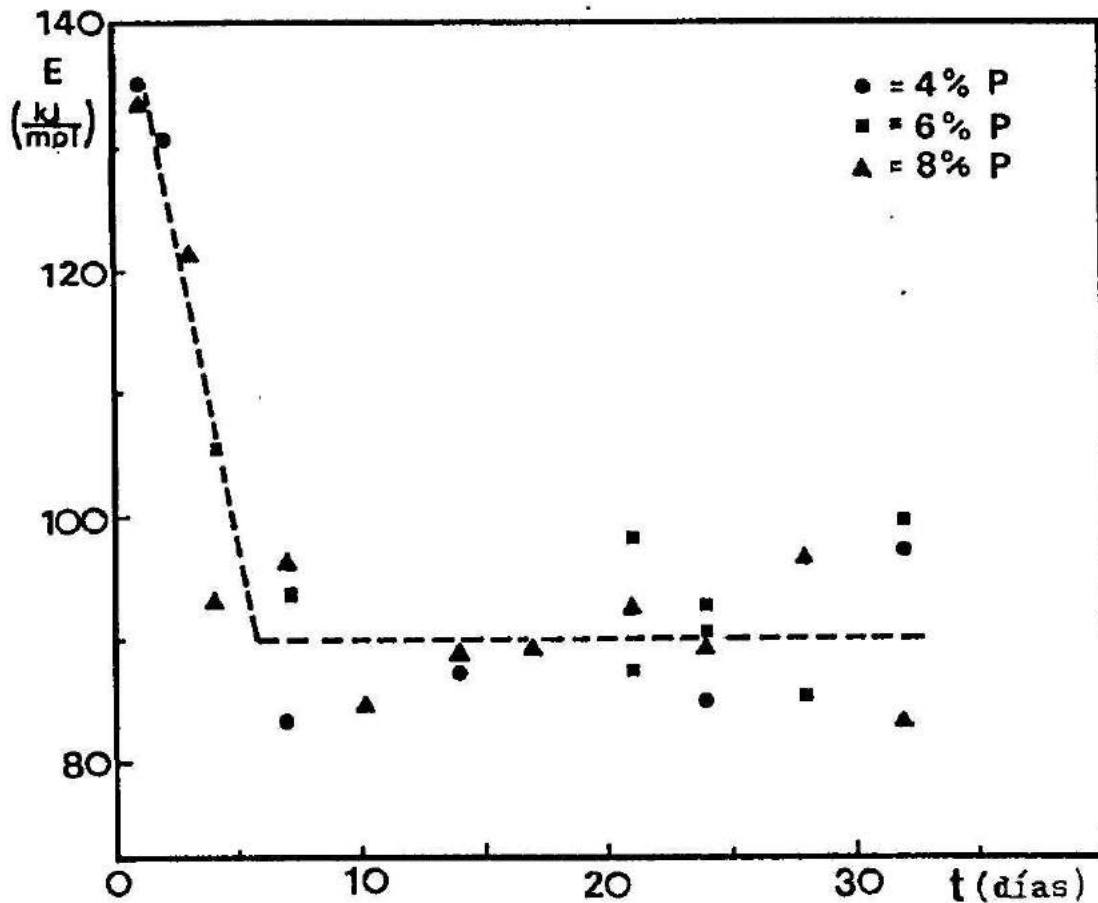


Fig.43 : Energía de activación de homopolimerización aniónica (pico DSC de baja temperatura) como una función del tiempo de curado a 20°C, para muestras con diferentes contenidos de piperidina.

III.4.6.- CONCLUSIONES

El uso adecuado de piperidina para la reacción de entrecruzamiento de resinas epoxi requiere un programa de curado que brinde el tiempo necesario a baja temperatura para la transformación de la amina secundaria en terciaria.

Esto inicia la homopolimerización aniónica y lleva a una estructura de uniones éter, de alta resistencia química, evitando la volatilización parcial de la piperidina. La reacción es arrestada por vitrificación a la temperatura de curado.

Luego, un poscurado a 100°C permitiría completar la reac

ción (medida por la fracción de solubles) y alcanzar un T_g^∞ próximo a 100°C.

Poscurados a temperaturas en el rango 180-340°C completaría la reacción de grupos epoxi por otros mecanismos, llevando a redes altamente entrecruzadas.

III.5.- PREPARACION DEL IPN

III.5.1.- Consideraciones Generales

La manufactura reproducible de compuestos epoxi, con tiempos de servicio definidos bajo ciertas condiciones ambientales, requiere el conocimiento de los parámetros que afectan las condiciones de procesamiento y la estructura resultante del material compuesto.

Las reacciones de curado controlan el procesamiento y la estructura de la red final y por lo tanto la respuesta mecánica del sistema.

Los estudios realizados sobre los componentes (redes) individuales nos permiten analizar algunas tendencias con el objeto de desarrollar formulaciones adecuadas (III.5.3).

En la sección III.2 se consideró el efecto de los recubrimientos poliméricos protectores de metales, que actúan como barreras para la difusión de los gases que producen la formación de celdas completas de corrosión (P.e. O_2 y H_2O).

Apicella y Nicolais [72] estudiaron la influencia del agua sobre las propiedades de matrices epoxi.

Las moléculas de agua tienden a plastificar las resinas.

La difusión de agua en los polímeros vítreos, que interactúan con la molécula penetrante, está caracterizada por varios mecanismos de sorción:

- a) dilución en el volumen libre de la red
- b) puentes hidrógeno involucrando grupos hidrofílicos de la estructura

c) adsorción en superficie de huecos (asociados al exceso de volumen libre en el estado vítreo).

La homopolimerización de la resina epoxi lleva a estructura éter de gran resistencia química y además la reacción de --NCO con los OH de la misma hará disminuir la posibilidad de absorción de agua.

En la referencia [72] se muestra una gran tendencia a la sorción por puentes hidrógeno en sistemas ricos en grupos amino secundarios. Así para sistemas formulados con BADGE donde todos los grupos amino secundarios han reaccionado se encuentra evidencia del mecanismo de sorción a), solamente, lo cual origina plasticación y daño micromecánico (Crazing).

En general, en un sistema más denso (sistema muy entrecruzado) la habilidad del agua para difundir en el volumen libre disponible es menor.

En la referencia [49] se menciona que la presencia de --aceite de ricino y derivados en formulaciones de poliuretanos imparte excelente resistencia al agua, así como eficiente mojado superficial a los fines de su aplicación como recubrimiento.

Con el objeto de formular un material termorrígido de utilidad como recubrimiento resistente al impacto, en la sección --III.1 se discutió la importancia de la incorporación de un elastómero y la influencia de distintas variables tales como:

- extensión del mezclado
- concentración y estado de dispersión de la goma
- temperatura de transición vítreo de la misma y
- grado de acople entre las fases.

De este modo se decidió formular un sistema IPN como medio de alcanzar un íntimo mezclado entre las fases.

Las causas de la elección de una técnica de preparación simultánea fueron varias:

- flexibilidad en la formulación (% de goma incorporable)

- facilidad de aplicación del recubrimiento.
- posibilidad del diseño en condiciones de operación que, partiendo de monómeros altamente compatibles en el estado inicial, alcancen la gelación simultánea sin separación de fases.

Este último punto hace conveniente generar el elastómero (aceite de ricino/TDI) sin catalizador, buscando así acercar los valores de tiempos de gelación de ambas redes.

Como se mencionó en la sección III.1 existe una relación entre la inserción de las redes y la limitación a la separación de fases (compatibilidad forzada).

Esto conduce a materiales de Tg única y ancha, comprendida entre las Tg de los componentes puros.

Esta es la situación previsible en un sistema epoxi-poliuretano sin el uso de agentes de bloqueo de funcionalidades.

En nuestro caso, se producirán las siguientes interacciones entre ambos sistemas:

- a) reacción de TDI con piperidina, generando una urea substituída (los isocianatos reaccionan mucho más rápidamente con las aminas que con los alcoholes secundarios).



- b) participación de la urea substituída como catalizador de la homopolimerización de la resina epoxi (evidencia experimental).
- c) Formación de la red de poliuretano por reacción de los grupos NCO remanentes de la reacción con la piperidina, con los grupos OH secundarios, tanto del aceite como de la resina epoxi.

Se observa que la interacción entre ambos sistemas modifica el tipo de iniciador de homopolimerización de la resina epoxi (experimentalmente se observa que la misma tiene lugar conduciendo a redes con una Tg similar a las que se obtienen iniciando con

piperidina pura).

En la sección siguiente se presenta un modelo del sistema de reacción que permite predecir valores iniciales adecuados de porcentaje de elastómero y relación de equivalentes de NCO a equivalentes de OH, para una dada matriz definida por una relación fija epoxi/piperidina.

III.5.2.- DISEÑO DEL MATERIAL: Modelo estadístico

Se modela el sistema de reacción para predecir el grado de inserción del componente elastomérico (aceite de ricino/TDI) en la red. Concretamente, se intenta precisar la fracción másica del aceite que constituye material soluble, cadenas pendientes en el gel o cadenas elásticas en el gel, en función de la formulación elegida.

Las distintas estructuras tendrán, presumiblemente distintas propiedades térmicas y mecánicas.

Hipótesis del modelo:

- 1.- Toda la piperidina reacciona con TDI como primera etapa de la reacción, dando una urea sustituida.
- 2.- La urea sustituida cataliza la homopolimerización de epoxi y queda finalmente incorporada al gel.
- 3.- Los grupos NCO reaccionan completamente en una segunda etapa con los grupos OH del aceite y de la resina epoxi.
- 4.- La reactividad de los OH secundarios del aceite y de la resina epoxi es la misma.

Objetivos:

- a) Calcular la distribución en masa del aceite, determinando: fracción en el sol, fracción de cadenas pendientes y fracción de gel.
- b) predecir para que formulación inicial se maximiza la fracción de cadenas pendientes en el IPN insertado.

Desarrollo:

Las fracciones molares de moléculas de aceite con 0,1, 2 y 3 grupos OH por molécula, suponiendo ocupación al azar, está dada por:

$$x_0 = 0,001 \quad , \quad x_1 = 0,027 \quad , \quad x_2 = 0,243 \quad \text{y} \quad x_3 = 0,729$$

Los pesos equivalentes de los respectivos componentes son:

$$Pe_{\text{aceite}} = 343,845 \text{ gr} \quad , \quad Pe_{\text{piperidina}} = 85,15 \text{ gr}$$

$$Pe_{\text{TDI}} = 87 \text{ gr} \quad \text{y} \quad Pe_{\text{epoxi}} = 187,35 \text{ gr}$$

La resina epoxi cuenta con una relación inicial $(\text{OH})^\circ / (\text{epoxi})^\circ$:

$$(\text{OH})^\circ / (\text{epoxi})^\circ = 0,061$$

Si defino:

$$\text{NCO} = \text{eq NCO/masa total}, \quad \text{NH} = \text{eq piperidina/masa total}$$

$$\text{OH(c.o.)} = \text{eq OH aceite/masa total y}$$

$$\text{OH(ep)} = \text{eq OH epoxi/masa total}$$

$$\text{conversión de grupos } \text{OH} = p_A$$

$$p_A = (\text{NCO} - \text{NH}) / (\text{OH(c.o.)} + \text{OH(ep)}) = (\text{OH reaccionados}) / (\text{OH totales})$$

$$z = \text{OH(c.o.)} / (\text{OH(c.o.)} + \text{OH(ep)}) = \text{OH(c.o.)} / (\text{OH totales})$$

Se imponen las cotas $p_A > 0$, para que parte del aceite se incorpore al gel y $p_A \leq 1$, para evitar el NCO en exceso.

Se define:

$$R = \text{eq (NH)}^\circ / \text{eq (NCO)}^\circ$$

$$\text{AMI} = \text{masa piperidina/masa epoxi}$$

$$\text{POR} = \text{masa aceite/masa epoxi}$$

$$r = \text{eq (NCO)}^\circ / \text{eq (OH(c.o.))}^\circ$$

A efectos de cumplir con la condición $0 < p_A < 1$, debe verificarse que:

$$(1 - 1/(r \cdot z)) \leq R < 1$$

$$r_{\min} < r \leq r_{\max}$$

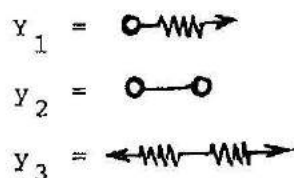
donde:

$$r_{\min} = (AMI \cdot 343,845) / (85,15 \cdot POR)$$

$$r_{\max} = ((POR/343,845) + (0,061/187,35) + (AMI/85,15)) \cdot (343,845/POR)$$

En una primera etapa se produce la reacción del diisocianato con piperidina.

Si le asignamos al grupo NCO sin reaccionar el símbolo \bullet y a la estructura correspondiente a la piperidina reaccionada con NCO el símbolo --- , tendremos luego de la primera etapa las especies:



donde y_i representa fracciones molares.

Los extremos $\text{---} \rightarrow$ estarán unidos al gel por medio de la reacción de homopolimerización de grupos epoxi.

Los extremos \bullet podrán reaccionar tanto con los OH del aceite como con los de la resina epoxi.

Aceptando, como aproximación, que la reactividad de ambos NCO es la misma, la probabilidad de encontrar un grupo NCO reaccionado luego de la primera etapa es R.

Luego:

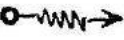

$$Y_1 = (1-R) \cdot 2 \cdot R$$

$$Y_2 = (1-R)^2$$

$$Y_3 = R^2$$

donde : $y_1 + y_2 + y_3 = 1$

Planteo estadístico:

Llamamos: A = OH del aceite
 A' = OH de la resina epoxi
 B₁ = NCO de 
 B₂ = NCO de 

Analizamos el sistema luego de la segunda etapa (conversión completa de grupos NCO).

La probabilidad de que mirando hacia afuera de un A la cadena sea finita estará dada por:

$$P(F_A^{\text{out}}) = (1-p_A) + p_A \left\{ \left(\frac{y_1}{y_1 + 2 \cdot y_2} \right) \cdot P(F_{B_1}^{\text{in}}) + \left(\frac{2 \cdot y_2}{y_1 + 2 \cdot y_2} \right) \cdot P(F_{B_2}^{\text{in}}) \right\}$$

$$P(F_{B_1}^{\text{in}}) = 0$$

$$P(F_{B_2}^{\text{in}}) = P(F_{B_2}^{\text{out}})$$

$$P(F_{B_2}^{\text{out}}) = (1-z) \cdot P(F_{A'}^{\text{in}}) + (z/2, 7) \{ x_1 \cdot P(F_{A_1}^{\text{in}}) + 2 \cdot x_2 \cdot P(F_{A_2}^{\text{in}}) + 3 \cdot x_3 \cdot P(F_{A_3}^{\text{in}}) \}$$

$$P(F_{A'}^{\text{in}}) = 0$$

$$P(F_{A_1}^{\text{in}}) = 1$$

$$P(F_{A_2}^{\text{in}}) = P(F_A^{\text{out}})$$

$$P(F_{A_3}^{\text{in}}) = [P(F_A^{\text{out}})]^2$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones se obtiene:

$$P(F_A^{\text{out}}) = (1-\alpha) + \beta \cdot \{ x_1 + 2 \cdot x_2 \cdot P(F_A^{\text{out}}) + 3 \cdot x_3 \cdot [P(F_A^{\text{out}})]^2 \} ,$$

donde : $\alpha = 1-p_A$ y $\beta = (2.y_2.p_A.z)/((y_1+2.y_2).2,7)$

α y β son parámetros que dependen de la formulación elegida.

a) Cálculo de las fracciones máxicas de aceite en el sol (f_s), en las cadenas pendientes (f_p) y en el gel (f_g).

$$f_s = x_0 + x_1 \cdot P(F_A^{\text{out}}) + x_2 \cdot [P(F_A^{\text{out}})]^2 + x_3 \cdot [P(F_A^{\text{out}})]^3$$

$$f_p = x_1 \cdot [1-P(F_A^{\text{out}})] + 2 \cdot x_2 \cdot P(F_A^{\text{out}}) \cdot [1-P(F_A^{\text{out}})] + 3 \cdot x_3 \cdot [P(F_A^{\text{out}})]^2 \cdot [1-P(F_A^{\text{out}})] + x_3 \cdot P(F_A^{\text{out}}) \cdot [1-P(F_A^{\text{out}})]^2$$

$$f_g = 1-f_s-f_p$$

Fijando dos niveles de fase elastomérica (POR=0,2/0,4) y una cantidad de piperidina fijada por AMI = 0,05, la proporción de grupos NCO, expresada a través del parámetro r , que conduce a una máxima fracción de aceite en cadenas pendientes, se indica en la Tabla 6.

TABLA 6

AMI = 0,05

POR	r_{max}	r_{min}	f_s	f_g	f_p_{max}	r	$P(F_A^{\text{out}})$
0,2	2,5693	1,009	0,2347	0,2520	0,5132	1,75	0,5742
0,4	1,7846	0,5047	0,2425	0,2441	0,5133	1,15	0,5818

En las Fig. 44 y 45 se observa la distribución del aceite en el material elástico, soluble o en cadenas pendientes, en función de la formulación elegida (r).

En función de estos resultados vemos que los materiales obtenidos por esta vía varían entre termorrígidos plastificados, -

copolímeros y polímeros interpenetrados insertados.

Así, cuando $r \rightarrow r_{\min}$ el sistema consiste en una matriz epoxi plastificada con aceite no reaccionado.

En el otro extremo, $r \rightarrow r_{\max}$, el material puede visualizarse como una red entrecruzada de epoxi, que a su vez está entrecruzada por cortos fragmentos de una red de poliuretano.

Para r intermedios, la red entrecruzante tiene un número grande de cadenas pendientes de la molécula de aceite (OH no reaccionados).

A efectos de acercarse más a la imagen de un IPN insertado, se decidió preparar materiales a partir de prepolímeros de ambas redes, avanzados hasta conversiones significativas (menores a las de gelación). Esto permite visualizar al material final como constituido por una matriz entrecruzada de epoxi, con inserciones de largos fragmentos de una red elastomérica de poliuretano.

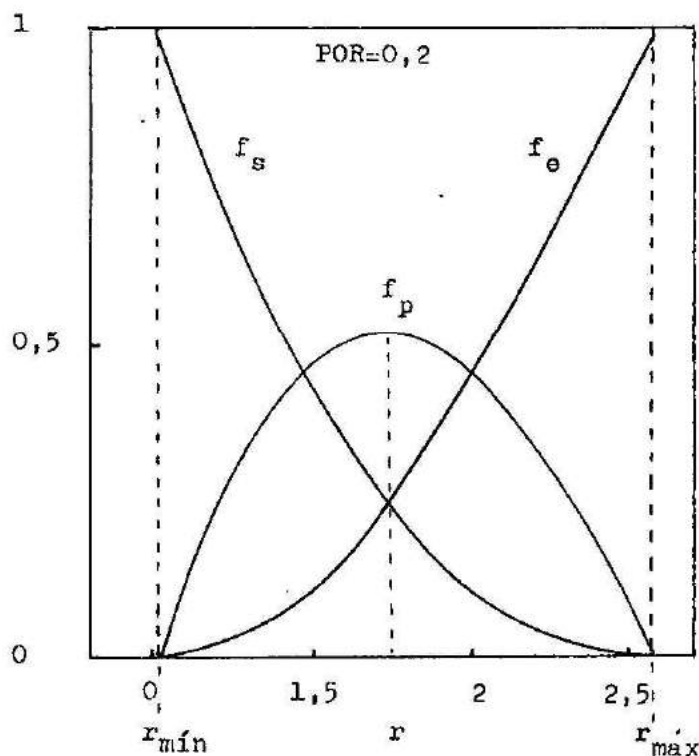


Fig.44: Diseño del IPN, modelo estadístico: distribución en masa de aceite (fracción en el sol f_s , en cadenas pendientes f_p y en el gel f_g) en función de la formulación elegida (r). (Epoxi/piperidina 5%, $POR=0,2$).

III.5.3.- Desarrollo experimental

Las muestras preparadas por mezcla simultánea de monómeros, o a partir de prepolímeros mezclados a un tiempo previo a la gelación, fueron curadas isotérmicamente, durante 48 hs., y poscuradas a 100°C durante 24 hs.

El mezclado fue realizado, a temperatura ambiente a partir de los monómeros y a 70°C en el caso de prepolímeros, durante, aproximadamente, 20 seg con un mezclador de hélice de 3 paletas impulsado por un motor de 2.200 rpm.

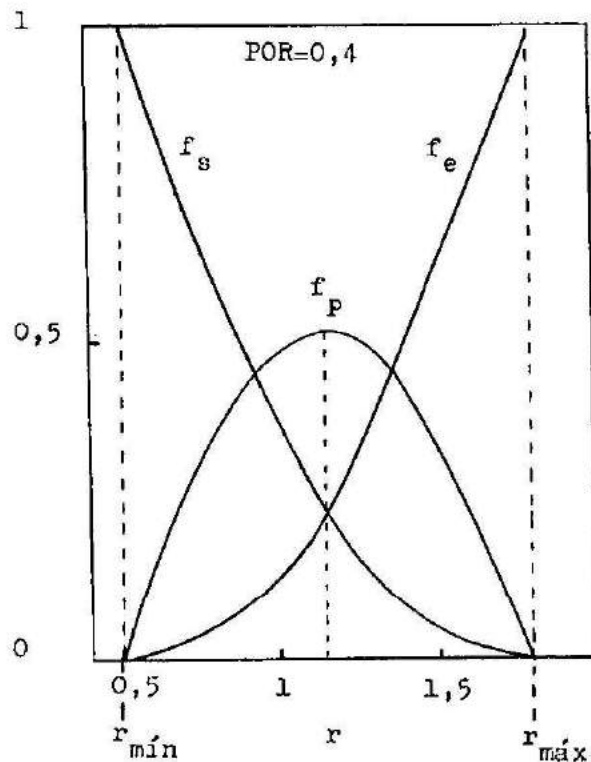


Fig. 45: Diseño del IPN, modelo estadístico: distribución en masa del aceite (fracción en el sol f_s , en cadenas pendientes f_p y en el gel f_g) en función de la formulación elegida (r). (Epoxi/piperidina 5%, POR = 0,4).

Preparación de muestras por mezcla simultánea de los monómeros a tiempo cero.

En la tabla 7 se observan las distintas formulaciones en-

sayadas.

Preparación de muestras a partir de prepolímeros

Los tiempos de gelación (tg) de los sistemas individuales, epoxi-piperidina y aceite de ricino-TDI a 70°C fueron determinados experimentalmente, siendo:

$$t_{g_{ep/piperidina\ 5\%}} \approx 2\ \text{hs.}\ 10'$$

$$t_{g_{aceite/TDI(r=1)}} \approx 1\ \text{h}$$

TABLA 7

Muestra N°	Piperidina (AMI)	Aceite de ricino (POR)	$r = \frac{(NCO)^\circ}{(OH(c.o.))^\circ}$	r_{min}	r_{max}
1	0,0427	0	0		
2	0,049	0	0		
3	0,05	0,2364	1	0,854	2,327
4	0,0503	0,20	1,7442	1,016	2,575
5	0,05	0,203	2,528	0,995	2,546
6	0,0529	0,30	0,973	0,712	2,085
7	0,0504	0,4045	1	0,503	1,78
8	0,05	0,40	1,756	0,505	1,784
9	0,0501	0,504	0,848	0,401	1,623

En base a estos resultados se prepararon las siguientes - muestras:

Muestra N°1 = Prep.1

epoxi/piperidina (AMI=0,05) $t_{reacción} = 2\ \text{hs.} \dots T = 70^\circ\text{C}$

aceite /TDI (r=1) $t_{reacción} = 45\ \text{minutos} \ T = 70^\circ\text{C}$

$P_{NCO} = 0,62$

El valor de POR fue de 0,193.

La alta viscosidad del medio impidió un perfecto mezclado.

Muestra N°2 = Prep. 2

epoxi/piperidina (AMI=0,05) $t_{\text{reacción}} = 50$ minutosT=70°C

aceite/TDI (r=1) $t_{\text{reacción}} = 30$ minutosT=70°C

$p_{\text{NCO}} = 0,43$

El valor de POR fue de 0,195

Los tiempos de reacción indicados incluyen un período inicial de calentamiento hasta alcanzar los 70°C desde T ambiente.

La conversión del elastómero en el momento de mezcla se determinó en base a la titulación de grupos NCO, utilizando una técnica analítica (ASTM D-1638-70), que consiste en reaccionar los grupos NCO residuales con exceso de dibutil amina, y titular por retorno con ClH, usando verde de bromo cresol como indicador.

III.5.4.- CARACTERIZACION DE LAS FORMULACIONES

III.5.4.a.- Fracción de solubles

La fracción de solubles presente en las muestras se determinó mediante extracción con tolueno en un equipo Soxhlet, durante 45 hs. hasta constancia de peso.

A partir del modelo estadístico desarrollado en III.5.2 se puede calcular la fracción másica de material soluble, W_s , presente en el material compuesto.

$$W_s = W_{AF_0} + W_{AF_1} \cdot P(F_A^{\text{out}}) + W_{AF_2} \cdot [P(F_A^{\text{out}})]^2 + W_{AF_3} \cdot [P(F_A^{\text{out}})]^3 + \\ + W_{B_2} \cdot ((2 \cdot y_2) / (y_1 + 2 \cdot y_2)) \cdot [P(F_{B_2}^{\text{out}})]^2$$

$$P(F_{B_2}^{\text{out}}) = (z/2,7) \cdot [x_1 + 2 \cdot x_2 \cdot P(F_A^{\text{out}}) + 3 \cdot x_3 \cdot [P(F_A^{\text{out}})]^2]$$

Los cálculos se hacen sobre la base de una masa total, m_T , calculada por unidad de masa de resina epoxi:

$$m_T = 1 + \text{POR} + \text{AMI} + ((r \cdot 87)/343,845) \cdot \text{POR}$$

$$W_{AF_0} = 0,001 \cdot (\text{POR}/m_T)$$

$$W_{AF_1} = 0,027 \cdot (\text{POR}/m_T)$$

$$W_{AF_2} = 0,243 \cdot (\text{POR}/m_T)$$

$$W_{AF_3} = 0,729 \cdot (\text{POR}/m_T)$$

$$W_{B_2} = ((r \cdot 87)/343,845) \cdot (\text{POR}/m_T)$$

En la Tabla 8 se indican los valores de fracción de solubles predichos por el modelo y los determinados experimentalmente.

TABLA 8

Muestra N°	POR	r	Ws % (exp)	Ws % (teórico)
2	0	0	1	0
3	0,2364	1	11,7	13,7
4	0,2	1,7442	15	3,8
7	0,4045	1	12	10,3
8	0,4	1,756	28	0,05

Estos ensayos muestran que el modelo de estructura que se ha formulado en III.5.2, sólo se verifica -al menos en lo que concierne a la predicción del material soluble- para valores de r próximos a $r_{\text{mín}}$.

Para valores de r próximos a $r_{\text{máx}}$ los resultados muestran que el material tiene una fracción de solubles muy significativa, lo que indica una escasa inserción a la matriz epoxi.

Esto puede explicarse por una menor reactividad de los OH de la resina epoxi respecto a los del aceite, así como por una separación de fases prematura durante la polimerización.

Si recalculamos el WS % teórico suponiendo que el aceite y el exceso de TDI no están insertados mediante las ecuaciones:

$$W_s = W_{AF} + W_{B_2} \cdot (1-R)$$

$$1-R = (eq(NCO)^\circ - eq(NH)^\circ) / eq(NCO)^\circ$$

$$W_s = (POR/m_T) \cdot (1 + (r \cdot (1-R) \cdot 87) / 343,845)$$

$$R = AMI \cdot 343,845 / (85,15 \cdot POR \cdot r)$$

podemos construir la Tabla 9 donde se observa un mayor acuerdo en los valores de fracción de solubles teórico y experimental para las muestras 4 y 8.

TABLA 9

Muestra	r	R	m _T	POR	Ws(teor)	Ws(exp)
3	1	0,8541	1,3462	0,2364	18,2	11,7
4	1,7442	0,5823	1,3386	0,20	17,7	15
7	1	0,5031	1,5572	0,4045	29,2	12
8	1,756	0,2875	1,6278	0,40	32,3	28

III.5.4.b.- Transiciones vítreas

Los métodos disponibles para medir Tg pueden dividirse en dos grupos: mecánicos y no mecánicos. Entre los no mecánicos, el más conocido es el de calorimetría diferencial dinámica (DSC) citado en la sección III.4.3.-

Lipatov et al. [73] utilizan una técnica combinada de espectroscopía NMR y cromatografía gaseosa inversa para el estudio

de las temperaturas de transición vítrea de regiones de interfa--
ses en materiales compuestos.

Entre los métodos mecánicos podemos citar:

- i) Analizador termomecánico. Se mide la dilatación lineal en --
función de la temperatura.
- ii) Péndulo torsional [74] y fibra de torsión [75]. Se mide el -
módulo elástico E' y el módulo de pérdida E'' .
 E' es una medida de la rigidez del material y está relacionada
do con la fracción de energía recuperada durante una deformaci
ción.
 E'' es una medida de la energía perdida durante el ensayo me-
cánico.
Ambos son las componentes del módulo complejo $E^* = E' + i E''$
- iii) Rheovibron y equipos similares. Permiten detectar el módulo
complejo E^* y la tangente de pérdida ($\tan \delta = E''/E'$), al es-
tirar una tira del material en forma cíclica, a bajas frecuenci
as ($\sim 100\text{Hz}$).

Los experimentos ii) e iii) son referidos normalmente co-
mo DMS (dynamic mechanical spectroscopy). Los métodos mecánicos -
son más sensibles y brindan más información que los otros. En ba-
se a esto y a la disponibilidad propia de equipos se decidió ana-
lizar las formulaciones según la técnica i).

Se cortaron muestras cilíndricas de 1 cm de diámetro y --
3-4 mm de espesor las que fueron ensayadas con un equipo TMA.943
y Analizador térmico DuPont 990, cuyo esquema y principio de fun-
cionamiento fue detallado en la sección III.3.3.a.-

Las muestras se llevaron a temperatura inicial de -100°C
por medio de enfriamiento del bloque calefactor de plata con N_2
líquido colocado en el vaso Dewar (Fig.25). Luego se aplicó un --
programa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar $120-130^\circ\text{C}$.

En la Fig. 46 se observan los tipos de señal que este --

equipo puede brindar.

Y indica posición de la cánula (relacionado con la magnitud de la dilatación vertical de la muestra) (μm) en función de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

Y' es la señal derivada de la anterior ($\mu\text{m}/\text{min}$).

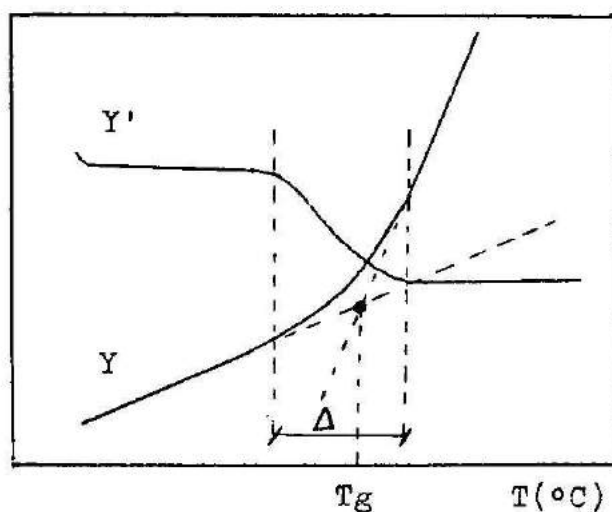


Fig. 46: Señales ideales que brinda un Analizador Termomecánico (TMA 943). Dilatación vertical de la muestra ($Y, \mu\text{m}$) en función de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$), Y' = señal derivada de Y ($\mu\text{m}/\text{min}$).

La Fig.46 representa una señal ideal. En la práctica se obtienen señales como la indicada en la Fig.47 [76]. La región Δ , obtenida por proyección de los puntos a y b sobre el eje T , indica el rango de temperatura que permite la movilización de segmentos de cadenas en el material.

Cuando dos polímeros forman una mezcla de fases separadas, cada una retiene su T_g . En el límite de compatibilidad (mutua solubilidad), se debería observar una sola T_g .

En general esta transición puede ser ancha o angosta dependiendo del grado de mezclado.

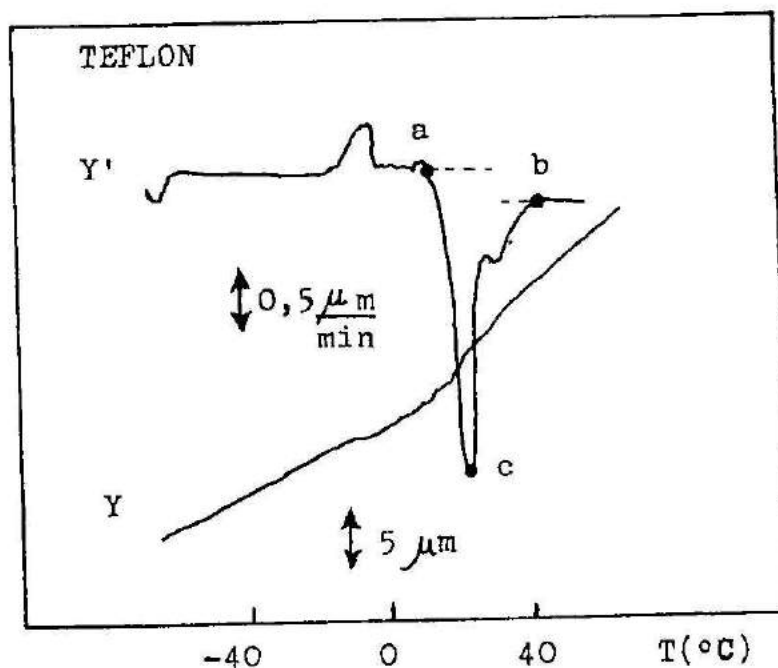


Fig. 47: Señal real obtenida de un Analizador Termomecánico (TMA 943). Dilatación vertical de la muestra de Teflon, Y (μm) en función de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$). Y' = señal derivada de Y ($\mu\text{m}/\text{min}$).

El comportamiento de un IPN insertado depende de las propiedades de los componentes, de la morfología y composición de las fases y de las interacciones entre ellas.

Aún no existe una técnica que brinde una prueba directa de la interpenetración de las fases, ni un medio suficientemente sensible para establecer química o físicamente la verdadera extensión de la inserción de las redes.

En este sentido, Frisch y Gillispie [30] reportaron la aplicación de espectroscopía de fotoluminiscencia laser, en función de la temperatura, para resolver los movimientos moleculares de las redes componentes, para algunos casos particulares.

Sin embargo, a través de un análisis del corrimiento y en

sanchamiento de las Tg de los componentes poliméricos, puede extraerse información cualitativa acerca de la composición de las fases.

En la Tabla 10 se indican los valores de Tg, obtenidos tomando en cuenta el pico de la señal derivada (punto c de la Fig. 47).

TABLA 10

N° muestra	Piperidina (AMI)	Aceite de ricino (POR)	r	Tg (°C)
1	0,0427	0	0	100
2	0,049	0	0	100
3	0,05	0,2364	1	70
4	0,0503	0,20	1,7442	80
5	0,05	0,203	2,528	90
6	0,0529	0,30	0,973	60
7	0,0504	0,4045	1	55
8	0,05	0,40	1,756	25 y 75
9	0,0501	0,504	0,848	50

Estos valores por sí solos tienen un valor relativo, siendo necesario analizar los diagramas obtenidos, que muestran una diferencia notable en los valores de Δ .

Para el sistema epoxi/piperidina puro, Δ es estrecho, del orden de los 10°C alrededor de Tg, mientras que para el resto de las formulaciones se alcanzan $\Delta = 30=40^\circ\text{C}$.

En las Fig. 48 a 54 se observan termogramas obtenidos para las muestras preparadas a partir de los prepolímeros Prep.1 y Prep.2 y para las muestras N° 2,3,4,7 y 8 de la Tabla 7.

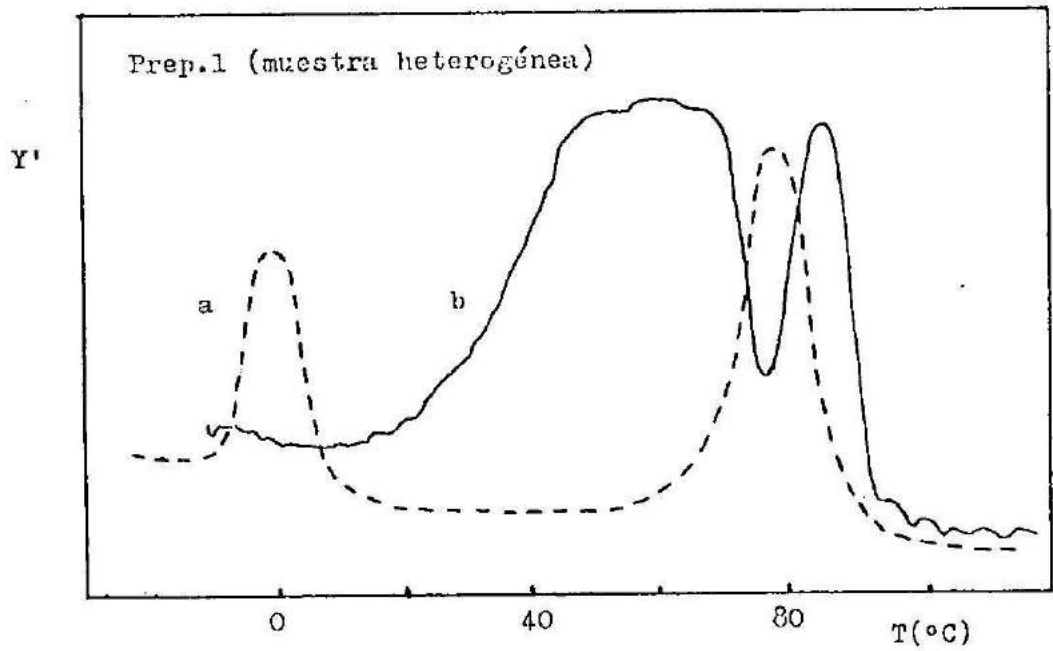


Fig. 48 : Señal Y' ($\mu\text{m}/\text{min}$), dilatación lineal/tiempo, en función de la temperatura, obtenida con un Analizador Termomecánico (TMA 943) DuPont y velocidad de calentamiento = $5^\circ\text{C}/\text{min}$, para la muestra Prep.1 de la -- Tabla 7.

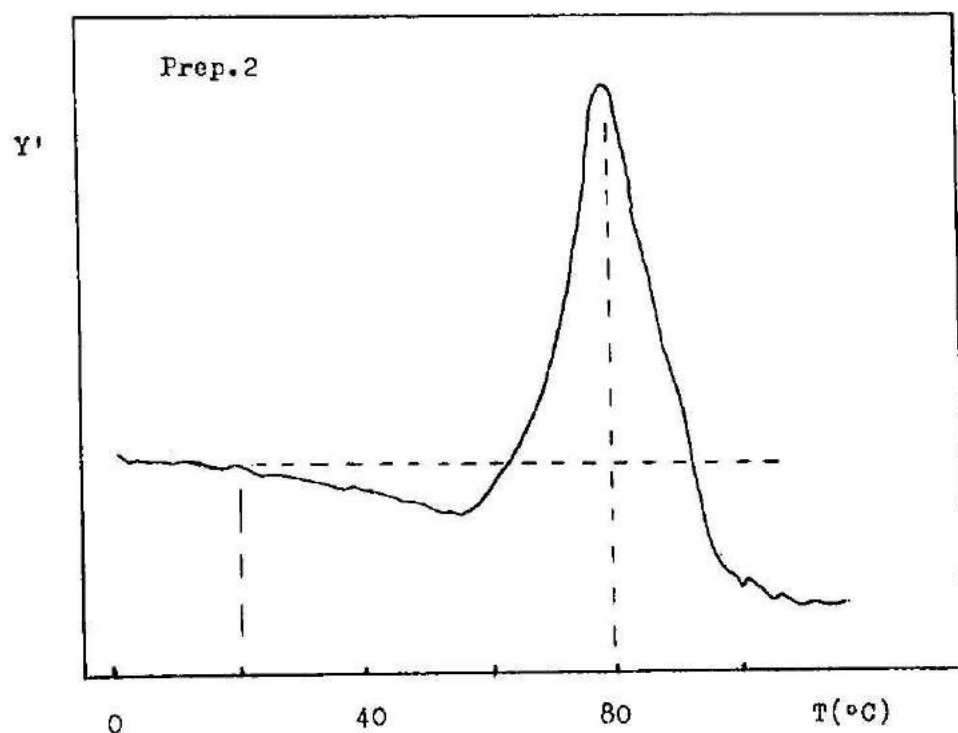


Fig.49: Señal Y' ($\mu\text{m}/\text{min}$), dilatación lineal/tiempo, en función de la temperatura, obtenida con un Analizador Termomecánico (TMA 943) DuPont y velocidad de calentamiento = $5^\circ\text{C}/\text{min}$, para la muestra Prep.2 de Tabla 7.

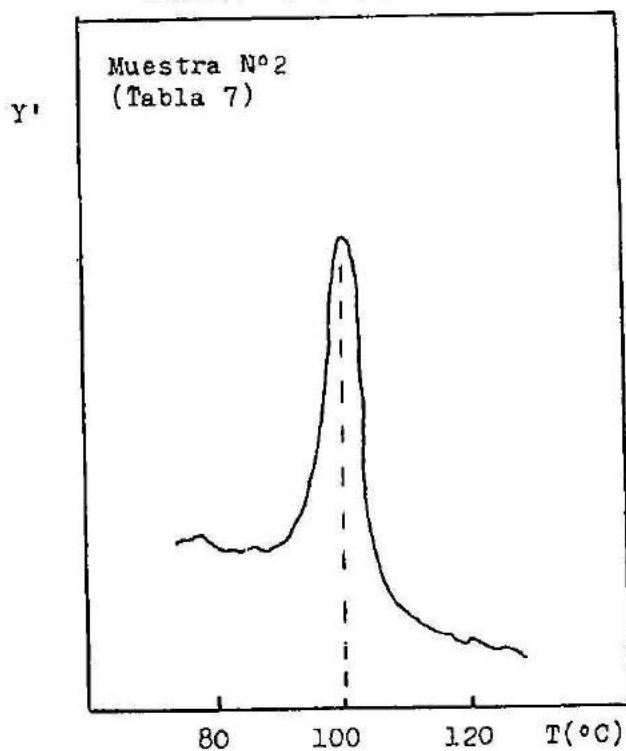


Fig.50: Señal Y' ($\mu\text{m}/\text{min}$), dilatación lineal/tiempo, en función de la temperatura, obtenida con un Analizador Termomecánico (TMA 943) DuPont y velocidad de calentamiento = $5^\circ\text{C}/\text{min}$, para la muestra 2 de Tabla 7.

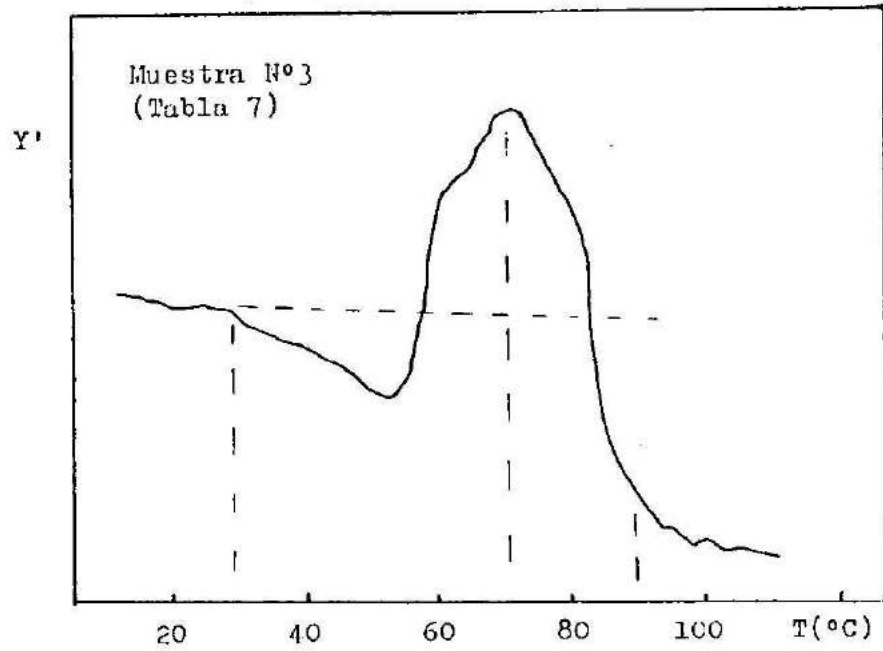


Fig. 51: Señal Y' ($\mu\text{m}/\text{min}$), dilatación lineal/tiempo, en función de la temperatura, obtenida con un Analizador - Termomecánico (TMA 943) DuPont y velocidad de calentamiento $5^\circ\text{C}/\text{min}$, para la muestra 3 de Tabla 7.

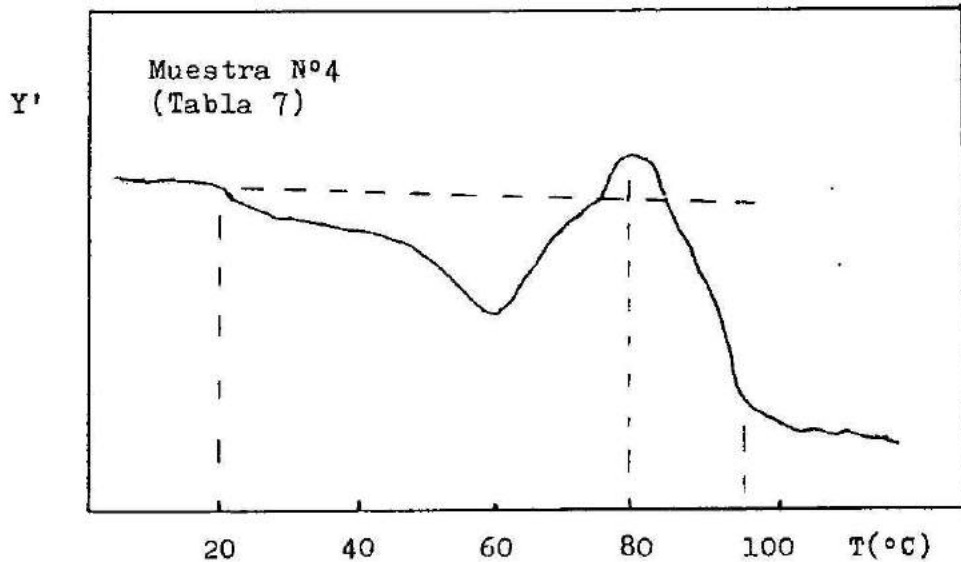


Fig. 52: Señal Y' ($\mu\text{m}/\text{min}$), dilatación lineal/tiempo, en función de la temperatura, obtenida con un Analizador - Termomecánico (TMA 943) DuPont y velocidad de calentamiento $5^\circ\text{C}/\text{min}$, para la muestra 4 de la Tabla 7.

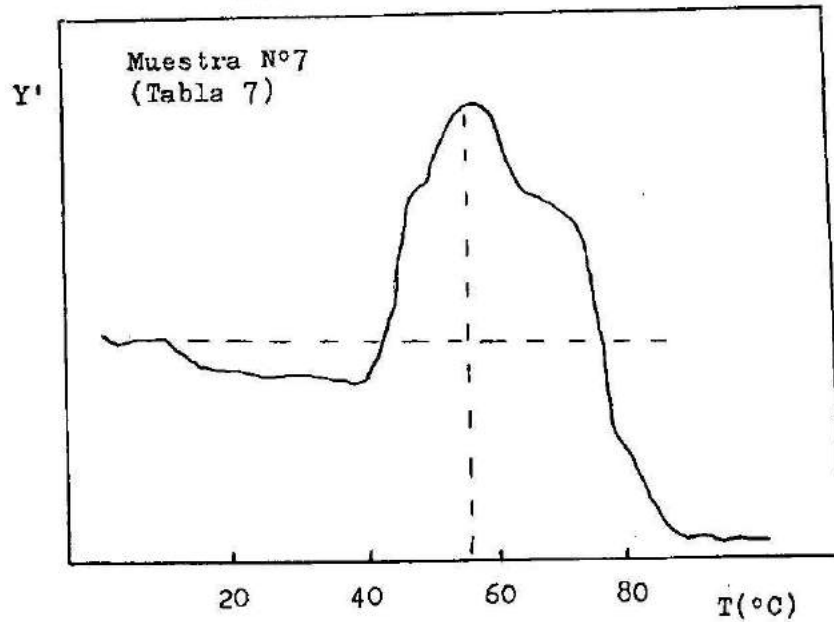


Fig. 53: Señal Y' ($\mu\text{m}/\text{min}$), dilatación lineal/tiempo, en función de la temperatura, obtenida con un Analizador Termomecánico (TMA 943) DuPont y velocidad de calentamiento $5^\circ\text{C}/\text{min}$, para la muestra 7 de Tabla 7.

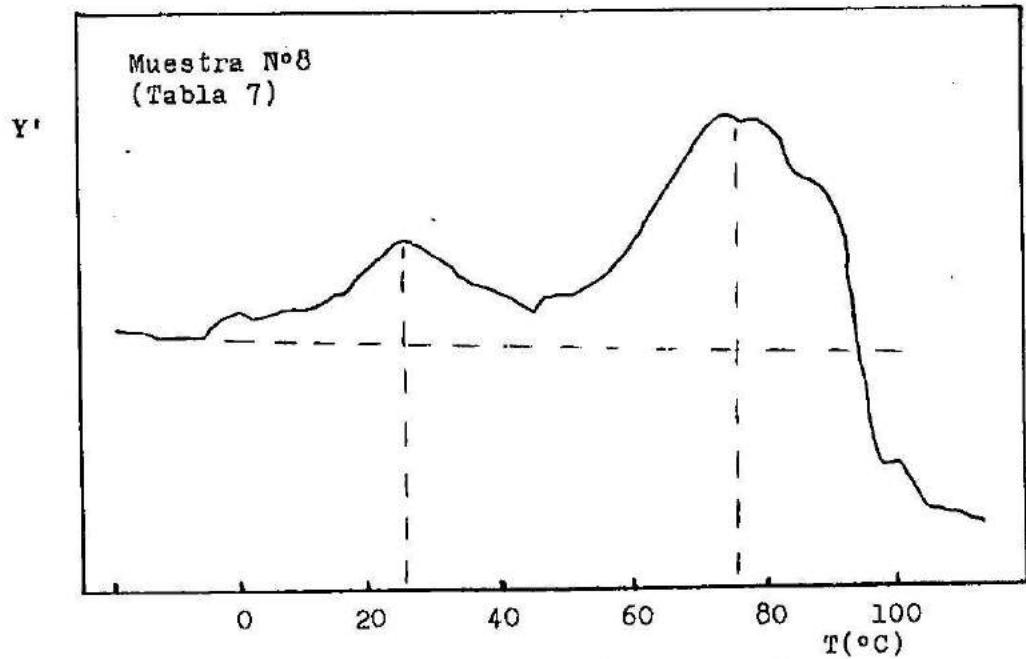


Fig. 54: Señal Y' ($\mu\text{m}/\text{min}$), dilatación lineal/tiempo, en función de la temperatura, obtenida con un Analizador Termomecánico (TMA 943) DuPont y velocidad de calentamiento $5^\circ\text{C}/\text{min}$, para la muestra 8 de Tabla 7.-

La Figura 48 muestra dos termogramas extremos, de los varios encontrados al extraer muestras de distintas zonas del molde. Esto demuestra la existencia de zonas de distinta composición, como consecuencia de la deficiente etapa de mezclado debido a la alta viscosidad inicial de los componentes (conversiones cercanas a las de gelación). La curva b es más representativa del conjunto del material.

Los resultados presentados en la Tabla 10 permiten extraer las siguientes conclusiones:

- i) El agregado de aceite de ricino (componente elastomérico) -- causa en todos los casos una plastificación de la matriz (disminuye el valor de Tg y aumenta el valor de Δ).
A mayor agregado de aceite menor valor de Tg.
- ii) Para un mismo agregado de aceite, un aumento en el valor de r provoca un aumento de Tg. Para $r \rightarrow r_{\text{mín}}$ se muestra el efecto plastificante del aceite sobre la matriz epoxi.
Para $r \rightarrow r_{\text{máx}}$ se registra un aumento de Tg (respecto a $r_{\text{mín}}$) por la incorporación del aceite a los fragmentos de red de poliuretano parcialmente insertado en la epoxi.
- iii) Solo los materiales obtenidos a partir de prepolímeros muy avanzados (Prep.1) o porcentajes de aceite y valores de r -- próximos a $r_{\text{máx}}$ (muestra 8), presentan evidencia de la presencia de dos fases. Esto explica el alto valor de Ws hallado para esta muestra.
- iv) Una conversión de ambos componentes previa al mezclado (IPN insertado), produce una menor incorporación de aceite a la matriz, dando en consecuencia un mayor valor de Tg (comparar Fig. 49 y 51).

III.5.4.c.- Coefficientes de expansión lineal

Uno de los cambios notables en la práctica de la ingeniería se produce con el progresivo reemplazo de metales y otros ma-

teriales tradicionales por plásticos.

Algunas de las razones son: reducción de costos, menor peso específico, alta performance y mayor libertad en el diseño. Sin embargo, la elección de un plástico para una aplicación particular requiere el conocimiento de las propiedades, las cuales pueden diferir en varios órdenes de magnitud de los materiales comúnmente usados.

Uno de los problemas de los polímeros puros es el cambio importante de volumen que experimentan en función de la temperatura como se aprecia en la Fig.55 [36].

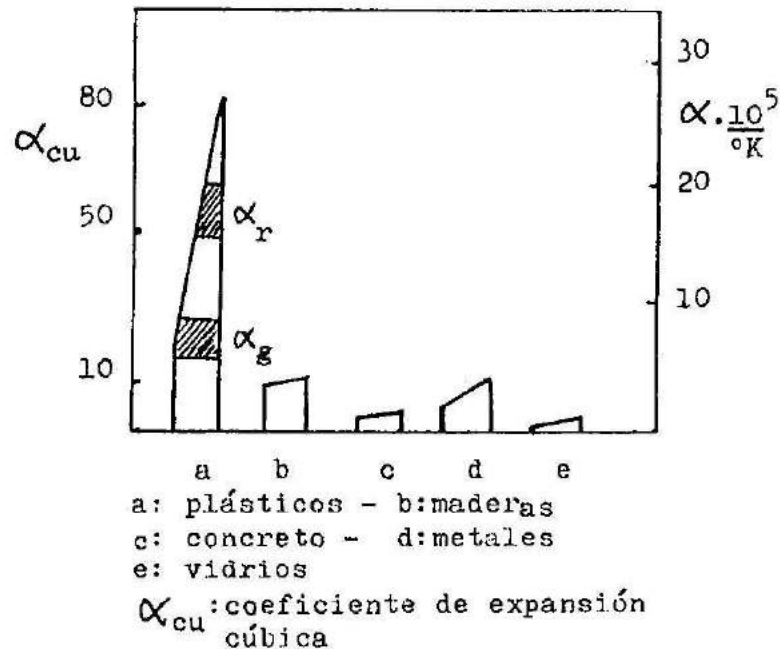


Fig. 55: Coeficientes de expansión lineal y cúbica de distintos materiales y valores medidos en los estados de vidrio α_g y goma α_r para las formulaciones indicadas en la Tabla 7.

Esto lleva a estrictos controles en el procesamiento de los materiales y en las técnicas de diseño.

Los problemas son más complejos cuando los plásticos se usan en conjunción con otros materiales (p.e.metales).

El uso de rellenos ha logrado reducir los valores de α hasta valores cercanos a los de las aleaciones de metales livianos (p.e.: resinas epoxi y fenólicas con rellenos minerales).

El coeficiente de expansión de un plástico está compuesto de una componente reversible sobre la cual están sobreimpuestos cambios de longitud originados por variaciones en el contenido de humedad, curado, pérdida de solventes o plastificantes, liberación de tensiones residuales, cambios de fase, etc. Para determinar α debemos minimizar estos efectos tanto como sea posible.

En la preparación de las muestras se deben evitar estiramientos, considerar efectos de anisotropía y realizar un previo acondicionamiento a temperatura y humedad relativa constante --- (298°K-50% h.r.).

Los coeficientes de expansión lineal se obtuvieron de -- los termogramas de TMA, después de una segunda etapa de calentamiento. Las pendientes de la curva Y (Fig.46) a ambos lados de - Tg determinan los valores de los coeficientes correspondientes a las zonas de vidrio y goma (α_g y α_r).

Estos cálculos implican una etapa previa de calibración del equipo utilizando una muestra de aluminio de $\alpha(T)$ conocido. En la Tabla N°11 se detallan los valores hallados para distintas muestras.

Para la curva b de la muestra Prep.1 (Fig. 48) se encuentran tres zonas de distinto α definido para diferentes rangos de temperatura (ver Tabla 12).

TABLA 11

Muestra N°	$\alpha_g \cdot 10^5 (^\circ\text{K}^{-1})$	$\alpha_r \cdot 10^5 (^\circ\text{K}^{-1})$	POR	r
2	5,9	16,6	0	0
3	7,1	20,0	0,236	1
4	6,3	20,3	0,20	1,744
5	7,1	18,0	0,203	2,528
6	6,0	19,2	0,30	0,973
7	7,2	16,5	0,404	1
8	7,3	16,4	0,40	1,756
9	8,6	16,0	0,504	0,848

TABLA 12

rango T (°C)	(°K ⁻¹)
-20/20	7,1
50/75	9,3
85 +	19,1

A su vez, para el elastómero puro utilizado en la preparación de Prep.1 se determinó:

$$\alpha_g = 11,9 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1} \quad \text{y} \quad \alpha_r = 65,8 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1} \quad , \quad T_g = -5^\circ\text{C}$$

En general cuanto más rígido es un material menor es la diferencia entre

$$\alpha_g \quad \text{y} \quad \alpha_r.$$

En la Fig. 55 se indican los valores de α de estas formulaciones. Se concluye que el agregado de aceite/TDI, no modifica significativamente los valores de coeficientes de expansión de la resina epoxi pura.

III.5.4.d.- Dureza

En general la dureza puede definirse como la mayor o menor resistencia de que un cuerpo opone a ser rayado o penetrado por otro, y nos aporta una idea de su aptitud al desgaste y mecanizado.

Los métodos de ensayo para determinar dureza evalúan la resistencia a la penetración de un material más duro (bolilla de acero o de carburos metálicos (wolframio, cono de diamante).

Esta penetración da lugar a una impresión (deformación) que se expresa a través del diámetro de la impronta o de la profundidad de la penetración (métodos Brinell, Rockwell, Vickers, etc.). Otro método es el Shore, que consiste en medir el rebote de un cuerpo duro al caer desde una altura fija sobre la superficie del material que se ensaya.

El método utilizado en este caso fue el Rockwell, que determina la dureza en función de la profundidad de la penetración. La aplicación de la carga total no es continua.

Inicialmente se aplica una carga P_0 constante, cuyo objeto es asegurar una perfecta sujeción de la pieza y un buen contacto del penetrador. Esto fija uno de los extremos de la escala de medida. Luego se aplica una carga adicional P_1 , durante 15 seg, cuyo valor variará con el penetrador utilizado.

La dureza estará dada por el incremento de penetración debido a la acción de la carga adicional una vez suprimida ésta, (Fig.56). El incremento de penetración será menor cuanto mayor sea la dureza. A mayor dureza le corresponde mayor N° Rockwell (H_R), definido por: $H_R = E - e$

donde E es la escala total del dial (100 divisiones = 0,2 mm de deformación total).

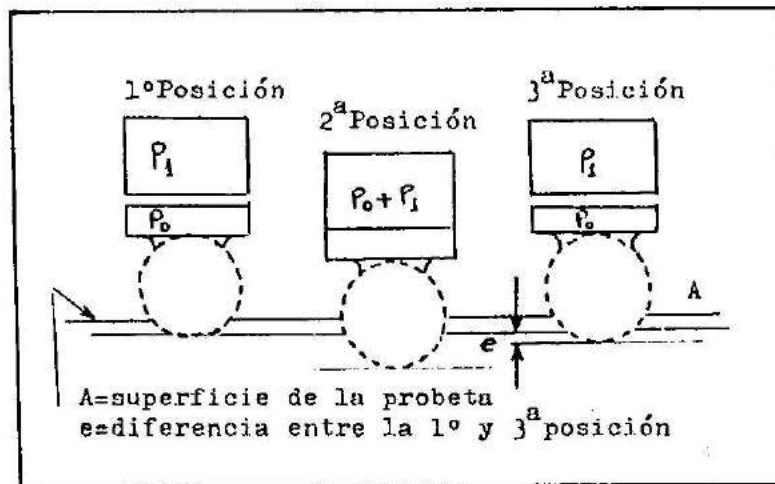


Fig. 56 : Determinación de dureza Rockwell:
Punta de prueba y etapas del ensayo.

Como debe permitírsele al material su recuperación elástica, la determinación de e se realizó a los 30 seg después de suprimida P_1 , cuando la aguja detiene su retroceso en el dial.

Para fija la bolilla a utilizar, las normas ASTM D-785-65 especifican:

- a) no usar probetas de espesor menor que, por lo menos, 10 veces la profundidad de la penetración,
- b) el centro de la impresión y el borde de la probeta deben distar por lo menos $2d$ (d =diámetro de la impresión) y del centro de otra impresión, $3d$.

Esta última condición se impone por el hecho de que la deformación que produce la penetración genera el efecto de endurecimiento mecánico, que mejora las superficies adyacentes a la impresión.

El valor de dureza adoptado resulta de un promedio de 5 -

determinaciones sobre muestras cilíndricas de 1 cm de espesor y 3 cm de diámetro.

La carga a aplicar es la resultante de una carga inicial $P_0 = 10$ Kg y otra adicional P_1 variable (50, 90 ó 140 Kg), de acuerdo con el material a ensayar.

La elección del penetrador y carga debe ajustarse para no perder sensibilidad, si existe una desproporción entre diámetro de la bolilla y la magnitud de la penetración. Esto lleva a usar la menor bolilla y la mayor carga.

La escala seleccionada fue la H, a la que corresponde bolilla de acero de 1/8 de pulgada, $P_0 = 10$ Kg y $P_1 = 50$ Kg. Las condiciones de ensayo fueron 23°C y 50% de humedad relativa. Los resultados se indican en la Fig. 57.

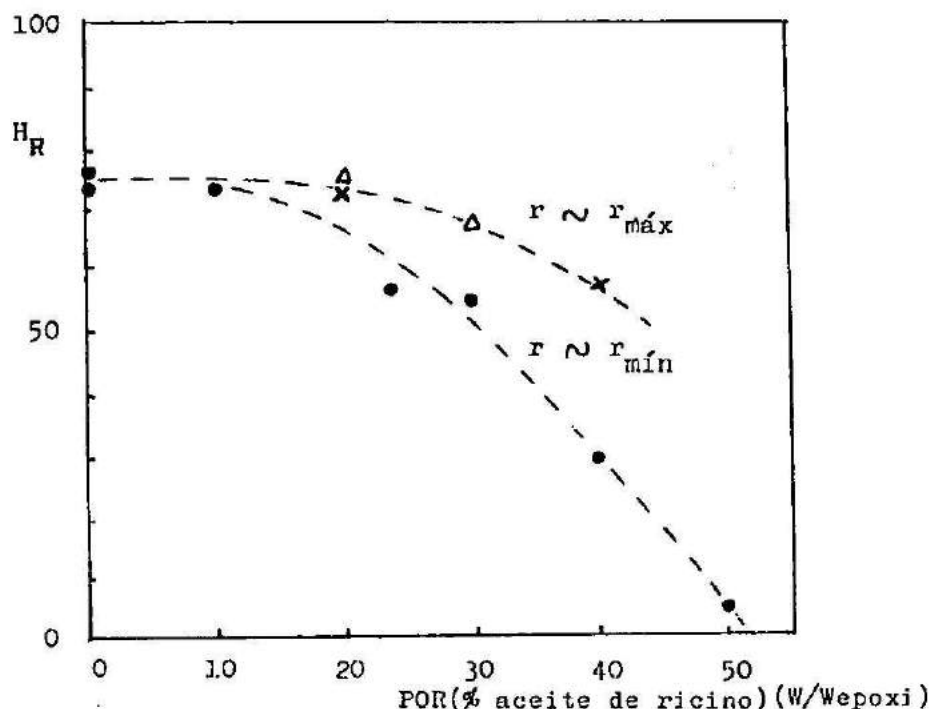


Fig. 57 : Valores de dureza (H_R) medidos en función del porcentaje de aceite de ricino en la formulación para r cercanos a $r_{\text{máx}}$ y $r_{\text{mín}}$ definidos en el modelo estadístico.

La correlación existente entre Tg y dureza se aprecia en la Fig. 58.

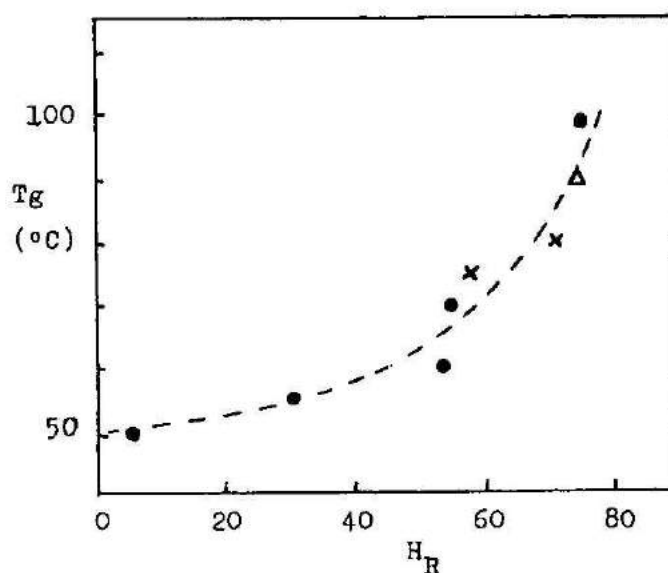


Fig. 58 : Correlación entre Tg y dureza (H_R) para las distintas formulaciones indicadas en la Tabla 7.

III.5.4.e.- Densidad

Las densidades se determinaron por picnometría en tolueno, a 25°C, para el material completo sin extracción de solubles. Los valores medidos se indican en la Tabla 13.

TABLA 13

Muestra N°	POR	r	ρ (gr/cm ³)
2	0	0	1,137
3	0,2364	1	1,135
4	0,20	1,7442	1,126
7	0,4045	1	1,121
8	0,40	1,756	1,159

La muestra 8 que tiene valor alto de ρ corresponde al material que presenta evidencia de separación de fases (ver Fig.54).

III.5.4.f.- Resistencia al impacto

El intento de aumentar la tenacidad de polímeros lleva a la búsqueda de un incremento en la energía de fractura (energía - necesaria para lograr el crecimiento de una fisura).

Existen tres modos de abordar el estudio de la fractura - de polímeros:

- a) considerar al sistema polimérico como un continuo
- b) análisis a nivel molecular (micromecanismos de fractura)
- c) enfoque estadístico

En general la relación entre estructura, mecanismo de aumento de tenacidad y comportamiento a la fractura no está firmemente establecida de manera cuantitativa.

La microestructura física de polímeros vítreos es difícil de establecer, siendo motivo de controversias e inhibiendo, por lo tanto, los intentos de definir microestructuras necesarias para alcanzar un comportamiento específico a la fractura.

La resistencia al impacto no es una propiedad fundamental del material, sino una medida que sirve para comparar formulaciones dado que los resultados obtenidos dependen de la geometría de la probeta ensayada y de las condiciones del experimento (temperatura, velocidad y tiempo de aplicación de la carga, energía absorbida por el equipo, etc.).

Los ensayos de impacto son empleados para medir la habilidad de un material para soportar un golpe repentino bajo determinadas condiciones, que no son fácilmente trasladables a las impertantes cuando el material está en servicio.

El término "resistencia al impacto" no es muy adecuado ya

que lo que se registra es la energía absorbida por la muestra antes de la rotura.

Esta energía se expresa comúnmente por unidad de sección de probeta, por unidad de volumen o por unidad de longitud de entalla.

Una fractura frágil implica una baja absorción de energía y es el modo de falla que un ingeniero de diseño quiere evitar. A menudo la tenacidad al impacto es un factor decisivo en la selección de materiales.

La importancia del tema ha originado la publicación de varios trabajos de revisión sobre el comportamiento de plásticos bajo impacto, así como el análisis comparativo de distintos ensayos [77].

Dentro de los métodos experimentales para medir resistencia al impacto aparecen tres categorías:

- 1.- Barra sometida a flexión.
- 2.- Efecto de un peso en caída libre.
- 3.- Tensión aplicada a alta velocidad.

Dentro de la categoría 1, los métodos más usados son los descritos por la norma ASTM D-256, Charpy e Izod. La diferencia principal entre ellos es la manera en que la probeta es soportada llevando a los valores de velocidades de estiramiento ($v_e \text{ seg}^{-1}$) y velocidades de impacto ($v_i \text{ m/seg}$) que indica la Tabla 14.

TABLA 14

	v_e	v_i
Charpy	10	3
Izod	60	2

Los métodos de la categoría 2 son necesarios en casos de

especímenes muy finos y flexibles.

La principal razón que dificulta la interpretación y correlación de medidas de resistencia al impacto es que la energía medida (U) está compuesta de varios términos. Por ejemplo para la categoría 1 se pueden identificar 5 causas de pérdida de energía:

U = pérdida de energía en el péndulo cuando el martillo golpea la probeta.

U_1 = energía total consumida por la probeta en deformación y fractura (flexión, iniciación de fisura, propagación de fisura, flujo plástico localizado en el vértice de la fisura).

U_2 = incremento de energía necesario para impulsar la probeta

U_3 = energía de deformación en los puntos de carga

U_4 = energía absorbida por la máquina de impacto a través de vibraciones.

U_5 = energía elástica almacenada por la máquina.

Variaciones en la geometría de la probeta y en las características individuales de las diferentes máquinas de ensayo alterarán los resultados.

A pesar de estos problemas, los ensayos de impacto tienen la ventaja de ser ensayos fáciles y rápidos que permiten observar fenómenos de fractura de importancia práctica.

El método seleccionado en este caso es el Charpy (B) y consiste en un martillo tipo péndulo montado en una máquina estandarizada (Fig.59).

La probeta estandar (Fig.60) es fracturada por un simple movimiento del péndulo, que impacta en la línea media entre soportes y en la cara opuesta a la entallada. La energía remanente en el péndulo después de fracturar la barra se mide en el dial.

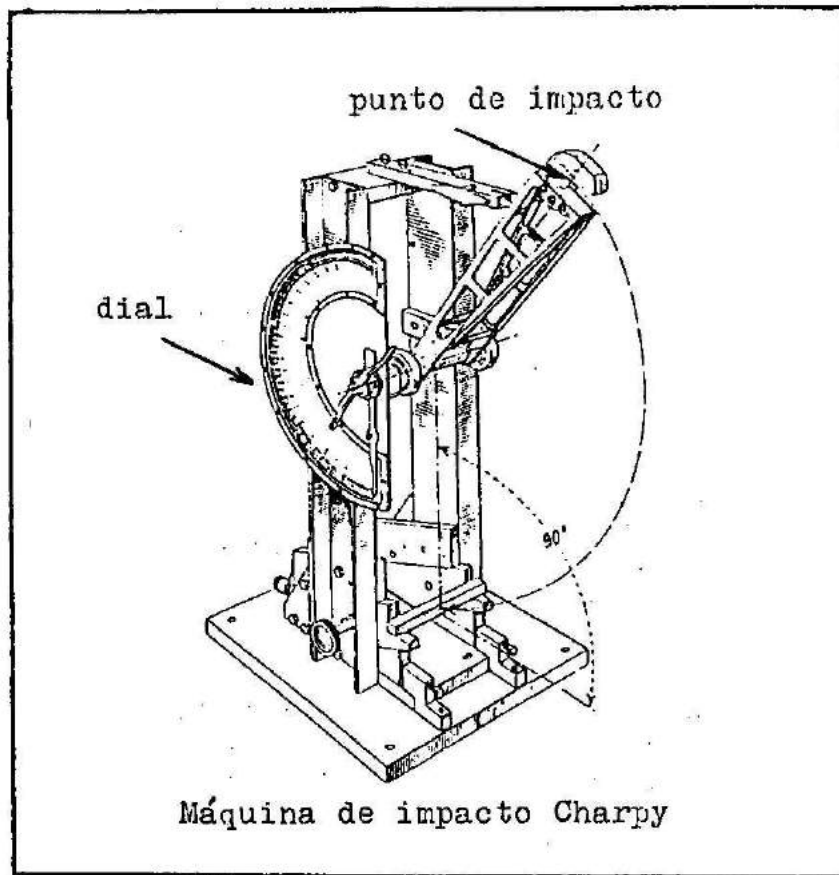


Fig. 59 : Máquina de Impacto tipo Charpy

Cuando se usan probetas entalladas con radio de entalla pequeño, el ensayo pone mayor énfasis en la resistencia del material a propagar una fisura dado que minimiza la energía necesaria para iniciar la falla.

Además la fisura con radio de vértice pequeño crea una alta triaxialidad de tensiones local, incrementando la velocidad de estiramiento en el vértice (por ejemplo: velocidad de estiramiento en el vértice = $5 \cdot 10^3 \text{ seg.}^{-1}$).

Con entallas de gran radio las probetas pueden presentar un comportamiento intermedio, promoviendo distintos micromecanismos simultáneos ("crazing" y "shear yielding")

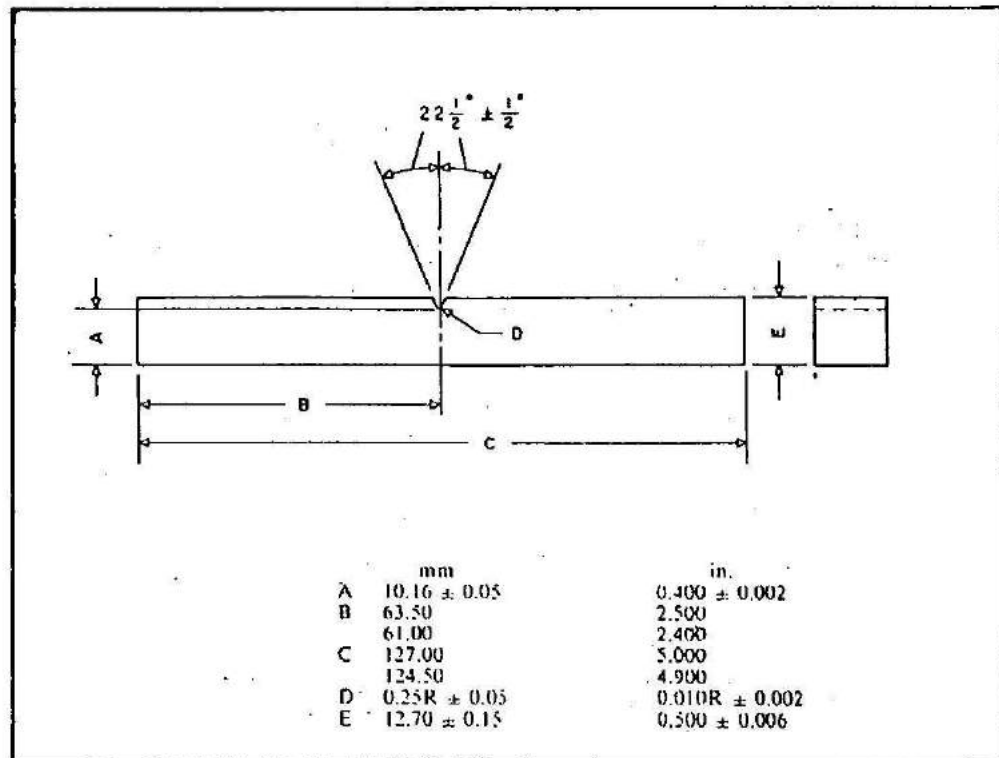


Fig. 60: Probeta de test de Impacto tipo Charpy, dimensiones correspondientes a la norma ASTM D-256.

El valor de radio de vértice de la fisura utilizado en todos los ensayos fue constante, y corresponde al indicado en la Fig. 60. La capacidad del péndulo fue 0,5 J.

Las probetas a ensayar fueron maquinadas (según Fig. 60) a partir de bloques fabricados por colada de la formulación, mantenida a 70°C durante 48 hs., y poscurada a 100°C durante otras 48 horas. Los moldes metálicos (chapa negra de 2 mm de espesor), Fig. 61, fueron recubiertos internamente con grasa de litio (desmoldante).

Los valores de resistencia al impacto reportados son el promedio de valores obtenidos sobre cinco muestras fracturadas. Las muestras se acondicionaron durante 24 hs. a la temperatura de ensayo y humedad relativa = 50%.-

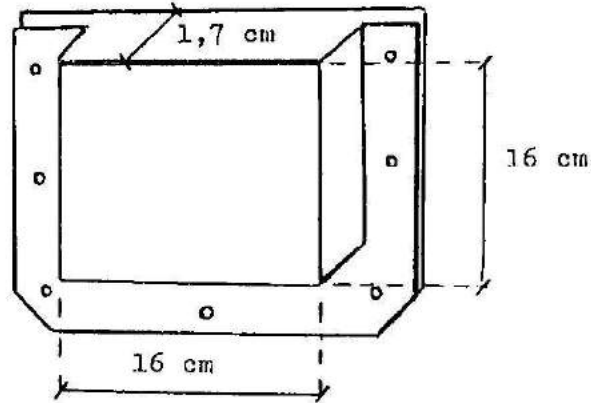


Fig. 61 : Molde metálico utilizado para curar las muestras ensayadas.

Los valores medidos para las formulaciones N° 2, 3, 4, 7 y 8 y las preparadas a partir de los prepolímeros Prep. 1 y Prep. 2 se muestran en la Fig. 62.

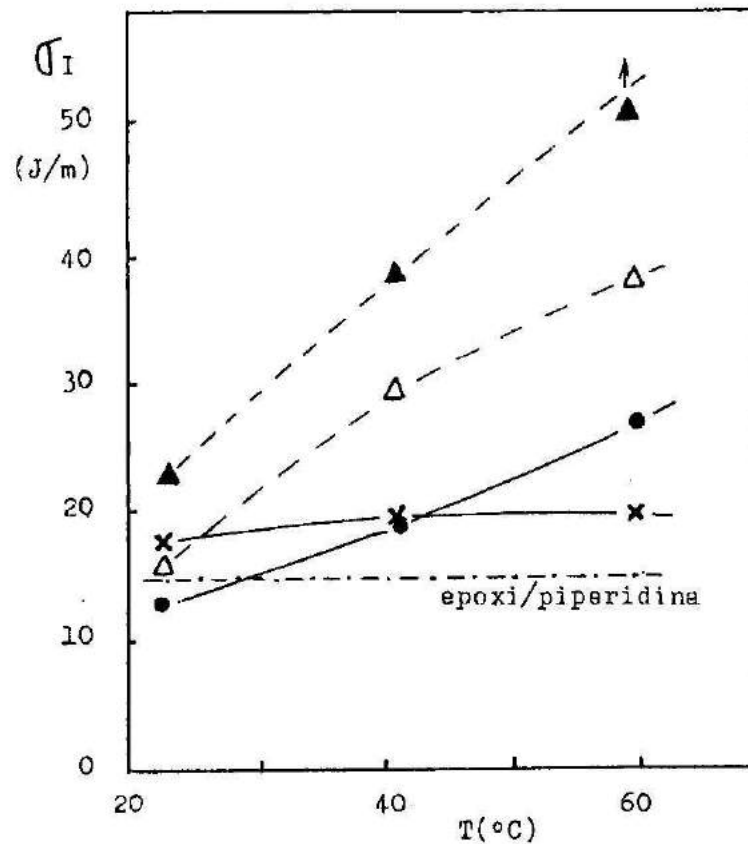


Fig. 62 : Resistencia al impacto en función de la temperatura (humedad relativa 50%) de las formulaciones indicadas en la Tabla 7.

Las probetas de mayor resistencia al impacto son las preparadas con altos valores de POR y bajos valores de r ($r=1$) en concordancia con los ensayos de dureza. Las muestras blandas -plasticadas- tienen un incremento significativo de resistencia al impacto. La separación de fases producida en la muestra 8 no mejora la resistencia al impacto.

Por lo tanto, la decisión de la formulación óptima implica un compromiso entre dureza y resistencia al impacto además de otras variables que resulten de interés en una aplicación particular (fracción de solubles, T_g , etc.).

El resultado alcanzado con la modificación del sistema epoxi es una nueva estructura, más dúctil, que posibilita una extensiva deformación plástica. Esto último se observa en la Fig. 63, donde la respuesta de las formulaciones:

a) epoxi/piperidina 5% [77]

b) epoxi/piperidina 5%, POR = 0,2, $r=1$

a un ensayo de tensión uniaxial (carga constante, 23°C) evidencia un notorio aumento de tenacidad y ductilidad aunque va acompañado de un descenso del módulo elástico y la máxima resistencia a la tensión.

La ductilidad (7%) medida es un valor menor a la real dado que la rotura de la probeta se produjo por la propagación de una fisura generada al ajustar las puntas de medida del medidor de elongación sobre el cuello de la probeta.

Así, la formulación adecuada implicará combinar el efecto de alto módulo con la habilidad de fluir y disipar energía en forma inelástica antes de la rotura.

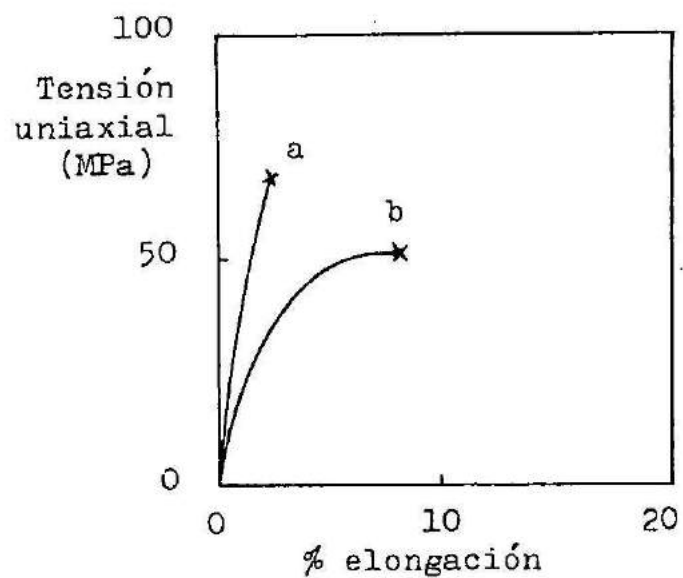


Fig. 63 : Resistencia a la tensión uniaxial (carga constante, 23°C) en función del porcentaje de elongación.
a) BADGE/piperidina 5% (Kinloch, Ref.77)
b) BADGE/piperidina 5%, aceite de ricino POR=0,2,
r = 1.

III.5.5.- CONCLUSIONES

Con el objeto de formular un material termorrígido de utilidad como recubrimiento resistente al impacto se consideró la incorporación de un elastómero analizando la influencia de distintas variables como: extensión del mezclado, concentración y estado de dispersión de la goma, temperatura de transición vítrea de la misma y acople entre fases.

En base a este análisis se decidió formular un sistema IPN como medio de alcanzar un íntimo mezclado entre fases.

Se eligió una técnica simultánea de preparación en función de una mayor flexibilidad en la formulación, facilidad de aplicación del recubrimiento y posibilidad de diseño en condiciones de operación que, partiendo de monómeros altamente compatibles en el estado inicial, alcancen la gelación simultánea sin separar fases.

Luego, se elaboró un modelo estadístico del sistema de reacción que permite predecir valores iniciales adecuados del porcentaje de elastómero y relación de equivalentes de NCO a equivalentes de NH para una dada matriz, definida por una relación fija epoxi/piperidina.

En el diseño estadístico del IPN se formuló un modelo de estructura que se verifica (en lo que respecta a la fracción de solubles) para valores de r próximos a $r_{\text{mín}}$.

Para $r \rightarrow r_{\text{máx}}$ los resultados experimentales muestran que el material tiene una fracción de solubles mayor que la predicha por el modelo y cercana a la calculada suponiendo que el aceite y TDI en exceso no están insertados.

Los sistemas epoxi/piperidina 5%, modificados con aceite/TDI, muestran valores de T_g menores y amplitudes de transiciones vítreas (Δ) mayores, a medida que aumenta la cantidad de aceite. Para un mismo agregado de aceite, un aumento en el valor de r provoca un aumento de T_g . Para $r \rightarrow r_{\text{mín}}$ se muestra el efecto plasti

ficante del aceite sobre la matriz epoxi.

Para $r \rightarrow r_{\text{máx}}$ se registra un aumento de T_g (respecto a $r_{\text{mín}}$) por la incorporación del aceite a los fragmentos de red de poliuretano, parcialmente insertado en la epoxi.

Sólo los materiales obtenidos a partir de prepolímeros muy avanzados (Prep.1) o porcentajes de aceite y valores de r próximos a $r_{\text{máx}}$ (muestra 8), presentan evidencia de la presencia de dos fases. Esto explica el alto valor de W_s hallado para esta muestra.

Una conversión de ambos componentes previa al mezclado (IPN insertado), produce una menor incorporación de aceite a la matriz, dando en consecuencia un mayor valor de T_g (comparar Fig. 49 y 51).

Los coeficientes de dilatación lineal de la formulación básica epoxi/piperidina 5% no se modifican significativamente por el agregado de aceite/TDI.

En cuanto a los valores de dureza se observa una correlación con T_g , donde a mayor contenido de aceite y menor r ($\rightarrow r_{\text{mín}}$) la dureza y T_g disminuyen.

La resistencia al impacto resultó mayor cuanto mayor es el contenido de aceite y cuando $r \rightarrow r_{\text{mín}}$.

La separación de fases producida en la muestra 8 y la preparación a partir de mezcla de prepolímeros no mejora la resistencia al impacto.

La modificación del sistema epoxi produce una nueva estructura, más dúctil y tenaz, que posibilita una extensiva deformación plástica, como se evidencia en los ensayos de tensión-deformación. Esto trae aparejado una disminución en el módulo elástico y en la máxima resistencia a la tensión.

Así, la formulación óptima implica un compromiso entre dureza, módulo elástico, máxima resistencia a la tensión, frac---

ción de solubles, T_g , amplitud de T_g , además de otras variables - que resulten de interés para una aplicación específica.

III.5.6.- Uso potencial del material diseñado: AISLANTE DE SONIDO

Aleaciones de polímeros incompatibles muestran T_g separadas y ofrecen por lo tanto rangos de amortiguación de vibraciones correspondientes a las T_g de los componentes [4b, 78]. Aleaciones homogéneas muestran una T_g única la cual puede ser algo -- más ancha que aquella de los componentes individuales [5]. Las -- mezclas semicompatibles donde el mezclado entre polímeros es ex-- tensivo muestran un rango de amortiguación grande conduciendo a -- un rango de uso más amplio en temperatura y frecuencia [79].

La situación de semicompatibilidad que lleva a sistemas poliméricos con transiciones amplias son los más efectivos mate-- riales de absorción acústica.

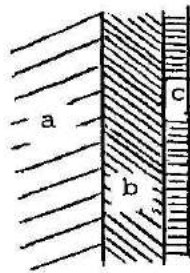
A la temperatura de transición vítrea la conversión o -- degradación de energía acústica o mecánica en calor alcanza su va -- lor máximo.

Los aspectos teóricos de atenuación de vibraciones por recubrimientos ha sido descripta por Ungar [80], quien menciona -- dos tipos de configuraciones de recubrimientos: extensional y res -- tringido. Un tratamiento de amortiguación extensional en una capa simple de recubrimiento muestra que la disipación de energía se -- produce primariamente por extensión y flexión de la capa.

Un tratamiento de configuración restringida, Fig. 64, -- consiste en dos capas: una inferior viscoelástica y otra externa rígida. La adición de esta capa rígida produce una acción de cor -- te sobre la capa inferior cuando vibra el panel. La acción combi -- nada de corte, flexión y extensión incrementa la cantidad de ener -- gía disipada.

La capacidad de amortiguación se evalúa a través del --

porcentaje de amortiguación crítico %C.D.



a=substrato
 b=capa visco-elástica
 c=capa rígida

$$\%C.D. = 100.1.\pi.\Delta$$

donde:

$$\Delta = (-1/N) . \ln(x_n/x^0)$$

N = número de ciclos

x_n = amplitud después de ciclos

x^0 = amplitud inicial

100% C.D. amortigua en un ciclo.

Fig.64: Recubrimiento: configuración restringida

En la Fig.65 se compara la fórmula de un sistema A latex IPN restringido con resina epoxi con varios materiales comerciales [9].

Las ventajas de un latex IPN restringido con resina epoxi son:

- los materiales pueden amortiguar sobre un rango amplio y controlable de temperatura.
- Como recubrimiento ambas configuraciones, extensional y restringida puede ser aplicada sobre superficies curvadas arbitrariamente.

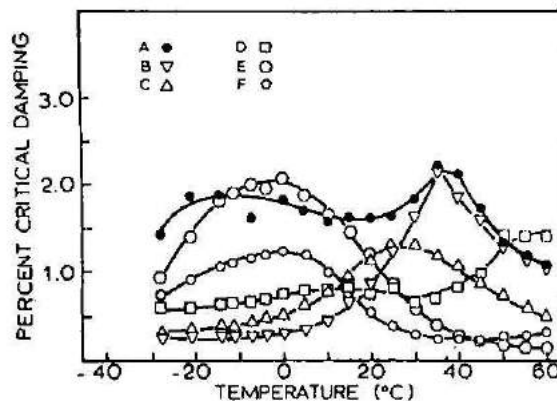


Fig.65: %C.D. en función de la temperatura para un sistema A (latex IPN/resina epoxi, configuración restringida) y varios materiales comerciales.

En base a los resultados obtenidos con la formulación del IPN epoxi/piperidina 5%, aceite/TDI, se puede sugerir un uso potencial para este material como aislante de sonido para las formulaciones con Tg única y amplitud de Tg del orden de los 40°C, - que podrían brindar un rango de amortiguación extendido en temperatura y frecuencia.

Klempner et al. [81] estudiaron la preparación de espumas a partir de formulaciones IPN las cuales habían mostrado altos y anchos valores de $\tan \delta$ (E''/e' , ver sección III.5.4.b). Estos IPN se habían preparado en base a redes poliuretano-epoxi a través de una técnica simultánea (SIN), dando por resultado morfologías homogéneas.

Los tipos comunes de materiales aislantes de sonido son espumas de homopolímeros o copolímeros que exhiben una amortiguación eficiente en un rango muy estrecho de temperatura (frecuencia), correspondiente a la Tg del polímero.

El material aislante preparado por espumado del IPN tendrá así la ventaja de la estructura celular de la espuma y la capacidad de rango amplio de amortiguación (temperatura y frecuencia) del IPN.-

IV.- CONCLUSIONES GENERALES

Al considerar la preparación de materiales compuestos en base a la mezcla de polímeros entrecruzados se diferenciaron dos etapas:

ETAPA I: planteo de un modelo termodinámico de separación de fases en sistemas poliméricos interpenetrados preparados por vía simultánea y secuencial.

Conclusiones:

Los IPN formados secuencialmente son más proclives a separar fases que los SIN. Los rangos de composición, posibles para la existencia de una solución homogénea estable en los IPN secuenciales, son estrechos. Para $p > p_{gel}$ vemos que el sistema se hace más estable. Esto sugiere que si podemos alcanzar la conversión de gelación sin separar fases, debido a una muy rápida velocidad de polimerización, el IPN final tenderá a ser un sistema homogéneo.

ETAPA II: preparación de un material nuevo a base de polímeros interpenetrados insertados para su utilización como recubrimiento resistente al impacto, mediante formulaciones donde un componente es elastomérico (baja T_g) y el otro un polímero termorrígido (alta T_g).

Conclusiones:

Se decidió formular un sistema IPN como medio de alcanzar un íntimo mezclado entre fases, por medio de una técnica simultánea - en función de una mayor flexibilidad en la formulación, facilidad de aplicación del recubrimiento y posibilidad de diseño en condiciones de operación que permitan una controlada separación de fases.

Se estudiaron así, los componentes elastomérico y termorrígido por separado.

Componente elastomérico:

Los valores de Tg hallados para el elastómero aceite de ricino/TDI indican que el mismo puede ser usado con el propósito de aumentar la tenacidad de una matriz rígida a temperatura ambiente. La comparación de valores experimentales y las predicciones estadísticas de fracción de solubles, cadenas pendientes y elásticamente activas en función de r (eqNCO/eq OH) muestran la conveniencia de usar este modelo estadístico para el diseño a priori de estos materiales.

Componente termorrígido:

El uso adecuado de piperidina para la reacción de entrecruzamiento de resinas epoxi requiere un programa de curado que brinde al tiempo necesario a baja temperatura para la transformación de la amina secundaria en terciaria. Esto inicia la homopolimerización aniónica y lleva a una estructura de uniones éter, de alta resistencia química, evitando la volatilización parcial de la piperidina.

La reacción es arrestada por vitrificación a la temperatura de curado. Luego, un poscurado a 100°C permitiría completar la reacción (medida por la fracción de solubles) y alcanzar un Tg_∞ próximo a 100 °C.

Poscurados a temperaturas en el rango 180-340 °C completarían la reacción de grupos epoxi por otros mecanismos, llevando a redes altamente entrecruzadas.

Formulación de un sistema IPN:

Se elaboró un modelo estadístico del sistema de reacción que permite predecir valores iniciales adecuados del porcentaje de elastómero y relación de equivalentes de NCO y NH, para una matriz definida por una relación fija epoxi/piperidina.

En el diseño estadístico del IPN se formuló un modelo de estructura que se verifica (en lo que respecta a la fracción de solu

bles), para valores de r próximos a $r_{\text{mín}}$.

Para $r \rightarrow r_{\text{máx}}$ los resultados experimentales muestran que el material tiene una fracción de solubles mayor que la predicha por el modelo y cercana a la calculada suponiendo que el aceite y TDI en exceso no están insertados.

Los sistemas epoxi/piperidina 5%, modificados con aceite/TDI, muestran valores de T_g menores y amplitudes de transiciones vítreas (Δ) mayores, a medida que aumenta la cantidad de aceite.

Para un mismo agregado de aceite, un aumento en el valor de r provoca un aumento de T_g . Para $r \rightarrow r_{\text{mín}}$ se muestra el efecto plastificante del aceite sobre la matriz epoxi. Para $r \rightarrow r_{\text{máx}}$ se registra un aumento de T_g (respecto a $r_{\text{mín}}$) por la incorporación del aceite a los fragmentos de red de poliuretano, parcialmente insertado en la epoxi.

Sólo los materiales obtenidos a partir de prepolímeros muy -- avanzados (Prep.1) o porcentajes de aceite y valores de r próximos a $r_{\text{máx}}$ (muestra 8), presentan evidencia de la presencia de dos fases. Esto explica el alto valor de W_s hallado para esta muestra.

Una conversión de ambos componentes previa al mezclado (IPN - insertado), produce una menor incorporación de aceite a la matriz, dando en consecuencia un mayor valor de T_g (comparar Fig.49 y 51).

Los coeficientes de dilatación lineal de la formulación básica epoxi/piperidina 5%, no se modifican significativamente por el agregado de aceite/TDI.

En cuanto a los valores de dureza se observa una correlación con T_g , donde a mayor contenido de aceite y menor r ($\rightarrow r_{\text{mín}}$) la dureza y T_g disminuyen.

La resistencia al impacto resultó mayor cuanto mayor es el contenido de aceite y cuando $r \rightarrow r_{\text{mín}}$.

La separación de fases producida en la muestra 8 y la prepa-

ración a partir de mezcla de prepolímeros no mejora la resistencia al impacto.

La modificación del sistema epoxi produce una nueva estructura, más dúctil y tenaz, que posibilita una extensiva deformación plástica, como se evidencia en los ensayos de tensión-deformación. Esto trae aparejado una disminución en el módulo elástico y en la máxima resistencia a la tensión.

Así, la formulación óptima implica un compromiso entre dureza, módulo elástico, máxima resistencia a la tensión, fracción de solubles, T_g , amplitud de T_g , además de otras variables que resulten de interés para una aplicación específica.-

V.- REFERENCIAS

- [1] Millar, J.R.; Chem J.Soc., (1960), 1311.
Shibayama, K. y Suzuki, Y., Rubber Chem. Technol., (1967), 40, 476.
- [2] Frisch, H.L.; Klempner, D. y Frisch, K.C.; J.Polym.Sci.Polym.Lett. Ed.7, (1969), 775.
Sperling, L.H.; Friedman, D.W.; J.Polym.Sci., Part A-2 7, (1969), 425.
Klempner, D.; Frisch, H.L.; y Frisch, K.C., ibid 8, (1970), 921.
Sperling, L.H.; George, H.F.; Huelck, V.; y Thomas, D.A., J.Appl. Polym.Sci., (1970), 14, 2815.
- [3] Klempner, D.K.; Frisch, K.C.; Xiao, H. y Frisch, H.L., Polym. Eng. Sci., mid.June, (1985), 25, 8.
- [4] Frisch, H.L., Klempner, D.K.; y Frisch, K.C., J. Polym.Sci., Polym Lett. (1969), 7, 775.
Frisch, H.L.; Klempner, D.K. y Frisch, K.C., J.Polym.Sci., A-2, - (1970), 8, 921.
Kim, S.; Klempner D., Frisch, K. y Frisch, H.L.; J.Appl.Polym.Sci. (1977), 21, 1289.
- [5] Frisch, K.C.; Klempner, D.; Migdal, S.; Frisch, H.L. y Ghiradella, H., Polym. Eng. Sci., (1975), 15, 339.
- [6] Frisch, K.C.; Frisch, H.L.; Klempner, D. y Mukherjee, S.K.; J.Appl. Polym. Sci., (1974), 18, 683.
- [7] Frisch, K.C.; Klempner, D.; Xiao, H.; Cassidy, E. y Frisch, H.L., - Polym. Eng. Science, August, (1985), 25, 12.
- [8] Lipatov Yu y Sergeeva L., Vzaimo pronikauyushchie Polymerove Setki, (1979), Kiev, Nankova Dumka.
- [9] Sperling L.H., Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials, (1981), New York, Plenum Press.
- [10] Pernice, R.; Frisch, K. y Navarre, R., Journal of cellular -- plastics, March-April, (1982).

- [11] Frisch, H.L.; *British Polymer Journal*, (1985), Vol.17, N°2.
- [12] Blinder, K. y Frisch, H.L.; *J. Chem. Phys.*, (1984), 81(4), 15 August.
- [13] Flory, P.J., *J. Am. Chem. Soc.*, (1941), 63, 3083.
- [14] Stockmayer, W.H., *J. Chem. Phys.* (1943), 11, 45.
- [15] Gordon, M., *Proc. R. Soc. London*, (1962), A268, 240.
- [16] Butler, D.S., Malcolm, G.N. y Gordon M., *Proc. Roy. Soc. London*, A295, (1966), 29.
- [17] Gordon, M. y Scartlebury G.R., *Trans. Faraday Soc.*, 60, (1964), 604.
- [18] Gordon M. y Parker, T.G., *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, A69, (1970/71) 13.
- [19] Gordon M., Ward, T.C. y Witney R.S. *Polymer Networks eds.*, -- Chompf, A.J. y Newman, S.; Plenum Press, New York, (1971).
- [20] Gordon M. y Ross-Murphy S.B., *Pure Appl. Chem.*, 43, (1975), 11.
- [21] Dusek, K.; Ilavsky M. y Lunak, S., *J. Polym. Sci. Polym. Symp. Ed.* 53, (1976), 29.
- [22] Dusek, K.; Gordon, M. y Ross-Murphy, B.; *Macromolecules* 11, (1978) 236.
- [23] Macosko, C.W. y Miller, D.R., *Macromolecules*, (1976), Vol.9, -- 201.
- [24] Macosko, C.W. y Miller, D.R., *Macromolecules*, (1976), Vol.9, -- 206.
- [25] Macosko, C.W. y Miller, D.R., *Macromolecules* 11, (1976), 656.
- [26] Miller, D.R.; Valles, E.M. y Macoscko, C.W., *Polym. Eng. Sci.*, 19, (1979), 272.
- [27] Miller, D.R. y Macosko, C.W., *Macromolecules*, 13, (1980), 1063.
- [28] Flory, P.J., *Principles of polymer Chemistry*, Cornell University, Ithaca, (1953).

- [29] Huggins, M.L.; J. Phys. Chem., (1942), 46, 151.
Ann, N.Y. Acad. Sci., (1942), 43, 1.
Flory, R.J., J. Chem. Phys., (1942), 10, 51.
- [30] Frisch, H.L., Frisch, K.C. y Klempner, D.
Pure & Appl. Chem., (1981), Vol. 53, 1557-1566.
- [31] Sperling, L.H., J. Polym. Sci., Macromol. Rev., (1977), 12, 141.
- [32] Xiao, H.X., Frisch, K.C. y Frisch, L.H., J. Polym. Sci., (1983).
21, 2547, (cita 8).
- [33] Bucknall, C.B., Toughened Plastics, Applied Science, London,
(1977).
- [34] Bucknall, C.B. y Yoshi, T., Br. Polym. J., (1978), 10, 53.
- [35] Yorkgitis, E.M., Eiss, N.S., Tran C., Wilkes, G.L y McGrath J.E.,
Advances in Polymer Science, (1985), 72, Epoxy Resins and
Composites I.
- [36] Richardson, M.O.W., Polymer Engineering Composites, Applied -
Science, London, (1977).
- [37] Manson, J.A. y Sperling, L.H., Polymer Blends and Composites,
Plenum Press, (1976).
- [38] Cassidy, E.F.; Xiao, H.; Frisch, K. y Frisch, H., J. of. Polym.
Sci., 22, (1984), 1839-1850.
- [39] Yeo, J., Sperling, L.H., y Thomas D., J. Applied Polym. Sci.,
(1981), Vol. 26, 3283-3294.
- [40] Scarito, P.R., y Sperling, L.H., Polym. Eng. Sci., (1979), 19, 297.
- [41] Schmidt, R.G., Bell, J.P., Advances in polymer Science, (1986),
75, Epoxy Resins and composites II.
- [42] Cassidy, P.E. y Schwank, G.D., J. Appl. Polym. Sci., (1974), 18, 2517.
- [43] Saunders, J.H. y Frisch, K.C., Polyurethanes: Chemistry and --
Technology, (1962), Interscience, Part I (48-54), Part II --
(340-341).

- [44] Devia, N.; Manson, J.A.; Sperling, L.H. y Conde, A., J. Applied Polym. Sci., (1979), 24, 569-582.
- [45] Yenwo, G.M.; Sperling, L.H.; Manson, J.A. y Conde, A.; Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers, Ed. Santokh S. Labana, Academic Press, New York, (1977), 257.
- [46] Lipshitz, S.D.; y Macosko, C.W., J. Appl. Polym. Sci., (1977), 21, 2029.
- [47] Rojas, A.J., Borrajo, J. y Williams, R.J.J., Polym. Eng. Sci. (1981), 21, 1122.
- [48] Marciano, J.H., Rojas, A.J. y Williams, R.J.J., (1982), Polymer, 23, 1489.
- [49] Bruins, P.F., Polyurethane Technology, Interscience Publishers, Fundamentals Chemistry and Catalysis, New York, (1969).
- [50] Stenstrom, M.K.; Brawn, L.C.; Hwang, H.J.; Oxygen Transfer Parameter Estimation, J. of Enviromental Eng. Division ASCE, --- (1981), Vol. 107, n° EE2.
- [51] Bucknall, C.B. y Smith, R.R., (1965), Polymer, 6, 437.
- [52] Matsuo, M.; Veda, A. y Kondo, Y., (1970), Polym. Eng. Sci., 10, 261.
- [53] Hildebrand, J.H. y Scott, R.L., Solubility of non-electrolytes, - Reinhold, New York, 3rd ed., (1950).
- [54] Scatchard, G., Chem. Rev., (1949), 44, 7.
- [55] Gee, G., Trans. Inst. Rubber Ind., (1943), 18, 266.
- [56] Small, P.A., J. Appl. Chem., (1953), 27, 726.
- [57] Huggins, M.L., J. Chem. Phys., (1941), 9, 440.
- [58] Bristow, G.M. y Watson, W.F., Trans. Faraday Soc., (1950), 51, 1731.
- [59] Boyer, R.F. y Spencer, R.S., J. Polym. Sci., (1948), 3, 97.
- [60] Flory, P.J., Macromolecules, (1979), 12, 119.

- [61] Mark, J.E.; *Advances in Polymer Science*, 44, (polymer Networks) Ed. K. Dusek, Springer-Verlag, Berlin, 1, (1982).
- [62] Dannenberg, A. y Harp, W.R., *Analyt. Chem.*, (1956), 28, 86.
- [63] Manzione, L.T., Gillham, J.K. y Mc Person C.A., *J. Appl. Polym. Sci.*, (1981), 26, 889-905.
- [64] Bascom, W.D., Cottingham, R.L., Jones, R.L. y Peyser, P., *J. Appl. Polym. Sci.*, (1975), 19, 2545-2562.
- [65] Klute, C.H. y Viehmann, W., *J. Appl. Polym. Sci.*, (1961), 5, 86.
- [66] Creedon, J.P., *Anal. Calorim.*, (1970), 2, 185.
- [67] Urbansky, J., Czerwinski W., Janicka, K., Majewska, F. y Zowall, H.. *Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and plastics*. Ellis Horwood, Chichester y Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warsaw, (1977), 302.
- [68] Galy, J.; Sabra, A. y Pascault, J.P., *Polym. Eng. Sci.*, (1986), en prensa.
- [69] Schechter, S. y Wynstra, J., *Ind. Eng. Chem.*, (1956), 48, 86.
- [70] Adabbo, H.E. y Williams, R.J.J., *J. Appl. Polym. Sci.*, (1982), 27, 1327-1334.
- [71] Sickfeld, J. y Mielke, W., *Prog. Org. Coat.*, (1984), 12, 27-116.
- [72] Apicella, A. y Nicolais, L., *Advances in Polymer Science*, 72, - Epoxy Resins and Composites I, (1985), 69-78.
- [73] Lipatov Yu S., Chramova, T.S., Sergeeva, L.M. y Karabanova, L.V., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, (1977), 15, 427.
- [74] Nielsen, L.E., *Mechanical Properties of Polymers*, Reinhold, New York, (1962), Cap. 7.
- [75] Gillham, J.K., Benci, J.A. y Noshay, A.; *J. Appl. Polym. Sci.*, (1974) 18, 951.
- [76] *Instruction Manual, 943 Thermomechanical Analyzer (TMA)*, Analytical Instrument Division, DuPont.

- [77] Kinloch,A.J. y Young,R.J., Fracture Behaviour of polymers, (1983), Cap.6, Applied Science Publishers.
- [78] Sperling,L.H., Thomas,A. y Huelck,V., Macromolecules,5, -- (1972),340.
- [79] Grates,J.A., Thomas,D.A., Hickey,E.C. y Sperling,L.H., J. Appl.Polym.Sci., (1975),19,1731.
- [80] Ungar,E.E.; Noise and Vibration Control, L.L.Beranek ed., Mc GrawHill, New York, (1971), cap.14.
- [81] Klempner,D.; Wang,C.L., Ashtiani,M.y Frisch,K.C., J.Appl.Polym.Sci., Vol.32, (1986), 4197-4208.

VI.- INDICE DE FIGURAS

- Fig. 1 : Esquemas de las estructuras posibles, formadas por combinaciones de dos polímeros.
- Fig. 2 : Energía libre de mezcla en función de la composición (Contribuciones entálpica (1) y entrópica (2)).
- Fig. 3 : Energía libre de mezcla en función de la composición (curvas paramétricas con la conversión, p).
- Fig. 4 : Energía libre de mezcla, y sus derivadas primera a tercera, versus composición, en el límite de conversión para el cual el sistema deja de ser estable en todo el rango de composición ($p = p_c$).
- Fig. 5 : Energía libre de mezcla en función de la composición (sistema bifásico).
- Fig. 6 : Parámetro de interacción crítico (χ_c) en función de la conversión p_2 (A_3, A_2) para la polimerización simultánea de dos monómeros ($A_2-A_4; A_3-A_4$) y distintos valores del parámetro B.
- Fig. 7 : Parámetro de interacción crítico en función de la conversión del componente 2 en la polimerización simultánea de dos monómeros con distintos valores del parámetro N. ($N = p_1/p_2 =$ conversión del componente 1/conversión del componente 2).
- Fig. 8 : Técnica de polimerización simultánea: Curvas binodales y espinodales, p_2 (conversión del componente 2) en función de la composición para los sistemas A_4/A_3 y A_4/A_2 . Componente 2 = A_3 o A_2 . (Caso particular : $B = 10, \chi = 0,4, N = 2/3$).
- Fig. 9 : Curva binodal de la fracción volumétrica del componente 1 en la mezcla (ϕ_1) en función de la conversión del componente 2 (p_2) para una polimerización secuencial a partir de la red 1 y el monómero 2.

- Fig. 10 : Curvas binodales de la fracción volumétrica del componente 1 en la mezcla (ϕ_1) en función de la conversión del componente 2 (p_2), para una polimerización secuencial a partir de la red 1 y el monómero 2, para distintos valores del parámetro de interacción del sistema (χ).
- Fig. 11 : Curvas binodales de la fracción volumétrica del componente 1 de la mezcla (ϕ_1), para una polimerización secuencial a partir de la red 1 (A_4) y el monómero 2 (A_3 o A_2'), ($B = 1$, $\chi = 0,4$).
- Fig. 12 : Energía de la superficie de fractura de una formulación epoxi-CTBN en función del contenido (%W) de elastómero.
- Fig. 13 : Curvas tensión uniaxial versus porcentaje de elongación correspondiente a muestras de poliestireno y poliestireno modificado (de alto impacto, HIPS).
- Fig. 14 : Resistencia al impacto (IZOD) de formulaciones polibutadieno- poliestireno en función del porcentaje de goma utilizando dos métodos diferentes de mezclado.
- Fig. 15 : Proceso de obtención de la resina epoxi (a) y reacción de la misma con piperidina.
- Fig. 16 : Fórmula química: aceite de ricino o de castor.
- Fig. 17 : Fórmula química: TDI 80:20, diisocianato de tolueno.
- Fig. 18 : Método de ascenso de temperatura adiabática. Evaluación del coeficiente de transferencia de calor global.
- Fig. 19 : Temperaturas adiabáticas calculadas y temperaturas experimentales versus tiempo para formulaciones con TDI y TDIR, ($r=1$ y catalizador 1%).
- Fig. 20 : Temperaturas adiabáticas calculadas versus tiempo para formulaciones con r , porcentaje de catalizador y tipo de isocianato variable.
- Fig. 21 : Calorímetro diferencial dinámico (DSC). Celda de presión.

$r = \text{eq NCO} / \text{eq OH}$).

- Fig. 35 : Fórmulas químicas: Resina epoxi y piperidina.
- Fig. 36 : Determinación de temperatura de transición vítrea por calorimetría diferencial dinámica (DSC).
- Fig. 37 : DSC de muestras con 8%P.
- Fig. 38 : Homopolimerización aniónica de la resina epoxi en presencia de piperidina.
- Fig. 39 : Corridas DSC de muestras con 6%P, curadas a 20°C durante t (días); t = 3 (m=9,1 mg, X=2,44 mW), t=4 (m=6,6mg, X=0,976 mW, t=300 (m=6,4 mg., X=0,488 mW).
- Fig. 40 : Corridas DSC de muestras curadas a 20°C durante 4 días - 4%P (m=13,7 mg, X=2,44 mW), 8%P (m=6,9 mg, X=0,976mW).
- Fig. 41 : Calor liberado en el pico DSC a 105°C en función del tiempo de curado a 20°C, para muestras con diferentes contenidos de piperidina.
- Fig. 42 : Regresión de la ecuación de orden 1,3 para la homopolimerización aniónica (pico DSC de baja temperatura). Líneas llenas corresponden a información experimental DSC para muestras con 8%P curadas a 20°C durante diferentes períodos. Los puntos son valores predichos por la ecuación cinética fenomenológica.
- Fig. 43 : Energía de activación de la homopolimerización aniónica (pico DSC de baja temperatura) como una función del tiempo de curado a 20°C, para muestras con diferentes contenidos de piperidina.
- Fig. 44 : Diseño del IPN, modelo estadístico: distribución en masa del aceite (fracción en el sol f_s , en cadenas pendientes f_p y en el gel f_g) en función de la formulación elegida (r) (Epoxi/piperidina 5%, POR=0,2).
- Fog. 45 : Diseño del IPN, modelo estadístico: distribución en masa

del aceite (fracción en el sol fs, en cadenas pendien--
tes fp y en el gel fg) en función de la formulación eleg
gida (r) (Epoxi/piperidina 5%, POR= 0,4).

- Fig. 46 : Señales ideales que brinda un Analizador Termomecánico (TMA 943). Dilatación vertical de la muestra, $Y(\mu\text{m})$, en función de la temperatura. Y' = señal derivada de Y --- ($\mu\text{m}/\text{min}$).
- Fig. 47 : Señal real obtenida de un Analizador Termomecánico --- (TMA 943). Dilatación vertical de una muestra de Teflon, Y (μm), en función de la temperatura. Y' = señal derivada de Y ($\mu\text{m}/\text{min}$).
- Fig. 48 : Señal Y' ($\mu\text{m}/\text{min}$), dilatación lineal/tiempo, en función de la temperatura, obtenida con un Analizador Termomecánico (TMA 943)DuPont y velocidad de calentamiento= $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, para la muestra Prep.1 de Tabla 7.
- Fig. 49 : Señal Y' ($\mu\text{m}/\text{min}$), dilatación lineal/tiempo, en función de la temperatura, obtenida con un Analizador Termomecánico (TMA 943)DuPont y velocidad de calentamiento = $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, para la muestra Prep.2 de Tabla 7.
- Fig. 50 : Señal Y' ($\mu\text{m}/\text{min}$), dilatación lineal/tiempo, en función de la temperatura, obtenida con un Analizador Termomecánico (TMA 943)DuPont y velocidad de calentamiento = $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, para la muestra 2 de Tabla 7.
- Fig. 51 : Señal Y' ($\mu\text{m}/\text{min}$), dilatación lineal/tiempo, en función de la temperatura, obtenida con un Analizador Termomecánico (TMA 943)DuPont y velocidad de calentamiento = $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, para la muestra 3 de la Tabla 7.
- Fig. 52 : Señal Y' ($\mu\text{m}/\text{min}$), dilatación lineal/tiempo, en función de la temperatura, obtenida con un Analizador Termomecánico (TMA 943)DuPont y velocidad de calentamiento = $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, para la muestra 4 de la Tabla 7.

- Fig. 53 : Señal Y' ($\mu\text{m}/\text{min}$), dilatación lineal/tiempo, en función de la temperatura, obtenida con un Analizador Termomecánico (TMA 943) DuPont y velocidad de calentamiento = $5^\circ\text{C}/\text{min}$, para la muestra 7 de Tabla 7.
- Fig. 54 : Señal Y' ($\mu\text{m}/\text{min}$), dilatación lineal/tiempo, en función de la temperatura, obtenida con un Analizador Termomecánico (TMA 943) DuPont y velocidad de calentamiento = $5^\circ\text{C}/\text{min}$, para la muestra 8 de la Tabla 7.
- Fig. 55 : Coeficientes de expansión lineal y cúbico de distintos materiales y valores medidos en los estados de vidrio α_g y goma α_r para las formulaciones indicadas en la Tabla 7.
- Fig. 56 : Determinación de dureza Rockwell:
Punta de prueba y etapas de ensayo.
- Fig. 57 : Valores de dureza (H_R) medidos en función del porcentaje de aceite de ricino en la formulación para r cercanos a $r_{\text{máx}}$ y $r_{\text{mín}}$ definidos en el modelo estadístico.
- Fig. 58 : Correlación entre T_g y dureza (H_R) para las distintas formulaciones indicadas en la Tabla 7.
- Fig. 59 : Máquina de Impacto tipo Charpy.
- Fig. 60 : Probeta de test de impacto tipo Charpy, dimensiones correspondientes a la norma ASTM D-256.
- Fig. 61 : Molde metálico utilizado para curar las muestras ensayadas.
- Fig. 62 : Resistencia al impacto en función de la Temperatura (humedad relativa 50%) de las formulaciones indicadas en la Tabla 7.
- Fig. 63 : Resistencia a la tensión uniaxial (saltos de carga, cte.) en función del porcentaje de elongación.
a) Badge/piperidina 5% (Kinloch, Ref. 77).
b) Badge, piperidina 5%, aceite de ricino $\text{POR}=0,2$, $r=1$.
Temperatura = 23°C , Humedad relativa = 50%.

Fig. 64 : Recubrimiento: configuración restringida.

Fig. 65 : %C.D. en función de la temperatura para un sistema
A(latex IPN/resina epoxi, configuración restringida)
y varios materiales comerciales.