



UNIVERSIDAD NACIONAL
DE MAR DEL PLATA



FACULTAD
DE INGENIERÍA

Proyecto de fin de carrera de Ingeniería en Materiales:

ESPUMAS SINTÁCTICAS BASADAS EN COPOLÍMEROS EPOXI/ACEITE DE SOJA EPOXIDADO



Presentado por:
Leandro Hernán Espósito

Director:
Dr. Pablo Stefani

Mar del Plata, julio de 2008



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

En primer lugar quiero expresar mi gratitud al *Dr. Pablo Stefani*. Su constante guía, entusiasmo y dedicación hicieron posible este proyecto y ayudaron a mi formación profesional como personal. Extiendo también mi agradecimiento hacia la *Dra. Ruseckaitė* por sus puntuales aportes y al *Ing. Altuna* por su predisposición y compañerismo.

Destaco también a *Juan y Héctor*, al igual que el personal de la *División Polímeros* por brindar rápidas soluciones a mis pedidos o consultas, como así también todos los profesores de la carrera durante estos años.

Un especial agradecimiento a *mis amigas y amigos* de Balcarce y Mardel, de la facultad, de materiales, del C.E.F. y un reconocimiento a los ingenieros Churruca, Cura, Pagnussat y Veselka. El aporte de todos ellos fue muy importante en esta aventura.

A cada uno de los integrantes de *mi familia*, hasta la pequeña Mentita también, por acompañarme y apoyarme en todos los aspectos de la vida.

Na, Lu, Mica y Eli. Cuatro solcitos en mi camino.

Y por último quiero agradecer a quienes hicieron posible esta inversión de amor, ya que a pesar de “TODO”, siempre fueron mi principal soporte:

GRACIAS *Mamá*, GRACIAS *Papá*.

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es desarrollar espumas sintácticas utilizando como matriz, copolímeros de aceite de soja epoxidado-anhídrido-epoxi.

En principio se estudiaron diferentes aspectos relacionados a la síntesis y caracterización de los copolímeros. Se evaluó el efecto del contenido de aceite epoxidado sobre la reacción de curado. Se observó que a medida que aumenta el contenido del mismo en la formulación, disminuye la velocidad de reacción y aumenta el tiempo de gelación del sistema en condiciones isotérmicas.

Se seleccionaron las condiciones de procesamiento a fin de obtener placas de copolímeros completamente curados y sin defectos. Se evaluaron las propiedades térmicas y mecánicas de los copolímeros finales. Se observó que el aceite epoxidado flexibiliza la red entrecruzada. Esto originó un descenso en la temperatura de transición vítrea, y en la respuesta mecánica del material.

Se obtuvieron espumas sintácticas a partir de la incorporación de microesferas huecas a las mezclas reactivas previamente estudiadas. Se diseñó un método de mezclado asistido por vacío para la obtención de espumas sintácticas a fin de controlar la porosidad no deseada en la matriz, causada por la incorporación de aire durante el mezclado de los componentes. Se obtuvieron espumas sintácticas con porcentajes variables de aceite epoxidado manteniendo constantes todos los demás parámetros de diseño y se evaluó su comportamiento mecánico en flexión y compresión. Las propiedades de las espumas mostraron una relación directa con el contenido de aceite epoxidado en la matriz.

ÍNDICE

Página

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1.- Introducción	1
1.2.- Objetivos del proyecto	
1.2.1.- Objetivos generales	3
1.2.2.- Objetivos particulares	3
1.3.- Referencias	4

CAPÍTULO 2 MÉTODOS Y TÉCNICAS

2.1.-DSC: Calorimetría diferencial de barrido	5
2.2.-Determinación del tiempo de gel (t_{gel})	5
2.3.-Termogravimetría	5
2.4.-Espectroscopia infrarroja (IR)	7
2.5.-Flexión en tres puntos	7
2.6.-Compresión uniaxial	8
2.7.-DMA: Análisis mecánico dinámico	9
2.8-Microscopía electrónica de barrido	10
2.9.-Determinación del tamaño de las microesferas usando microscopía óptica	10
2.10.-Técnicas analíticas	
2.10.1. - Determinación del contenido de grupos epoxi	10
2.10.2- Preparación y normalización de una solución de ácido perclórico en ácido acético	11
2.11.-Determinación de la densidad por picnometría	11
2.12.-Determinación de la densidad de las microesferas de vidrio	12
2.13.-Determinación de la viscosidad	12
2.14.-Referencias	13

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y SU CARACTERIZACIÓN

3.1.- Resina epoxi	
3.1.1.- Estructura y propiedades	14
3.1.2.- Caracterización por espectroscopia infrarroja (FTIR)	14
3.2.- Aceite de Soja Epoxidado, ESO	
3.2.1.- Estructura y propiedades	15
3.2.2.- Caracterización por espectroscopia infrarroja (FTIR)	16
3.3.- Agente de entrecruzamiento	
3.3.1.- Estructura y propiedades	17
3.3.2.-Caracterización por espectroscopia infrarroja (FTIR)	18
3.4.- Iniciador	
3.4.1.- Estructura y propiedades	18
3.5.- Rellenos esféricos huecos	
3.5.1.- Propiedades principales	19
3.5.2.-Caracterización por espectroscopia infrarroja (FTIR)	20
3.6.- Referencias	21

CAPÍTULO 4

SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS DGEBA/MTHPA/ESO

4.1.-Introducción	22
4.2.-Parte experimental	26
4.3.-Resultados y discusión	
4.3.1. Estudio de la reacción de curado	26
4.3.2.-Efecto del contenido de ESO sobre la reacción de curado y la temperatura de transición vítrea de los copolímeros	30
4.3.3.-Efecto del contenido de ESO sobre el tiempo de gelación del sistema	33
4.4.-Conclusiones del capítulo	35
4.5. –Referencias	35

CAPÍTULO 5

CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS DGEBA/MTHPA/ESO

5.1.-Introducción	36
5.2.-Parte experimental	
5.2.1.-Selección del ciclo curado para la obtención de placas	37
5.2.2.-Obtención de las muestras para ensayo	38
5.3.-Resultados y discusión	
5.3.1.-Propiedades mecánicas dinámicas	39
5.3.2.- Propiedades mecánicas	43
5.3.3.-Análisis Termogravimétrico	45
5.4.- Conclusiones parciales	46
5.5.- Referencias	47

CAPÍTULO 6

ESPUMAS SINTÁCTICAS

6.1.-Introducción	48
6.2.-Parte experimental	
6.2.1.-Selección del contenido de microesferas	49
6.2.2.-Obtención de las muestras para ensayar	50
6.3.-Resultados y discusión	
6.3.1.- Microestructura de las espumas sintácticas	51
6.3.2.-Propiedades mecánicas	54
6.4.- Conclusiones parciales	58
6.5.-Referencias	59

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES Y COMENTARIOS FINALES

<i>7.1.- Conclusiones finales</i>	60
<i>7.2.- Futuras aplicaciones</i>	61
<i>7.3.- Futuros trabajos</i>	61
 <i>Apéndice</i>	 62

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIACIONES

ESO	Aceite de Soja Epoxidado
DMA	Análisis Mecánico Dinámico
MTHPA	Anhídrido metiltetrahidroftálico
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
ΔH_r	Calor liberado durante la reacción de entrecruzamiento
ρ_e	densidad de las microesferas de vidrio huecas
ρ_R	densidad experimental de la espuma sintáctica
ρ_m	densidad experimental de la matriz
ρ_T	densidad teórica de la espuma sintáctica
DGEBA	Diglicidiléter de Bisfenol A
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
$\tan\delta$	factor de pérdida
w_{DGEBA}	fracción másica del bloque <i>DGEBA/MTHPA</i> y
w_{ESO}	fracción másica del bloque <i>ESO/MTHPA</i>
V_e	fracción volumétrica de microesferas de vidrio en la espuma sintáctica
MI	Metilimidazol
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
G'	módulo de almacenamiento en corte
E_f	módulo elástico en flexión
V_T	porcentaje de porosidad total en la espuma
V_C	porcentaje de porosidad en volumen debido a las microesferas de vidrio
V_v	porcentaje de porosidad en volumen en la matriz
r_i	radio interior de la microesfera
r_o	radio exterior de la microesfera
η	relación de radios
$T_{m\acute{a}x}$	temperatura de máxima velocidad de degradación
IPDT	Temperatura de Proceso de Descomposición Integral
T_g	temperatura de transición vítrea
$T_{g\infty}$	temperatura de transición vítrea para muestras completamente curadas
σ_{yc}	tensión de fluencia

$\sigma_{\text{máx}}$	tensión de pico o máxima en compresión
t_{gel}	tiempo de gel
x_{gel}	valor de conversión a $t = t_{\text{gel}}$
T_{gDGEBA}	valor de T_g del sistema <i>DGEBA/MTHPA</i>
T_{gESO}	valor de T_g del sistema <i>ESO/MTHPA</i>

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1.- Introducción

Las espumas sintácticas son materiales compuestos que se conforman a partir de la incorporación de rellenos esféricos huecos dentro de una fase continua llamada matriz o *binder*. A diferencia de las espumas convencionales, la porosidad de estas espumas no se genera por la acción de agentes químicos o físicos de espumado, sino por los huecos presentes dentro de las microesferas de vidrio. La microestructura de la espuma final está formada por celdas *absolutamente* cerradas cuya porosidad a nivel microscópico está definida por el tamaño y la cantidad de las microesferas (*Shutov, 1986; Kim, 2000; Shankar, 2005; Kim y col. 2004; Bledzki, 2001; Russick, 2000*). La morfología generada le otorga al material una excelente relación resistencia mecánica/peso, baja constante dieléctrica, alta resistencia térmica y baja absorción de agua (*Bardella, 2000*). Debido a estas propiedades, se las utiliza en la fabricación de estructuras livianas tipo *sandwich*, que consisten en una plancha de espuma sintáctica reforzada exteriormente con fibras o tejidos continuos. Estos tipos de estructuras se utilizan a menudo en aplicaciones marinas y aeroespaciales (*Hiel y col. 1993; Ishai y col. 1995; Bardella y col. 2001; Gupta y col. 2002*). En aplicaciones biomédicas, las espumas se emplean como relleno o “corazón” de miembros artificiales o prótesis. En la industria del termoformado de plásticos se utilizan como herramientas asistentes de los pistones en reemplazo de materiales tradicionales como aluminio o madera. Debido a su bajo coeficiente de conductividad térmica y bajo calor específico reducen el tiempo de calentamiento y facilitan la adopción de la nueva forma a las placas a termoformar.

Para una aplicación específica, el diseño de una espuma se realiza en función del tipo de relleno, la relación matriz-relleno, la adhesión interfacial, el proceso de manufacturado y la técnica de curado empleada (*Shutov, 1986*). La reducción en el costo de producción suele ser tan importante como la mejora en las prestaciones. Muy a menudo, es el balance óptimo entre propiedades y costo, lo que determina la selección de un sistema por encima de otros.

Las microesferas pueden ser de aluminio, acero, poliméricas, cerámicas y vidrio (Ashida, 1995). Este último material es el más apropiado como relleno debido a su alta resistencia a la compresión, buena resistencia química y a la corrosión, buena adhesión vidrio-resina y baja densidad. Resinas epoxi, fenólicas, poliéster, vinil ester, y otra amplia variedad de polímeros son utilizadas como *binders* (Mohanty y col. 2005). En la mayoría de las aplicaciones se utilizan matrices tipo epoxi debido a que conforma materiales compuestos con alta resistencia térmica, buenas propiedades mecánicas, alta resistencia al desgaste, buena resistencia a los agentes químicos, buena resistencia dieléctrica y alta resistividad, bajo coeficiente de expansión y conductividad térmica (Sánchez Zoto, 2000). En oposición a lo anterior, además de su comportamiento frágil frente a un esfuerzo mecánico, el uso de resinas epoxi presenta dos desventajas: en primer lugar el precio por kilo es notablemente superior en comparación con otro tipo de resinas como poliéster, fenólicas o vinil ester (Mohanty y col. 2005), llegando a un valor en el mercado de U\$S 2.34/kg, lo cual incrementa directamente los costos fijos de producción (Mohanty y col. 2006). El segundo punto se debe a que las resinas epoxi provienen de una fuente mineral no renovable, de limitada disponibilidad y afectadas por regulaciones medioambientales que cada vez más condicionan su uso. Como una alternativa para el reemplazo de resinas sintéticas tradicionales surge el uso de “bioresinas”, las cuales se obtienen por modificación química de materias primas basadas en recursos renovables. Las mismas son económicamente viables, disponibles en el mercado y de bajo impacto ambiental. Las bioresinas basadas en triglicéridos epoxidados se muestran como una excelente alternativa como reemplazo a las resinas completamente sintéticas. Estas pueden encontrarse en la naturaleza como el aceite de vernonia (Tromp, 1999) o bien pueden obtenerse por epoxidación de las insaturaciones del triglicérido de origen como el aceite de soja epoxidado (Campanella, 2006). El desarrollo de copolímeros a partir de monómeros de aceite de soja epoxidado y resina epoxi que entrecruzan con diferentes clases de anhídridos es un sistema muy versátil que permite obtener desde elastómeros hasta polímeros termorrígidos (Liu y col. 2005; Boquillon y col. 2000; Miyagaw y col. 2004). Las propiedades de los copolímeros a obtener dependerán del contenido y estructura química del aceite natural (Boquillon y col. 2000). En el mercado argentino se produce aceite de soja epoxidado (UNIPOX, www.unipoxpvc.com.ar), (Varteco Química Puntana,

varteco@varteco.com.ar) de excelente calidad y a un precio razonable. Estos argumentos justifican su implementación en nuevos desarrollos.

En este trabajo se propone la obtención de espumas sintácticas utilizando copolímeros epoxi-aceite de soja epoxidado como matriz. Se espera obtener materiales económicamente viables, con menor dependencia respecto a las resinas basadas en petróleo. La ruta propuesta es aplicable al ámbito de las pequeñas industrias nacionales dedicadas a la fabricación de productos termoformados.

1.2.- Objetivos del proyecto

1.2.1.- Objetivos generales

El objetivo de este proyecto es diseñar espumas sintácticas utilizando copolímeros epoxi-aceite de soja epoxidado como matriz. Se propone obtener espumas con un rango amplio de propiedades en función del contenido de cada co-monómero en la formulación. Se espera además que los resultados del proyecto impacten positivamente en el desarrollo de productos más amigables con el medio ambiente y potencialmente transferibles al medio productivo.

1.2.2.- Objetivos particulares

- 1) Analizar el efecto del contenido de aceite de soja epoxidado sobre la reactividad del sistema y su efecto sobre la estructura de la red entrecruzada del copolímero.
- 2) Evaluar las propiedades de los copolímeros obtenidos y relacionarlas con el contenido de aceite de soja epoxidado.
- 3) Diseñar un método de incorporación adecuado de las microesferas huecas de vidrio en la mezcla reactiva.
- 4) Evaluar las propiedades de las nuevas espumas y relacionarlas con el contenido de aceite epoxidado en la matriz.

1.3.-Referencias

- K. **Ashida**. *Handbook of Plastic Foams: Types, properties, Manufacture and Applications*. A. H. Landrock (ed.), Noyes Publications, 1995, 147-163.
- L. **Bardella**. *Tesis doctoral*. Universidad de Brescia. Diciembre de 2000. Capítulo I. pp 1-3.
- L. **Bardella**, F. Genna. *Inter. J. of Sol. and Struc.* 38(2001), 307-333.
- A. **Bledzki**, W. Zhang. *J. Reinf. Plast. Compos*, 20(2001), 1263-1274.
- N. **Boquillon**, C. Fringant. *Polymer*, 41(2000), 8603-8613.
- A. **Campanella**, M. A. Baltanás, M. C. Capel-Sánchez, J. M. Campos-Martín, J. L. G. Fierro. *Green Chem.*,6(2004), 330–334.
- N. **Gupta**, E. Woldesenbet, S. Kishore, S. Sankaran. *J. of Sand. Struc. and Mat.* 4(2002), 249-272.
- C. **Hiel**, D. Dittman, O. Ishai. *Composites.* 24(1993), 5, 447-450.
- O. **Ishai**, C. Hiel, M. Luft. *Composites.* 26(1995), 1, 47-55.
- H. **Kim**, H. Oh. *J. Appl. Polym. Sci.*, 76(2000), 1324–1328.
- H. **Kim**, P. Plubrai. *Composites: Part A*, 35(2004), 1009–1015.
- S. **Liu**, S. Z. Erhan, J. Xu. *Polymer* 2005, 46(2005), 10119-10127.
- H. **Miyagawa**, A. Mohanty, M. Misra, L. Drzal. *Macromol. Mater. Eng.*, 289(2004), 629-635.
- A. **Mohanty**, H. Miyagawa, M. Misra, L. T. Drzal. *Polym. Eng. Sci.*. A, (2006), 487-495.
- A. **Mohanty**, M. Misra, L. Drzal. “*Natural fibers, Biopolymers, and Biocomposites.*” Published in 2005 by CRC Press Taylor & Francis Group, NW, USA, (2005).
- M. E. **Russick**, B.P. Rand. *US Patent 6110982*. 2000.
- M. A. **Sánchez Zoto**. *Tesis doctoral*. Universitat Politècnica de Catalunya. 2000. 3-5.
- R. **Shankar**, S. Sankaran. *Materials Science and Engineering A*, 412(2005), 153–158.
- F. **Shutov**. *Adv. Polym. Sci.* 1986. 73/74, 63–123.
- O. **Tromp**. *Renewable Resource for Material Purposes: An Overview of Options*. UNEP-GW-SPD, Research Programme RA1 Report. United Nations Environment Programme, Working Group on Sustainable Product Development, 1999.

CAPÍTULO 2

MÉTODOS Y TÉCNICAS

Resumen: En este capítulo se describen los distintos métodos y técnicas que se utilizaron para caracterizar los materiales de partida y para evaluar las propiedades de los productos obtenidos. Se detallan en particular los procedimientos o metodologías desarrollados específicamente para este proyecto.

2.1.-DSC: Calorimetría diferencial de barrido

Se recurrió a esta técnica para determinar el calor liberado durante la reacción de entrecruzamiento (ΔH_r) y la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero termorrígido final. Para los ensayos se utilizó un calorímetro Shimadzu DSC-50, en modo dinámico a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, bajo atmósfera de nitrógeno, desde temperatura ambiente hasta 250°C para determinar ΔH_r y desde -20°C a 250°C para determinar T_g . Se midió T_g como el valor al comienzo del cambio endotérmico de la línea de base.

2.2.-Determinación del tiempo de gel (t_{gel})

Se sumergió en un baño de aceite a una temperatura constante un conjunto de tubos de vidrio delgados conteniendo la mezcla reactiva. Se colocó luego un alambre delgado dentro de la muestra y se comenzó a tirar suavemente y en forma repetitiva el mismo. El t_{gel} se determinó como el tiempo en el cual el tubo es arrastrado junto con el alambre. Esta técnica se basa en el incremento abrupto que sufre la viscosidad de la mezcla cuando ocurre el proceso de gelación del sistema. El valor de t_{gel} para cada temperatura y composición es el promedio de tres ensayos.

2.3.-Termogravimetría

Esta técnica se utilizó para determinar la estabilidad térmica de los materiales obtenidos. Los ensayos se llevaron a cabo en una termobalanza Shimadzu TG-DTGA, en un rango de temperaturas comprendido entre temperatura ambiente y 750°C , a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y bajo atmósfera de nitrógeno con una velocidad de flujo de $20\text{mL}/\text{min}$. La masa de muestra fue de 5 a 10 mg y no se realizó ningún tratamiento anterior al comienzo del ensayo.

Se determinó el valor de $T_{máx}$, que corresponde a la máxima velocidad de degradación. A través de las curvas de degradación térmica, se calculó además un

parámetro que indica la estabilidad térmica del material considerando todo el proceso de degradación en su conjunto (Doyle, 1961).

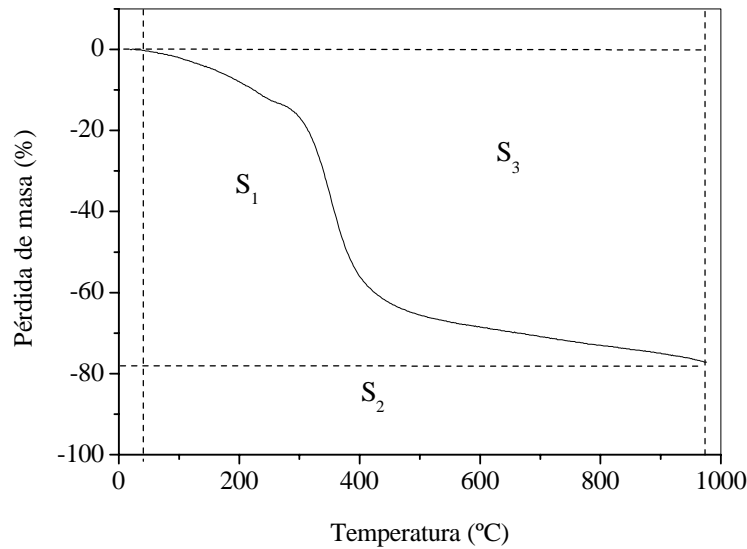


Figura 2.1. Curva de degradación térmica, zonas consideradas para el cálculo del IPDT.

El IPDT (*Integral Procedural Decomposition Temperature*), se calcula de acuerdo al esquema de la Figura 2.1. (Doyle, 1961; Wu y col. 2002; Park y col. 2000). A partir de la curva de degradación y acorde a lo indicado en la Figura 2.1., se obtienen las áreas de las distintas zonas (S_1 , S_2 , S_3) mediante la integración de la curva. Utilizando estos valores se obtiene el IPDT según las ecuaciones II.1, II.2 y II.3.

$$B = \frac{S_1 + S_2}{S_1 + S_2 + S_3} \quad (\text{II.1})$$

$$K = \frac{S_1 + S_2}{S_1} \quad (\text{II.2})$$

$$IPDT = B * K * (T_f - T_i) + T_i \quad (\text{II.3})$$

Un aumento en la temperatura de inicio de la degradación, una disminución en la pendiente o un incremento en el valor del residuo final, resulta en un mayor valor de S_1 y/o S_2 y en una disminución en S_3 , ocasionando un incremento en B, K y en consecuencia en el valor de IPDT.

2.4.-Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier(FTIR)

Esta técnica se utilizó para determinar a qué grupo químico corresponde una cierta banda de absorción. Los ensayos se realizaron en un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de fourier (FTIR) Matson Genesis II FTIR. Las muestras solubles, se disolvieron en acetona y se extendieron sobre una ventana de cloruro de sodio. La preparación de muestras sólidas se realizó por dispersión de los polvos o microesferas en una cantidad de 5 mg, con polvo de bromuro de potasio (KBr) y compactación posterior hasta obtener una pastilla. En todos los casos, el KBr se secó previo a su uso, a 120 °C para eliminar toda posibilidad de presencia de humedad en el espectro final. Los espectros se obtuvieron en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} y promediando 4 barridos para las capas obtenidas a partir de films y un promedio de 8 barridos para los sólidos prensados.

2.5-Flexión en tres puntos

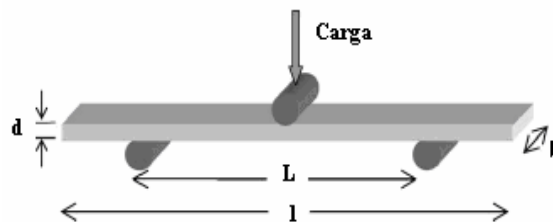


Figura 2.3. Esquema de una probeta en flexión en tres puntos.

Se determinaron las propiedades a la flexión basándose en la Norma ASTM D790-92. Se utilizó el método 1 (flexión en tres puntos) procedimiento A (usado para materiales frágiles). En la *Figura 2.3.* se observa un esquema del mismo. Este tipo de ensayo es muy útil para determinar módulo a la flexión debido a que no presenta problemas de alineación. El módulo elástico se obtiene conociendo la pendiente del diagrama carga desplazamiento, utilizando la expresión para una viga con carga centrada:

$$E_f = \frac{L^3 \cdot m}{4 \cdot b \cdot d^3} \quad (\text{II.4})$$

donde:

E_f = módulo elástico en flexión, MPa.

L = longitud entre los apoyos (span), mm.

b = ancho de la probeta testada, mm.

d = espesor de la probeta testeada, mm.

m = es la pendiente de la recta tangente en el tramo inicial de la curva carga-deflexión, N/mm.

Se ensayaron probetas de 2.4 x 25 x 60mm en una máquina de ensayos universal Instron (modelo 4467) usando el dispositivo de flexión y la celda de carga de 500N. En todos los ensayos se utilizó una relación $L/d = 16 \pm 0.5$ y una velocidad de travesa de 1 mm/min. Los resultados obtenidos son el promedio de 5 ensayos.

2.6.-Compresión uniaxial

Se determinaron las propiedades en compresión uniaxial de acuerdo a lo establecido en la norma ASTM D 695-02. Como los sistemas estudiados son frágiles, es conveniente que las curvas tensión - deformación se realicen en compresión. De esta manera se impide la fractura frágil debido a que los defectos intrínsecos del material no pueden propagar.

Se utilizaron muestras cilíndricas con un diámetro de 15 mm y una relación de esbeltez (altura/diámetro) igual a 1. Los ensayos fueron realizados en una máquina de ensayos universal Instron (modelo 4467) usando el dispositivo de compresión y la celda de carga de 30 kN. Se verificó que las caras de las probetas estuviesen perfectamente paralelas y se lubricaron con grasa de molibdeno antes de comenzar el ensayo. Los ensayos se llevaron a cabo a una velocidad de travesa constante de 1.3 mm/min.

A partir de los registros carga-desplazamiento se calcularon la tensión y deformación verdadera suponiendo que la deformación ocurre a volumen constante. Por lo tanto es válida la siguiente expresión:

$$A_o \cdot h_o = A_i \cdot h_i \quad (\text{II.5})$$

donde:

A_i = es el área transversal de la probeta, mm^2 .

A_o = es el área inicial transversal de la probeta, mm^2 .

h_i = es la altura de la probeta, mm.

h_o = es la altura inicial de la probeta, mm.

Si suponemos que la deformación es igual al desplazamiento del cabezal las áreas puntuales se calculan de la siguiente manera:

$$h_i = h_o - \varepsilon \quad (\text{II.6})$$

$$A_i = \frac{A_o}{1 - \frac{\varepsilon}{h_o}} \quad (\text{II.7})$$

A partir de estas ecuaciones se determinan los diagramas de tensión verdadera versus deformación específica verdadera, utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\sigma_i = \frac{P_i}{A_i} \quad (\text{II.8})$$

$$\varepsilon_i = \ln \frac{A_o}{A_i} \quad (\text{II.9})$$

En el caso de las matrices se determinó el valor de tensión de fluencia del material (σ_{yc}) en compresión mientras que en el caso de las espumas se determinó el valor de la tensión de carga máxima en compresión. Los resultados obtenidos son el promedio de 5 ensayos en todos los casos.

2.7.-DMA: Análisis mecánico dinámico

Una de las formas de estudiar las relajaciones moleculares que gobiernan el comportamiento de los materiales es el Análisis Mecánico Dinámico (DMA). El principio de funcionamiento de esta técnica se basa en imponer a la muestra una fuerza estática sumada a una fuerza dinámica sinusoidal de frecuencia fija, y en la medición de la deformación resultante. Dado que los materiales poliméricos son de naturaleza viscoelástica, la respuesta elástica se encuentra en fase con la deformación mientras que la respuesta viscosa está desfasada 90° , dando una respuesta total (o compleja) atrasada respecto a la excitación en un ángulo δ .

Se midió la variación con la temperatura del módulo de almacenamiento y $\tan\delta$. Para los ensayos se utilizó un reómetro ANTON PAAR (Physica MCR 301) utilizando

el accesorio para el análisis en modo torsión. Los ensayos se realizaron a una frecuencia constante de 1Hz. La velocidad de calentamiento fue de 2°C/min, desde -40 a 200°C, aplicándose una fuerza normal de – 1N. El tamaño promedio de las probetas fue de 34 x 8 x 1.2mm, siendo la distancia entre las mordazas de 30mm.

2.8-Microscopía electrónica de barrido

Se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM, marca JEOL 640) para observar la superficie crio-fracturada o resultante de los ensayos mecánicos para los distintos sistemas. Previo al ensayo, la superficie a observar se recubrió por una fina película de oro.

2.9.-Determinación del tamaño de las microesferas utilizando microscopía óptica

Se desarrolló un método para medir el tamaño promedio y la distribución de tamaños de las esferas huecas de vidrios a partir del uso de un microscopio óptico (Olympus, modelo BHT-M) y un software comercial (Image – Pro Plus v.4.5). Para evitar la aglomeración de las microesferas se probaron diferentes líquidos dispersantes. Se seleccionó glicerina debido a su adecuada viscosidad, inocuidad, transparencia y en particular porque se logró una excelente dispersión de las microesferas. A partir de las muestras previamente preparadas se adquirieron imágenes con no menos de 100 microesferas y se determinó la distribución de tamaños y el diámetro usando el software comercial. El programa permite establecer una relación entre una determinada cantidad de pixeles y una unidad de medida conocida en la imagen. Una vez realizada esta calibración, el programa contornea el perímetro de las microesferas de vidrio en la imagen y determina el diámetro de cada microesfera y la distribución de tamaños de las mismas. Se utilizaron cinco muestras diferentes para el análisis.

2.10.-Técnicas analíticas

2.10.1. - Determinación del contenido de grupos epoxi

Para la determinación del contenido de grupos epoxi presente en las resinas se utilizó el procedimiento descrito en la norma ASTM D 1652-90. En un matraz se coloca una masa entre 0.5-0.7g de resina en 40-50ml de ácido acético glacial. La mezcla se agita a 40°C hasta lograr una dilución completa. Luego se incorpora 10ml de bromuro de tetraetilamonio y entre 6-8 gotas de indicador violeta cristal. Una solución ~0.1N de ácido perclórico/ácido acético (ver punto 2.10.2. normalidad de la solución)

se utiliza como agente de titulación hasta que el color de la solución vira desde azul a verde. El peso equivalente de grupos epoxi se determina mediante la siguiente fórmula:

$$W_{EE} = \frac{W \cdot 1000}{N \cdot V} \quad (\text{II.10})$$

donde:

W_{EE} = es el peso equivalente de resina ó aceite, g /eq.

N = es la normalidad de la solución estandarizada, eq/ l.

W = es el peso de la resina a caracterizar, g.

V = es el volumen de ácido perclórico requerido durante la titulación, ml.

2.10.2- Preparación y normalización de una solución de ácido perclórico en ácido acético

Se mezcló en un erlenmeyer 97ml de ácido acético glacial y 0.85ml de ácido perclórico concentrado. Se adicionó luego 2ml de anhídrido acético a fin de eliminar el agua presente en los ácidos concentrados. Esta solución se dejó reposar 24h.

La normalidad de la solución, previamente preparada, se determinó usando como patrón primario una solución de 0.4g de ftalato ácido de potasio anhidro ($M=204.2$ g/mol) en 50ml de ácido acético, al cual se incorporó entre 6-8 gotas de indicador violeta cristal. Se leyó el volumen gastado de la solución de ácido perclórico/ acético durante la titulación del patrón y se calculó la normalidad mediante la siguiente fórmula.

$$N = \frac{W \cdot 1000}{204.2 \cdot V} \quad (\text{II.11})$$

donde:

N = es la normalidad de la solución, eq/ l.

W = es el peso de ftalato ácido de potasio, g.

V = es el volumen de solución ácido perclórico/acético requerido durante la estandarización para la titulación, ml.

2.11.-Determinación de la densidad por picnometría

En este trabajo, se utilizó un picnómetro, el cual permite determinar la densidad tanto de líquidos como de sólidos. Los ensayos se realizaron a temperatura constante (20°C) y la densidad se determinó evaluando el volumen de agua destilada (hervida

previamente, para eliminar el CO₂ disuelto) desplazado. Según la norma ASTM D792-00(método A), la ecuación que permite determinar la densidad de un sólido por esta técnica es:

$$\rho_m = \frac{m_i \cdot \rho_k}{[(m_i + m_k) - m_i + m_{i+k}]} \quad (\text{II.12})$$

donde:

$m_k = m_1 - m_0$; m_1 : es la masa del picnómetro y el líquido; m_0 : es la masa del picnómetro limpio y seco, g.

$m_i = m_2 - m_0$; m_2 : es la masa del picnómetro y la muestra, g.

$m_{i+k} = m_3 - m_0$; m_3 : es la masa del picnómetro, la muestra y el líquido, g.

ρ_i = densidad de la muestra, g/cm³.

ρ_k = densidad del líquido de referencia, g/cm³.

La mayor fuente de error de esta técnica es la retención de burbujas por parte del sólido, es por ello que se tuvo en cuenta la ausencia de burbujas en el líquido durante la medición. Por este método se determinó la densidad de las matrices y las diferentes espumas sintácticas.

2.12.-Determinación de la densidad de las microesferas de vidrio.

Se diseñó un procedimiento para determinar la densidad de las microesferas de vidrio. En un matraz de volumen conocido, se colocó una masa medida de microesferas de vidrio. Luego, se volcó un líquido con un valor de densidad previamente medido, hasta completar el volumen de enrase del matraz. Se sonificó la muestra en un baño y se la dejó reposar a fin de eliminar las burbujas de aire. Conociendo el volumen de la solución, la masa de esferas y líquido, y la densidad del líquido, se determinó el volumen de las esferas de vidrio y su densidad. Se probaron diferentes líquidos resultando la glicerina el más adecuado. Esto se debe al buen mojado que realiza sobre la superficie de las esferas, evitando así la formación de grumos o la obstrucción de burbujas de aire en la solución. Se realizaron cinco mediciones para la obtención de la densidad.

2.13.-Determinación de la viscosidad

La viscosidad de las resinas se determinó a utilizando un viscosímetro de platocono, tipo Brookfiel DV-II HB Viscometer. En todos los casos se utilizó una masa de

muestra de aproximadamente 0.5 g y todas las pruebas fueron realizadas a temperatura ambiente.

Para la medición de la viscosidad de la resina epoxi tipo *DGEBA* se utilizó un cono cp 52 y en el caso del aceite de soja se utilizó un cono cp 40. Se tomaron valores de viscosidad a diferentes condiciones de velocidad de corte, desde 1 hasta 40 s⁻¹ en el caso de la *DGEBA* mientras que en el caso del *ESO* se midió desde 3.75 hasta 375 s⁻¹.

2.15.- Referencias

C. D. **Doyle**. *Anal Chem.*, 33(1961), 77.

S. J. **Park**, M. S. Cho. *J Mater Sci.*, 35 (2000), 3525.

C. S. **Wu**, Y. L. Liu, Y. C. Chiu, Y. S. Chiu. *Polym Degrad Stab.*, 78(2002), 41.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y CARACTERIZACIÓN

Resumen: En este capítulo se describen las características y propiedades de los materiales de partida utilizados en este estudio.

3.1. –Resina epoxi

3.1.1.- Estructura y propiedades

La resina que se utilizó fue diglicidiléter de Bisfenol A (*DGEBA*), Araldit GY 250, provista por Distaltec (Argentina). Su estructura química es la siguiente:

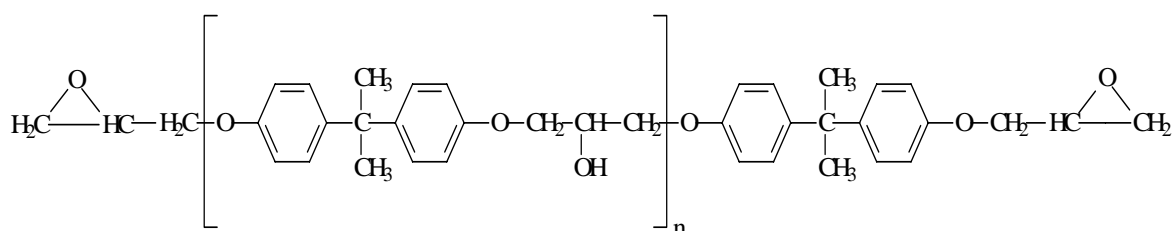


Figura 3.1. Estructura química de la resina epoxi tipo *DGEBA*.

Antes de su uso, la resina fue deshidratada a 80°C, bajo vacío, durante 24 horas. En la *tabla 3.1.* se resumen sus propiedades. Gran parte de los valores de las propiedades fueron medidos en el laboratorio siguiendo los procedimientos descriptos en el *capítulo 2.*

Tabla 3.1. Propiedades de la resina epoxi

Propiedades	Masa equivalente (g/eq)	n	T _g (°C)	Densidad (g/cm ³)	Viscosidad (cp)	Estado físico
<i>DGEBA</i>	186	0.109	-21	1.17	27000-30000	líquido

3.1.2.- Caracterización por espectroscopia infrarroja (FTIR)

Se utilizó la técnica de FTIR para caracterizar a este material bajo las condiciones descriptas en el *capítulo 2.* La *Figura 3.2.* muestra el espectro de la resina junto con la asignación de los picos más importantes que aparecen en él. Las bandas principales de la *DGEBA* son: la que se encuentra a 916 cm⁻¹ correspondiente al anillo epoxi terminal como así también los picos a 970 y 760 cm⁻¹ (*Huang, 2007*). A 1247 y 1030 cm⁻¹ se observan los picos correspondientes a éter aromático-alifático (*Mauri, 1999*). Los picos

en 830 y 1510 cm^{-1} corresponden al p-fenilo (Mauri, 1999) mientras que a 1383 y 1362 cm^{-1} los pertenecientes a los grupos $\text{C}(\text{CH}_3)_2$. El pico que se observa a 3500 cm^{-1} se debe al hidroxilo presente en la estructura de la DGEBA (Colthup, 1975; Chen, 1992; Hummel, 1970).

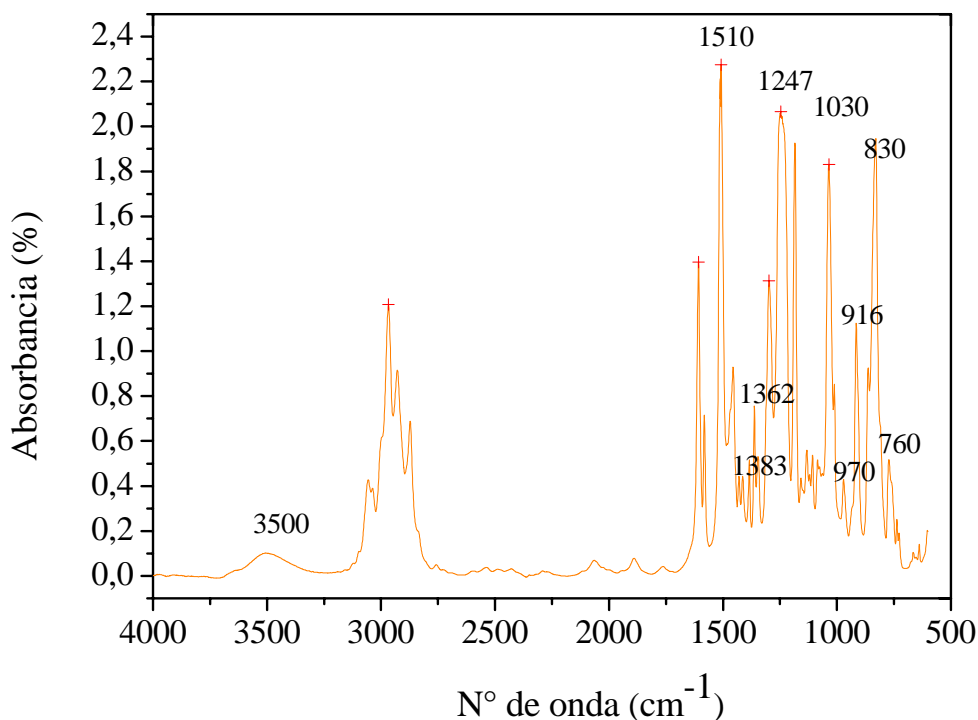


Figura 3.2. FTIR de DGEBA.

3.2.- Aceite de Soja Epoxidado, ESO

3.2.1.- Estructura y propiedades

Se utilizó un Aceite de Soja Epoxidado provisto por Unipox (Argentina). El aceite de soja base es un triglicérido constituido por diferentes porcentajes de ácidos grasos: ácido linoleico (55%), ácido oleico (23%), ácido esteárico (14%), ácido linoleneico (8%), con un número promedio de enlaces de insaturaciones por triglicérido de 4.6 (Figura 3.3). Tres de ellos son ácidos insaturados: oléico (18:1), linoléico (18:2), y linolénico (18:3) (Wool y col. 2000). El proceso de epoxidación transforma las insaturaciones en grupos epoxi. Sin embargo la efectividad del proceso es limitada. Considerando esto último, se muestra una estructura química “aproximada” del triglicérido en la Figura 3.4.

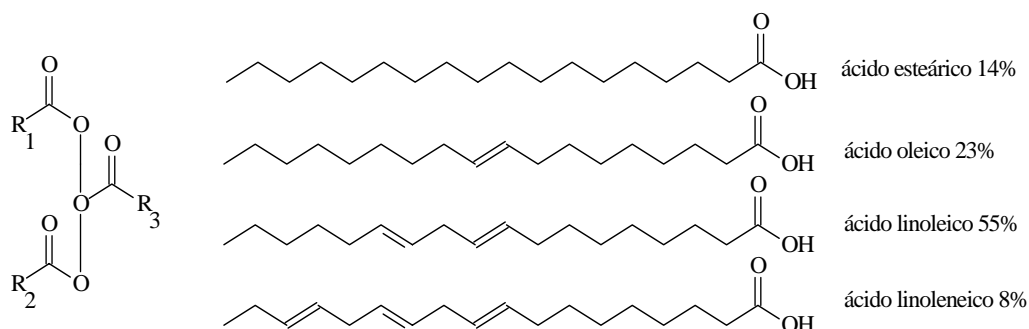


Figura 3.3. Estructura representativa del ESO y los posibles ácidos sustituyentes.

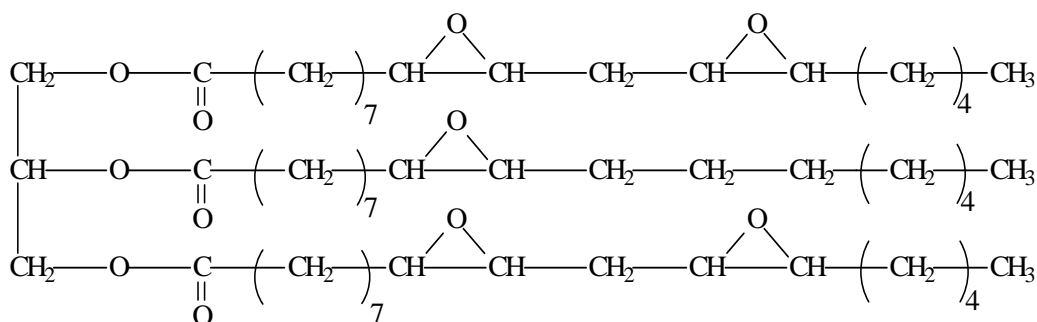


Figura 3.4. Estructura química tipo del Aceite de Soja Epoxidado.

En la *tabla 3.2.* se resumen las propiedades dadas por el proveedor. La masa equivalente de grupos epoxi y la viscosidad se midieron en nuestro laboratorio siguiendo los procedimientos descritos en el *capítulo 2.*

Tabla 3.2. Propiedades del Aceite de Soja Epoxidado

Propiedades	Índice de yodo	Índice de oxirano	Masa equivalente (g/eq)	Densidad (g/cm ³)	Viscosidad (cp)	Estado
ESO	2.4	6.55	241	0.995	400-530	líquido

3.2.2.-Caracterización por espectroscopia infrarroja (FTIR)

En el espectro correspondiente (*Figura 3.5.*), aparecen picos característicos entre 822 y 840 cm⁻¹, los cuales se atribuyen a la presencia de grupos epoxi internos en la estructura del ESO (*Erhan y col. 2005*). Debido a la presencia de uniones ésteres en la naturaleza del triglicérido, aparecen las bandas de 1743 y 1163 cm⁻¹ (*Erhan y col. 2002*). Los picos que aparecen en 1380 y 1461 cm⁻¹ corresponden a la presencia de los grupos metilos (-CH₃) en la estructura alifática del aceite (*Erhan y col. 2002*).

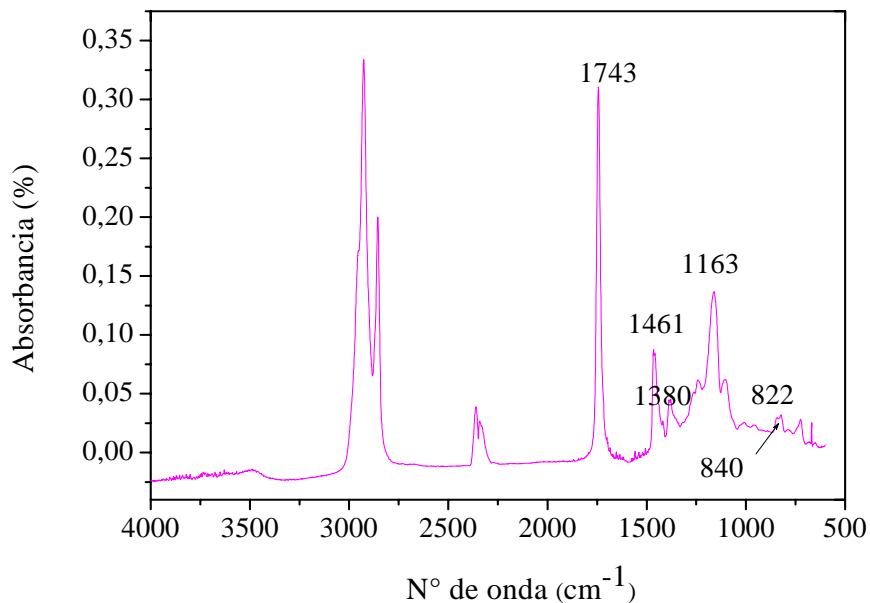


Figura 3.5. FTIR de ESO.

3.3.- Agente de entrecruzamiento

3.3.1.- Estructura y propiedades

Se utilizó como agente entrecruzante al anhídrido metiltetrahidroftálico (*MTHPA*) provisto por Distraltec (Argentina) siendo su estructura química la siguiente:

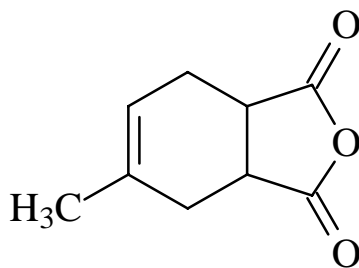


Figura 3.6. Estructura química del Metiltetrahidroftálico (*MTHPA*).

Sus principales características físicas se detallan en la siguiente tabla:

Tabla 3.3. Propiedades del endurecedor

Propiedades	Masa equivalente (g/ea)	T _{ebullición} (°C)	Densidad (g/cm ³)	Viscosidad (cp)	Estado físico
<i>MTHPA</i>	83	295	1.16	50-80	líquido

3.3.2.- Caracterización por espectroscopia infrarroja (FTIR)

En la *Figura 3.7.* se muestra el espectro de este reactivo. Las bandas que aparecen alrededor de 1849 y 1780 cm^{-1} corresponden a los grupos carbonilos característicos a los anhídridos (*Delor-Jestin y col. 2006*). En un espectro IR, las bandas correspondientes al estiramiento de los enlaces C-C-O y C-O-C se ven usualmente entre 1150-1000 cm^{-1} para anhídridos no cíclicos y entre 950-880 cm^{-1} para el caso de anhídridos cíclicos (*Colthup, 1975*). En nuestro caso, estas bandas aparecen a 976 y 925 cm^{-1} . Los picos que se ubican entre 2850 y 2930 cm^{-1} , corresponden a la vibración simétrica de los enlaces C-H que se encuentran dentro de la estructura cíclica (*Barra y col. 1999*).

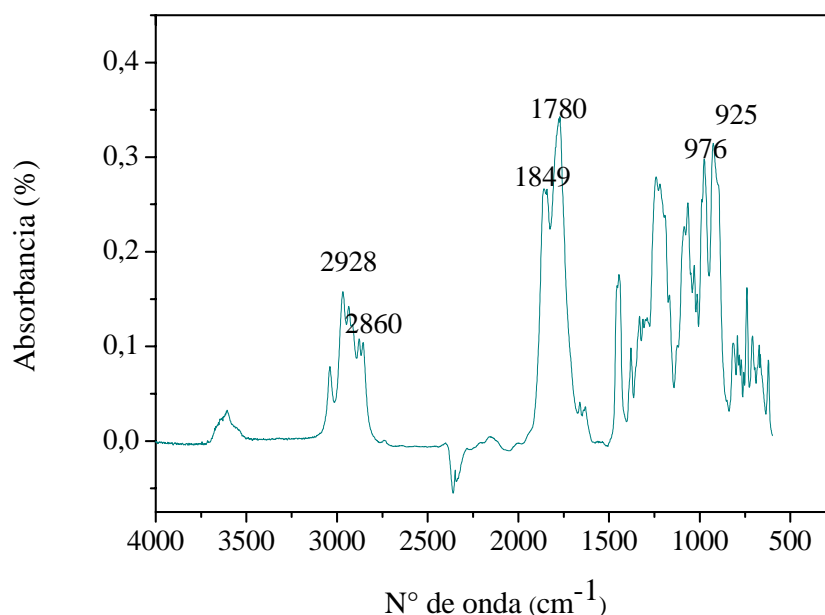


Figura 3.7. FTIR del Anhídrido Metiltetrahidroftálico.

3.4.- Iniciador

3.4.1.- Estructura y propiedades

Se utilizó 1-metilimidazol provisto por Hexion (Alemania), como iniciador de la reacción de curado. La estructura química se muestra en la *Figura 3.8.*

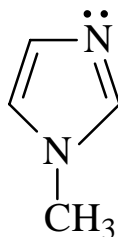


Figura 3.8. 1-Metilimidazol.

A partir de la información provista por el proveedor, se confeccionó la siguiente tabla:

Tabla 3.4. Propiedades del 1-metilimidazol

Propiedades	T _{ebullición} (°C)	T _{fusión} (°C)	Densidad (g/cm ³)	Estado físico
1-metilimidazol	198	-2	1.03	líquido amarillo

3.5.- Rellenos esféricos huecos

3.5.1.- Propiedades principales

Las microesferas de vidrio huecas fueron provistas por 3M. En la *tabla 3.5* se resumen las propiedades físicas más importantes de este material. La determinación del diámetro medio, la distribución de tamaños como el valor de densidad de las microesferas se realizaron en el laboratorio siguiendo los procedimientos descritos en el *capítulo 2*.

Tabla 3.5. Propiedades de los rellenos huecos

Propiedades	Diámetro medio (μm)	Relación de radios (η)	Densidad (g/cm ³)	Estado físico
S22	40.81	0.922	0.18	sólido

Las microesferas de vidrio huecas que se utilizaron presentan la distribución de tamaños reflejada en la *Figura 3.9*.

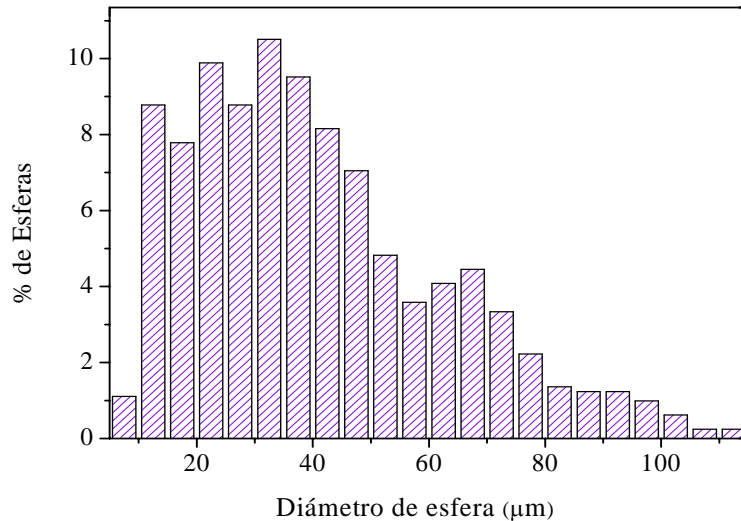


Figura 3.9. Distribución de tamaños de las microesferas de vidrio huecas.

3.5.2.-Caracterización por espectroscopia infrarroja (FTIR)

Se utilizó esta técnica para comprobar la presencia o no de especies químicas que pudiesen modificar la superficie de las microesferas de vidrio. El espectro fundamental del vidrio presenta dos picos de gran amplitud. Como se muestra en la Figura 3.10., la banda de absorción del grupo Si-O está centrada en 1077 cm^{-1} correspondiendo a los modos de vibración en el plano y de tensión asimétrica.

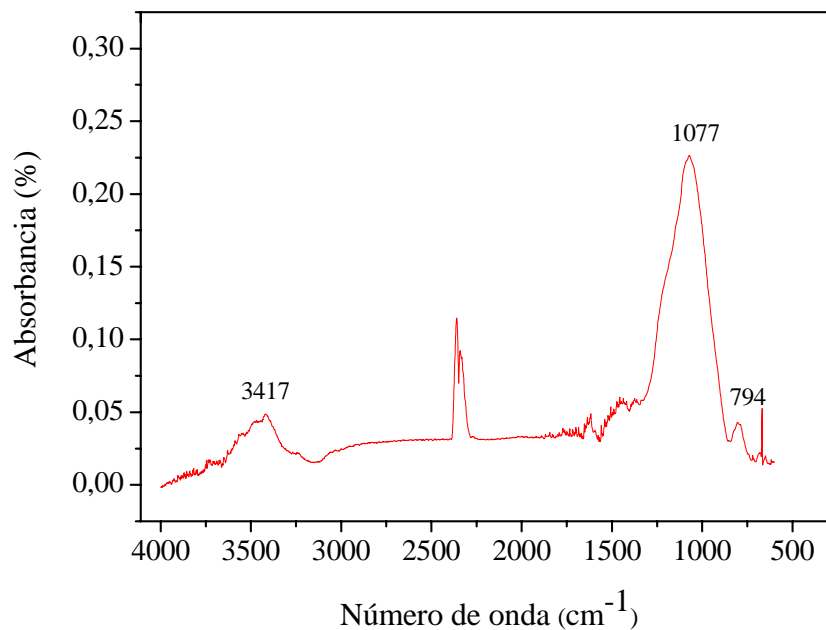


Figura 3.10. FTIR de las esferas de vidrio.

La presencia de una banda de menor absorción en 794 cm^{-1} es debida a la vibración por tensión simétrica del mismo enlace. La posible presencia de agua provoca la aparición de bandas de absorción cercanas a 3600 , 2850 y a 2400 cm^{-1} . La ausencia de las mismas es debido a que la muestra fue secada bajo vacío previo al análisis. Así, la banda cercana a 3600 cm^{-1} está asociada a los grupos OH⁻ libres presentes en la superficie del vidrio. No se observaron picos correspondientes a estructuras carbonadas. Por lo tanto la muestra no presenta ningún tratamiento superficial.

3.6.- Referencias

- G Barra, J. S. Crespo, J. R. Bertolino, *J. Braz. Chem. Soc.*, 10(1999), 1, 31-34.
- T. K. Chen. *J. Mat. Sci.*, 27(1992), 111.
- N. Colthup, D. Lin-Vien, W. G. Fateley, J. G. Grasselli. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. United Kingdom Edition Publisher by ACADEMIC PRESS LIMITED. pp 142-143. 1975.
- F. Delor-Jestin, D. Drouin, P.-Y. Cheval, J. Lacaste. *Polymer Degradation and Stability*, 91(2006), 1247-1255.
- S. Erhan, A. Adhvaryu. *Industrial Crops and Products*, 15(2002), 247–254.
- S. Erhan, A. Adhvaryu, Z. Liu. *Industrial Crops and Products*, 21(2005), 113-119.
- J. Huang. *Master of Science*. Oregon State University. May 3. 2007.
- S. Hummel. *Infrared Analysis of Polymers, Resins and Additives*. Wiley Interscience. New York. 1970.
- A. Mauri. *Tesis doctoral*. Universidad Nacional de Mar del Plata-Intema. Octubre de 1999. Capítulo II. pp 18-20.
- R. Wool, S.H. Kusefoglou, G.R. Palmese, R. Zhao, and S.N. Khot, *U.S. Patent* 6(2000), 121, 398.

CAPÍTULO 4

SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS

DGEBA/MTHPA/ESO

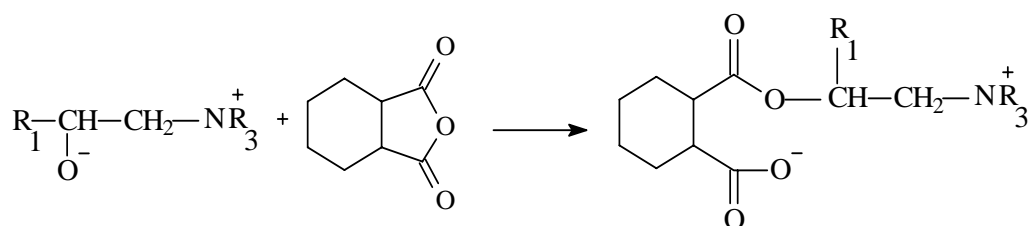
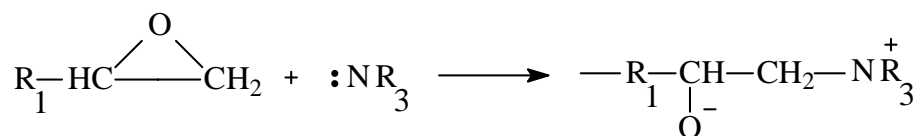
Resumen: En este capítulo se describen las reacciones que ocurren en la síntesis de los copolímeros. Se estudió el efecto del contenido de *ESO* sobre la reacción de curado, y sobre el tiempo de gelación isotérmico de la mezcla reactiva. Se determinó la temperatura de transición vítrea de las muestras completamente curadas. Los resultados obtenidos fueron relacionados con el contenido de *ESO* en el copolímero.

4.1.-Introducción

Los grupos oxiranos de la *DGEBA* o *ESO* pueden reaccionar frente a reactivos nucleofílicos o electrofílicos. Por ende pueden ser atacados tanto por ácidos como por bases de Lewis (*Pascault y col. 2002*). La reacción de sistemas epoxi con anhídridos cíclicos como el *MTHPA* no se produce sin el agregado de un iniciador (aminas terciarias o imidazoles). El anhídrido no es un buen nucleófilo por sí mismo y por ese motivo no ataca al grupo oxirano. El iniciador debe ser capaz de realizar un ataque nucleofílico al grupo epoxi, generando un zwitterion (ion dipolar) que posteriormente reaccionará con el anhídrido. La carga negativa se mantiene en un extremo de la especie generada, que luego atacará a otro grupo epoxi. De esta manera se tiene una polimerización en cadena, donde cada cadena polimérica que se va formando reacciona con los monómeros para ir gradualmente aumentando su longitud. Debido a observaciones experimentales con respecto a los pesos moleculares obtenidos, en la literatura se ha sugerido la existencia de pasos de terminación o de transferencia de cadena, con la regeneración del iniciador, el cual quedaría disponible para iniciar una nueva cadena (*Mauri, 1999; Pascault y col. 2002*).

En la *Figura 4.1.* se muestra un esquema las diferentes etapas de esta reacción utilizando una amina terciaria como iniciador. En el caso de ser iniciada con imidazoles, algunos autores proponen un mecanismo diferente en la etapa de iniciación (*Dušek, y col. 1977*).

Iniciación



Propagación

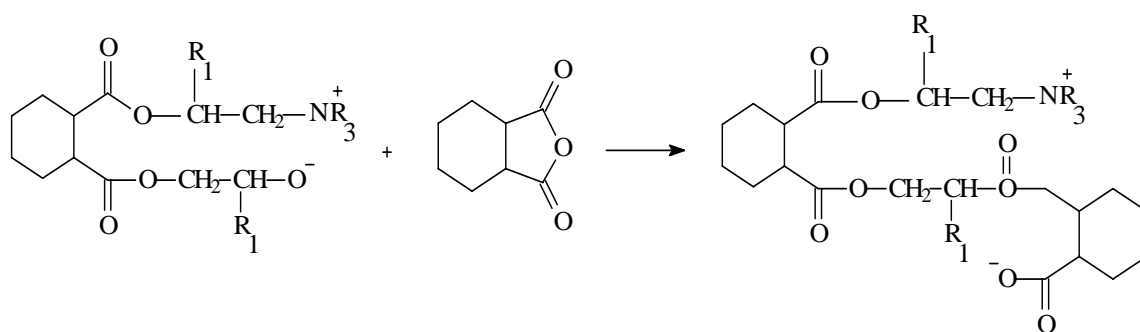
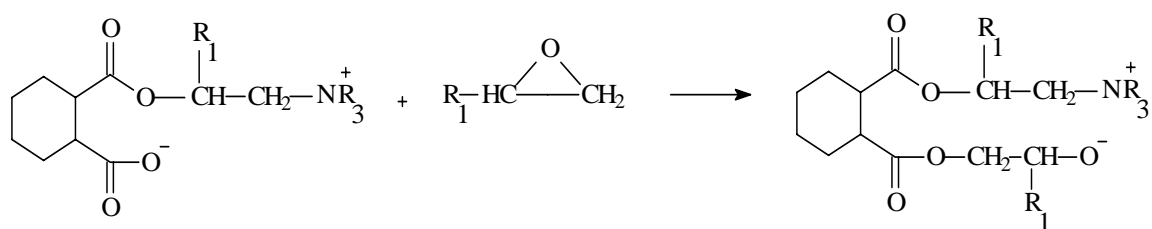


Figura 4.1. Esquema de la reacción epoxi- anhídrido iniciado por aminas terciarias
(Herman Teo y col. 2007).

El imidazol ataca nucleofílicamente al anhídrido cíclico que al abrirse, genera un nucleófilo lo suficientemente fuerte como para reaccionar con el anillo oxirano. El esquema de la etapa de iniciación se puede ver en la *Figura 4.2*. Las etapas de iniciación y terminación se desarrollan de la misma manera que lo hace en presencia de aminas terciarias (*Pascault y col. 2002*).

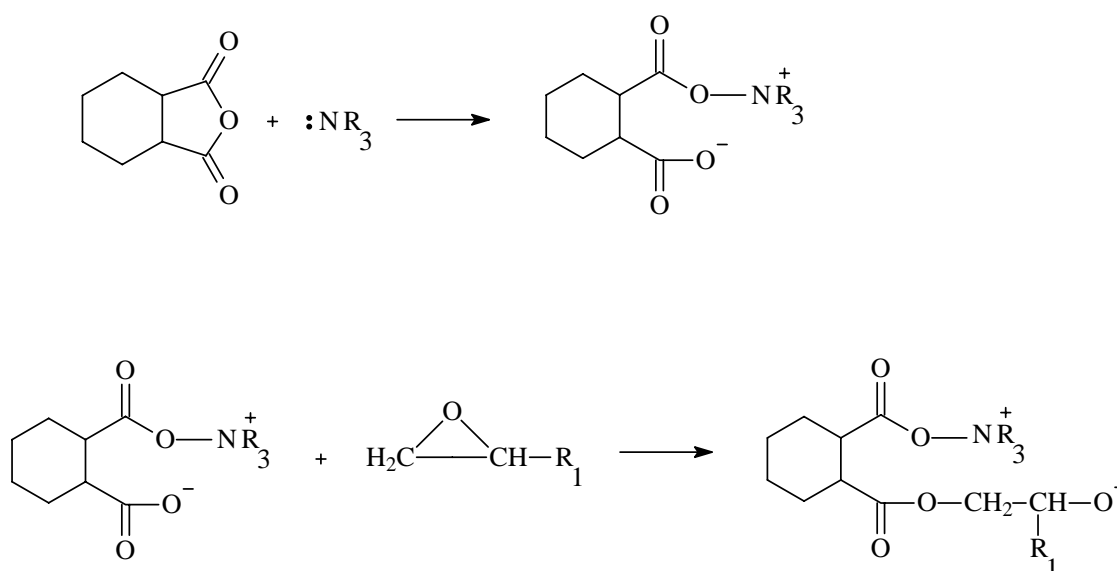


Figura 4.2. Mecanismo de la etapa de iniciación de la reacción epoxi- anhídrido en presencia de imidazol(ejemplificado NR₃)(Pascault y col. 2002).

Otra reacción que puede ocurrir, en particular a altas temperaturas, es la reacción de homopolimerización entre grupos epoxi (*Mauri y col. 2002; Herman Teo y col. 2007; Pascault y col. 2002*). Sin embargo para igual número de funcionalidades reactivas anhídrido y epoxi, es poco probable que ocurra la reacción de homopolimerización. Esta se ve sólo favorecida en presencia de un marcado exceso de grupos epoxi en la mezcla reactiva (*Mauri y col. 2002; Herman Teo y col. 2007*).

Como las moléculas de *DGEBA* o *ESO* presentan un número de sitios reactivos por molécula (funcionalidades) mayor que dos, la mezcla con anhídridos en condiciones estequiométricas generará una red entrecruzada. Por ejemplo, la *DGEBA* tiene dos grupos oxirano que representan cuatro funcionalidades reactivas frente al anhídrido (*Mauri, 1999*). Así las moléculas de *DGEBA* o *ESO* pueden dar lugar a la formación de un gel y posteriormente a la generación de una red polimérica entrecruzada (*Pascault y col. 2002*).

La formación de un gel involucra un cambio abrupto en el comportamiento de la mezcla reactiva que pasa de comportarse como un líquido a comportarse como un sólido. La *Figura 4.3.* ilustra para un sistema termorrígido la evolución de la viscosidad, el módulo elástico y la fracción de material soluble, como una función del conversión de grupos reactivos(x). A $x = x_{gel}$, se registran varios cambios en el sistema: la viscosidad toma un valor infinito, comienza a crecer el módulo elástico, y aparece una fracción insoluble (gel).

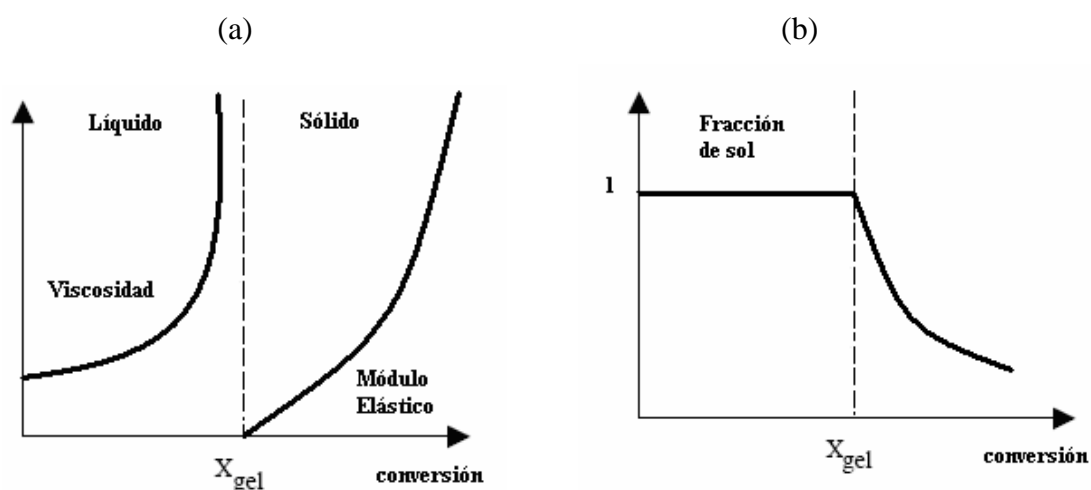


Figura 4.3. Evolución de propiedades físicas de polímeros termorrígidos en función de la conversión de los grupos reactivos: (a) Viscosidad y módulo elástico, (b) Fracción de sol (Pascault y col. 2002).

El proceso de gelación es un proceso irreversible y es una variable muy importante a considerar en el procesamiento de polímeros termorrígidos. Si bien no afecta a la reacción de curado concretamente, la mezcla reactiva deja de fluir y en consecuencia limita la etapa de conformado del material. A partir del punto de gelación, coexisten una fracción soluble (sol) y una fracción insoluble (gel). A medida que avanza la reacción, la fracción de gel crece a expensas de la fracción de sol y continúa hasta formar una red polimérica completamente entrecruzada. El tiempo al cual ocurre la gelación es función de la velocidad de reacción del sistema a una dada temperatura.

El objetivo en este capítulo es analizar la reacción de curado utilizando DSC y FTIR. Por otra parte determinar el efecto del contenido de *ESO* en la formulación sobre el tiempo de gelación de la mezcla reactiva y la temperatura de transición vítrea del termorrígido final.

4.2.-Parte experimental

Los cálculos de la masa de cada componente utilizada se calcularon a partir de 100g de anhídrido. Las cantidades resultantes se resumen en la *tabla 4.1*.

Tabla 4.1. Cantidades en masa de las matrices

Muestras	DGEBA m(g)	MI m(g)	ESO m(g)	MTHPA m(g)
100:0	112,05	3,18	0	100
80:20	93,92	3,26	23,48	100
60:40	73,98	3,35	49,32	100
40:60	51,93	3,45	77,89	100
20:80	27,41	3,56	109,66	100
0:100	0	3,68	145,18	100

Todas las mezclas fueron realizadas con una relación estequiométrica entre grupos epoxi y anhídrido. El método de preparación y las condiciones ensayo para DSC y FTIR fueron descriptas en el *capítulo 2*.

4.3.-Resultados y discusión

4.3.1. Estudio de la reacción de curado DGEBA/MTHPA y ESO/MTHPA

La *Figura 4.4*. muestra los resultados de DSC bajo condiciones dinámicas a 10°C/min en atmósfera inerte de N₂, de las mezclas reactivas estequiométricas DGEBA/MTHPA y ESO/MTHPA.

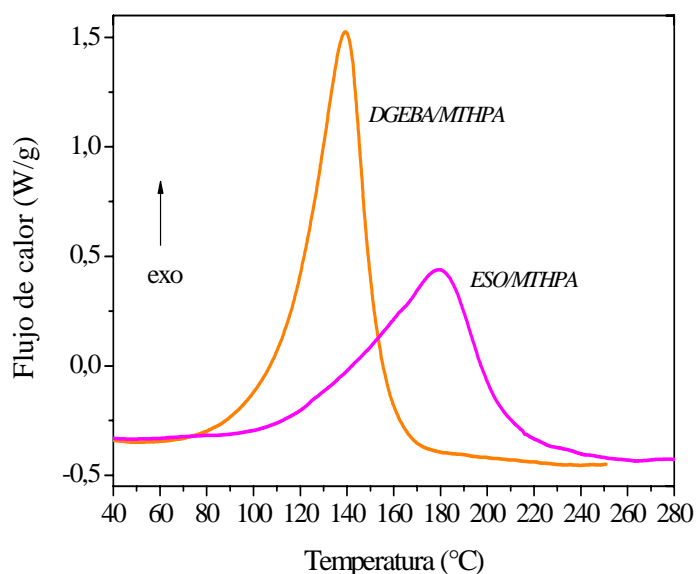


Figura 4.4. Comportamiento térmico de las matrices puras por DSC.

La reacción con *DGEBA* presenta un pico angosto centrado en 139 °C y un calor de reacción de 401 J/g mientras que el sistema con *ESO* presenta un pico mas ancho centrado a 180°C y un calor de reacción de 283 J/g. Los valores obtenidos para el *ESO/MTHPA* son similares a lo informado en la literatura para sistemas similares (*Boquillon y col. 2000*). La menor reactividad del sistema *ESO/MTHPA* es una consecuencia de que los grupos oxiranos presentes en su estructura química son internos. Estos son menos susceptibles al ataque de agentes nucleofílicos que los grupos oxiranos terminales presentes en la resina epoxi (*White y col. 2007*).

La reacción de curado también se estudió por FTIR. La *Figura 4.5. (a)* y *(b)*, muestra los espectros infrarrojos de la mezcla *DGEBA/MTHPA* sin reaccionar y completamente curada. Para facilitar el análisis y la identificación de los picos se incluye además el espectro de la resina pura.

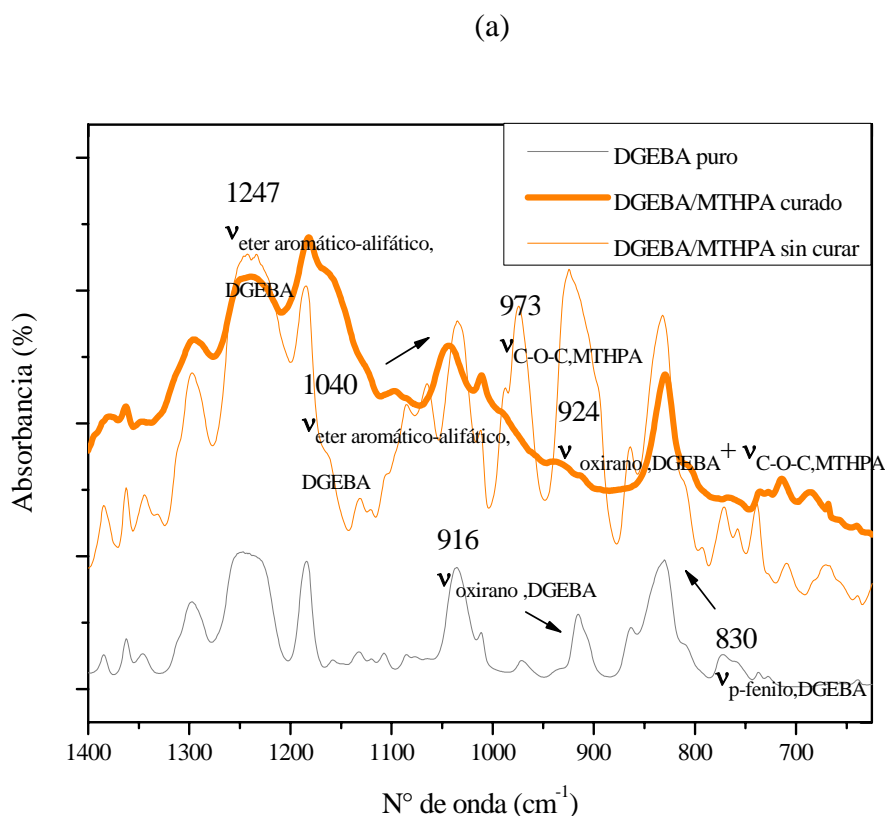


Figura 4.5. (a) Espectro del sistema DGEBA/MTHPA: espectro desde 600 a 1400 cm^{-1} .

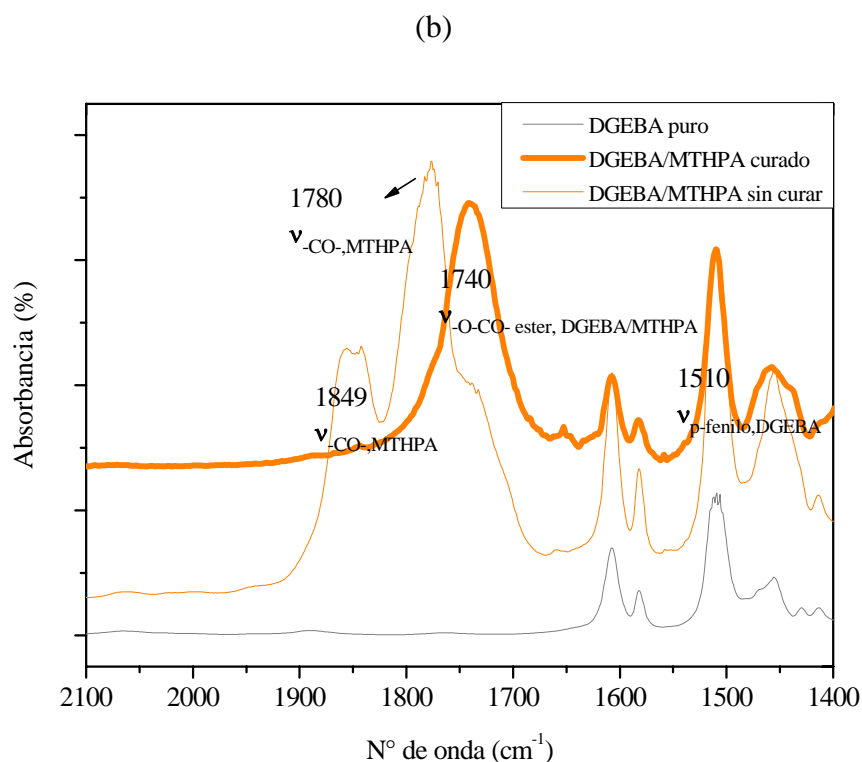
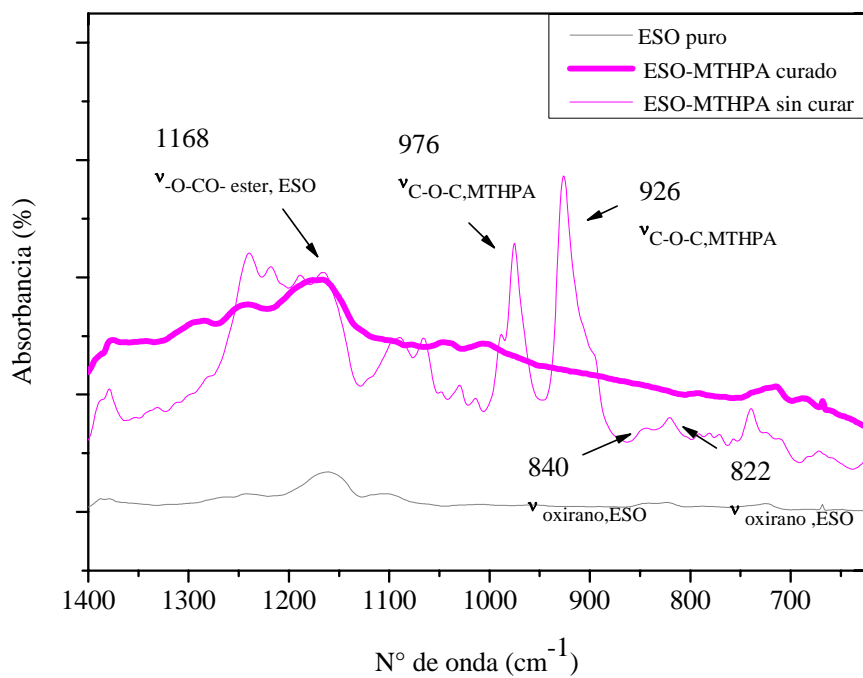


Figura 4.5. (b) Espectro del sistema DGEBA/MTHPA:
espectro desde 1400 y 2000 cm^{-1} .

En la muestra curada, los picos del carbonilo del anhídrido centrado a 1849 cm^{-1} y 1780 cm^{-1} desaparecen, indicando que la reacción ha tenido lugar. Además se observó un incremento en la intensidad del pico a 1740 cm^{-1} correspondiente a la absorción del grupo carbonilo de las nuevas funcionalidades éster que resultan de la reacción epoxi-anhídrido. La reacción de curado también se confirmó por la desaparición del pico a 916 cm^{-1} correspondiente al grupo oxirano de la DGEBA (Huang, 2007; Mauri, 1999).

Un comportamiento similar se observó para la mezcla ESO/MTHPA, Figura 4.6. (a) y (b). Cabe destacar que la mezcla sin reaccionar muestra un pico de absorción intenso a 1732 cm^{-1} . Este pico está asociado al grupo éster propio del triglicérido como puede verificarse al analizar el espectro del ESO puro. También se observó durante el curado desaparecen los picos a 1849 cm^{-1} y 1780 cm^{-1} referentes a la funcionalidad anhídrido y los picos a 822 cm^{-1} y 840 cm^{-1} de los grupos oxiranos internos del ESO (Erhan y col. 2005). Si bien es de esperar que la reacción de homopolimerización de los grupos epoxi no ocurra en el sistema ESO/MTHPA, no puede ser descartada por FTIR debido a que los grupos éter que genera esta reacción aparecerían superpuestos a los grupos ésteres propios del ESO.

(a)



(b)

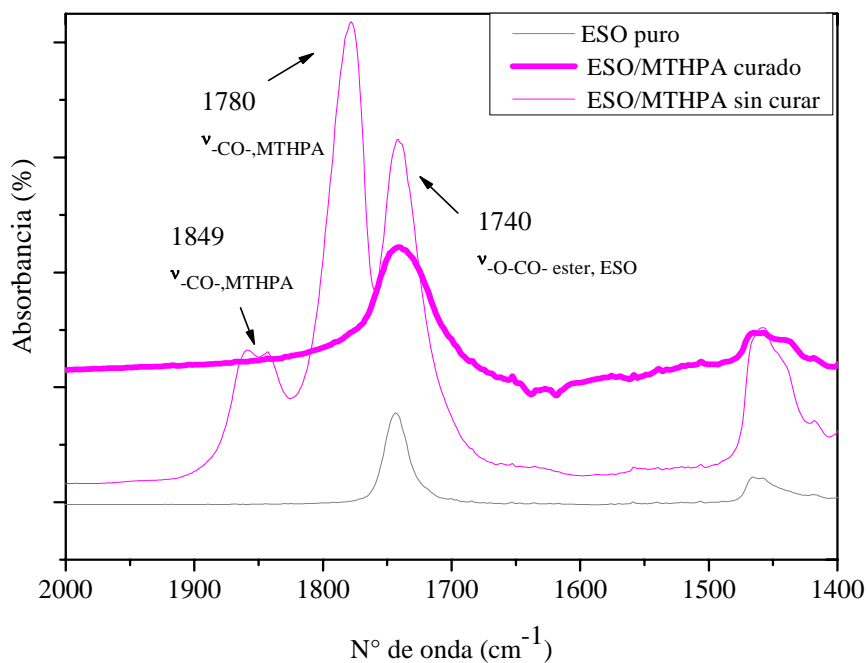


Figura 4.6. Espectro del sistema ESO/MTHPA: (a) espectro desde 600 a 1400 cm⁻¹, (b) espectro desde 1400 y 2000 cm⁻¹.

4.3.2.-Efecto del contenido de ESO sobre la reacción de curado y la temperatura de transición vítrea de los copolímeros

A fin de analizar como afecta el contenido de ESO a la reacción de curado y a las propiedades térmicas finales del termorrígido obtenido, se estudiaron mezclas reactivas con diferente relación másica DGEBA/ESO por DSC en condiciones dinámicas. Como se observa en la *Figura 4.7.* las mezclas con cantidades de ESO entre 20 y 80% en peso presentan dos picos exotérmicos. Como se explicó previamente, los grupos oxiranos en la DGEBA son más reactivos que en el ESO frente a anhídridos. Así, el pico exotérmico a menor temperatura se encuentra asociado a la reacción DGEBA/MTHPA mientras que el pico de alta temperatura corresponde al sistema ESO/MTHPA. Como es de esperar, la altura y el área de ambos picos varían con las masas relativas de DGEBA y ESO en la mezcla. El calor de reacción del sistema ESO/MTHPA es más bajo que el del sistema DGEBA/MTHPA. En consecuencia, el calor de reacción de las mezclas disminuye a medida que aumenta el contenido de ESO (*Figura 4.8.*).

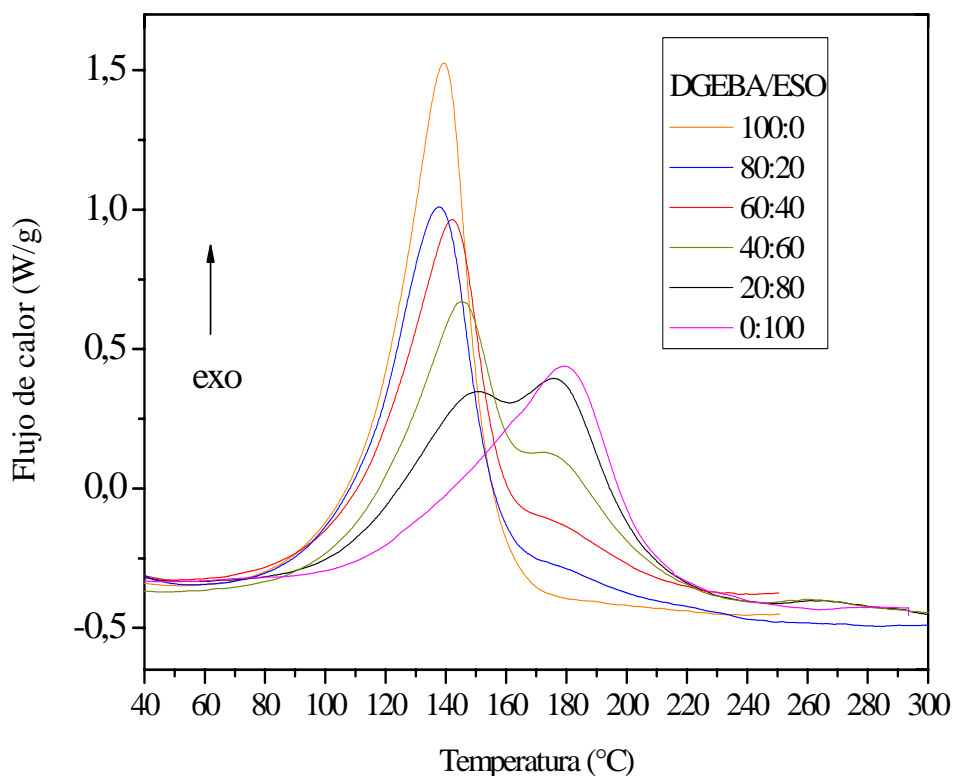


Figura 4.7. Comportamiento térmico de las matrices durante el proceso de curado.

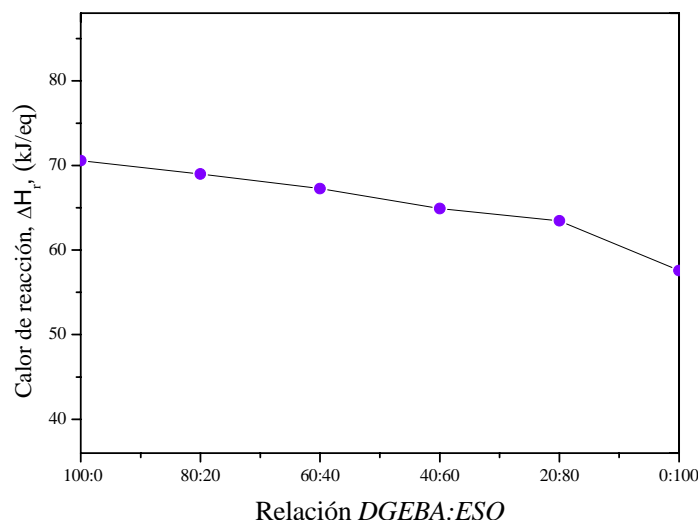


Figura 4.8. Calor de reacción para distintos porcentajes en peso de DGEBA/ESO.

A partir de las muestras ya curadas se realizó un segundo ensayo en DSC bajo las mismas condiciones a fin de determinar la temperatura de transición vítrea para las muestras completamente curadas, $T_{g\infty}$. En general, altos valores de $T_{g\infty}$ se obtienen en componentes con bajo peso equivalente epóxido y alta funcionalidad (Mohanty y col. 2005). Para el sistema DGEBA/MTHPA el alto valor de $T_{g\infty}$ se debe a la presencia de grupos voluminosos en su estructura, como el caso de los anillos bencénicos, que impiden la rotación y el movimiento de las cadenas (Horta Zubiaga, 1982). En cambio para el sistema ESO/MTHPA, la gran flexibilidad de cadenas alifáticas que lo componen genera redes con más bajos valores de $T_{g\infty}$ (Mohanty y col. 2004). La relación entre los valores de T_g y la composición para pares de sistemas miscibles puede ser explicada a partir de las ecuaciones empíricas de Fox y de Gordon Taylor (Park y col. 2008). La ecuación de Fox es simplemente una regla aditiva y expresa lo siguiente:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_{DGEBA}}{T_{gDGEBA}} + \frac{w_{ESO}}{T_{gESO}} \quad (\text{IV.1.})$$

donde T_g , es el valor de la temperatura de transición de la matriz, T_{gDGEBA} es el valor de T_g del sistema DGEBA/MTHPA, T_{gESO} es el valor de T_g del sistema ESO/MTHPA, w_{DGEBA} es la fracción másica del bloque DGEBA/MTHPA y w_{ESO} es la fracción másica del bloque ESO/MTHPA. Sin embargo esta ecuación no considera el efecto del

entrecruzamiento ni las interacciones entre los grupos funcionales presentes en el *ESO* y la *DGEBA*. La ecuación de Gordon Taylor es similar pero agrega un parámetro de ajuste empírico k a la expresión de Fox, relacionado a la curvatura que puede presentar la curva T_g versus composición. Esta desviación para nuestro sistema estaría asociado al efecto del entrecruzamiento y a las fuerzas de las interacciones intermoleculares entre los dos componentes (*DGEBA* y *ESO* en este caso) (Park y col. 2008)

$$T_g = \frac{w_{DGEBA} \cdot T_{gDGEBA} + k \cdot w_{ESO} \cdot T_{gESO}}{w_{DGEBA} + k \cdot w_{ESO}} \quad (IV.2.)$$

Los resultados experimentales y la predicción teórica del valor de T_g se muestran en la *Figura 4.9*. Se observa que la ecuación (IV.2.) ajusta mejor los resultados experimentales mientras que la ecuación de (IV.1) se desvía notoriamente del comportamiento experimental. El valor del parámetro de ajuste (k) de la ecuación de Gordon Taylor que se obtuvo fue de 0.513.

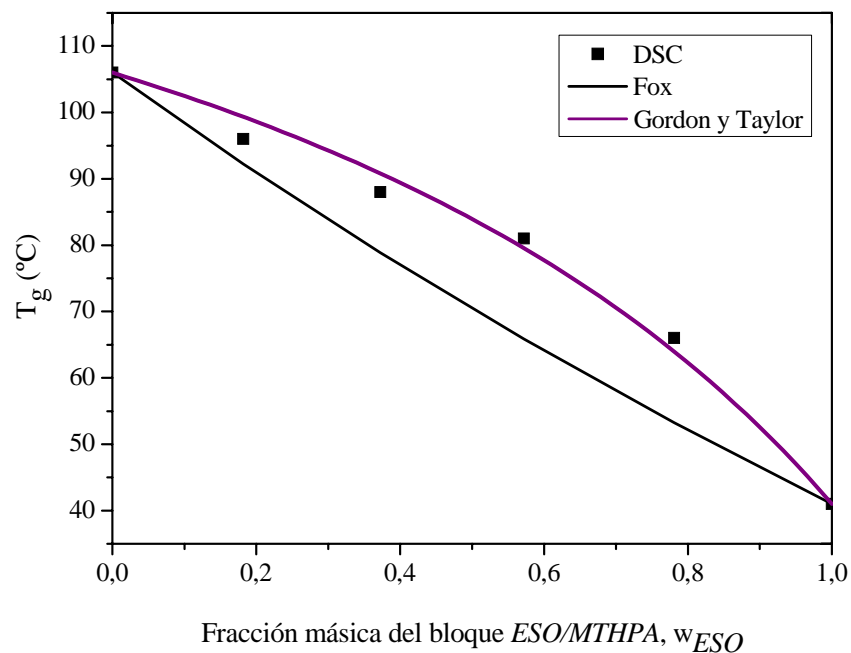


Figura 4.9. Comparación entre el valor de T_g medido por DCS y los distintos métodos de aproximación.

4.3.3.-Efecto del contenido de ESO sobre el tiempo de gelación del sistema

El tiempo de gelación es función de la velocidad de reacción del sistema y en consecuencia de la temperatura a la cual se realiza la medida. Matemáticamente esto se puede expresar como (Pascault y col. 2002):

$$t_{gel} = \int_0^{x_{gel}} \frac{1}{r(x,T)} dx \quad (IV.3.)$$

Donde x es la conversión y T es la temperatura absoluta. x_{gel} es el valor de conversión a $t=t_{gel}$, y $r(x,T)$ es la velocidad de reacción. Asumiendo una expresión tipo Arrhenius para la constante de la velocidad de reacción:

$$r(x,T) = A \exp(-E / RT) f(x) \quad (IV.4.)$$

Reemplazando esta ecuación en la expresión (IV.3) nos queda:

$$\ln(t_{gel}) = \ln \left[\frac{1}{A} \left(\int_0^{x_{gel}} \frac{1}{f(x)} dx \right) \right] + \frac{E}{RT} \quad (IV.5.)$$

Si asumimos que x_{gel} es una constante independiente de la temperatura de curado, $\ln(t_{gel})$ es una función lineal de la inversa de la temperatura. Por lo tanto, los valores experimentales de tiempo de gelación pueden ser correlacionados en función de la temperatura de curado según la siguiente expresión (Pascault y col. 2002).

$$\ln(t_{gel}) = A + \frac{B}{T} \quad (IV.6.)$$

La Figura 4.10. muestra las curvas T versus t_{gel} para los copolímeros con diferente contenido de ESO. Los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas corresponden al ajuste realizado según la ecuación (IV.6.). El incremento en el contenido de ESO aumenta significativamente el tiempo de gelación para todas las temperaturas analizadas. Si bien es de esperar que la conversión de gelación disminuya debido a la mayor cantidad de funcionalidades reactivas presentes en la molécula de

ESO respecto a la DGEBA, la menor reactividad del ESO reduce la velocidad de reacción e incrementa el tiempo de gelación.

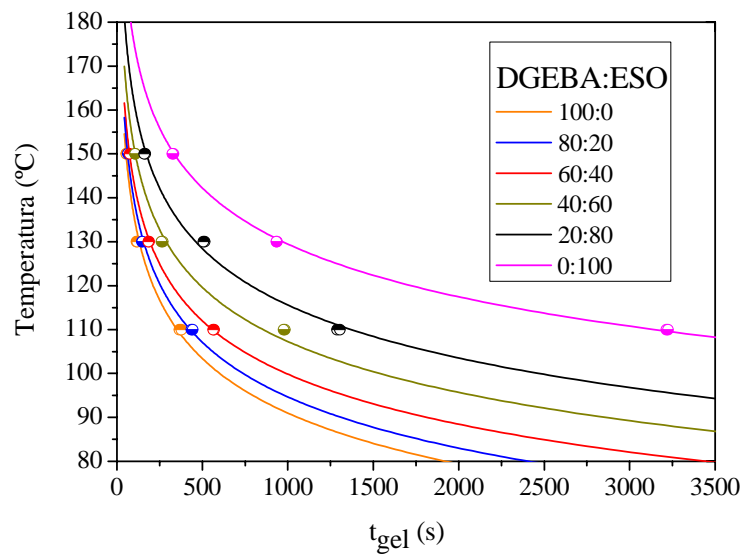


Figura 4.10. Temperatura vs. t_{gel} para los distintos sistemas DGEBA/ESO.

El tiempo de gelación da una idea del efecto del ESO sobre la velocidad de reacción bajo condiciones isotérmicas. Para todas las temperaturas se observa que sigue una ley exponencial creciente con el contenido de ESO (ver Figura 4.11.). El mismo comportamiento se observa para todas las temperaturas analizadas.

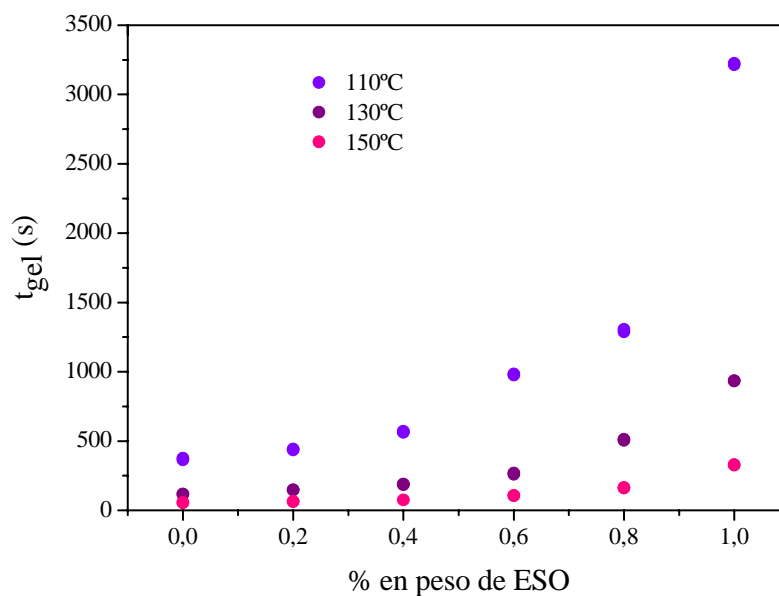


Figura 4.11. t_{gel} a diferentes temperaturas para los distintos sistemas DGEBA/ESO.

4.4.-Conclusiones del capítulo

Se estudió la reacción de polimerización para la *DGEBA* y *ESO* frente a anhídridos. Se observó que el sistema *ESO*-anhídrido presenta un calor de reacción menor y un pico exotérmico centrado a una mayor temperatura que el sistema *DEGBA*-anhídrido. Esto se debe a la menor susceptibilidad al ataque nucleofílico de los grupos oxiranos internos del *ESO* respecto a los grupos terminales de la *DGEBA*. En ambos casos se comprobó la reacción con el anhídrido por desaparición de las bandas características en FTIR de los reaccionantes y la aparición de las bandas correspondientes a los nuevos grupos funcionales generados (éster).

Se estudió la reacción de curado de los copolímeros variando la relación *DGEBA/ESO* en la formulación. A medida que aumenta el contenido de *ESO* disminuye la reactividad del sistema e incrementa el tiempo de gelación isotérmico.

Se observó que el aceite epoxidado flexibiliza la red entrecruzada. Esto es evidente a partir del descenso en la temperatura de transición vítrea. La ecuación empírica de Gordon Taylor presentó un ajuste adecuado con los resultados de T_g para todo el rango de composiciones de *ESO*.

4.5. –Referencias

- N. **Boquillon**, C. Fringant. *J. Polym.*, 41(2000), 8603- 8613.
- K. **Dušek**, M. Bleha. *J. Polym. Sci.*, 15(1977), 2393.
- S. **Erhan** , A. Adhvaryu, Z. Liu. *Industrial Crops and Products*, 21(2005), 113-119.
- G. **George**, J. Rocks, L. Rintoul, F. Vohwinkel . *J. Polym.*, 45(2004), 20, 6799-6811.
- J. **Herman** Teo, K. Ch. Teo, B. Pan, Y. Xiao, X. Lu. *J. Polym.*, 48(2007), 5671-5680.
- J. **Huang**. *Master of Science*. Oregon State University. May 3. 2007.
- A. **Mauri**. *Tesis doctoral*. U.N.M.dP.-Intema. Octubre de 1999. Cap.II. pp 18-20.
- A. **Mauri**, C. C. Riccardi. *J. of Applied Polym. Sci.*, 85(2002), 11, 2342 - 2349.
- A. **Mohanty**, H. Miyagawa, L. Drzal. *Macromol. Mater. Eng.*, 289(2004), 629-635.
- A. **Mohanty**, H. Miyagawa, M. Misra, L. Drzal. *Polym. Eng. Sci.*, (2005), 487-495.
- S.-J. **Park**, F.-L. Jin. *Polym. Int*, 57(2008), 577–583.
- J. **White**, J. Earls, L. López, Z. Lysenko. *J. Polym.*, 48 (2007), 712-719.
- J. **Pascault**, H. Sautereau, J. Verdu, R. J. J. Williams. *Thermosetting Polymers*. Marcel Dekker, Inc. New York. USA. (2002), 68-72, 139-140, 158-160.

CAPÍTULO 5

CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS

DGEBA/MTHPA/ESO

Resumen: En este capítulo se estudiaron las propiedades mecánico-dinámicas, la estabilidad térmica por TGA, y las propiedades mecánicas de los copolímeros completamente curados. Los resultados obtenidos fueron relacionados con el contenido de *ESO* en el copolímero.

5.1.-Introducción

La copolimerización de aceites vegetales epoxidados (AVE) con resinas epoxi utilizando anhídridos como agentes de curado es un sistema muy versátil para diseñar materiales con propiedades específicas. Las propiedades del material dependerán en definitiva de las características estructurales de la red entrecruzada final (*Pascault y col. 2002; Mauri, 1999; Wool y col. 2000; Boquillon y col. 2000*). El contenido, la estructura química del aceite natural, la efectividad del proceso de epoxidación, la relación grupos epoxi anhídrido, son algunas de las variables que afectan las propiedades de la red completamente curada. En particular el origen natural de los aceites hace que aún para una misma fuente vegetal puedan observarse diferencias significativas en su estructura química (*Wool y col. 2000*).

En función de la cantidad de funcionalidades epoxi por molécula de AVE se puede sintetizar una red entrecruzada con mayor o menor densidad de puntos de entrecruzamiento. La incorporación de AVE basados en aceite de soja o de castor, a una red epoxi-anhídrido, flexibiliza la red y mejora su comportamiento al impacto (*Mohanty y col. 2005; Park y col. 2004*). Por el contrario, un aumento en el módulo de elástico y una reducción al impacto se observa al reemplazar parcialmente la resina epoxi por AVE basados en lino (*Mohanty y col. 2004*). Esto es debido a que la composición química del triglicérido y en consecuencia el número de instauraciones en sus cadenas cambia con la fuente vegetal usado como materia prima. Como resultado luego de su epoxidación también cambia el número de funcionalidades epoxi reactivas cambiando así las propiedades de la red entrecruzada.

Como se describió en el capítulo anterior se obtuvieron copolímeros homogéneos con diferente grado de flexibilidad en función del contenido de *ESO* en la formulación inicial. Más importante aún es que el sistema *ESO-MTHPA* genera una red entrecruzada por sí mismo y puede reemplazar totalmente a la resina epoxi si sus

propiedades mecánicas y térmicas cumplen la especificación para una dada aplicación. Los ensayos en modo flexión suelen ser los más usados para analizar mecánicamente sistemas termorrígidos como los empleados. Sin embargo la rotura del material continúa siendo frágil e impide determinar parámetros relacionados a la deformación plástica del material. Una manera de determinar la tensión de fluencia en este tipo de materiales, es mediante ensayos de compresión uniaxial. Bajo esta modalidad de ensayo los defectos ven impedida su capacidad de propagación y en consecuencia deforman. Al suprimirse la fractura frágil puede medirse la curva tensión deformación y determinarse la tensión de fluencia (comienzo de la deformación plástica generalizada) que es una propiedad intrínseca del material (*Stefani, 1999*).

El objetivo en este capítulo es determinar el comportamiento mecánico dinámico, módulo en flexión, resistencia a la fluencia y la estabilidad térmica en los copolímeros y correlacionarlas con el contenido de *ESO* en la formulación inicial.

5.2.-Parte experimental

5.2.1.-Selección del ciclo curado para la obtención de placas

El ciclo de curado fue seleccionado de forma tal de obtener una muestra completamente reaccionada al finalizar el mismo. En función del estudio realizado por DSC se encontró que la reacción comienza a 60°C con una velocidad máxima de reacción que ocurre a temperaturas entre 140°C y 180°C en función del contenido de *ESO* en la mezcla. La reacción *DGEBA/MTHPA/ESO* es exotérmica. Por esta razón, si el molde donde se realiza el curado es de gran espesor, es factible que se produzcan picos exotérmicos dentro de la pieza. Esto resulta en una distribución no uniforme de temperatura y conversión hecho que se desea evitar en lo posible, para obtener muestras con propiedades uniformes. Más importante aún es que la muestra puede degradarse térmicamente (*Pascault y col. 2002*). Debido a las consideraciones anteriores se seleccionó como temperatura inicial del ciclo a 70°C. A esta temperatura ya ha comenzado la reacción y es lo suficientemente baja como para evitar un pico exotérmico en la muestra. Luego, se usó una temperatura de 130°C para avanzar la reacción de curado. Finalmente, se realiza una etapa de poscurado a 190°C, con la cual se asegura la conversión completa del copolímero ya que todos los valores de T_g determinados son menores a esta temperatura. La *Figura 5.1.* muestra un esquema del ciclo de curado seleccionado.

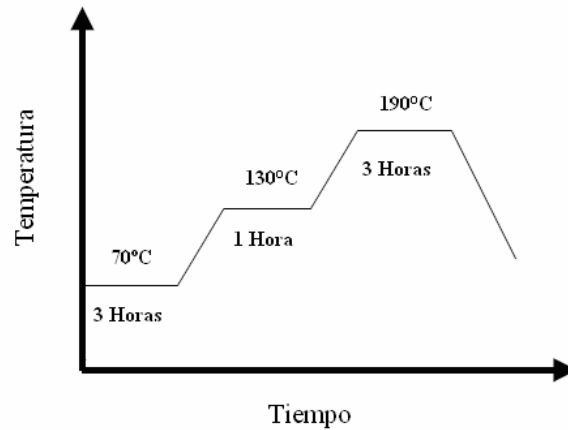


Figura 5.1. Ciclo de curado para los sistemas DGEBA/ESO.

5.2.2.-Obtención de las muestras para ensayo

Las etapas de producción tanto para la obtención de placas como cilindros se siguieron de la siguiente manera:

- Se coloca en un vaso de precipitado la resina epoxi y/o el aceite epoxidado y se añade el imidazol. Se mezcla manualmente durante 10 minutos hasta lograr homogeneizar el sistema.
- A la mezcla anterior se agrega anhídrido en cantidad estequiométrica, y se mezcla en forma manual durante 10 minutos. Luego se deja descansar unos minutos a la mezcla para reducir el número de burbujas incorporadas durante la etapa de mezclado.
- En el caso de realizar placas, la colada se realiza en un molde completamente cerrado formado por dos placas de vidrio revestido por un papel de teflón antiadherente separados por una junta de teflón, que determina el espesor de la placa y se la coloca de forma horizontal. Las características de este molde lo hacen ideal para este uso, debido a la gran área de transferencia de calor. En el caso de las muestras cilíndricas, la colada se realiza en un molde cilíndrico revestido en su interior con papel de teflón, con el fin de permitirnos un fácil desmolde, el cual se encuentra apoyado sobre una de las placas anteriormente nombradas. La unión del cilindro con la placa se realizó a través de un sellador de alta temperatura, teniendo total precaución para que no se formen pequeñas grietas donde la mezcla sin reaccionar pudiese filtrarse.
- Los moldes llenos fueron colocados en una estufa programable (marca Lab-Line modelo Imperial V) programada con el ciclo de curado previamente elegido. Las

muestras cilíndricas luego fueron torneadas para obtener probetas con dimensiones adecuadas para el ensayo de compresión. A partir de las placas se obtuvieron por corte probetas para los ensayos de flexión y análisis mecánico dinámico.

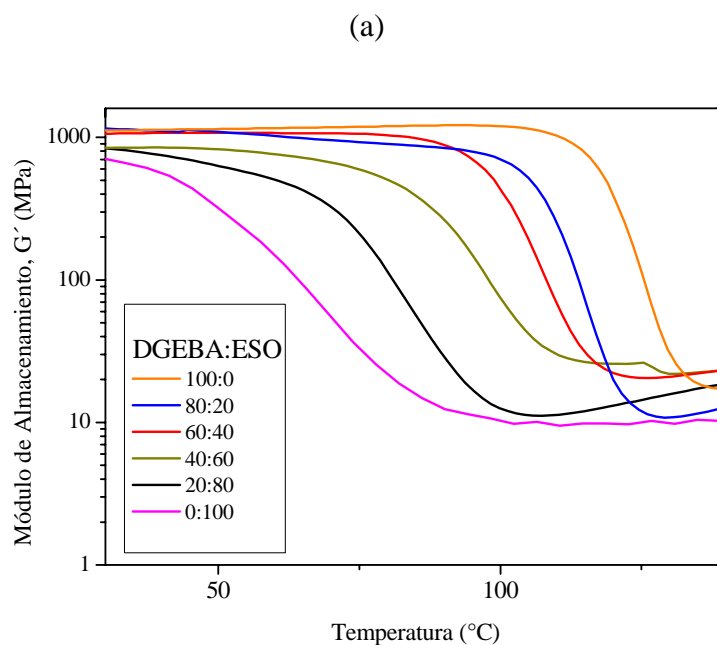


Figura 5.2. Moldes para obtener placas y cilindros.

5.3.-Resultados y discusión

5.3.1.-Propiedades mecánicas dinámicas

En la Figura 5.3.(a) y (b) se observa la variación del módulo de almacenamiento (G') y del factor de pérdida ($\tan\delta$) con la temperatura para los copolímeros con distinto contenido de ESO.



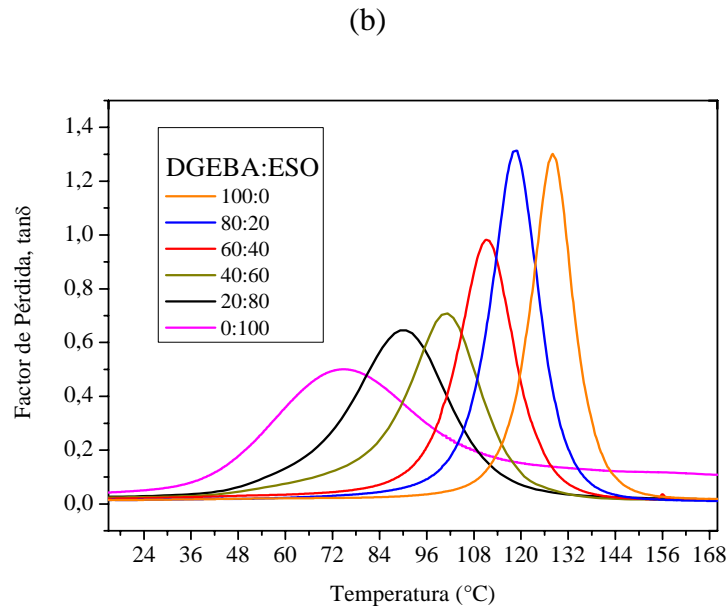


Figura 5.3. Propiedades dinámicas:(a) Módulo de almacenamiento, (b) $\tan \delta$.

La variación de G' a una temperatura de 30°C (en estado vítreo) se muestra en la Figura 5.4. G' decrece casi linealmente con el contenido de *ESO* desde 1.16 a 0.7 GPa. El reemplazo total en la matriz de *DGEBA* por *ESO* reduce a G' en un 40 %. Sin embargo aún el valor de G' obtenido para el sistema *ESO/MTHPA* es del orden de sistemas similares como *epoxi-amina* (Wool y col. 2005) ó sistemas *DGEBA/ESO* iniciados con *BPH* (Park y col. 2008, B). Esto indicaría que es posible reemplazar una gran cantidad de la resina epoxi por *ESO* si se utilizan anhídridos como endurecedor (Park y col. 2008, A).

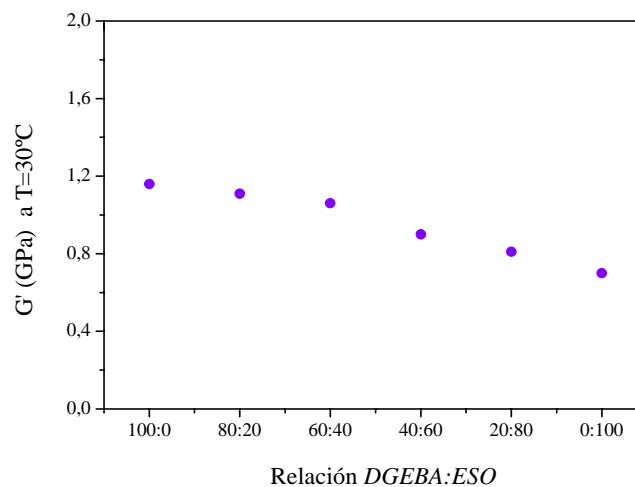


Figura 5.4. Módulo de almacenamiento a 30°C para los sistemas *DGEBA/ESO*.

La *Figura 5.3.(b)* muestra que la temperatura del pico de $\tan\delta$ decrece desde 128 a 74°C a medida que aumenta el contenido de *ESO*. Los valores de transición vítrea calculados a partir del DSC como los valores de pico de $\tan\delta$ registraron la misma tendencia con el agregado de *ESO*. Aún la muestra con sólo *ESO* alcanza un alto valor de $\tan\delta$ comparable aún a sistemas epoxi endurecidos con aminas (*Mohanty y col. 2004*) reafirmando nuevamente la viabilidad de curar *ESO* con anhídridos. Para todos los contenidos de *ESO* se observó un único pico de $\tan\delta$. Esto indica a priori que no ocurrió un proceso de separación de fases durante el curado. Este comportamiento fue verificado al analizar por microscopía electrónica de barrido SEM las muestras crio fracturadas (*Figura 5.5.*).

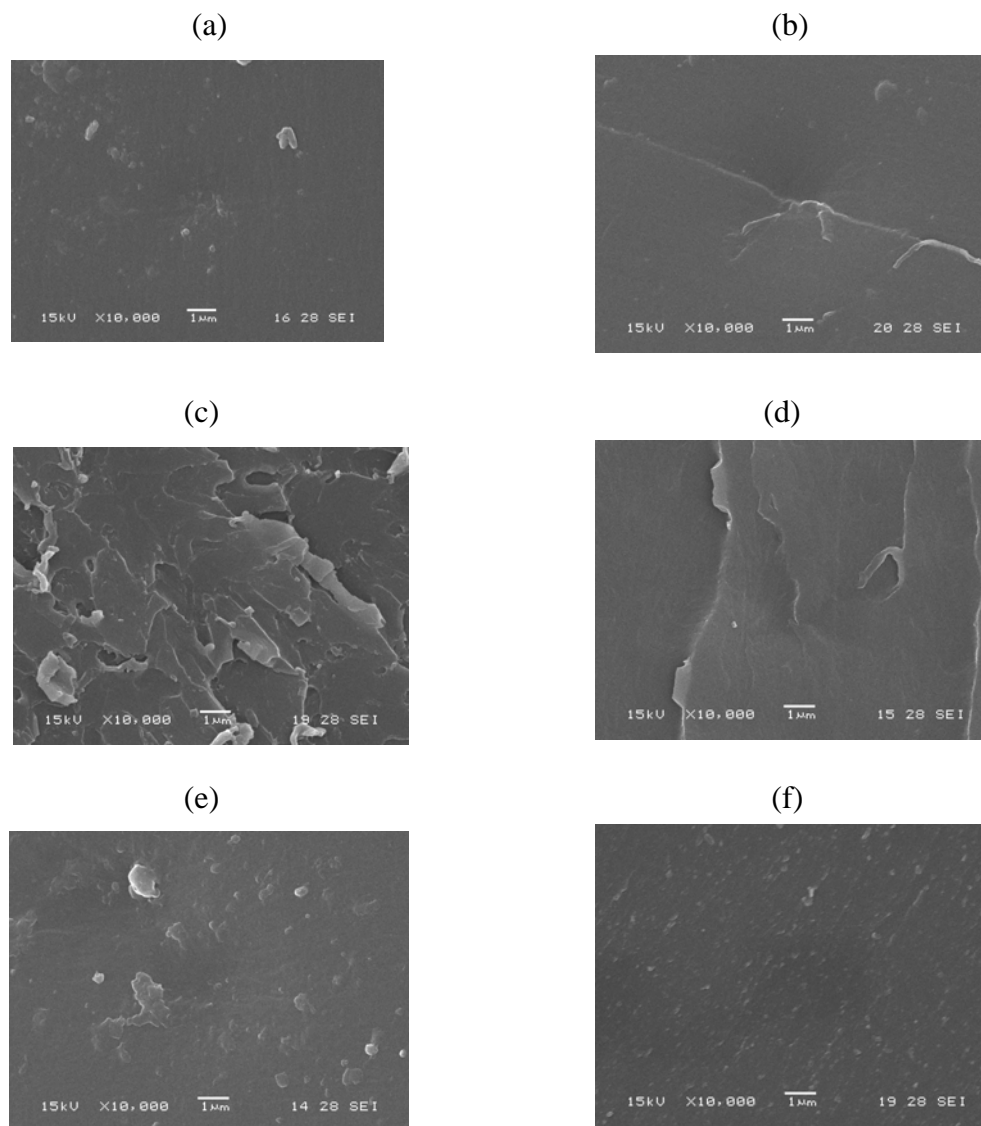


Figura 5.5. Microscopía por SEM para los sistemas DGEBA/ESO: (a) 100:0; (b) 20:80; (c) 40:60; (d) 60:40; (e) 80:20; (f) 0:100 (magnificación de 10.000).

En todos los casos se observa una superficie suave típica de una matriz con una sola fase. La *Figura 5.3.(b)* muestra además que la forma de la curva de $\tan\delta$ se ensancha y su altura disminuye con el contenido de *ESO*. Esta relación puede evaluarse determinado el factor de pico (FP) definido como el cociente entre el ancho medio del pico de $\tan\delta$ y su altura total. Este parámetro puede dar una idea cualitativa de la homogeneidad de la red epoxi y la distribución de los pesos moleculares entre puntos de entrecruzamiento. Así cuanto más ancho es el pico de $\tan\delta$, más grande es el valor del FP. En la *Figura 5.6.* se muestra la variación de FP con respecto al porcentaje en peso de *ESO* en el copolímero.

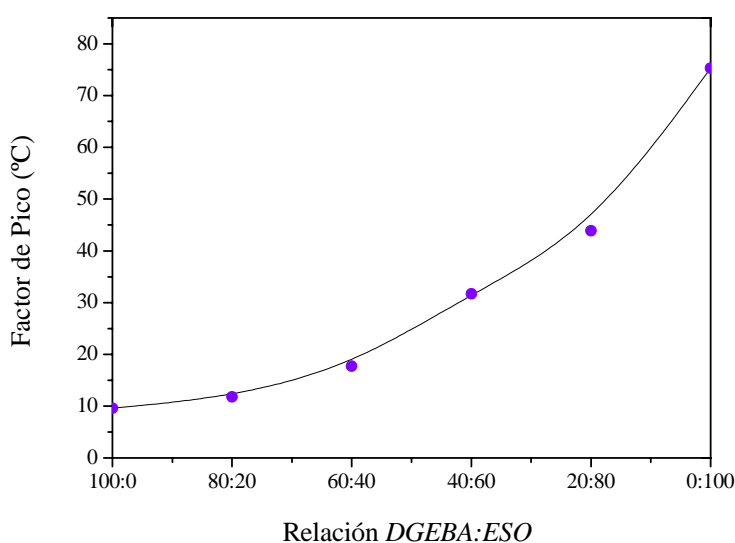


Figura 5.6. Factor de Pico a partir de las curvas de $\tan\delta$.

El FP no varía prácticamente hasta un 20% de *ESO* y luego incrementa drásticamente para más altos porcentajes de *ESO*. En particular al comparar los sistemas puros *DGEBA/MTHPA* y *ESO/MTHPA* la diferencia en el FP fue de prácticamente un orden de magnitud. Esto sugiere que las redes generadas a partir de *ESO* son más heterogéneas, entendiendo esto como una distribución más ancha de pesos moleculares entre puntos de entrecruzamiento. Contrario a la regularidad que presenta la estructura química de las moléculas de *DGEBA*, hay una gran variabilidad en la estructura de las moléculas de materiales basados en recursos naturales como el *ESO*. La variación del tipo y contenido de ácidos grasos en cada molécula de aceite, además de la efectividad del proceso de epoxidación genera una estructura heterogénea en la red *ESO/MTHPA* (*Mohanty y col. 2004*).

5.3.2- Propiedades mecánicas

El efecto del *ESO* sobre la rigidez mecánica del copolímero se evaluó en modo flexión. Por otra parte se determinó la tensión de fluencia en compresión dado que es una propiedad asociada a la deformación plástica del material. En la *Figura 5.7.* se muestra la curva tensión verdadera-deformación verdadera para los distintos sistemas estudiados.

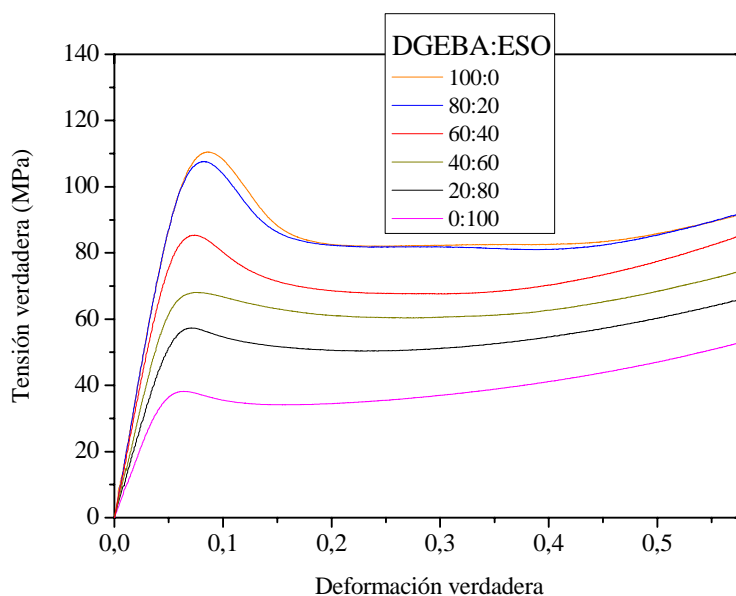


Figura 5.7. Tensión verdadera vs. deformación verdadera en compresión para los distintos sistemas DGEBA/ESO.

Como se puede apreciar, a bajas deformaciones los materiales obtenidos tienen un comportamiento lineal. Aquí la deformación que sufre la probeta es elástica, por lo que recuperaría su forma original al retirar la carga aplicada. Las pendientes son menores a medida que el contenido de *ESO* aumenta. Esto se debe a una pérdida de rigidez por la incorporación de las moléculas de *ESO* a la red. Después de alcanzar la tensión de fluencia, las muestras comienzan a deformarse plásticamente, y se produce un proceso de ablandamiento por deformación. Este efecto se puede ver en la caída de los valores de tensión verdadera una vez superada la tensión de fluencia. Al continuar la deformación, el material sufre un endurecimiento por deformación, que origina la nueva subida en la curva tensión verdadera-deformación verdadera. La deformación plástica está directamente relacionada con la presencia de defectos del material, ya sea de carácter físico, como la presencia de huecos, inclusiones, o también son función de la

estructura química (densidad de entrecruzamiento) del termorrígido final. En general, el principal mecanismo de deformación plástica en polímeros termorrígidos es la deformación por corte (Kinloch y col. 1987).

Durante los ensayos se observó un efecto de “abarrilamiento” en las muestras. Esto se ve favorecido en probetas cuya relación de esbeltez (altura/diámetro) es < 2 debido a la distribución inhomogénea de fuerzas de fricción originadas en la superficie de contacto (probeta-apoyo) que se oponen a deformación lateral de las muestras (Stefani y col. 2006). La Figura 5.8. muestra las imágenes de las probetas de compresión posterior al ensayo. Este proceso se observó para todos los porcentajes de ESO utilizados.



Figura 5.8.: probetas luego de un ensayo de compresión para los sistemas DGEBA/ESO: (a) 100:0 y (b) 40:60.

Tabla 5.1. Módulo en flexión (E_f) y tensión de fluencia en compresión (σ_{yc})

DGEBA:ESO (% en peso)	E_f (GPa)	σ_{yc} (MPa)
100:0	$4,06 \pm 0,25$	$110,28 \pm 0,30$
80:20	$3,91 \pm 0,51$	$109,70 \pm 0,97$
60:40	$3,46 \pm 0,48$	$85,37 \pm 0,12$
40:60	$2,83 \pm 0,20$	$68,05 \pm 0,10$
80:20	$2,70 \pm 0,14$	$57,10 \pm 0,32$
0:100	$1,88 \pm 0,03$	$38,07 \pm 0,18$

En la *tabla 5.1.* se observa que para contenidos de *ESO* mayores al 20% tanto el módulo en flexión como la tensión de fluencia en compresión disminuyen con el contenido de *ESO* en la matriz. Es interesante notar que hasta un 20% de *ESO* las propiedades se mantienen prácticamente constantes. Como ya se discutió previamente ambas muestras presentan un mismo valor de FP. Esto indica que tienen una estructura de red muy similar y en consecuencia propiedades mecánicas semejantes. Este comportamiento ha sido observado por otros autores para sistemas similares (*Chandrashekhara y col. 2004; Park y col. 2008,A*). Para más altos porcentajes de *ESO* se observa una reducción de las propiedades mecánicas. Esto se debe a la incorporación de segmentos blandos de *ESO* en al red epoxi lo que reduce la rigidez del material (*Park y col. 2004*). Estos resultados muestran la misma tendencia que las propiedades mecánicas dinámicas analizadas previamente (*Figuras 5.4. y 5.6.*)

5.3.3.-Análisis Termogravimétrico

Se examinaron las muestras mediante análisis termogravimétrico para determinar su estabilidad térmica. En la *Figura 5.9.* se muestran los resultados de los ensayos experimentales. A partir de los análisis realizados se calcularon la temperatura de proceso de descomposición integral (IPDT) y la temperatura de máxima velocidad de degradación ($T_{m\acute{a}x}$). Estos valores se tomaron como parámetros para evaluar la estabilidad térmica de las matrices.

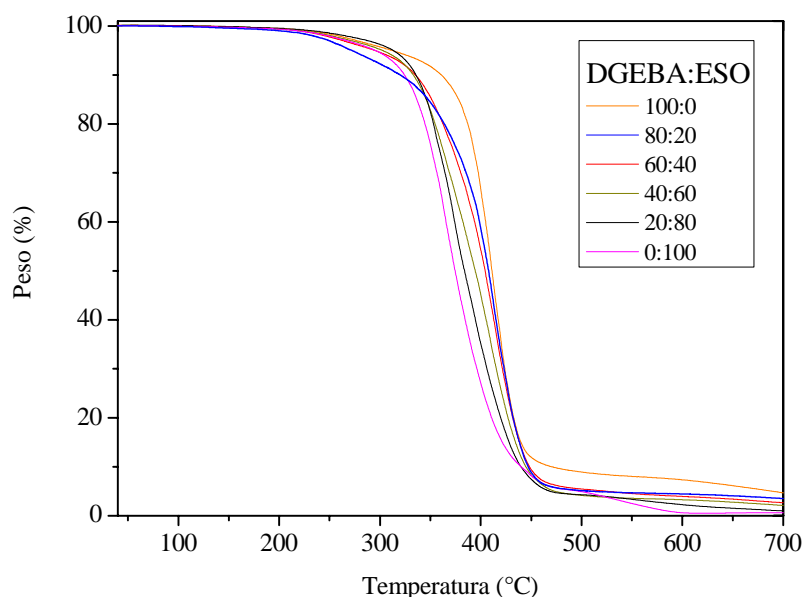


Figura 5.9. TGA para los distintos sistemas DGEBA/ESO en atmósfera de nitrógeno.

Los parámetros referentes a la estabilidad térmica de los distintos sistemas *DGEBA/ESO* se encuentran representados con más detalle en la siguiente tabla:

Tabla 5.2. Estabilidad térmica utilizando la técnica de TGA.

Muestra <i>DGEBA:ESO</i>	Atm.	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	IPDT (°C)	Residuo a 700°C (% p/p)
100:0	N ₂	417	452	4.69
80:20	N ₂	413	440	3.05
60:40	N ₂	408	419	2.64
40:60	N ₂	404	407	2.09
20:80	N ₂	381	392	0.97
0:100	N ₂	369	382	0.62

En la *tabla 5.2.* se puede observar que a medida que aumenta el porcentaje de *ESO* en las matrices, disminuyen los valores de IPDT. Esto indica que la estabilidad térmica de las matrices obtenidas disminuye a medida que la proporción de *ESO* crece. Sucede lo mismo con la temperatura de máxima velocidad de degradación, que disminuye con el contenido de *ESO*. A pesar que la temperatura a la cual se inicia la descomposición no varía sustancialmente y se mantiene alrededor de los 200°C para todas las mezclas, se puede afirmar que la estabilidad térmica de los copolímeros *DGEBA/ESO/MTHPA* disminuye levemente con el aumento del contenido de *ESO*.

Este resultado coincide con los informados en la literatura para sistemas modificados con aceite de soja epoxidado. La disminución de la estabilidad térmica para los polímeros a medida que aumenta la cantidad de *ESO* se explica, al igual que el descenso en la T_g , teniendo en cuenta la disminución de la densidad de entrecruzamiento al incorporar *ESO* a la red (*Park y col. 2008,B*).

5.4.- Conclusiones parciales

Se evaluaron algunas propiedades de los copolímeros completamente curados. Se observó que la temperatura del pico de $\tan\delta$ muestra la misma tendencia que los valores de T_g determinados por DSC. Además, a medida que crece el porcentaje de *ESO* se ensancha el pico de $\tan\delta$ indicando que se obtiene una red entrecruzada más irregular.

El agregado de *ESO* disminuye también el módulo y la tensión de fluencia de las matrices. Este comportamiento se atribuye a la menor regularidad del sistema *ESO/MTHPA* y a la mayor flexibilidad de las cadenas de *ESO* en la matriz. Sin embargo, el sistema *ESO* puro con anhídrido puede igualmente utilizarse en aplicaciones con menores requerimientos que las basadas en *DGEBA*.

5.5.- Referencias

- N. **Boquillon**, C. Fringant. *J. Polymer*, 41 (2000), 8603- 8613.
- K. **Chandrashekhara**, J. Zhu, V. Flanigan, S. Kapila. *Composites: Part A*, 35(2004), 95-101.
- A. **Kinloch**, D. L. Hunston. *J. Mater. Sci.*, 6(1987), 131.
- A. **Mauri**. *Tesis doctoral*. Universidad Nacional de Mar del Plata-Intema. Octubre de 1999. Capítulo II. pp 18-20.
- A. **Mohanty**, H. Miyagawa, M. Misra, L. Drzal. *Macromol. Mater. Eng.*, 289(2004), 629-635.
- A. **Mohanty**, H. Miyagawa, M. Misra, L. Drzal. *Polym. Eng and Sci.*, (2005), 487-495.
- Soo-J. **Park**, F.-L. Jin, J.-R. Lee. *Mat. Sci. and Eng. A*, 374 (2004), 109-114.
- S-J. **Park**, F-L. Jin. *Mat. Sci. and Eng. A*, 478 (2008) A, 402–405.
- S-J. **Park**, F-L. Jin. *Polym. Int.*, 57(2008)B, 577–583
- P. **Stefani**. *Tesis doctoral*. Universidad Nacional de Mar del Plata-Intema. Diciembre de 1999. Capítulo VI. pp 1-2.
- P. **Stefani**, A. Tejira Barchi, V. Cyras, A. Vazquez. *J. of Applied Polym. Sci.*, 99(2006), 2957-2955.
- J. **Pascault**, H. Sautereau, J. Verdu, R. J. J. Williams., *Thermosetting Polymers*. Marcel Dekker, Inc. New York. USA. (2002), 68-72, 139-140, 158-160.
- R. **Wool**, S. Kusefoglu, G. Palmese, R. Zhao, S. Khot, *U.S. Patent 6,121,398*. 2000.
- R. **Wool**, J. Lu, S. Khot. *J. Polymer* 46(2005), 71-80.

CAPÍTULO 6

ESPUMAS SINTÁCTICAS

Resumen: Se obtuvieron espumas sintácticas por mezclado asistido por vacío variando el porcentaje en peso de *ESO* en la matriz pero manteniendo constante el contenido de microesferas. Se estudió su densidad y contenido de porosidad abierta a partir de la medición de la densidad de las matrices y las espumas. Las propiedades mecánicas medidas (flexión y compresión) mostraron ser dependientes del contenido de *ESO* en la matriz. El mecanismo de rotura en compresión resultó ser independiente del contenido de *ESO* usado en la formulación.

6.1.-Introducción

Como fue descrito en el *capítulo 1*, las espumas sintácticas son espumas de celda cerrada generadas a partir de la incorporación de microesferas de vidrio huecas dentro de una fase continua polimérica (*Gupta y col. 2005; Gupta y col. 2006*). La resina para producir espumas sintácticas debe poseer baja viscosidad para facilitar el proceso de mezclado, tiempos de gelación suficientemente altos para un adecuado procesamiento mezclado y llenado del molde, pequeño efecto exotérmico, baja contracción durante el curado para obtener piezas sin defectos de terminación y buena adhesión entre las microesferas de vidrio y la matriz para generar un compuesto resistente. La principal dificultad que presenta el procesamiento de estas espumas es la elección de los parámetros de mezclado (temperatura, tiempo y secuencia de mezclado) que permitan obtener una mezcla homogénea sin incorporación de aire. Esto último genera poros y defectos que reducen las propiedades mecánicas e incrementa la capacidad de absorber agua de la espuma final. Una estrategia para reducir la formación de poros y cavidades no deseadas en las espumas sintácticas es realizar el mezclado bajo vacío (*Shutov, 1986*). Si bien el uso de vacío reduce porosidad de la matriz no la elimina en su totalidad y es por eso que debe ser un parámetro de control de calidad durante el proceso de fabricación. Este parámetro puede ser determinado de manera indirecta a partir de pocas medidas experimentales (*Gupta y col. 2006*).

En el presente capítulo se diseñará un método de mezclado asistido por vacío que permita obtener mezclas reactivas homogéneas y espumas con una baja cantidad de porosidad abierta. Se estudiará el comportamiento mecánico (en flexión y compresión) de las espumas sintácticas modificando la relación de *DGEBA/ESO* en la fase ligante, manteniendo constante todos los demás parámetros de diseño. En especial se analizará el comportamiento de las espumas frente a un esfuerzo de compresión, debido a que

este modo de sollicitación mecánica es la que estará sometida la espuma por ejemplo en procesos de termoformado de polímeros termoplásticos

6.2.-Parte experimental

6.2.1.-Selección del contenido de microesferas

Uno de los parámetros a tener en cuenta durante el procesamiento de las espumas sintácticas es la reología del sistema. La viscosidad debe ser lo suficientemente baja para permitir un buen mezclado (homogéneo y con la menor cantidad de burbujas de aire en la mezcla) y un rápido llenado del molde. Se analizaron muestras de *DGEBA/MHHPA* con valores de 5, 10, 15, 20 y 30 % en peso de microesferas de vidrio. Las pruebas se realizaron con *DGEBA* como fase ligante debido a que posee una mayor viscosidad inicial lo cual dificultaría su mezclado y la etapa de colado en el molde.

En las muestras de 5 y 10%, la flotabilidad de las microesferas en la resina epoxi era evidente a simple vista, registrando claros indicios de gradientes de concentración. En las muestras de 20 y 30 % en peso, la viscosidad de estos sistemas era demasiado alta, registrando un comportamiento “pastoso”, el cual afecta el proceso de colado e incrementa el número de burbujas de aire dentro de la mezcla reactiva incorporadas durante el proceso de mezclado. La muestra con 15 % en peso de microesferas no presentó ninguno de los comportamientos anteriores. Su fluidez la hizo óptima a nuestros propósitos. Los cálculos de la masa de cada componente utilizada se determinaron a partir de 100g de microesferas. En la *tabla 6.1.* se muestran las cantidades en peso de cada componente para cada caso.

Tabla 6.1. Cantidad en masa de microesferas de vidrio.

<i>Muestras</i>	<i>DGEBA</i> m(g)	<i>ESO</i> m(g)	<i>MI</i> m(g)	<i>MTHPA</i> m(g)	<i>Microesferas</i> m(g)
100:0	299,43	0	8,5	267,23	100
80:20	244,81	61,20	8,5	260,65	100
60:40	187,74	125,16	8,5	253,76	100
40:60	128,04	192,06	8,5	246,56	100
20:80	65,53	262,11	8,5	239,02	100
0:100	0	335,54	8,5	231,12	100

6.2.2.-Obtención de las muestras para ensayar

Las etapas de obtención de placas y cilindros fueron las siguientes:

- Las microesferas se encontraban almacenadas en un frasco de vidrio bien sellado. En primera instancia, se les realiza un secado en estufa durante una hora a 130°C, con el fin de eliminar la posible presencia de humedad debido a las reiteradas extracciones de microesferas del frasco.
- La resina tipo *DGEBA* se la coloca en un baño calefactor a 50°C, por unos minutos, con el fin de bajar la viscosidad de la misma, favoreciendo el mezclado y el mojado con las microesferas de vidrio.
- La mezcla reactiva (*DGEBA+ESO+MTHPA*) junto con el iniciador (*MI*) y las microesferas se colocan en un pequeño reactor de vidrio, el cual nos permite controlar dos parámetros de procesamiento: la calidad del mezclado y la porosidad del sistema. El reactor cuenta dos salidas. Una de ellas se conecta a un mezclador mecánico con el cual se obtiene una mezcla totalmente homogénea y se evita de esta manera segregaciones o agrupaciones de microesferas sin mezclar. La segunda salida, conectada a una bomba de vacío, extrae la mayor cantidad de aire que pudiese quedar incorporado dentro de la matriz durante el mezclado (*Figura 6.1.*).

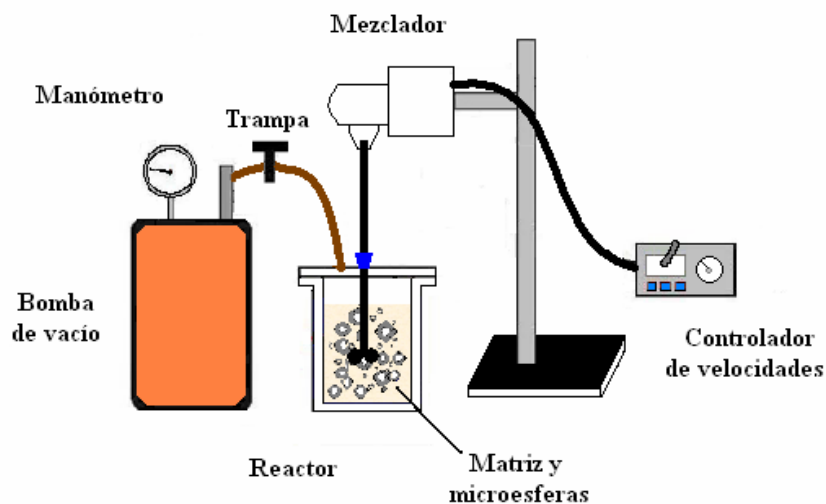


Figura 6.1. Esquema de mezclado de las materias primas.

- El mezclado se realiza durante 30 minutos, hasta que la mezcla presenta una tonalidad homogénea, alternando cada 10 minutos la dirección de giro del mezclador, con una velocidad de giro de 20 rps.

- e) Para la etapa de colada se utilizan los mismos moldes que para la colada de las matrices.
- f) Se utiliza una estufa programable (Lab-Line modelo Imperial V), empleando el mismo ciclo de curado que para las matrices (ver capítulo 5).

6.3.-Resultados y discusión

6.3.1.- Microestructura de las espumas sintácticas

En la microestructura de las espumas sintácticas se originan dos tipos de porosidad: la dada por el hueco dentro de las microesferas de vidrio y la porosidad que se origina en la matriz durante el procesamiento (ver *Figura 6.1.*).

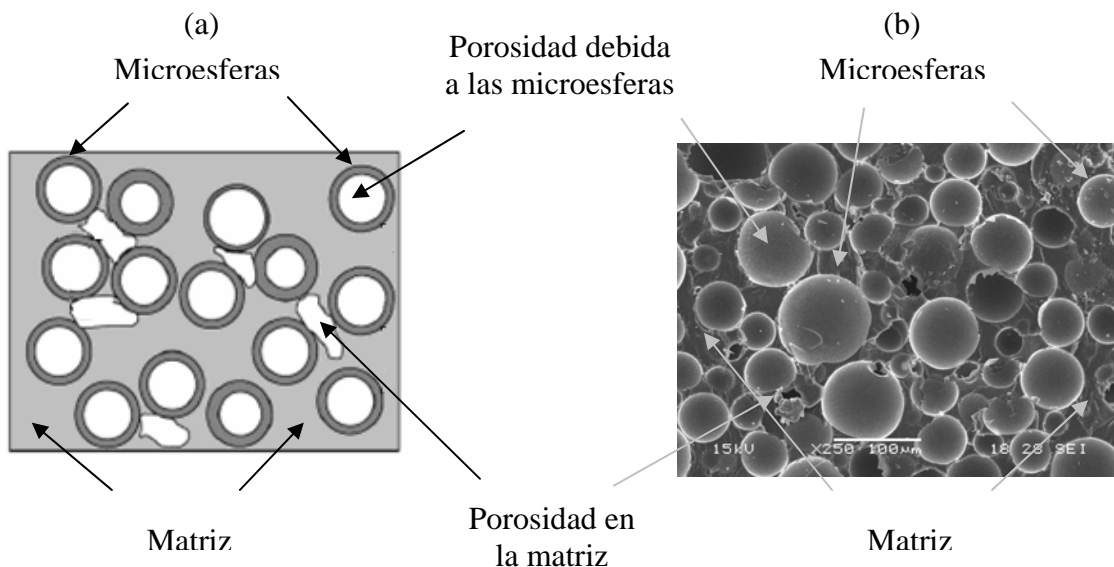


Figura 6.1. Estructura de una espuma sintáctica: (a) Representación gráfica, (b) Microscopía tomada por SEM para el sistema 40:60 (DGEBA/ESO).

La porosidad que se encuentra encerrada dentro de las microesferas es la deseada ya que puede ser controlada a través de la selección del tamaño y contenido de microesferas a emplear. La porosidad en la matriz normalmente es indeseable debido a que reduce la resistencia de compuesto y puede llevar al incremento de la absorción de humedad (Gupta y col. 2006). El porcentaje de porosidad en volumen debido a las microesferas de vidrio (V_C) se calcula según la siguiente ecuación:

$$V_C = V_e \cdot (\eta)^3 \quad (\text{VI.1})$$

Donde V_e es la fracción volumétrica de microesferas de vidrio en la espuma sintáctica y el valor de η al cubo representa la fracción volumétrica de huecos dentro de las microesferas. El cálculo de η se determina a partir del cociente entre el radio interior (r_i) y el radio exterior (r_o) de la microesfera.

$$\eta = \frac{r_i}{r_o} \quad (\text{VI.2})$$

La porosidad abierta (V_v) en volumen dentro de la matriz se calcula como la diferencia entre la densidad teórica (ρ_T) y la densidad experimental (ρ_R) de la espuma sintáctica.

$$V_v = \frac{\rho_T - \rho_R}{\rho_T} \quad (\text{VI.3})$$

El valor de la densidad teórica de la espuma sintáctica (ρ_T) se determina considerando válida el uso de la Regla de las Mezclas como:

$$\rho_T = \rho_e \cdot V_e + \rho_m \cdot (1 - V_e) \quad (\text{VI.4})$$

Donde ρ_m es la densidad experimental de la matriz polimérica y ρ_e la densidad de las microesferas de vidrio huecas. En la *Figura 6.2.* se muestran los valores de densidad medida de las matrices (ρ_m) y de las espumas (ρ_R) en función del contenido de ESO.

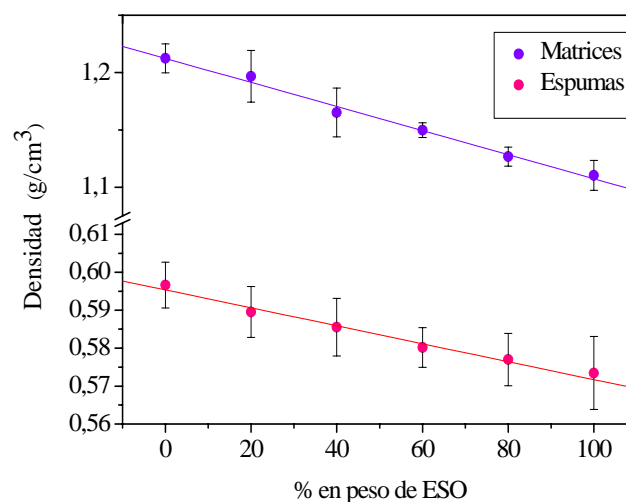


Figura 6.2. Densidad real de las matrices y espumas sintácticas.

Se observa un comportamiento lineal en función del contenido de *ESO* en ambas curvas. Además, como se comprobó en el capítulo anterior, el agregado de *ESO* en la matriz aumenta la heterogeneidad de la red polimérica, obteniéndose cada vez redes menos compactas con mayor cantidad de cadena pendientes generadas por los extremos de las cadenas libres del *ESO*. Como es de esperar, la densidad de las espumas es menor en comparación a las matrices y presenta la misma tendencia con el contenido de *ESO* que la matriz.

Habiendo determinado los valores de V_V y V_C , se calcula la porosidad total como la suma de cada una de ellas (Gupta y col. 2006):

$$V_T = V_V + V_C \quad (\text{VI.5})$$

El resultado del cálculo de todos estos parámetros se resumen en la *tabla 6.2.*:

Tabla 6.2. Determinación de la porosidad de las espumas sintácticas.

<i>Muestras</i>	ρ_T (g/cm ³)	ρ_R (g/cm ³)	V_V (vol. %)	V_C (vol. %)	V_T (vol. %)
100:0	0,652	0,597	8,5	42,5	51,1
80:20	0,648	0,589	9,1	42,3	51,3
60:40	0,640	0,585	8,7	41,7	50,3
40:60	0,636	0,580	8,8	41,5	50,3
20:80	0,630	0,577	8,5	41,1	49,6
0:100	0,626	0,573	8,4	40,8	49,2

Otro aspecto a considerar durante el procesamiento es la fractura de la microesferas durante el mezclado lo que origina una cavidad abierta, que puede ser llenada por la matriz, generando un incremento de la densidad de las espumas debido a la reducción del valor de V_C . Por consiguiente, el cálculo de la porosidad total de las espumas no se determina con extrema precisión, y debe considerarse como una aproximación. Por ultimo se observa que el valor de porosidad total en las espumas no presenta grandes variaciones con el agregado en peso de *ESO*.

6.3.2.-Propiedades mecánicas

El efecto del contenido de *ESO* sobre la rigidez mecánica de las espumas sintácticas se evaluó en modo flexión. Por otra parte se determinó la tensión máxima en compresión para conocer la resistencia del material y analizar la viabilidad del mismo en futuras aplicaciones. En la *Figura 6.3.* se muestra la curva tensión verdadera-deformación verdadera para los distintos sistemas estudiados.

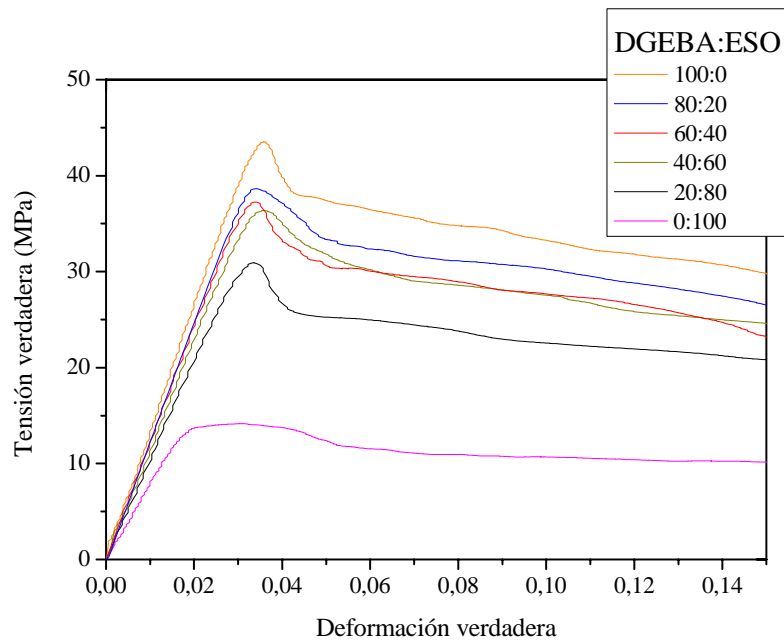


Figura 6.3. Curvas de tensión verdadera - deformación verdadera en compresión para espumas sintácticas.

Se observa que tanto el módulo en flexión como la tensión máxima en compresión disminuyen con el contenido de *ESO* en la matriz (*Tabla 6.3*). Debido a que el contenido de esferas es el mismo en todas las muestras, la disminución del módulo de la espuma responde a la menor rigidez de la matriz a medida que el contenido de *ESO* aumenta. El valor de carga máxima es independiente del tipo de microesferas empleada, por lo tanto, la carga a partir de la cual se inicia la falla en las espumas sintácticas sólo depende de la resistencia de la matriz (*Gupta y col. 2004*). El reemplazo de hasta un 60% de *DGEBA* por *ESO* sólo representa una variación menor al 15% en el valor de módulo y resistencia de las espumas con respecto a la muestra de 100:0 (*DGEBA:ESO*). Igualmente, aunque las propiedades mecánicas de las espumas disminuyan, los valores

obtenidos con porcentajes de *ESO* hasta el 60% son aceptables para un gran número de prestaciones.

Tabla 6.3. Módulo en flexión (E_f) y tensión de pico en compresión ($\sigma_{m\acute{a}x}$)

<i>DGEBA:ESO</i> (% en peso)	E_f (GPa)	$\sigma_{m\acute{a}x}$ (MPa)
100:0	2,31 ± 0,19	41.97 ± 1.65
80:20	2,20 ± 0,04	38.64 ± 0.01
60:40	2,14 ± 0,02	37.83 ± 0.50
40:60	2,01 ± 0,07	36.22 ± 0.13
80:20	1,69 ± 0,06	30.52 ± 0.45
0:100	1,46 ± 0,04	13.28 ± 0.82

Con el fin de explicar detalladamente el comportamiento de la espumas al ser solicitadas en compresión, dividimos la curva tensión verdadera-deformación verdadera (en este caso para una muestra 60:40 *DGEBA:ESO*) en cinco zonas de análisis (*Figura 6.4*). En la zona (I) la curva presenta una pendiente constante, lo que es asociado al proceso de deformación elástica (*Figura 6.5. (a)*), limitado por el valor de tensión máxima.

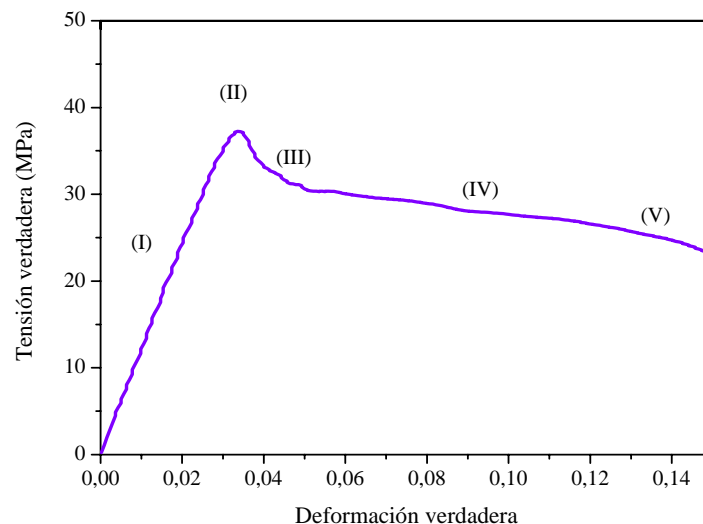


Figura 6.4. Curva tensión verdadera-deformación verdadera para el sistema 60:40 (*DGEBA:ESO*)

En la zona (II) el valor de tensión máxima denota la iniciación de la fisura dentro del material (Gupta y col. 2004). La falla se inicia por deformaciones a lo largo de la dirección de corte máxima que ocurre a 45° con respecto a la dirección axial de carga (Papa y col. 2001). El origen de la falla se produce por incompatibilidad de deformaciones ya que la matriz puede deformar plásticamente mientras que las microesferas mantienen un comportamiento elástico hasta romperse. Una vez superado el valor de tensión máxima, la fisura propaga por la matriz arrastrando la ruptura de las microesferas durante su propagación. Esto último se verificó por SEM a partir de observar la superficie de fractura de las diferentes muestras (Figura 6.6.). En todos los casos se observan microesferas rotas en la superficie de fractura. Asimismo no se observan espacios vacíos entre la superficie de las microesferas y la matriz, lo que indica que la adhesión entre la matriz-partícula es buena.

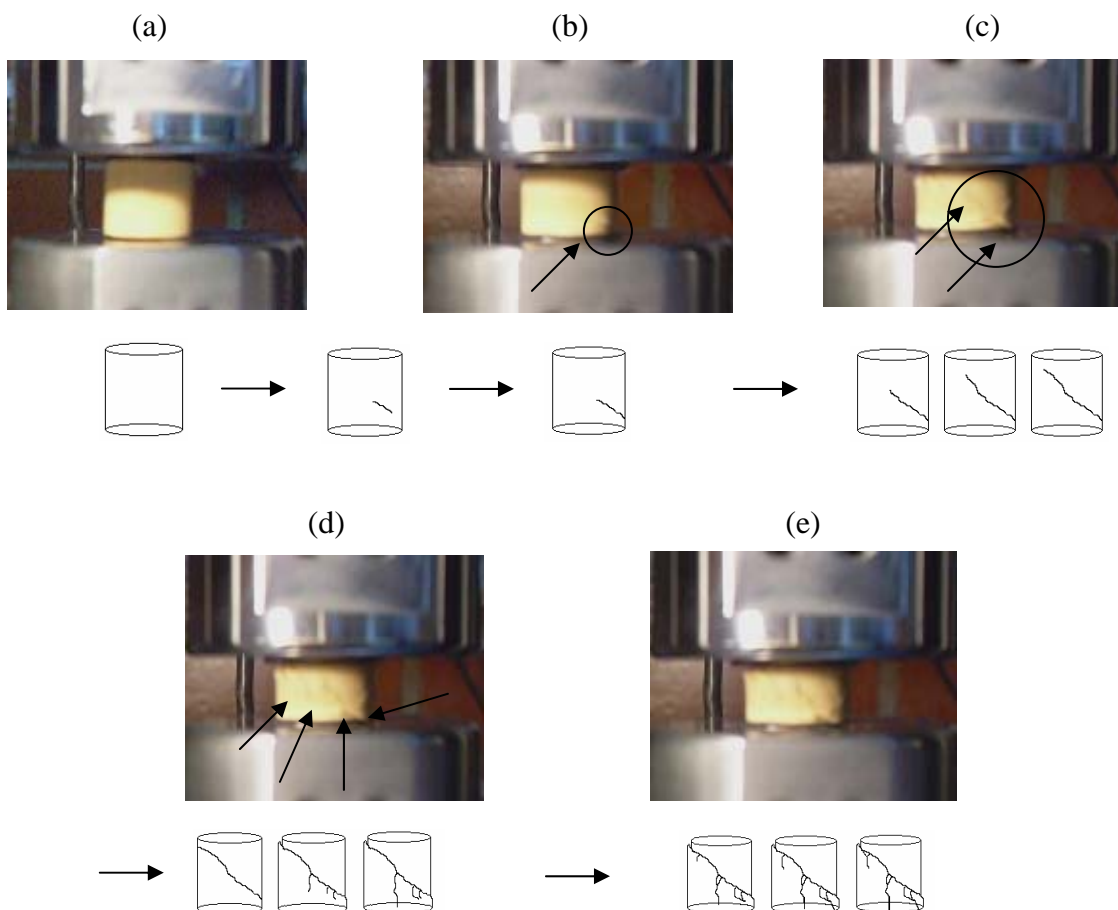


Figura 6.5. Comportamiento mecánico de las espumas sintácticas
bajo un esfuerzo en compresión

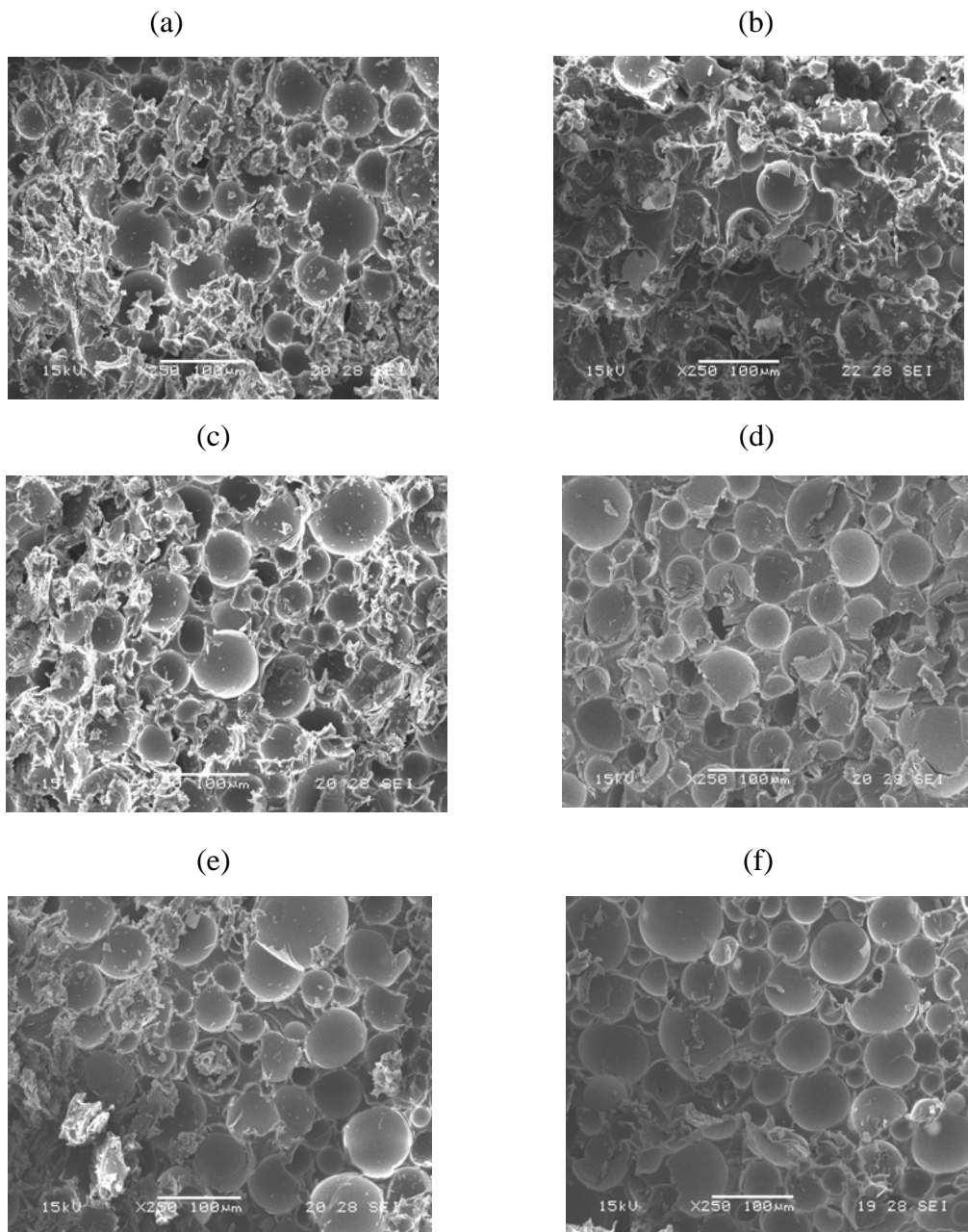


Figura 6.6. SEM para los sistemas DGEBA/ESO en compresión: (a) 100:0; (b) 20:80; (c) 40:60; (d) 60:40; (e) 80:20; (f) 0:100 (magnificación de 250).

La zona (III) se produce en un rango de deformación entre 0.03-0.05, donde la tensión decrece entre un 16-22%. En esta zona se origina la aparición de la fisura en la superficie externa de la probeta (*Figura 6.5.(b)*). La fisura propaga a 45° (*Figura 6.5. (c)*), hasta dividir la probeta en dos partes. En la zona (IV) se produce el aplastamiento entre las dos partes, insertándose una dentro de la otra. La parte empotrada no presenta cambios, mientras que la otra parte de la probeta deforma lateralmente originando fisuras longitudinales paralelas a la dirección de carga debido a la aparición de tensiones

de tracción secundarias (*Figura 6.5. (d)*). En la zona (V) las fisuras longitudinales se hacen cada vez más visibles propagando hasta alcanzar la superficie transversal, produciéndose en algunas partes el despegue de material (*Figura 6.5. (e)*). En la *Figura 6.7.* se observa el estado de las probetas luego del ensayo de compresión. Cabe destacar que todas las muestras mostraron el mismo mecanismo de rotura independientemente de contenido de *ESO* utilizado en la formulación.

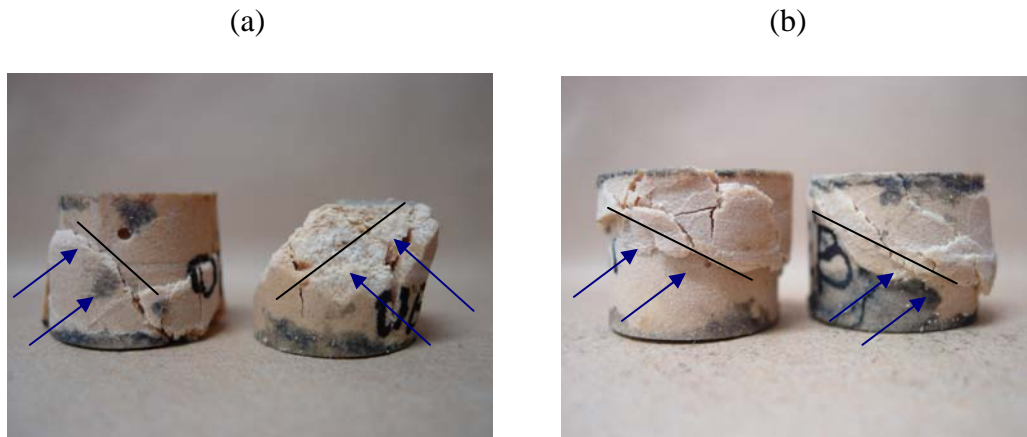


Figura 6.7. Probetas luego de un ensayo de compresión para los sistemas DGEBA/ESO: (a) 100:0; (b) 0:80.

6.4.- Conclusiones parciales

El proceso de mezclado asistido por vacío diseñado fue eficiente para controlar la porosidad no deseada en la matriz. Los valores determinados fueron prácticamente constantes y no dependen del contenido de *ESO* utilizado en la formulación.

Se observó que tanto la densidad de las espumas como las propiedades mecánicas descienden cuando el contenido de *ESO* aumenta. Esto se debe al efecto que tiene el *ESO* sobre las propiedades de la matriz explicada en el capítulo anterior.

El módulo y la resistencia en compresión decrecen solamente entre un 15-20% al reemplazar un 60% de la *DGEBA* por *ESO*. Estos valores cumplen los requerimientos de muchas aplicaciones, inclusive de carácter estructural, como por ejemplo paneles de compuestos con una adecuada relación costo beneficio.

El mecanismo de falla por compresión se produjo por deformaciones en la banda de corte a 45° con respecto a la carga axial. La falla se originó por deformación plástica de la matriz seguida por la ruptura de las microesferas. Los resultados de SEM

verificaron que todas las muestras presentan el mismo modo de falla independientemente del contenido de *ESO*.

6.5. –Referencias

- L. **Bardella**, F. Genna. *Int. J. Solids Struct.* 38 (40–41) (2001), 7235–7260.
- N. **Gupta**. *Master of Science*. Louisiana State University and Agricultural and Mechanical Collage. August, 2003. pp 29.
- N. **Gupta**, E. Woldesenbet, P. Mensah. *Composites: Part A* 35 (2004) 103–111
- N. **Gupta**, E. Woldesenbet, A. Jadhav. *J. Mater. Sci.*, 40(2005), 4009-4017.
- N. **Gupta**, W. Ricci. *Materials Science and Engineering A* 427 (2006), 331–342.
- F. **Shutov**. *Adv. Polym. Sci.* 1986. 73/74, 63–123.
- F. **Shutov**. *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, 2nd ed., Hanser Publishers, New York, 2004 (chapter 17).
- R. **Maharsia**, N. Gupta , H. Dwayne Jerro. *Materials Science and Engineering A* 417 (2006) 249–258.
- E. **Papa**, A. Corigliano. *Structural Engineering and Mechanics*. Vol. 12, No. 2 (2001) 169-188.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES Y COMENTARIOS FINALES

7.1.- Conclusiones finales

Se estudió la reacción de copolimerización del sistema epoxi-anhídrido-aceite de soja epoxidado. Los ensayos dinámicos por DSC revelaron que la reacción *ESO-anhídrido* ocurre a mas altas temperaturas que la de *DGEBA-anhídrido*. El *ESO* presenta una reactividad menor frente a anhídridos debido a que los grupos oxirano reactivos son internos en este caso. Como resultado, a medida que crece el porcentaje de *ESO* en la formulación de los copolímeros, disminuye la velocidad de reacción de curado y aumenta el tiempo de gelación isotérmico del sistema.

Se seleccionaron las condiciones de procesamiento a fin de obtener placas de copolímeros completamente curados y se evaluaron las propiedades térmicas y mecánicas de los mismos. Se observó que el valor de T_g disminuye y el ancho del pico de $\tan\delta$ aumenta con el contenido de *ESO*. Este comportamiento se debe a que las cadenas alifáticas del *ESO* flexibilizan la red e incrementan su irregularidad. Esto último también explica la caída del módulo elástico y la tensión de fluencia en compresión de los copolímeros con altos porcentajes de *ESO*.

Se obtuvieron espumas sintácticas a partir de la incorporación de microesferas huecas al copolímero. Se diseñó un método de mezclado asistido por vacío para la obtención de espumas sintácticas a fin de controlar la porosidad no deseada en la matriz, causada por la incorporación de aire durante el mezclado de los componentes. Todas las espumas presentaron un contenido similar de porosidad en la matriz independientemente del contenido de *ESO*.

Se caracterizaron mecánicamente las espumas mediante ensayos de flexión y compresión uniaxial. Como era de esperar el módulo en flexión y la resistencia a la compresión de las espumas disminuye con el contenido de *ESO* en la matriz. Sin embargo, la espuma con una relación 40:60 (*DGEBA:ESO*) mantiene aproximadamente un 85 % del módulo en flexión y de la resistencia a la compresión de la espuma basada únicamente en la resina epoxi comercial. Estos resultados demuestran que el aceite epoxidado es una

alternativa viable desde el punto de vista técnico para reemplazar al menos parcialmente a las resinas epoxi en la formulación de espumas sintácticas.

7.2.- Aplicaciones industriales

Las espumas sintácticas se utilizan en la fabricación de pre-formadores para la fabricación de productos por termoformado. Las espumas sintácticas obtenidas en este trabajo con distintos porcentajes en peso en *ESO* se ajustan perfectamente a los requerimientos para tal aplicación debido a que en todos los casos su resistencia mecánica en compresión es mayor a la presión de trabajo (0.15-2 MPa), una resistencia térmica superior a las temperaturas típicas de termoformado (66-135°C), baja densidad, un abaratamiento en los costos por el uso de *ESO* como materia prima y un buen acabado superficial generado por la presencia de celdas cerradas y el buen acople matriz-microesfera que facilita las operaciones de desmolde.

7.3.- Futuros trabajos

Se analizarán otros aspectos referidos al comportamiento de las espumas, que contribuirán a ampliar el conocimiento sobre las mismas y así ampliar el campo de posibles aplicaciones. Se finalizarán los ensayos ya iniciados para determinar la constante dieléctrica con el fin de evaluar su comportamiento como aislantes eléctricos. Está previsto analizar el efecto de tratamientos superficiales sobre las microesferas a fin de controlar las características de la interface con la matriz y su efecto sobre las propiedades mecánicas y al impacto. Se analizará la viabilidad de las mismas en aplicaciones estructurales como material de relleno en estructuras tipo *sandwich*.

APÉNDICE

En la fabricación de espumas sintácticas, cuando se analiza el costo de las materias primas, el costo fijo de resina por kilo a utilizar es el parámetro de ajuste en la búsqueda de rentabilidad en la producción. El análisis FODA nos permite conocer la situación presente de la producción de Aceite de Soja Epoxidado en el país e identificar las amenazas y las oportunidades que surgen en el ambiente y las fortalezas y debilidades propias de la producción de este tipo de resina.

Análisis FODA

<i>Aspectos internos</i>	<i>Aspectos externos</i>
Fortalezas	Oportunidades
Tecnología instalada para el desarrollo del sector.	Materia prima a bajo costo.
Rápido acceso a las zonas productivas de materias primas.	Subida continua de los precios de las resinas convencionales.
Condiciones agroecológicas favorables.	Creciente interés en el uso de materiales renovables.
Uso de recurso natural renovable.	Facilidad de comercialización del producto en el mercado nacional e internacional.
Sector agrícola desarrollado.	Empleo de mano de obra disponible.
Instituciones académicas de buen nivel.	Potenciales sinergias entre el sector químico y agrícola para el desarrollo de oportunidades comerciales a partir del aceite de soja.
Buen nivel profesional en las empresas.	Incrementar la producción y productividad.

Debilidades	Amenazas
La baja densidad de entrecruzamiento y su tendencia a formar enlaces intramoleculares limitan su uso en prestaciones mecánicas.	Marco político interno inestable para los proyectos de desarrollo productivo.
Falta de aplicación del mismo a escala industrial.	Competencia directa con las resinas convencionales.
Desconocimiento del comportamiento del material frente a factores térmicos o ambientales que afecten su vida útil.	Faltante de materia prima destinada a la producción de biodiesel o para la exportación.

En la actualidad, existen muchos argumentos convincentes que justifican el desarrollo de productos a partir de aceite de soja epoxidado. Estos productos constituyen un mercado competitivo de innovación y uso de nuevas tecnologías, complementando al mercado tradicional de las resinas. El uso de estas tecnologías, promueve el desarrollo de productos reciclables ó reutilizables, saludables para las futuras generaciones de consumidores. Además, favorecen el desarrollo sustentable asegurando empleo en áreas rurales y la creación de nuevos puestos de trabajo.