

T. 41

*Universidad Nacional de Mar del Plata*

*Facultad de Ingeniería*

*Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de  
Materiales*

**Matrices Epoxi Modificadas  
con  
Aceite de Castor**

**Roxana Alejandra Ruseckaite**

**Trabajo de Tesis para optar al grado de :**

**Doctor en Ciencia de Materiales**

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

*Mar del Plata, Agosto de 1992*



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

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

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



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

*A Guille...*

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer muy especialmente al Dr. Roberto Williams por su valiosa asistencia científica, su estímulo constante y disponibilidad permanente. Su consejo como Director de Tesis ha sido fundamental en la concreción de este trabajo.

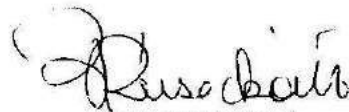
Deseo expresar mi reconocimiento al Consejo de Investigaciones Científicas y Técnicas, (CONICET), por haber provisto el soporte económico que permitió la realización de esta Tesis.

A todo el personal de INTEMA, cuya cooperación amigable facilitó enormemente la tarea. En particular, deseo agradecer a Juan, a Héctor y a Fato por el apoyo técnico prestado.

Quiero agradecer a mis compañeros del Grupo de Polímeros por su apoyo y colaboración profesional. Y de un modo muy especial, deseo hacerles llegar mi profundo agradecimiento por la compañía y el afecto que me han brindado, más allá de las horas de trabajo, en todo momento a lo largo de estos años.

Finalmente, deseo agradecer a mi familia y amigos por haberme alentado y apoyado en forma incondicional durante la realización de esta Tesis.

A todos... gracias.



Roxana Alejandra Ruseckaite

## ABSTRACT

The incorporation of low levels of rubber (10-15% by wt.) to normally brittle epoxy resins is widely used to improve the crack resistance and impact strength of these materials. Initially, the elastomeric component is miscible in the mixture of an epoxy prepolymer with a hardener, but at a certain reaction extent, a rubbery phase is segregated in the form of dispersed particles with diameters in the order of a micrometer. The presence of these particles result an enhancement in the material toughness.

The aim of this work is to replace polydisperse commercial rubbers (carboxy - terminated - butadiene - acrylonitrile random copolymers, CTBN), by a monodisperse component like castor oil (CO) as a modifier of a thermosetting system, based on diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) and ethylenediamine (EDA). The mixtures DGEBA/EDA - CO can be used as model systems to analyze the origin of the phase separation process, the mechanisms involved and the conditions determining the final morphologies in rubber - modified thermosets.

Thermodynamic aspects are discussed using the Flory - Huggins lattice model. The reasonable agreement between the experimental results and the theoretical predictions, give a direct evidence of the fact that phase separation results from the decrease in the entropic contribution to the free energy of mixing during polymerization.

The morphological study showed that the concentration ( $\phi$ ) and the average size ( $\bar{D}$ ) of dispersed - phase particles followed opposite trends, either by varying the castor oil concentration or the cure temperature. This behavior is explained by assuming that the competition between nucleation and growth is determined by the

tendencias opuestas tanto cuando se varía la concentración de CO como la temperatura de curado. Este comportamiento se explica suponiendo que la competencia entre las velocidades de nucleación y crecimiento está determinada por la viscosidad en el punto de nube,  $\eta_{cp}$ . Esta tendencia particular constituye un factor importante en el control de la morfología final, lo que fue experimentalmente verificado usando un agente nucleante (AN). El agregado del AN transforma las distribuciones de tamaños de partículas de unimodales a bimodales, manteniendo constante la fracción volumétrica total de fase dispersa. Este hecho constituye una evidencia indirecta de la presencia efectiva de un mecanismo de nucleación - crecimiento en termorrígidos modificados, y es de utilidad práctica en el desarrollo de formulaciones comerciales con distribuciones controladas de tamaños de partículas con el propósito de aumentar la tenacidad del material.

Los sistemas DGEBA/EDA - CO muestran un leve descenso en la máxima temperatura de transición vítrea, ( $T_{g00}$ ), del material final. Por lo tanto, el aceite de castor puede ser un sustituto de interés de las gomas comerciales como modificador de resinas epoxi.

## RESUMEN

La incorporación de bajos niveles de goma (10 - 15% en peso) a resinas epoxi, normalmente frágiles, es un método ampliamente usado para mejorar la resistencia a la fractura y la respuesta al impacto de estos materiales. Inicialmente, el componente elastomérico es miscible en la mezcla de un prepolímero epoxi y su agente de curado, pero a una determinada conversión, se segrega una fase rica en el elastómero en forma de partículas dispersas con diámetros del orden de micrones. La presencia de estas partículas conducen a un aumento en la tenacidad del material.

El propósito de este trabajo es reemplazar a las gomas comerciales polidispersas (copolímeros al azar de butadieno - acrilonitrilo con carboxilo terminal, CTBN), por un componente monodisperso como el aceite de castor (CO), utilizado como modificador de una resina epoxi, basada en diglicidil éter del Bisfenol A (DGEBA) y etilendiamina (EDA). Las mezclas DGEBA/EDA - CO pueden utilizarse como sistemas modelo para analizar el proceso de separación de fases, los mecanismos involucrados y las condiciones para determinar las morfologías finales en termorrígidos modificados con gomas.

Los aspectos termodinámicos se discuten utilizando el modelo de red de Flory - Huggins. El razonable acuerdo encontrado entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas, da una evidencia directa del hecho que la separación de fases resulta de la disminución en la contribución entrópica a la energía libre de mezcla durante la polimerización.

Del estudio morfológico resulta que la concentración,  $(P)$ , y el tamaño promedio de partículas de fase dispersa,  $(\bar{R})$ , siguen

viscosity at the cloud point,  $\eta_{cp}$ . This constitutes a significant factor in the control of the final morphology, and was experimentally verified using a nucleating agent, (NA). Unimodal particle - size distributions of the dispersed phase turned into bimodal distributions by the addition of a NA, maintaining a constant value of the total volume fraction of dispersed particles constant. This fact constitutes an indirect evidence of the effective presence of a nucleation - growth mechanism in rubber - modified thermosets and it may be useful to develop commercial formulations with controlled particle - size distributions for toughening purposes.

The DGEBA/EBA - CO systems show a small decrease in the glass transition temperature, ( $T_{g\infty}$ ), of the final material. Castor oil may be an interesting substitute of commercial rubbers used as modifiers of epoxy resins.



## INDICE

# INDICE

	Páginas
CAPITULO 1: INTRODUCCION .....	1
CAPITULO 2: OBJETIVOS DEL TRABAJO .....	5
CAPITULO 3: MATERIALES DE PARTIDA	
I.- Matriz termorrigida	
Monómero epoxi .....	7
Agente de curado .....	8
Sistema diepoxi-diaminas Reacción de entrecruzamiento .....	10
Preparación de las mezclas estequiométricas .....	11
II.- Modificador .....	12
III.- Mezclas DGEBA/EDA-CO	
Preparación de las Mezclas .....	13
IV.- Modificador comercial usado a efectos comparativos .....	14
CAPITULO 4: ANALISIS TERMODINAMICO DEL PROCESO DE SEPARACION DE FASES	
I.- Principios termodinámicos generales	
Definiciones .....	16
Soluciones de polímeros .....	17
Concepto de estabilidad termodinámica de fases .....	19
II.- Modelo termodinámico: Aproximación de Flory-Huggins .....	22
Curva binodal .....	23

# INDICE

	Páginas
<b>CAPITULO 1: INTRODUCCION .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO 2: OBJETIVOS DEL TRABAJO .....</b>	<b>5</b>
<b>CAPITULO 3: MATERIALES DE PARTIDA</b>	
<b>I.- Matriz termorrígida</b>	
Monómero epoxi .....	7
Agente de curado .....	8
Sistema diepoxi-diaminas: Reacción de entrecruzamiento .....	10
Preparación de las mezclas estequiométricas .....	11
<b>II.- Modificador .....</b>	<b>12</b>
<b>III.- Mezclas DGEBA/EDA-CO</b>	
Preparación de las Mezclas .....	13
<b>IV.- Modificador comercial usado a efectos comparativos .....</b>	<b>14</b>
<b>CAPITULO 4: ANALISIS TERMODINAMICO DEL PROCESO DE SEPARACION DE FASES</b>	
<b>I.- Principios termodinámicos generales</b>	
Definiciones .....	16
Soluciones de polímeros .....	17
Concepto de estabilidad termodinámica de fases .....	19
<b>II.- Modelo termodinámico: Aproximación de Flory-Huggins .....</b>	<b>22</b>
Curva binodal .....	23

Curva espinodal .....	25
Punto crítico .....	26
III.- Trabajo experimental .....	27
IV.- Discusión de los resultados	
Sistema no reactivo DGEBA - CO .....	27
Mezclas DGEBA/EDA-CO en ausencia de polimerización .....	31
Mezclas DGEBA/EDA-CO durante la polimerización.....	35
V.- Conclusiones .....	38

**CAPITULO 5: ANALISIS DE LAS DISTINTAS TRANSFORMACIONES QUE TIENEN LUGAR DURANTE EL CURADO.**

I.- Procesos que tienen lugar durante el curado	
Vitrificación .....	40
Gelación .....	41
Tiempo de separación de fases .....	43
II.- Temperatura de transición vítrea de los productos finales (T <sub>g</sub> ) .....	43
III.- Estudio cinético .....	45
IV.- Diagrama de fases .....	51
V.- Conclusiones .....	54

**CAPITULO 6: INFLUENCIA DE LA CONDICIONES DE CURADO Y DE LA FORMULACION SOBRE LAS MORFOLOGIAS GENERADAS**

I.- Experimental: Preparación de las muestras .....	56
Ciclo de curado .....	57
Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	58
Cálculo de parámetros morfológicos .....	59

<b>II.- Discusión de los resultados</b>	
Influencia de la concentración de CO sobre las morfologías ....	60
Influencia de la temperatura de curado sobre las morfologías ..	70
<b>III.- Conclusiones</b> .....	74

## **CAPITULO 7: MODELADO DEL PROCESO DE SEPARACION DE FASES**

<b>I.- Descripción del proceso de separación de fases</b> .....	76
<b>II.- Modelo de separación de fases: Termodinámica</b> .....	79
Cinética de la polimerización .....	80
Evolución de la viscosidad .....	80
Separación de fases: Velocidad de nucleación .....	83
Velocidad de crecimiento .....	86
<b>III.- Modelado de la separación de fases</b> .....	87
Efecto de la tensión superficial .....	89
Modelos: Modelo A .....	90
Conclusiones del Modelo A .....	93
Modelo B .....	94
Conclusiones del Modelo B .....	95
<b>IV.- Coentario final</b> .....	96

## **CAPITULO 8: PROPIEDADES MECANICAS**

<b>I.- Definiciones</b>	
Curva tensión - deformación .....	97
<b>II.- Factores que influyen en el aumento de tenacidad</b>	
Microestructura y propiedades .....	101
Adhesividad matriz/partícula .....	102
<b>III.- Experimental</b> .....	103

por cromatografía gaseosa .....	141
4.- Calorimetría diferencial dinámica (DSC)	
a) Modo dinámico .....	142
b) Modo isotérmico .....	146
5.- Análisis termomecánico (TMA) .....	147
6.- Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	148
7.- Equipo de transmisión de luz .....	148
8.- Viscosimetría	
Determinación de la viscosidad del sistema DGEBA/EDA .....	149
Determinación de la viscosidad del aceite de castor .....	150
9.- Máquina de ensayos mecánicos .....	150
10.- Determinación del peso molecular del poliéster (PE)	
por cromatografía de permeación de geles (GPC) .....	151
Determinación de la viscosidad intrínseca del PE .....	153
Parte experimental .....	153
Determinación de la curva de calibración con poliestireno de peso	
molecular conocido .....	154
Determinación del peso molecular por GPC .....	155
APENDICE II	
1.- Determinación de la funcionalidad promedio en número del	
aceite de castor .....	157
2.- Cálculo de la funcionalidad promedio en peso del	
aceite de castor .....	158
3.- Cálculo del parámetro de solubilidad por la teoría de	
contribución de grupos	
Introducción .....	159
Cálculo de los parámetros de solubilidad	

## LISTADO DE TABLAS

Tabla 1: Parámetros característicos de la resina epoxi utilizada, diglicidil éter del bisfenol A (DGEBA)(Araldite GY 250, Ciba Geigy).

Tabla 2: Parámetros característicos de la diamina utilizada, etilendiamina (EDA).

Tabla 3: Parámetros característicos del modificador utilizado, aceite de castor (CO).

Tabla 4: Porcentajes en masa ( $W_{CO}$ ) y en volumen ( $\phi_{CO}$ ) utilizados en la mezcla estequiométrica DGEBA/EDA.

Tabla 5: Cuadro comparativo de los modificadores CO y CTBN x 8 (copolímero de acrilonitrilo - butadieno terminado en carboxilo con 18% de acrilonitrilo).

Tabla 6: Valores iniciales de equivalentes epoxi ( $e_o$ ) y relación inicial de oxhidrilos respecto a equivalentes epoxi ( $(OH)/e_o$ ), para cada concentración másica y en volumen de CO.

Tabla 7: Ciclos de curado utilizados, temperatura (T) - tiempo (t).

Tabla 8: Efecto del agregado de pequeñas cantidades del agente nucleante PE sobre las morfologías generadas, para la formulación DGEBA/EDA - 15%CO ( $\phi_{CO} = 0.176$ ).

a) Cálculo del parámetro de solubilidad de la DGEBA .....	161
b) Cálculo del parámetro de solubilidad del CO .....	163
c) Cálculo del parámetro de solubilidad del PE .....	164
d) Cálculo del parámetro de solubilidad para el sistema DGEBA/EDA .....	165



## LISTADO DE FIGURAS

Figura 1: Estructuras del bisfenol A, epiclorhidrina, DGEBA, EDA y CTBN.

Figura 2: Estructura del aceite de castor (CO).

Figura 3: Modelo de red.

Figura 4: Diagrama cualitativo  $\Delta G_m$  vs  $\phi_2$  ( $\phi_2 = \phi$  mod), que ilustra la estabilidad de una solución binaria homogénea. Se relaciona con un diagrama T vs  $\phi_2$ , donde se ubican las curvas binodal y espinodal. (Caso particular de temperatura de solución crítica inferior, LCST)

Figura 5: Curvas de punto de nube (CPC) vs. fracción volumétrica de modificador (CO o CTBN) en la mezcla con DGEBA.

Figura 6: Parámetro de interacción crítico por unidad de volumen en función de la temperatura para los sistemas DGEBA-CO y DGEBA-CTBN.

Figura 7: Curva de punto de nube vs fracción volumétrica de CO en la mezcla DGEBA/EDA, sin polimerización.

Figura 8: Parámetro de interacción por unidad de volumen en función de la temperatura para el sistema pseudobinario DGEBA/EDA - CO, sin polimerización.

## LISTADO DE FIGURAS

Figura 1: Estructuras del bisfenol A, epiclorhidrina, DGEBA, EDA y CTBN.

Figura 2: Estructura del aceite de castor (CO).

Figura 3: Modelo de red.

Figura 4: Diagrama cualitativo  $\Delta G_m$  vs  $\phi_2$  ( $\phi_2 = \phi$  mod), que ilustra la estabilidad de una solución binaria homogénea. Se relaciona con un diagrama T vs  $\phi_2$ , donde se ubican las curvas binodal y espinodal. (Caso particular de temperatura de solución crítica inferior, LCST)

Figura 5: Curvas de punto de nube (CPC) vs. fracción volumétrica de modificador (CO o CTBN) en la mezcla con DGEBA.

Figura 6: Parámetro de interacción crítico por unidad de volumen en función de la temperatura para los sistemas DGEBA-CO y DGEBA-CTBN.

Figura 7: Curva de punto de nube vs fracción volumétrica de CO en la mezcla DGEBA/EDA, sin polimerización.

Figura 8: Parámetro de interacción por unidad de volumen en función de la temperatura para el sistema pseudobinario DGEBA/EDA - CO, sin polimerización.

Figura 9: Conversión de punto de nube en función de la fracción volumétrica de CO para dos temperaturas diferentes. Se presentan los puntos experimentales y la predicción teórica.

Figura 10: Diagrama de fases (Williams, (1985)).

Figura 11: Evolución del peso molecular promedio en número ( $\overline{M}_n$ ) y en peso ( $\overline{M}_w$ ) con la conversión. En  $p = p_{gel}$ ,  $\overline{M}_w$  tiende a infinito.

Figura 12: Efecto de la variación de CO en la formulación sobre la temperatura de transición vítrea infinita determinada para una temperatura de curado  $T = 40^\circ\text{C}$ .

Figura 13: Curvas de velocidad de reacción vs tiempo obtenidas en DSC modo isotérmico para los sistemas DGEBA/EDA y DGEBA/EDA - CO.

Figura 14: Ajuste de la ecuación cinética para una curva isotérmica particular.

Figura 15: Gráfico de Arrhenius de la constante catalítica de velocidad para la reacción epoxi - amina. Se comparan los resultados de este trabajo con los de Horie et al., (1970) y Riccardi et al., (1984).

Figura 16: Curvas conversión vs tiempo para el sistema DGEBA/EDA- 15% CO.

Figura 17: Diagrama de transformaciones temperatura - tiempo (TTT) para el sistema DGEBA/EDA - 15% CO ( $\phi_{CO} = 0.176$ ). Se representan los tiempos de separación de fases, vitrificación y gelación para distintas temperaturas.

Figura 18: Diagrama conversión vs. temperatura para el sistema DGEBA/EDA - 15% CO. Se representan la separación de fases, vitrificación y gelación.

Figura 19: Esquema del proceso de separación de fases. A) el sistema inicial es homogéneo, B) en  $p_{cp}$  comienza la separación de fases, C) en  $p_{gel}$  se arresta la morfología final.

Figura 20: Molde utilizado para la preparación de las muestras para microscopía electrónica de barrido (SEM).

Figura 21: Fotomicrografía SEM de una muestra del sistema DGEBA/EDA- 15% CO ( $\phi_{CO} = 0.176$ ) curada a  $80^{\circ}\text{C}$ .

Figura 22: Microfotografías SEM de muestras conteniendo distintas fracciones volumétricas de CO y curadas a  $40^{\circ}\text{C}$ : (a)  $\phi_{CO} = 0.06$ , (b)  $\phi_{CO} = 0.084$ , (c)  $\phi_{CO} = 0.12$ , (d)  $\phi_{CO} = 0.176$ , (e)  $\phi_{CO} = 0.23$ .

Figura 23: Fracción volumétrica de fase dispersa,  $V_D$ , en función de la fracción volumétrica de CO.

Figura 24: Representación cualitativa de un diagrama  $p$  vs.  $\phi_{CO}$ . La viscosidad en el punto de nube,  $\eta_{cp}$ , aumenta con la

**MATRICES EPOXI MODIFICADAS  
CON ACEITE DE CASTOR**

conversión.

Figura 25: Fotomicrografía SEM de una muestra curada a  $60^{\circ}\text{C}$  con  $\phi_{\text{CO}} = 0.036$ .

Figura 26: Concentración de partículas,  $P$  y diámetro promedio  $\bar{D}$ , en función de la fracción volumétrica de CO inicial en la mezcla DGERA/EDA. Las muestras fueron curadas a  $40^{\circ}\text{C}$  y poscuradas a  $120^{\circ}\text{C}$ .

Figura 27: Representación cualitativa de la dependencia de las velocidades de nucleación y crecimiento con la viscosidad en el punto de nube.

Figura 28: Distribuciones acumulativas de tamaños de partículas de muestras curadas a  $40^{\circ}\text{C}$  y poscuradas a  $120^{\circ}\text{C}$ , con distintos porcentajes de CO en volumen.

Figura 29: Fotomicrografías SEM de muestras conteniendo 15% de CO ( $\phi_{\text{CO}} = 0.176$ ), curadas a distintas temperaturas: (a)  $T = 25^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T = 40^{\circ}\text{C}$ , (c)  $T = 50^{\circ}\text{C}$ , (d)  $T = 70^{\circ}\text{C}$ .

Figura 30: Parámetros morfológicos obtenidos para muestras conteniendo 15% de CO ( $\phi_{\text{CO}} = 0.176$ ), curadas a distintas temperaturas.

Figura 31: Trayectorias y morfologías relacionadas con los mecanismos de separación de fases.

Figura 32: Representación del esquema propuesto por Yamanaka et al. (1989).

Figura 33: Resultados experimentales de  $\ln \eta_0$  para el sistema DGEBA/EDA en función de la inversa de la temperatura.

Figura 34: Variación de  $\ln \eta/\eta_0$  en función de la conversión para el sistema DGEBA/EDA.

Figura 35: Energía libre de mezcla por unidad de volumen vs. fracción volumétrica de modificador.  $\Delta G_N$  es la energía libre asociada con la separación de fases.

Figura 36: Energía libre asociada con la formación de una partícula esférica.

Figura 37: Representación cualitativa de la dependencia de las velocidades de nucleación y crecimiento con  $\eta_{cp}$ .

Figura 38: Esquema cualitativo que representa las condiciones en que ocurre la separación de fases para dos concentraciones de modificador diferentes.

Figura 39: Trayectorias en la región metaestable calculadas para diferentes valores de tensión interfacial  $\sigma_0$ . La simulación corresponde a  $T = 313 \text{ K}$ ,  $\phi_{co} = 0.119$  y  $D^0 = 5.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} (\text{mPas}) \text{ K}^{-1}$ .

Figura 40: Resultados experimentales y predicciones teóricas de los modelos A (línea llena) y B (línea punteada) para la tendencia de la concentración de partículas por unidad de volumen,  $P$ , en función de  $\phi_{co}$ .

Figura 41: Resultados experimentales y predicciones de los modelos A (línea punteada) y B (línea llena) del diámetro promedio,  $\bar{D}$ , en función de  $\phi_{CO}$ .

Figura 42: Resultados experimentales y predicciones de los modelos A y B de la fracción volumétrica de fase dispersa,  $V_D$ , en función de  $\phi_{CO}$ .

Figura 43: Microfotografía de una muestra del sistema DGEBA/EDA- 15% CO ( $\phi_{CO} = 0.176$ ), curada a  $40^{\circ}\text{C}$ . El halo blanco que rodea a algunas partículas indica que hubo despegue durante el ensayo mecánico.

Figura 44: Distribución acumulativa de tamaños de partículas para el sistema DGEBA/EDA - 5%CO, curada a  $40^{\circ}\text{C}$ . La línea llena corresponde a los valores experimentales y la punteada a la predicción del modelo B.

Figura 45: Curva tensión - deformación. a) Zona elástica, b) Punto de fluencia, c) Zona de comportamiento plástico.

Figura 46: Deformación permanente característica del material plástico.

Figura 47: Determinación de la tensión de fluencia,  $\sigma_y$ .

Figura 48: Curvas tensión - deformación obtenidas para distintas fracciones de CO en la mezcla DGEBA/EDA.



Figura 49: Módulo elástico,  $E$ , en función de la fracción volumétrica de CO en la mezcla con DGEBA/EDA.

Figura 50: Aplicación del modelo de Kerner (1956) a los valores experimentales de módulo de Young en función de la fracción volumétrica de fase dispersa,  $V_D$ .

Figura 51: Tensión de fluencia,  $\sigma_y$ , en función de la fracción volumétrica de CO en la mezcla con DGEBA/EDA.

Figura 52: Aplicación del modelo de Ishai - Cohen (1968) a los valores experimentales de tensión de fluencia,  $\sigma_y$ , en función de la fracción volumétrica de fase dispersa,  $V_D$ .

Figura 53: Picos de GPC obtenidos para el PE basado en CO y ácido oxálico. (a) Muestra extraída del reactor a conversión final, (b) luego de la extracción con metanol.

Figura 54: Temperaturas de punto de nube en función de la fracción volumétrica de PE en la mezcla DGEBA/EDA - 15% (CO+PE).

Figura 55: Fotomicrografías obtenidas por SEM, del sistema DGEBA/EDA - 15% (5% PE + 95%CO), curado a 40°C.

Figura 56: Distribuciones acumulativas de tamaños de partículas para una muestra con y otra sin agente nucleante.

Figura 57: Termograma obtenido en modo dinámico.

Figura 58: Transición vidrio - goma.

Figura 59: Termograma dinámico de una muestra de DGEBA/EDA cuarada a  $60^{\circ}\text{C}$ . Se observa la  $T_g$  y el  $\Delta H_{res}$ .

Figura 60: Termograma en modo isotérmico de una muestra de DGEBA/EDA realizado a  $60^{\circ}\text{C}$ .

Figura 61: Representación de la correlación hallada para los datos experimentales de  $\eta_{sp}$  vs  $1/T$ .

Figura 62: Determinación de la viscosidad intrínseca del PE.

Figura 63: Curva de calibración para poliestireno en THF a  $25^{\circ}\text{C}$ .

Figura 64: Pico de GPC obtenido para el PE. A partir del volumen de elución del máximo se obtuvo que el peso molecular promedio fue 9300 g/mol.

# CAPITULO 1

## INTRODUCCION

Las matrices epoxi termorrígidas poseen características interesantes que resultan de su microestructura altamente entrecruzada: alto módulo, resistencia al ataque químico, resistencia a la temperatura, etc. Sin embargo, es esta misma microestructura la que le confiere una baja resistencia al impacto y fragilidad a la fractura.

El método más eficaz para aumentar la tenacidad de un polímero termorrígido, se basa en la incorporación de cantidades discretas de un elastómero de bajo peso molecular a la mezcla de monómeros reactivos. Los modificadores más comunmente usados son los copolímeros comerciales de acrilonitrilo - butadieno terminados en carboxilo o amino (CTBN o ATBN, respectivamente), los cuales son líquidos a temperatura ambiente y solubles (ajustando adecuadamente la proporción de acrilonitrilo) con la mayoría de las resinas epoxi (Mac Garry et al., (1966); Drake & Mc Carthy, (1968); Rowe et al., (1970); Burhams et & Soldatos, (1970); Burhams & Soldatos, (1971)).

Para resinas epoxi que se obtienen por reacción de monómeros líquidos, se pueden distinguir dos formas de utilizar los modificadores (Drake, (1990)): 1) los modificadores son polímeros líquidos solubles inicialmente en los monómeros reactivos; 2) la segunda fase es preformada en forma de partículas dispersas en el seno de los monómeros. El primer método es el más empleado debido a la mayor facilidad de procesamiento (bajas viscosidades) y al hecho de que la generación "in situ" de la segunda fase evita la presencia de aglomeraciones, observadas frecuentemente cuando se dispersan

partículas preformadas.

Las relaciones entre la química, la separación de fases, las morfologías y las propiedades finales, han sido ampliamente estudiadas en forma sistemática por muchos autores.

La primera descripción del proceso de separación de fases fue reportada por Visconti y Marchessault (1974). La mezcla del modificador con los monómeros reactivos es inicialmente homogénea, pero a una determinada conversión, se segrega una segunda fase elastomérica resultando la morfología final en una dispersión de partículas esféricas con diámetros del orden del micrón. Finalmente el proceso se arresta por gelación. La naturaleza bifásica es la clave del aumento de tenacidad en el material resultante, sin reducir las otras propiedades atractivas de la matriz (si la goma quedase soluble en la matriz en alta proporción, se produciría un descenso importante en la temperatura de transición vítrea).

Se han estudiado ampliamente los factores que influyen en las morfologías generadas. Manzione et al., (1981 a y b) mostraron la posibilidad de obtener morfologías diferentes variando la temperatura de curado. El análisis de algunos resultados reportados en la literatura indica que la concentración de partículas de fase dispersa decrece a medida que aumenta la temperatura de curado (Manzione et al., (1981 a y b); Montarnal et al., (1989); Verchère et al., (1991)); la fracción volumétrica de fase dispersa es casi constante (Montarnal et al., (1989); Chan et al., (1984); Verchère et al., (1991)), pasa por un máximo (Manzione et al., (1981 (a))), o decrece (Manzione et al., (1981 a y b); Verchère et al., (1991)), con el aumento de la temperatura de curado, y el diámetro medio de partículas de fase dispersa pasa por un máximo (Manzione et al., (1981 b); Butta et al., (1986)), o aumenta con el aumento de la temperatura (Montarnal et al.,

(1989); Chan et al., (1984); Verchère et al., (1991)). El aumento de la concentración inicial de goma en la formulación produce un aumento en la fracción volumétrica de fase dispersa y en el diámetro promedio (Montarnal et al., (1989); Verchère et al., (1991); Kinloch (1987)).

Williams et al., (1984) propusieron un modelo teórico para predecir los parámetros morfológicos basado en el modelo termodinámico de Flory - Huggins y ecuaciones constitutivas para los procesos de nucleación y crecimiento. Esta simulación predice el arresto de la separación de fases por gelación, el aumento en la fracción volumétrica y en el tamaño promedio de partículas de fase dispersa con el incremento de goma en la formulación inicial, la presencia de un máximo en el tamaño promedio de partículas de fase dispersa en función de la temperatura. Argumentos similares que explican el proceso de separación de fases en términos de los mecanismos de nucleación y crecimiento fueron empleados por Roginskaya et al., (1983).

Kinloch (1989) realizó un estudio de la relación entre la microestructura y la respuesta a la fractura de termorrígidos modificados con elastómeros. La deformación plástica por "shear yielding" en la matriz es la principal fuente de disipación de energía y aumento de tenacidad, seguida por la cavitación interna de las partículas de goma.

La selección del elastómero y el grado de miscibilidad con los monómeros reactivos, es un paso fundamental para la obtención de las morfologías deseadas y el control de la interfase matriz/partícula. Es por esta razón que no existe un elastómero universal, común a todos los sistemas.

Los modificadores comerciales, como los ya mencionados son generalmente polidispersos, lo que significa una dificultad adicional en el análisis del proceso de separación de fases. El uso de moléculas

orgánicas simples como los aceites naturales de composición constante y que muestran el mismo comportamiento que los modificadores comerciales, abre nuevas posibilidades en este campo (Frischinger et al., (1990)).

En este contexto, se utilizó al aceite de castor o ricino (CO) como modificador de una resina epoxi generada por reacción estequiométrica de un diepóxido comercial basado en diglicidiléter del bisfenol A (DGEBA) con una diamina alifática, etilendiamina (EDA). El CO presenta la característica de ser monodisperso, lo que hace de la mezcla DGEBA/EDA - CO, un sistema modelo que permite el análisis del origen del proceso de separación de fases, los mecanismos que operan, y los factores y las condiciones que determinan las morfologías finales. No existen en la bibliografía estudios del proceso de separación de fases inducido por la polimerización, en sistemas modelo que incluyan un modificador monodisperso.

## CAPITULO 2

### OBJETIVOS DEL TRABAJO

Los objetivos del trabajo propuesto son los siguientes:

\* Obtener un sistema modelo, inicialmente homogéneo y que separe fases durante la polimerización, que permita analizar el proceso de separación de fases que tiene lugar en resinas epoxi modificadas con elastómeros. Los modificadores comerciales utilizados habitualmente serán reemplazados por el aceite de castor/ricino (CO), que actuará como modificador de una mezcla estequiométrica de una resina epoxi de bajo peso molecular (DGEBA) curada con etilendiamina (EDA).

\* Obtener la evidencia experimental que permita explicar el origen de la separación de fases. Se determinarán experimentalmente las curvas de punto de nube (CPC) y se utilizará un modelo sencillo que permita simularlas.

\* Analizar el efecto que produce el agregado de distintas proporciones de CO sobre las transiciones que tienen lugar durante el curado: vitrificación, gelación y separación de fases. Se analizará también, la influencia del CO sobre la cinética de la polimerización. Estos resultados se volcarán en un diagrama de fases que permita interpretar las transformaciones que tienen lugar.

\* Analizar la influencia del ciclo de curado aplicado y de las distintas proporciones de CO en la formulación, sobre las morfologías

generadas. Se determinarán los parámetros morfológicos a partir de la observación de la superficie de fractura por microscopía electrónica de barrido.

\* Plantear un modelo de separación de fases que permita predecir las tendencias morfológicas experimentales, considerando la termodinámica del sistema, la cinética de la polimerización, la evolución de la viscosidad y la cinética de la separación de fases.

\* Realizar ensayos mecánicos de tracción para el sistema diepoxi/diamina - CO y analizar la influencia del CO sobre la rigidez y la tensión de fluencia de la matriz.

\* Estudiar el efecto del agregado de un agente nucleante en el sistema diepoxi/diamina - CO sobre la distribución de tamaños de partículas, como modo de controlar las morfologías generadas.



## CAPITULO 3

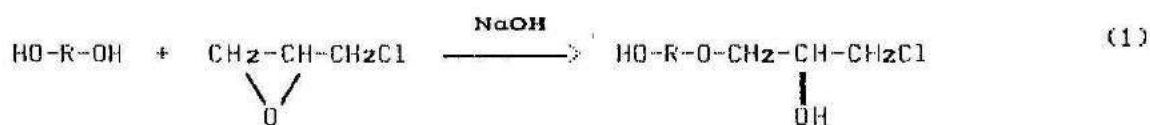
### MATERIALES DE PARTIDA

#### I.- Matriz termorrígida

##### Monómero epoxi

Los compuestos epoxidados se caracterizan por poseer uno ó más anillos de óxido de etileno sustituidos ( $\text{CH}_2\text{-CH}$ ) por molécula. Este anillo se comporta como un grupo muy reactivo frente a compuestos con hidrógenos activos, tales como ácidos, aminas (aromáticas y alifáticas), etc. La apertura del anillo generará un grupo oxhidrilo (generalmente secundario) sobre uno de los carbonos del anillo original y la unión del agente de curado sobre el otro carbono.

La primera resina epoxi desarrollada comercialmente se obtuvo de la condensación del bisfenol A (BFA) y la epíclorhidrina (ECH) en presencia de NaOH. En la Figura 1 se representan las estructuras de las especies mencionadas. La secuencia de reacciones que tienen lugar es la siguiente (Potter, (1970)):



El producto final es un poliéter con grupos epóxido terminales y grupos oxhidrilo a intervalos regulares. Las resinas de este tipo se

denominan genéricamente, diglicidiléter del bisfenol A (DGEBA). Su estructura se indica en la Figura 1.

El valor de  $n$  dependerá de la relación inicial BFA/ECH utilizada en la síntesis: si  $n < 1$ , la resina será un líquido viscoso a temperatura ambiente; si  $n > 1$ , se obtendrá un sólido de bajo peso molecular.

En este trabajo se utilizó un diepóxido comercial de bajo peso molecular del tipo DGEBA (Araldite GY 250, Ciba Geigy). Previo a su uso, el material se deshidrató bajo vacío a  $80^{\circ}\text{C}$ .

En la Tabla 1 se resumen los parámetros característicos de la DGEBA utilizada.

peso eq <sup>a)</sup>	funcionalidad	$\overline{Mn}$	$\delta$ <sup>b)</sup>	$\rho$ <sup>c)</sup>
g/eq		g/mol	$\text{MPa}^{1/2}$	$\text{g/cm}^3$
184	2	368	21.4	1.2

Tabla 1

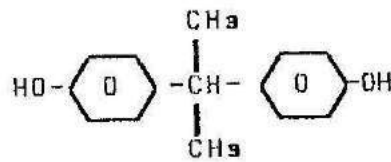
a.- Peso equivalente determinado por titulación (Apéndice I).

b.- Parámetro de solubilidad calculado por la Teoría de Contribución de Grupos (Apéndice II).

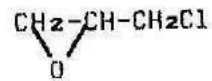
c.- Densidad especificada por el fabricante (Ciba - Geigy).

#### Agente de curado

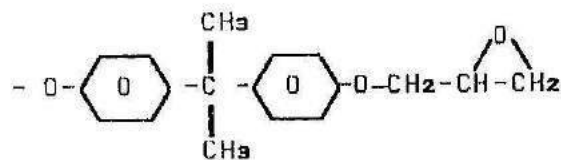
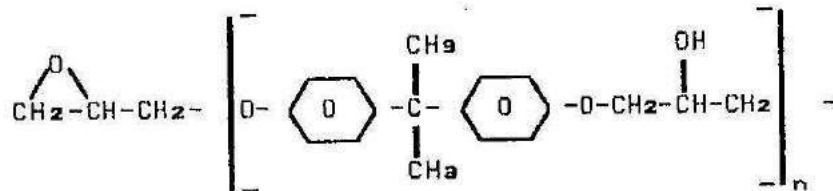
Entre los compuestos capaces de reaccionar con el anillo epóxido, se seleccionó una amina alifática tetrafuncional, etilendiamina (EDA, Carlo-Erba), cuya estructura se presenta en la Figura 1. Este reactivo se destiló sobre KOH en atmósfera de nitrógeno



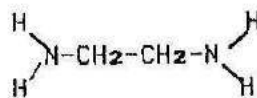
BISFENOL A (BFA)



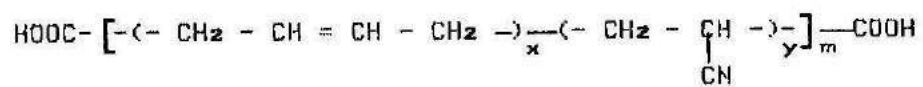
EPICLORHIDRINA (ECH)



DGEBA



ETILENDIAMINA (EDA)



COPOLIMERO DE BUTADIENO-ACRILONITRILLO CON CARBOXILO TERMINAL  
(CTBN)

Figura 1: Estructuras del bisfenol A, epiclorhidrina, DGEBA y etilendiamina.

antes de ser utilizado. Durante su almacenamiento debe protegerse de la humedad, del oxígeno (posible oxidación) y del dióxido de carbono (formación de carbamidas).

En la Tabla 2 se resumen algunos parámetros característicos de la EDA.

peso eq	funcionalidad	$\overline{Mn}$	$\delta$ <sup>a)</sup>	$\rho$ <sup>b)</sup>
g/eq		g/mol	MPa <sup>1/2</sup>	g/cm <sup>3</sup>
15	4	60	25.2	0.898

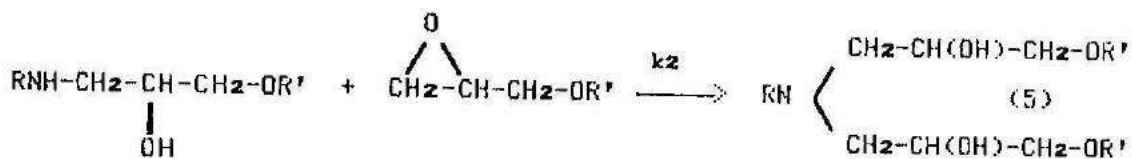
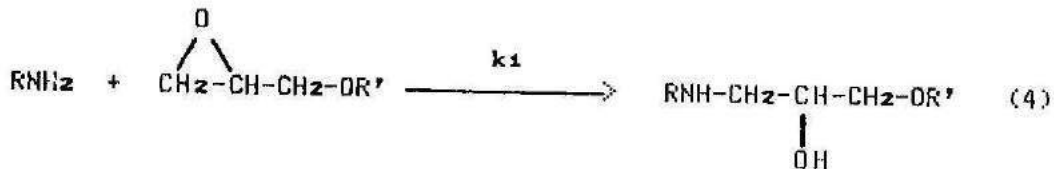
Tabla 2

a.- Obtenido de la literatura (Barton, (1985)). Se encuentra tabulado como parámetro de Hildebrand.

b.- Densidad especificada por el fabricante (Carlo-Erba).

Sistema diepoxi/diamina : Reacción de entrecruzamiento

El curado de una resina epoxi con una amina, comprende la siguiente secuencia de reacciones (Rozenberg, (1986)):



Otras reacciones tales como la homopolimerización de epóxidos

catalizada por la presencia de una amina terciaria generada en la reacción o la reacción de OH secundarios con epóxidos para dar un poliéter, pueden ser despreciadas al elegir EDA como agente de curado (Horie et al., (1970); Riccardi y Williams, (1987)). Otro factor altamente conveniente en el uso de la EDA es que las reactividades de la amina primaria y secundaria son iguales (Riccardi et al., (1984); Riccardi y Williams, (1987)). En general la relación de las constantes de velocidad,  $k_1/k_2$ , depende de la amina utilizada. En el caso de la EDA,  $k_1/k_2 = 1$ .

La reacción procede por dos mecanismos diferentes (Horie et al., (1970); Riccardi et al., (1984); Riccardi y Williams, (1987)): uno catalítico, donde los OH inicialmente presentes se suman a los que se generan en la reacción de curado y catalizan las reacciones de apertura de anillo; el otro, no catalítico, caracterizado por una mayor energía de activación (Riccardi et al., (1984)). Cuando existe una concentración significativa de grupos OH en la formulación inicial, el mecanismo no catalítico puede ser despreciado (Verchère et al., (1990 b)).

En el Capítulo 5 se analizará más profundamente la cinética de la reacción de curado.

#### Preparación de las mezclas estequiométricas

El agente de curado (EDA) se usó en todos los casos en proporción estequiométrica respecto de la resina DGERA. Definiendo  $r$  como la relación inicial de equivalentes, la expresión para el sistema DGERA/EDA será:

$$r = \frac{rAr}{gBg} = \frac{4A_4}{2B_2} = 1 \quad (6)$$

donde A y B son los equivalentes de EDA y DGEBA, respectivamente.

A partir de las Tablas 1 y 2 se obtiene la relación másica  $m_{DGEBA}/m_{EDA}$

$$\frac{m_{DGEBA}}{m_{EDA}} = \frac{184}{15} = 12.3 \quad (7)$$

La densidad resultante del sistema DGEBA/EDA se calcula por una regla simple de mezcla y su valor es  $\rho_{DGEBA/EDA} = 1.17 \text{ g/cm}^3$ .

## II.- Modificador

Se seleccionó como modificador del sistema DGEBA/EDA al aceite de ricino o castor (CO). Su estructura se indica en la Figura 2. Este aceite es un triglicérido de origen natural cuyo principal componente es el ácido ricinoleico, presente en un 88% (según se determinó por cromatografía gas - líquido, Apéndice I). Los ácidos linoleico y oleico son los que le siguen en proporción.

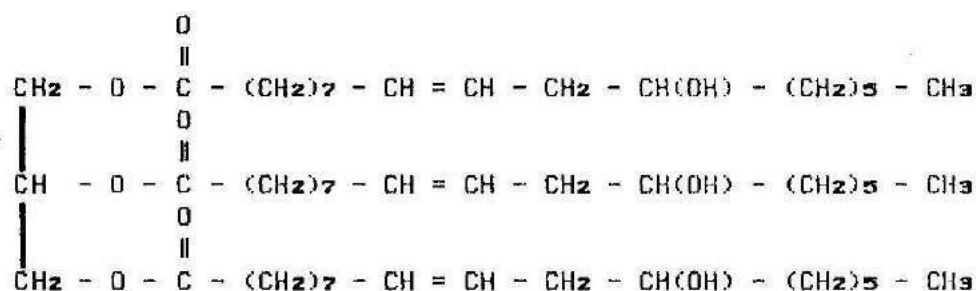


Figura 2: Aceite de castor (CO)

La presencia de grupos OH e insaturaciones, además del enlace éster, en la estructura del CO, indica sitios propicios de reacción para preparar una gran variedad de derivados. Es justamente esta

versatilidad lo que ha hecho que sea utilizado como reactivo de síntesis de una gran variedad de tipos de polímeros, incluyendo polímeros interpenetrados (Devia-Manjares et al., (1978); Patel et al., (1986); Cuadrado, (1987); Homan et al., (1991)).

El CO se deshidrató bajo vacío a 120°C, antes de ser utilizado.

La Tabla 3 resume algunos parámetros característicos del CO

a) % ácido ricinoleico	b) Func. prom en peso	c) Func. prom en número	d) $\rho$	e) $\delta$		
Peso equiv.			$\overline{M}_n$			
g/equiv.			g/mol	$\text{g/cm}^3$ (MPa) <sup>1/2</sup>		
88	352	2.76	2.64	928	0.961	18

Tabla 3

- a.- Determinado por cromatografía gas - líquido (Apéndice I).
- b.- Calculado estadísticamente (Apéndice II).
- c.- Calculado estadísticamente (Apéndice II).
- d.- Densidad determinada por picnometría (Apéndice I).
- e.- Parámetro de solubilidad determinado por la Teoría de Contribución de Grupos (Apéndice II).

### III.- Mezclas DGEBA/EDA - CO

#### Preparación de las mezclas

Las cantidades de CO utilizadas para preparar las mezclas, se expresan de la siguiente forma:

$$\frac{\% \text{ CO}}{\text{masa total}} = \frac{100 \text{ masa CO}}{\text{masa CO} + \text{masa DGEBA} + \text{masa EDA}} \quad (8)$$

Las mezclas así preparadas fueron sometidas a distintos ciclos de curado, como se verá más adelante.

En la Tabla 4 se presentan los porcentajes en masa de CO utilizados ( $w_{CO}$ ) y su correspondiente valor en volumen ( $\phi_{CO}$ ), calculado como:

$$\phi_{CO} = \frac{(m/\rho)_{CO}}{(m/\rho)_{CO} + (m/\rho)_{DGEBA/EDA}} \quad (9)$$

donde  $m$  y  $\rho$  son la masa y la densidad de cada uno de los componentes.

$w_{CO}$	0	0.03	0.05	0.07	0.10	0.15	0.20	0.25
$\phi_{CO}$	0	0.036	0.060	0.084	0.119	0.176	0.233	0.289

Tabla 4

#### IV.- Modificador comercial usado a efectos comparativos

Con el fin de comparar los resultados obtenidos por este trabajo con los reportados en la bibliografía sobre sistemas epoxi modificados con elastómeros comerciales, nos referiremos en particular a los sistemas modificados con copolímeros al azar de butadieno - acrilonitrilo terminados en carboxilo (CTBN). Estos



elastómeros son generalmente polidispersos y su miscibilidad inicial con resinas epoxi dependerá del porcentaje de acrilonitrilo que posean en su composición (a mayor porcentaje, mayor es la miscibilidad lo que surge de la mayor contribución de las interacciones específicas al parámetro de solubilidad (Verchère et al., (1989)). Los grupos COOH libres posibilitan la reacción química con la matriz.

En la Figura 1 se representa la estructura más importante del CTBN, ya que hay otras minoritarias provenientes de las reacciones que tienen lugar entre los grupos que conforman la molécula.

## CAPITULO 4

### ANALISIS TERMODINAMICO DEL PROCESO DE SEPARACION DE FASES

El objetivo de esta parte del estudio es obtener la evidencia experimental que permita explicar el origen de la separación de fases en sistemas del tipo diepoxi/diamina - modificador.

#### I.- Principios termodinámicos generales

##### Definiciones

Antes de realizar el análisis termodinámico del sistema DGEBA/EDA - CO, es necesario considerar el significado que se le dará en este trabajo a algunos de los términos empleados.

i) **MISCIBILIDAD**: es la propiedad que poseen los componentes de una mezcla de ser afines y generar una solución homogénea. En este trabajo, se utilizará **COMPATIBILIDAD** como sinónimo.

ii) **SOLUCION HOMOGENEA**: se denomina así a la mezcla de dos o más componentes que constituyen una fase.

iii) **FASE**: la definición no es tan sencilla para el caso de polímeros como para moléculas pequeñas. Es posible describir una fase como una porción uniforme de material, con propiedades reproducibles, que dependen de las variables termodinámicas (Diabisi et al., (1979)).

iv) **SOLUCION IDEAL**: se define como una solución cuya energía libre de mezcla está determinada por la ganancia entrópica, ya que no hay cambio de volumen ni calor de reacción.

v) **TIEMPO DE PUNTO DE NUBE ( $t_{op}$ )**: es el tiempo necesario para que se inicie el proceso de separación de fases, caracterizado por la incipiente formación de una "nube" (segunda fase), en el seno de una

solución homogénea, a temperatura constante.

vi) TEMPERATURA DE PUNTO DE NUBE ( $T_{cp}$ ): se denomina así a la temperatura para la cual comienza la separación de fases a una composición determinada, en ensayos dinámicos (rampa ascendente ó descendente).

### Soluciones de polímeros

Las soluciones de polímeros (polímero - polímero; polímero - solvente), presentan un comportamiento peculiar y diferente al de moléculas pequeñas. Tales diferencias se fundamentan al considerar el elevado tamaño de las moléculas de polímero y las distintas conformaciones que adquieren en solución.

El cambio de energía libre de Gibbs asociado con el proceso de mezcla está dado por:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (10)$$

donde

$\Delta G_m$  = energía libre de mezcla

$\Delta H_m$  = entalpía libre de mezcla

$\Delta S_m$  = entropía de mezcla

T = temperatura

La condición necesaria para que se genere una solución homogénea es que  $\Delta G_m < 0$ . Que esta condición se cumpla depende de los valores que tomen los términos de la ecuación (10).

Las soluciones macromoleculares se desvían, en general, de la idealidad. Las moléculas de polímeros no pueden adoptar el mismo número de conformaciones que las moléculas pequeñas. Esto se refleja en un  $\Delta S_m$  menor que el correspondiente al caso en que las unidades

repetitivas no estuviesen ligadas entre sí en forma covalente.

Cualitativamente, los aspectos entrópicos pueden ser visualizados por medio del modelo de red de la Figura 3. Si se consideran moléculas pequeñas (monómeros) todas las posiciones son intercambiables al azar. Cualquier X puede cambiar de posición con otro X, o bien, con otro de tipo ● (esquema a), Figura 3). En el esquema b) de la Figura 3, se ilustra el caso de dos moléculas de polímeros. Ya no es posible el libre intercambio, pues aparecen tres restricciones importantes:

- i) Los monómeros del tipo X y ● están ligados covalentemente y no pueden intercambiarse sin romper uniones.
- ii) La existencia de uniones covalentes hace que los monómeros se encuentren restringidos a moverse en forma coordinada con el resto de la cadena.
- iii) Las cadenas no pueden atravesarse físicamente una a la otra. Por lo tanto, no podrán cruzarse.

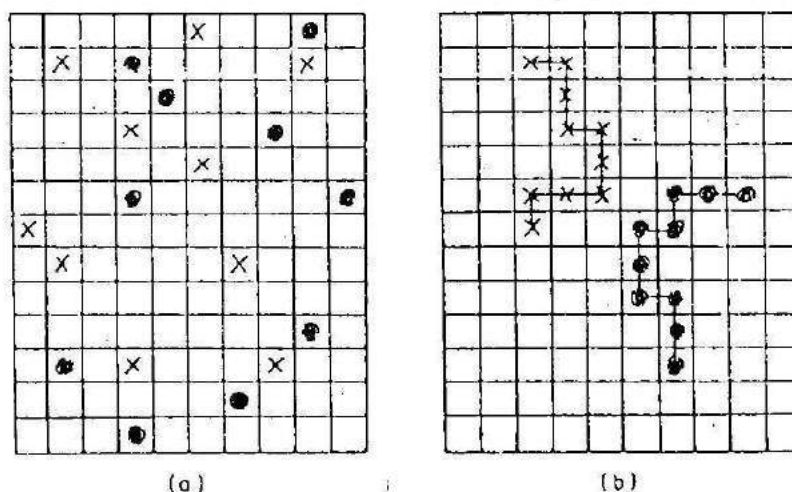


Figura 3: Modelo de red.

Por lo tanto, el aporte del  $\Delta S_m$  al  $\Delta G_m$ , disminuye al aumentar el número de restricciones lo que se aplica también, al aumento en el peso molecular durante la polimerización.

En cuanto al  $\Delta H_m$ , será distinto de cero. Este término dependerá de la polaridad de las especies que puedan generar interacciones específicas de corto alcance, así como de las repulsiones entre grupos dentro del monómero que puedan hacer más compatibles a monómeros de distinto tipo. El peso de este término dependerá en gran medida de la naturaleza química de los componentes.

#### Concepto de estabilidad termodinámica de fases

El diagrama cualitativo de energía libre vs composición de la Figura 4 (Kwei y Wang, (1978)), permite analizar la estabilidad termodinámica de una mezcla binaria homogénea.

Los puntos que poseen una tangente común a la curva de energía libre, definen las condiciones de coexistencia o equilibrio de fases. (Curva binodal, Figura 4).

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (11)$$

$$\mu_i = \left. \frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_i} \right|_{P,T,n_j} \quad (12)$$

donde  $\mu_i$  es el potencial químico de la especie  $i$ , que debe igualarse en ambas fases,  $\alpha$  y  $\beta$ .

Los tramos  $\bar{A}n$  y  $\bar{p}B$  son cóncavos hacia arriba. Matemáticamente:

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2} = \frac{\partial \mu_i}{\partial \phi_2} > 0 \quad (13)$$

En estos tramos, el potencial químico es una función monótona creciente. Para este rango de composición la solución permanecerá homogénea. La ecuación (13) indica la condición termodinámica de estabilidad de una fase homogénea.

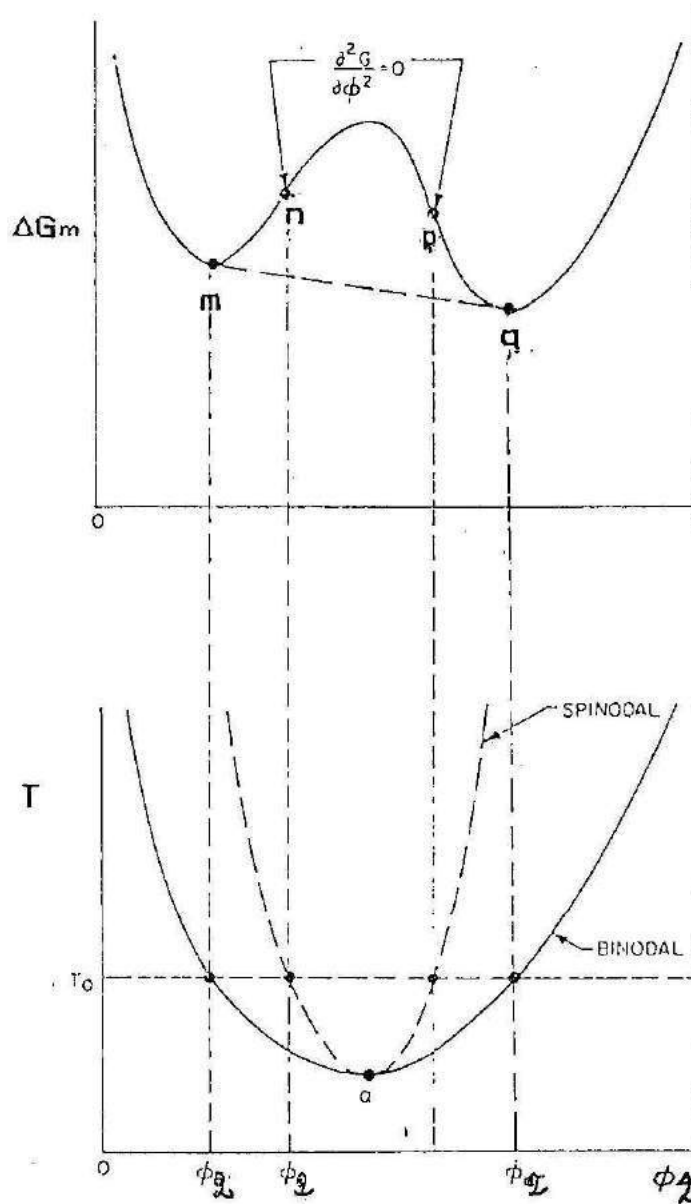


Figura 4: Diagrama cualitativo  $\Delta G_m$  vs  $\phi_2$  ( $\phi_2 = \phi_{\text{modif}}$ ) que ilustra la estabilidad de una solución binaria homogénea. Se relaciona con una diagrama  $T$  vs  $\phi_2$ , donde se ubican las curvas binodal y espinodal. (Caso particular de temperatura de solución crítica inferior, LCST)

Los puntos n y p son los puntos de inflexión de la curva. Las composiciones para las cuales se cumple que:

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2} = \frac{\partial \mu_1}{\partial \phi_2} = 0 \quad (14)$$

Estos puntos, marcan el límite de estabilidad termodinámica de la fase homogénea (espinodal, Figura 4).

Los tramos  $\overline{mn}$  y  $\overline{pq}$  marcan la zona metaestable que se encuentra definida entre la curva binodal y la espinodal (Figura 4). La curvatura es positiva, pero el sistema se encuentra en estado metaestable ya que la mezcla es estable a pequeños cambios de composición, pero se comporta como inestable para grandes fluctuaciones de composición.

La curvatura del tramo entre los dos puntos de inflexión,  $\overline{nop}$ , es negativa. Matemáticamente:

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2} = \frac{\partial \mu_1}{\partial \phi_2} < 0 \quad (15)$$

Una mezcla homogénea que se encuentre en este rango de composiciones será termodinámicamente inestable, pues cualquier fluctuación en la composición producirá un descenso en la energía libre, obteniéndose un sistema separado en fases. La fuerza impulsora responsable de la separación de fases es la disminución de energía libre asociada a la transformación.

## II.- Modelo termodinámico: Aproximación de Flory - Huggins.

El estudio termodinámico del equilibrio de fases en mezclas de polímeros presenta dos inconvenientes: encontrar una expresión adecuada que permita describir el cambio de energía libre de mezcla, con el fin de predecir las curvas binodal (equilibrio) y espinodal (límite de estabilidad); y la naturaleza polidispersa de los componentes (nuestro sistema será tratado como una mezcla de componentes monodispersos).

Considerando el caso más simple, de una mezcla binaria de componentes monodispersos, se utilizó la aproximación de Flory - Huggins (Flory, (1941); Huggins, (1941); Flory, (1942); Huggins, (1942)), que permitió expresar la ecuación (10) de la siguiente forma:

$$\Delta G_m = RT \left[ \left( \frac{\phi_A}{V_A} \right) \ln \phi_A + \left( \frac{\phi_B}{V_B} \right) \ln \phi_B + \frac{\chi}{V_r} \phi_A \phi_B \right] \quad (16)$$

donde:

$\Delta G_m$  = variación de energía libre de mezcla por unidad de volumen.

$\phi_i = \frac{n_i V_i}{n_i V_i + n_j V_j}$ , fracción volumétrica del componente i

$V_i$  = volumen molar del componente i

$V_r$  = volumen de referencia, correspondiente al volumen molar del componente menor.

$\chi = \frac{V_r}{RT} (\delta_A - \delta_B)^2$  = parámetro de interacción de Flory-Huggins (Hildebrand y Scott, (1964)).

$\delta_i$  = parámetro de solubilidad del componente i.

Para evitar definir  $V_r$  en sistemas químicos diferentes, se introduce un parámetro de interacción por unidad de volumen,  $\Lambda$



( [Energía] / [Volumen] ), y se define como:

$$\Lambda = RT\chi/V_r \quad (17)$$

$\Lambda$  representa un parámetro empírico de interacción efectiva que, en general, depende de T, la presión y la composición. Por lo tanto, la ecuación (16) queda (Roe y Zin, (1980)):

$$\Delta G_m = RT \left[ \left( \phi_A/V_A \right) \ln \phi_A + \left( \phi_B/V_B \right) \ln \phi_B \right] + \Lambda \phi_A \phi_B \quad (18)$$

El término entre corchetes en la ecuación (18), es la parte combinatorial de la energía libre de mezcla para el modelo de Flory - Huggins, mientras que el segundo término representa la densidad residual de energía libre de mezcla. *Se relaciona con el término energético de los enlaces.*

A partir de la ecuación (18), es posible predecir la miscibilidad de una mezcla binaria, una vez determinado experimentalmente el valor de  $\Lambda$ .

### Curva binodal

La condición termodinámica de equilibrio de fases está dada por la igualdad del potencial químico de cada uno de los componentes en ambas fases. Es decir:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_A^\alpha &= \Delta\mu_A^\beta \\ \Delta\mu_B^\alpha &= \Delta\mu_B^\beta \end{aligned} \quad (19)$$

A partir de las ecuaciones (18) y (19):

$$\Delta\mu_A = RT \left[ \ln \phi_A + \frac{n_{A-}}{\phi_A} \left( \frac{\partial \phi_{A-}}{\partial n_{A-}} \right) + \frac{n_{B-}}{\phi_B} \left( \frac{\partial \phi_{B-}}{\partial n_{A-}} \right) \right] + \Lambda V_B n_B \frac{\partial \phi_{A-}}{\partial n_{A-}} \quad (20)$$

$$\frac{\partial \phi_{A-}}{\partial n_{A-}} = \phi_A \phi_B / n_A \quad (21)$$

$$\frac{\partial \phi_{A-}}{\partial n_B} = - \phi_A \phi_B / n_B \quad (22)$$

$$\frac{\partial \phi_{B-}}{\partial n_A} = - \phi_A \phi_B / n_A \quad (23)$$

$$\frac{\partial \phi_{B-}}{\partial n_B} = \phi_A \phi_B / n_B \quad (24)$$

Reemplazando (21) y (23) en (20) y utilizando la siguiente relación:

$$\frac{n_{A-}}{n_B} = \frac{\phi_B V_{A-}}{\phi_A V_B} \quad (25)$$

se obtiene

$$\Delta\mu_A = RT \left[ \ln \phi_A - \left( \frac{V_{A-}}{V_B} - 1 \right) \phi_B \right] + \Lambda \phi_B^2 V_A \quad (26)$$

De igual modo se obtiene  $\Delta\mu_B$

$$\Delta\mu_B = RT \left[ \ln \phi_B - \left( \frac{V_B}{V_A} - 1 \right) \phi_A \right] + \Lambda \phi_A^2 V_B \quad (27)$$

Reordenando la igualdad (19), y reemplazando los potenciales químicos por las expresiones (26) y (27), se obtienen dos funciones,  $F_1$  y  $F_2$ .

$$\begin{aligned}
 F_1(\phi_A, \phi_B) &= (\Delta\mu_A^\alpha - \Delta\mu_A^\beta) \\
 F_2(\phi_A, \phi_B) &= (\Delta\mu_B^\alpha - \Delta\mu_B^\beta)
 \end{aligned}
 \tag{28}$$

$$\begin{aligned}
 F_1 &= \ln(\phi_A^\alpha/\phi_A^\beta) + (\phi_B^\beta - \phi_B^\alpha)(V_A/V_B - 1) + (\Lambda/RT)V_A((\phi_B^\alpha)^2 - (\phi_B^\beta)^2) = 0 \\
 F_2 &= \ln(\phi_B^\alpha/\phi_B^\beta) + (\phi_A^\beta - \phi_A^\alpha)(V_B/V_A - 1) + (\Lambda/RT)V_B((\phi_A^\alpha)^2 - (\phi_A^\beta)^2) = 0
 \end{aligned}
 \tag{29}$$

Las raíces de las ecuaciones (29) constituyen las composiciones de la curva binodal.

### Curva espinodal

Los puntos de inflexión en la curva de energía libre vs. composición (Figura 4), marca el límite de estabilidad de una solución homogénea. Matemáticamente:

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_A^2} = 0
 \tag{30}$$

A partir de la ecuación (18), se plantea la condición (30):

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_A^2} = RT \left[ \frac{1}{V_A \phi_A} + \frac{1}{V_B \phi_B} \right] - 2\Lambda = 0
 \tag{31}$$

$$\Lambda = \frac{RT}{2} \left[ \frac{1}{V_A \phi_A} + \frac{1}{V_B (1-\phi_A)} \right]
 \tag{32}$$

Esta ecuación cuadrática da los valores correspondientes a cada rama de la curva espinodal, para un valor determinado de  $\Lambda$ .

El punto en donde las curvas binodal y espinodal son

cotangentes (Figura 4), define una temperatura y una composición particulares, denominadas críticas.

### Punto crítico

Es posible determinar la composición,  $\phi_{Ac}$ , y la temperatura,  $T_c$  crítica. En el punto crítico, se cumple:

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_A^2} = \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_B^2} = 0 \quad (33)$$

Partiendo de la ecuación (26):

$$\frac{\partial^2 \Delta \mu_A}{\partial \phi_A^2} = - \left[ \frac{RT}{\phi_{Ac}} \right] + 2 \Lambda V_A = 0 \quad (34)$$

de donde:

$$\Lambda_c = \frac{RT_c}{2V_A \phi_{Ac}^2} \quad (35)$$

Por otra parte, de la ecuación (32), se obtiene:

$$\Lambda_c = \frac{RT_c}{2V_B (1 - \phi_{Ac})} \left[ 1 + \frac{V_B (1 - \phi_A)}{V_A \phi_{Ac}} \right] \quad (36)$$

Igualando (35) y (36), se obtiene  $\phi_{Ac}$ :

$$\phi_{Ac} = \frac{V_B^{1/2}}{V_A^{1/2} + V_B^{1/2}} \quad (37)$$

Reemplazando la ecuación (37) en la (35), se obtiene una relación entre  $\Lambda_c$  y  $T_c$  :

$$\frac{\Lambda_c}{RT_c} = 1/2 \left( V_A^{-1/2} + V_B^{-1/2} \right)^2 \quad (38)$$

### III.- Trabajo experimental

Se determinaron las temperaturas de separación de fases ( $T_{cp}$ ) usando el equipo de transmisión de luz, descrito en el Apéndice I. La temperatura se controló mediante una termocupla de cobre - constantán introducida en las muestras. El punto de nube se determinó, también, visualmente coincidiendo los resultados obtenidos por ambos métodos de medición. Esto se debe a la alta velocidad de separación de fases, una vez que se ha alcanzado la temperatura de punto de nube.

### IV.- Discusión de los resultados

#### Sistema no reactivo DGEBA - CO

Estas mezclas presentan la ventaja de ser no reactivas, ya que carecen de agente de curado.

En la Figura 5 se representa la curva de punto de nube (CPC) obtenido para la mezcla no reactiva de DGEBA con distintas proporciones en volumen de CO. Con el propósito de comparar resultados, se representa también la misma curva para el sistema DGEBA - CTBNx8 (Capítulo 3), obtenida por Verchère et al., (1989).

A  $T=T_{cp}$ , se cumplen las igualdades (29), donde  $\alpha$  y  $\beta$  son la fase continua y dispersa, respectivamente; A corresponde al CO y B a la

DIGERA.

En el momento de la incipiente separación de fases, el volumen de fase dispersa es despreciable. Por lo tanto, es válido considerar que  $\phi_A^\alpha = \phi_{A0}$  (composición inicial de A), y  $\phi_B^\alpha = (1 - \phi_A^\alpha)$ . Usando los valores de fracción volumétrica de CO y de temperatura experimentales (extraídos de la CPC), se resuelven numéricamente las ecuaciones (29) por un método de Newton - Raphson. Como raíces, se obtienen  $\Lambda$  y  $\phi_A^\beta$  ( $\phi_B^\beta = (1 - \phi_A^\beta)$ ).

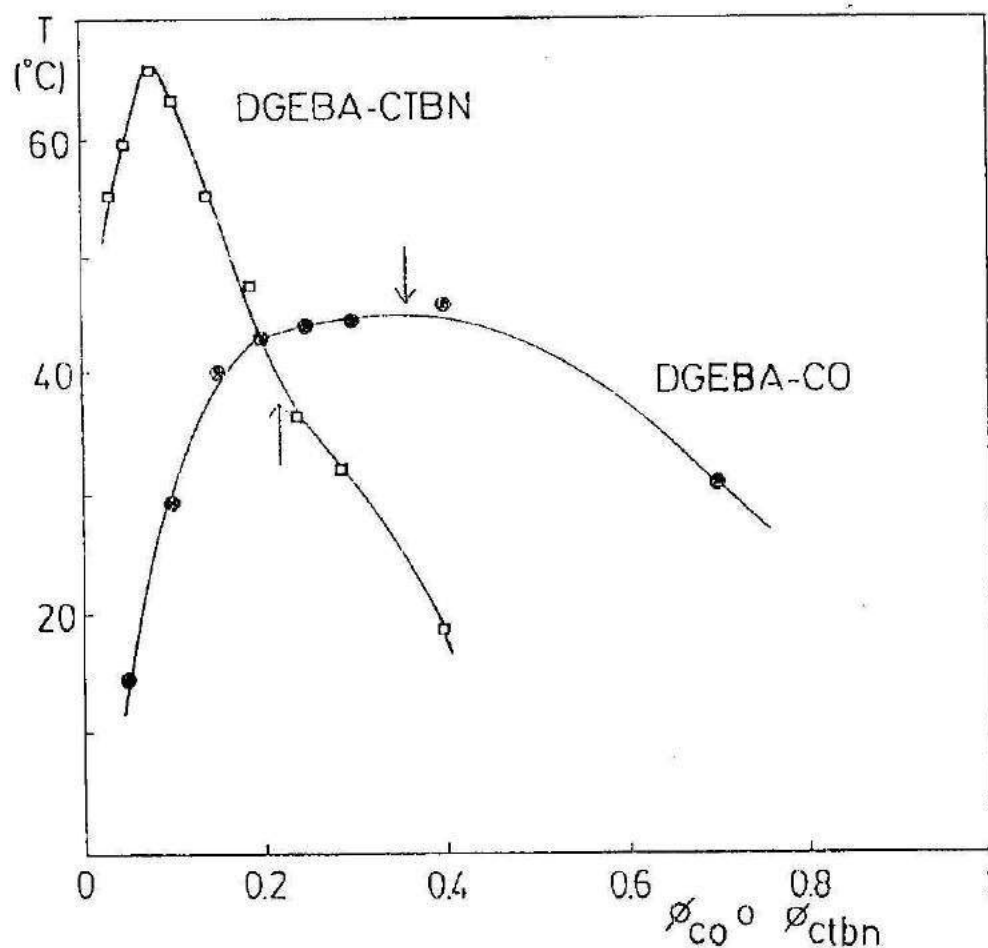


Figura 5: Temperatura de punto de nube vs. fracción volumétrica de CO o CTBN en la mezcla con DGEBA. Las flechas indican los puntos críticos para ambos sistemas.

componentes de a pares y no plantear la aproximación sencilla del sistema pseudobinario.

Los valores obtenidos de  $\Lambda$ , a partir de las ecuaciones (29) aplicadas al sistema pseudobinario, tomando  $V_A = V_{CO}$  y  $V_B = V_{DGEBA/EDA}$ , se presentan en la Figura 8. Nuevamente se encuentra una relación lineal con la temperatura donde  $\Lambda_0 = 33.51 \text{ Jcm}^{-3}$  y  $\Delta T = - 7.47 \cdot 10^{-2} \text{ Jcm}^{-3} \text{K}^{-1}$ .

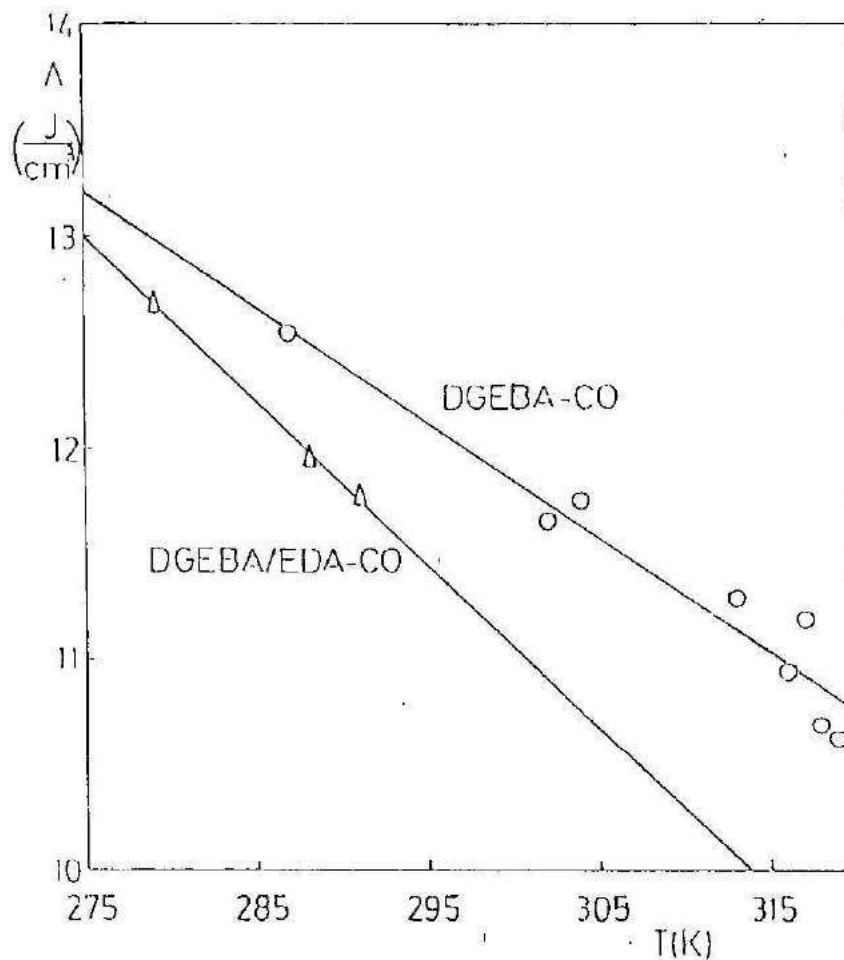


Figura 8: Parámetro de interacción por unidad de volumen en función de la temperatura para el sistema pseudobinario DGEBA/EDA-CO, en ausencia de polimerización.

El agregado de cantidades estequiométricas de EDA incrementa la compatibilidad entre la DGEBA y el CO debido a un descenso en el

En la Tabla 5 se presenta un cuadro comparativo de ambos modificadores: CO y CTBN x 8. Se puede observar, que los valores de los parámetros de solubilidad de ambos son muy próximos entre sí, por lo que las diferencias en la compatibilidad deben ser atribuidas a la naturaleza química de los modificadores. La presencia de dipolos permanentes asociados a los bloques de acrilonitrilo en el CTBN x 8 juega un rol importante en la miscibilidad con la DGEBA (Verchére et al, (1989)).

	CO	CTBN
DESIGNACION	-	1300x8 <sup>d)</sup>
$\bar{M}_n$ (g mol <sup>-1</sup> ) <sup>a)</sup>	928	3600
$\rho$ (25 °C) (g cm <sup>-3</sup> ) <sup>b)</sup>	0.96	0.95
$\delta$ (MPa) <sup>1/2</sup> <sup>c)</sup>	19	17.9

Tabla 5

a.- Peso molecular promedio en número determinado por la composición química del CO, y especificado por el fabricante, en el CTBN.

b.- Densidad.

c.- Parámetro de solubilidad calculado por la Teoría de Contribución de Grupos (Apéndice II) para el CO, y especificado por el fabricante para el CTBN.

d.- Este CTBN tiene un 18% de acrilonitrilo y una polidispersidad de 1.94 especificada por el fabricante.

Sin embargo, la Figura 5 indica que existe una zona donde



ambas CPC se encuentran parcialmente solapadas. Esto significa que, a pesar del mayor valor de  $\Lambda$ , el CO posee una miscibilidad efectiva similar a la del CTBN x 8, en ese rango de composiciones. Esto proviene de la mayor contribución entrópica del CO respecto del CTBN x 8 debido a su menor peso molecular promedio. Así es que una desfavorable contribución del término de energía libre residual de mezcla en el sistema DGEBA - CO, es compensado por la contribución del término combinatorial de la ecuación de Flory-Huggins. Por otra parte, se ha determinado un marcado efecto de la curva de distribución de pesos moleculares sobre la miscibilidad. Es la fracción de alto peso molecular la que origina la zona de menor miscibilidad para el sistema DGEBA - CTBN x 8, con un máximo en  $\phi_{CTBN \times 8} = 0.1$  (Verchère et al., (1989)).

En conclusión, el CO es más miscible con DGEBA que el CTBN x 8 en el rango de composiciones de interés práctico ( $\phi_{CO} = 0.1 - 0.2$ ), debido a que su menor miscibilidad intrínseca se compensa con creces con su menor peso molecular y la característica de ser monodisperso.

#### Mezclas DGEBA/EDA - CO en ausencia de polimerización

Se determinaron las CPC, calentando las muestras para obtener un sistema homogéneo (pocos grados por encima de la CPC) y luego se enfrió el sistema grado a grado hasta alcanzar la  $T_{cp}$ . La reacción entre la DGEBA y la EDA durante esta operación puede despreciarse como resultado de la baja velocidad de la polimerización en ese rango de temperaturas (como se verá en el Capítulo 5).

En la Figura 7 se representan las CPC obtenidas para el sistema DGEBA/EDA - CO. Comparando esta CPC con la obtenida para el sistema no reactivo (Figura 5), se observa que la EDA tiene un efecto compatibilizador entre los componentes, especialmente a bajas

concentraciones de CO.

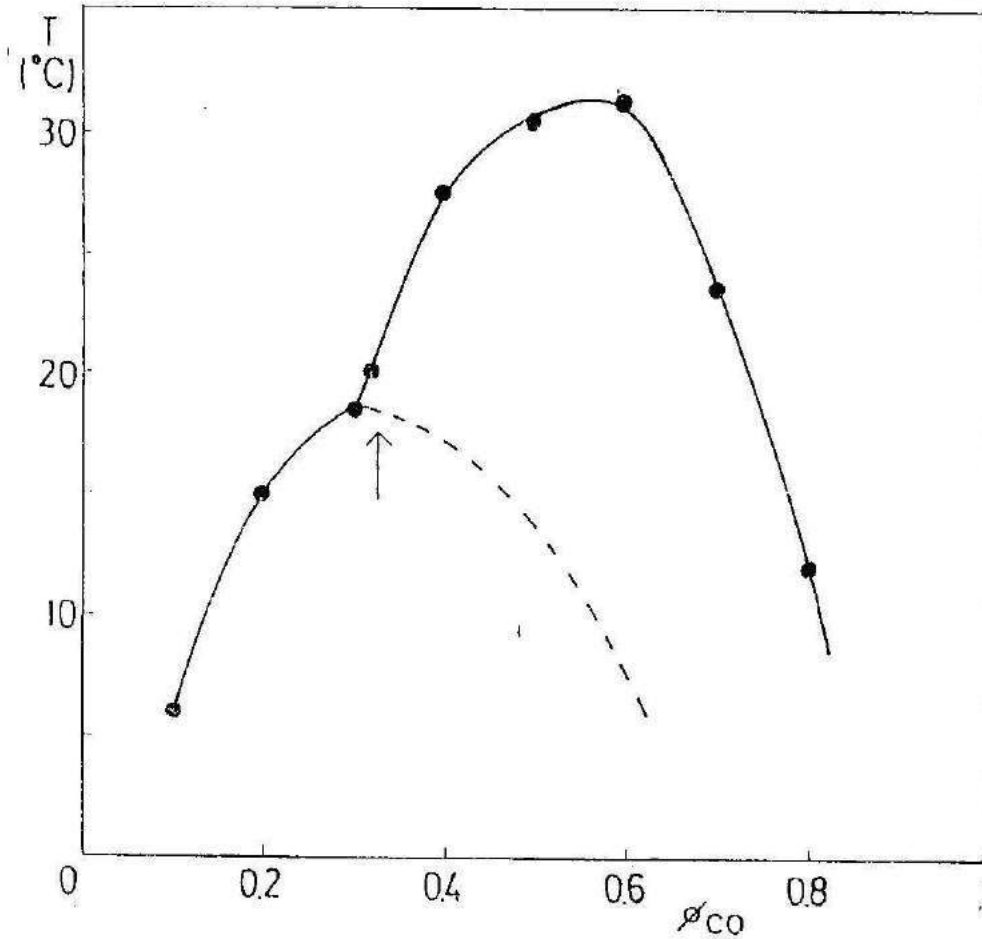


Figura 7: Curva de punto de nube vs.  $\phi_{CO}$  en la mezcla DGERA/EDA, sin reacción de polimerización. La flecha indica el punto crítico del sistema pseudobinario. La línea de puntos representa la predicción según Flory - Huggins.

Debido al hecho de que la DGERA y la EDA se usan siempre en relación estequiométrica, se plantea un pseudocomponente DGERA/EDA (Williams et al., (1984); Vázquez et al., (1987)), cuyo peso molecular se calcula considerando:

A<sub>4</sub> = EDA

B<sub>2</sub> = DGEBA

$$\bar{M}_n = \frac{\text{masa}}{n^{\circ} \text{ de moles}} = \frac{(A_4 M_{A_4} + B_2 M_{B_2})}{(A_4 + B_2 - 4A_4 p)} \quad (40)$$

donde el número de moles se calcula como el número inicial menos el número de equivalentes de amina que han reaccionado (por cada enlace amino - epoxi, se pierde un mol en el sistema), y p es la conversión.

Considerando el sistema estequiométrico ( $A_4/B_2 = 1/2$ ), sin reacción de polimerización ( $p=0$ ), el peso molecular promedio queda:

$$\bar{M}_n = \frac{(A_4 M_{A_4} + B_2 M_{B_2})}{A_4 + B_2} = \frac{M_{A_4} + 2M_{B_2}}{3} \quad (41)$$

El volumen molar del pseudocomponente, resulta

$$V_{DGEBA/EDA} = \frac{M_{A_4} + 2M_{B_2}}{3\rho} \quad (42)$$

donde  $\rho$  es la densidad del polímero formado. El valor obtenido es  $V_{DGEBA/EDA} = 226.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

Se trabaja ahora con un sistema pseudobinario de componentes monodispersos. A partir de la ecuación (37) se calcula que la composición crítica es  $\phi_{Ac} = 0.326$  y se ve que no coincide con el máximo de la CPC de la Figura 7. Se observa una inflexión cerca del punto crítico, que corresponde a un comportamiento similar al que se encuentra en sistemas DGEBA - CTBN y que se atribuye, en tales casos, a la polidispersidad (Figura 5, Verchère et al., (1989)). Para obtener correctamente la CPC para el sistema modificado con CO se debe considerar que el parámetro de interacción  $\Lambda$ , depende de la composición, o bien, usar tres parámetros de interacción tomando los

componentes de a pares y no plantear la aproximación sencilla del sistema pseudobinario.

Los valores obtenidos de  $\Lambda$ , a partir de las ecuaciones (29) aplicadas al sistema pseudobinario, tomando  $V_A = V_{CO}$  y  $V_B = V_{DGEBA/EDA}$ , se presentan en la Figura 8. Nuevamente se encuentra una relación lineal con la temperatura donde  $\Lambda_0 = 33.51 \text{ Jcm}^{-3}$  y  $\Delta T = - 7.47 \cdot 10^{-2} \text{ Jcm}^{-3} \text{K}^{-1}$ .

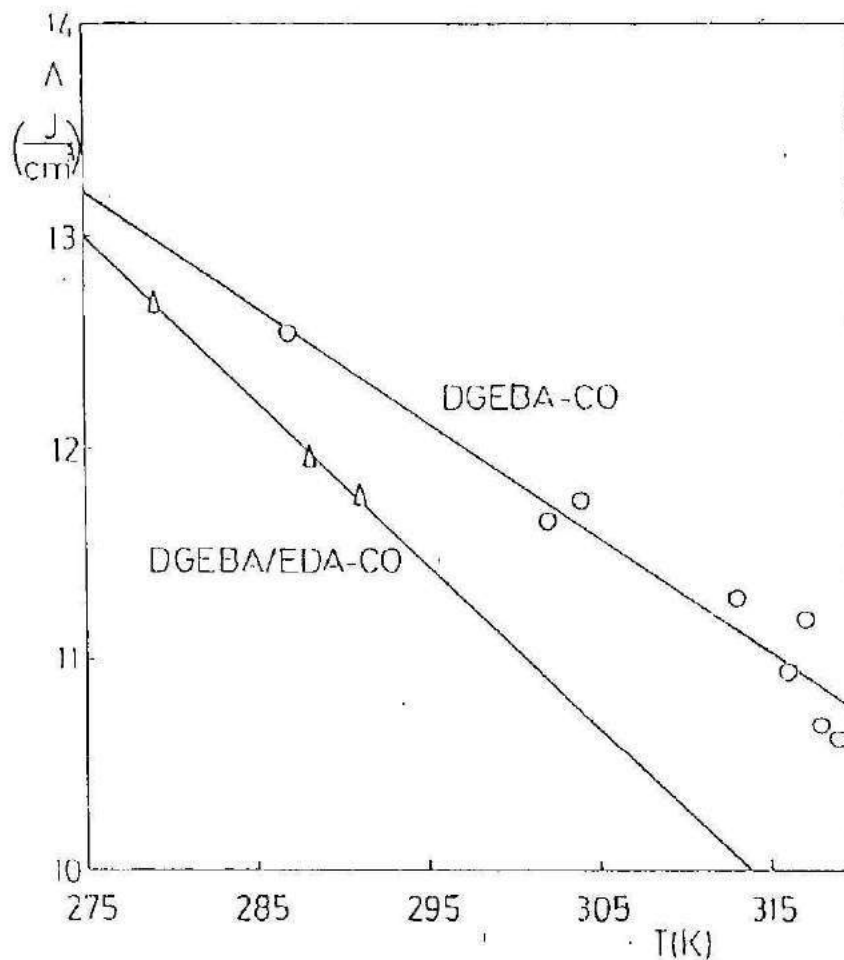


Figura 8: Parámetro de interacción por unidad de volumen en función de la temperatura para el sistema pseudobinario DGEBA/EDA-CO, en ausencia de polimerización.

El agregado de cantidades estequiométricas de EDA incrementa la compatibilidad entre la DGEBA y el CO debido a un descenso en el

valor del parámetro de interacción, así como por un mayor aporte de los términos entrópicos a la energía libre de mezcla (ésto se debe a que  $V_{DGEBA/EDA}$  es menor que  $V_{DGEBA}$ , dando así un mayor peso a los términos entrópicos y haciendo más negativo el  $\Delta G_m$ ). Una explicación para el descenso de  $\Lambda$  es la posible formación de uniones tipo puente de hidrógeno entre las tres especies, donde la EDA actuaría como nexo entre la DGEBA y el CO.

### Mezclas DGEBA/EDA - CO durante la polimerización

Se considera el pseudocomponente DGEBA/EDA, cuyo volumen molar aumenta durante la polimerización. El peso molecular promedio en número para la reacción estequiométrica entre DGEBA y EDA, está dado por (Moschiar et al., (1991)):

$$\frac{\bar{M}_n}{\bar{M}_n^0} = \frac{V_{DGEBA/EDA}(p)}{V_{DGEBA/EDA}(p=0)} = (1 - 4p/3)^{-1} \quad (43)$$

(La elección del peso molecular promedio en número es arbitraria y está asociada con la definición del volumen molar tomada para calcular el parámetro de interacción).

Se midieron los tiempos de nube experimentalmente a 37°C y a 50°C, para diversas fracciones volumétricas iniciales de CO. Estos valores se llevaron a conversiones en el punto de nube,  $p_{cp}$ , utilizando la expresión cinética obtenida experimentalmente (Capítulo 5).

Por otra parte, las conversiones se calcularon teóricamente resolviendo las ecuaciones (29), utilizando la expresión para el parámetro de interacción hallada para el sistema sin reacción de polimerización (Figura 8), y tomando  $V_B$  igual al volumen del

*La ecuación (29) se resuelve para  $p_{cp}$  en función de  $\Lambda$  y  $V_B$ . Dado que  $\Lambda$  depende de  $p$ , se debe resolver la ecuación iterativamente.*

pseudocomponente calculado como indica la ecuación (43).

La Figura 9 resume los resultados obtenidos de pcp, para dos temperaturas diferentes. Se observa un razonable acuerdo entre los valores experimentales (puntos) y la predicción teórica empleando Flory - Huggins (líneas llenas), sin utilizar ningún parámetro de ajuste.

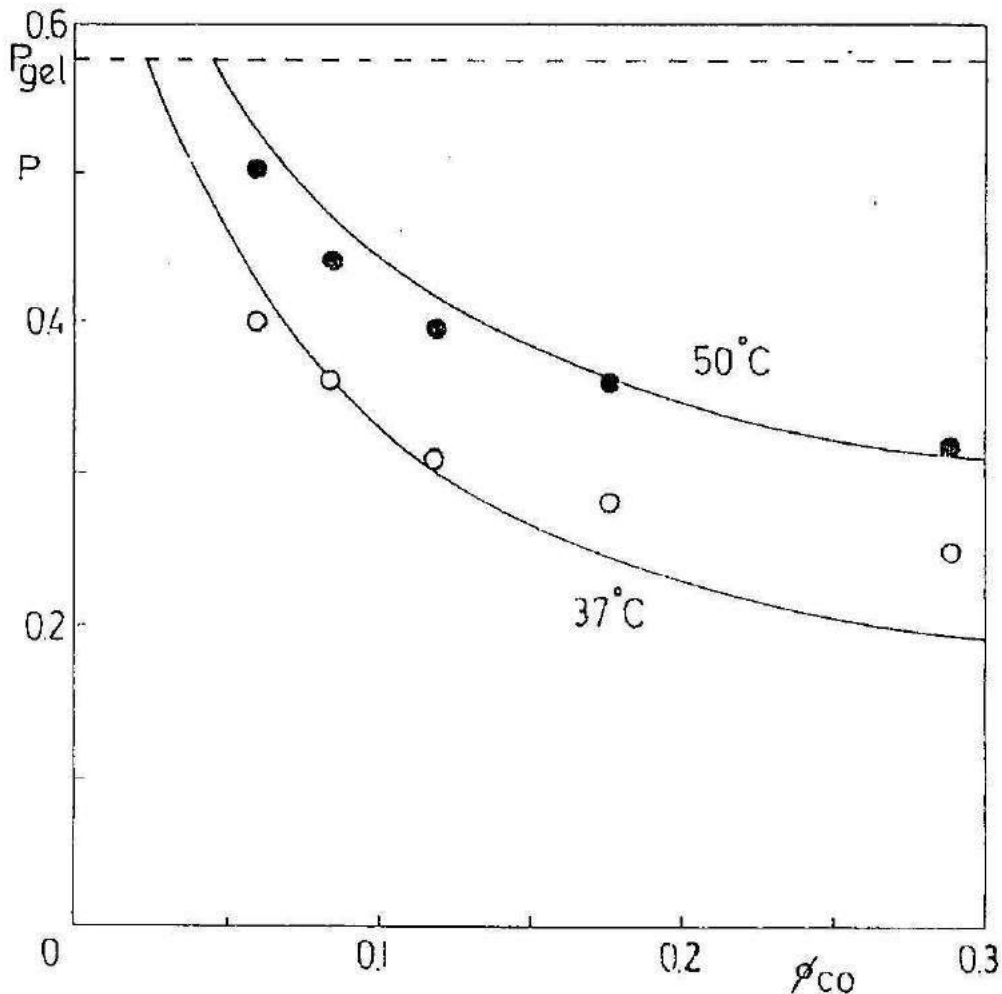


Figura 9 : Conversión de punto de nube en función de la fracción volumétrica de CD para dos temperaturas diferentes. Las líneas llenas corresponden a la predicción teórica y los puntos a los valores experimentales

*Se predice usando Flory-Huggins y se verificó experimentalmente.*

Esto constituye una evidencia experimental directa de que la separación de fases se produce por un descenso en la contribución de

los términos entrópicos a la energía libre de mezcla, durante la polimerización, lo que se refleja en un <sup>Aumento</sup> del  $\Delta G_{\text{MEBA/EDA}}$  al aumentar la conversión. Aunque esta premisa ya ha sido utilizada en modelos teóricos para simular el proceso de separación de fases (Williams et al., (1984); Vázquez et al., (1987); Moschiar et al., (1991)), estos resultados aportan una evidencia experimental directa que soporta las hipótesis empleadas en esos modelamientos teóricos.

El hecho de utilizar el  $\Delta G$  nos permite asegurar que la sep. de fases se produce por un descenso en el contrib. de los términos entrópicos al  $\Delta G_{\text{MEBA/EDA}}$ . Se ha buscado, en los <sup>12</sup> trabajos, si la sep. de fases se produce por un variac. de  $\Delta G$ . Si  $\Delta G$  varió con la conversión, los cambios son menores que los q' produce el término entrópicos

## V. - Conclusiones

\* El aceite de castor puede ser utilizado para reemplazar a las gomas comerciales utilizadas como modificadores de resinas epoxi, generando un sistema modelo útil para el análisis del proceso de separación de fases.

\* La mezcla DGEBA - CO es más miscible que la DGEBA - CTBN x 8 en el rango de composiciones de interés ( $\phi = 10 - 20\%$ ). Esto se debe al menor volumen molar del CO respecto del CTBN lo que le confiere una mayor contribución al término entrópico, así como al hecho de ser monodisperso. Ambos factores son más significativos para la miscibilidad que la menor compatibilidad intrínseca, dada por un mayor valor del parámetro de interacción entre la DGEBA y el CO.

\* El agregado de cantidades estequiométricas de EDA a la mezcla DGEBA - CO aumentan la miscibilidad del sistema ternario, a pesar del hecho de que el parámetro de solubilidad de la EDA es significativamente mayor que el de cualquiera de los otros dos componentes (Tabla 2). Esto podría atribuirse a la formación de un complejo entre las tres especies unidas por enlaces puente de hidrógeno (disminuyendo el valor del parámetro de interacción), y al aumento en la contribución de los términos entrópicos debido al pequeño volumen de la diamina.

\* La descripción del sistema ternario en ausencia de polimerización, en el marco de la aproximación de un sistema pseudo-binario (DGEBA/EDA y CO), permite predecir la CPC hasta un 30% de  $\phi_{CO}$ . La expresión obtenida para  $\Lambda$ , se utilizó para predecir las



conversiones de punto de nube durante la polimerización. El razonable acuerdo obtenido entre los valores experimentales y la predicción teórica, constituye la primera evidencia directa del hecho de que la separación de fases se produce por el descenso en la contribución de los términos entrópicos a la energía libre de mezcla durante la reacción de polimerización.

## CAPITULO 5

### ANALISIS DE LAS DISTINTAS TRANSFORMACIONES QUE TIENEN LUGAR DURANTE EL CURADO.

En este Capítulo se analizarán las transformaciones que tienen lugar durante el curado del sistema DGERA/EDA - CO: gelación, vitrificación y separación de fases.

Se determinará la influencia de la concentración de CO sobre la cinética de la polimerización, y se relacionarán los tiempos de transformación determinados experimentalmente con las respectivas conversiones a través de la expresión cinética.

Se estudiará el efecto de la variación de la cantidad de CO en la formulación sobre la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la matriz, luego del proceso de curado.

#### I.- Procesos que tienen lugar durante el curado.

##### Vitrificación

La conversión máxima que se alcanza en el rango de temperaturas comprendido entre la temperatura de transición vítrea a conversión cero,  $T_{g0}$ , y la temperatura de transición vítrea a conversión completa ( $p=1$ ),  $T_{g\infty}$ , está restringida por la curva de vitrificación (Williams, (1985)), como se puede apreciar en la Figura 10.

Los tiempos de vitrificación ( $t_v$ ) se determinaron experimentalmente manteniendo las muestras a temperatura constante por períodos predeterminados y midiendo, luego, la  $T_g$  por calorimetría diferencial dinámica (DSC), en modo dinámico (velocidad de

calentamiento  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), (Apéndice I).

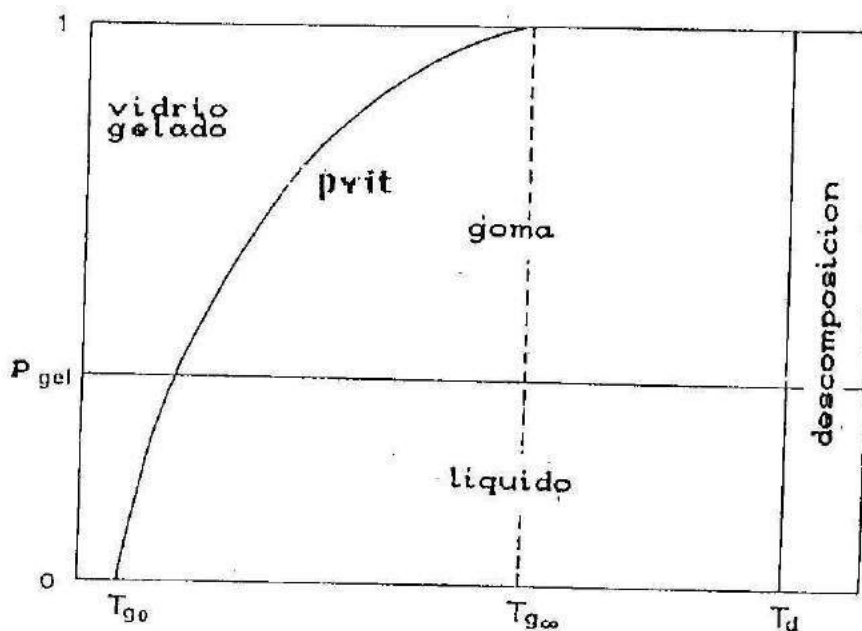


Figura 10: Diagrama de fases (Williams, (1985)).

También se utilizó la técnica de análisis termomecánico (TMA) para medir  $T_{g0}$  de muestras conteniendo distintas concentraciones de CO (Apéndice I).

La vitrificación se define como el tiempo necesario para el cual la  $T_g$  alcanza la temperatura de curado (Verchière et al., (1990), Pascault y Williams, (1990)).

Los tiempos pueden pasarse a escala de conversiones a través de la expresión cinética, como se verá más adelante.

### Gelacion

La gelación se define como el pasaje de un material del estado

líquido a uno de gel, caracterizado por la presencia de una molécula de dimensiones infinitas (limitada por las paredes del recipiente que contiene al polímero). Este cambio se produce para una conversión (y tiempo) determinada,  $p_{gel}$ .

La Figura 11 muestra la evolución del peso molecular promedio numérico ( $\bar{M}_n$ ) y del peso molecular promedio en peso ( $\bar{M}_w$ ) que se relaciona con la viscosidad  $\eta$ , en función de la conversión. A la conversión de gelación,  $\bar{M}_w$  diverge y tiende a infinito del mismo modo que  $\eta$ , debido a la formación de una macromolécula con viscosidad infinita. Sin embargo, el  $\bar{M}_n$  permanece con un valor finito. Esto se debe a que el  $\bar{M}_w$  es más sensible a la aparición de especies de alto peso molecular por ser un promedio en peso mientras que  $\bar{M}_n$  es un promedio en número (la fracción numérica de la especie de muy alto peso molecular tiende a cero)

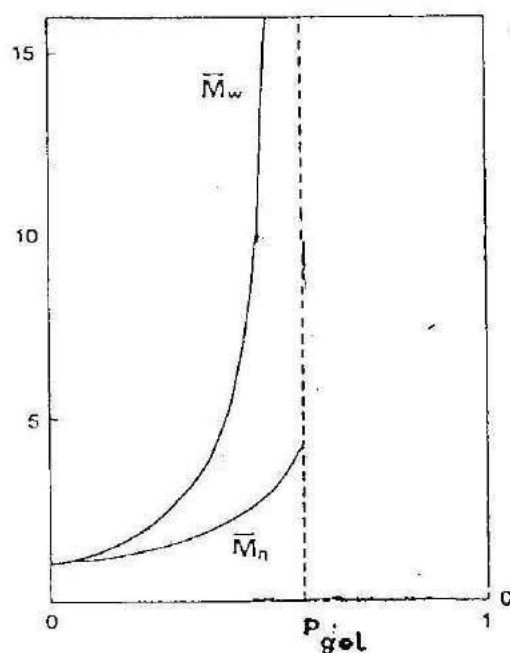


Figura 11: Evolución de  $\bar{M}_n$  y  $\bar{M}_w$  con la conversión.

En  $p = p_{gel}$ ,  $\bar{M}_w$  tiende a  $\infty$ .

La conversión de gelación para una polimerización ideal de un monómero difuncional (diepóxido) con uno tetrafuncional (diamina), se predice por la relación (Flory, (1953)):

$$P_{gel} = ((f-1)(g-1))^{-1} \quad (44)$$

donde f y g son las funcionalidades de la diamina y del diepóxido, respectivamente. El valor para el sistema DGEBA/EDA es  $p_{gel} = 0.577$ . El tiempo que requiere el sistema para alcanzar este valor de conversión, es el tiempo de gelación,  $t_{gel}$ . Estos tiempos fueron determinados experimentalmente curando muestras a temperatura constante en tubos capilares y registrando la temperatura por medio de una termocupla de cobre-constantán. Dentro de las muestras, se introdujo un alambre de termocupla que permitió determinar la gelación en forma experimental. Cuando el alambre perdió movilidad dentro de la masa de reacción, se consideró que el sistema había gelado.

Estos tiempos pueden llevarse a conversiones por medio de la expresión cinética.

#### Tiempo de separación de fases ( $t_{cp}$ )

Los tiempos de separación de fases,  $t_{cp}$ , se determinaron del mismo modo que se indicó en el Capítulo 4. El pasaje a la escala de conversiones, se logra utilizando la expresión de la cinética de la polimerización.

## II.- Temperatura de transición vítrea de los productos finales

### ( $T_{g\infty}$ )

Las muestras con 0, 5, 7, 10, 15 y 20 % en masa de CO fueron

curadas a 40°C durante dos horas y poscuradas a 120°C por un período igual de tiempo, con el fin de alcanzar la conversión completa. (La temperatura de poscurado debe ser mayor que la  $T_{g\infty}$  máxima registrada para las muestras,  $T_{g\infty} = 111^\circ\text{C}$ .)

En la Figura 12 se presentan los resultados obtenidos. Se observa una leve disminución de la  $T_{g\infty}$  con el incremento de  $\phi_{\text{CO}}$ . A modo de ejemplo, una muestra con  $\phi_{\text{CO}} = 0.233$  posee una  $T_{g\infty} = 106^\circ\text{C}$ , mientras que para el sistema sin CO el valor es  $T_{g\infty} = 111^\circ\text{C}$ . Estos resultados indican que la mayor parte del CO ha sido segregado y la pequeña proporción remanente en la matriz no produce un significativo efecto plastificante ( $T_{g_{\text{CO}}} = -49^\circ\text{C}$ ).

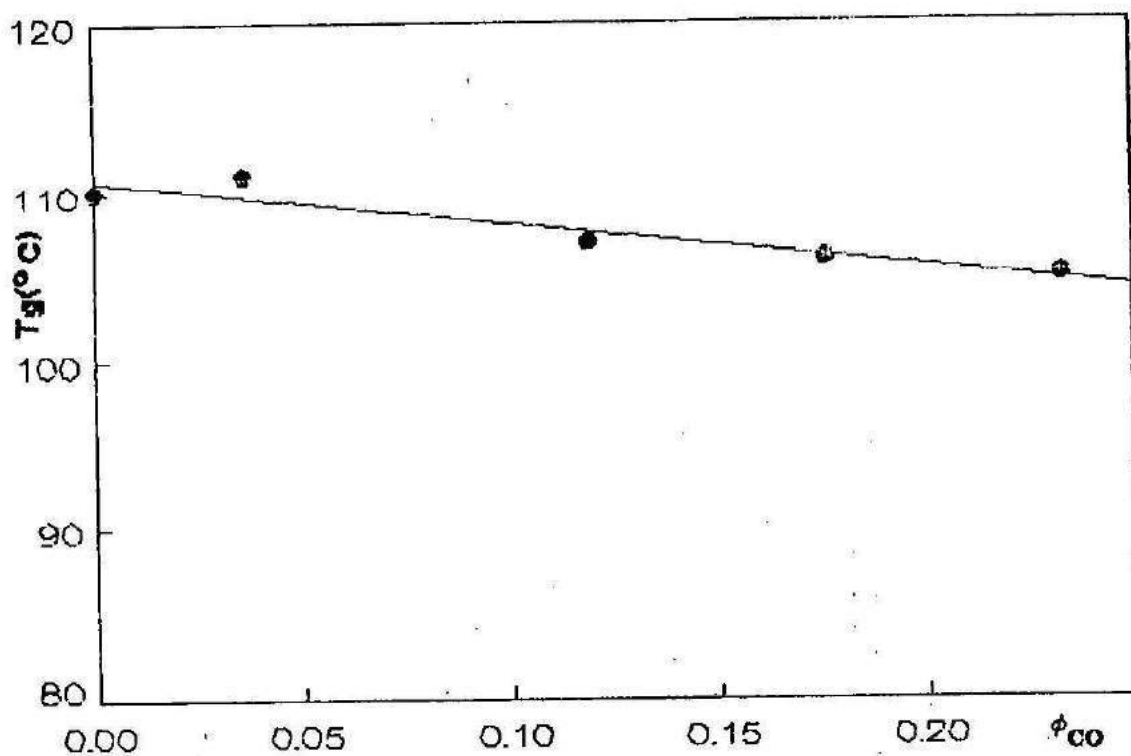


Figura 12: Efecto de la variación de la concentración de CO en la formulación sobre la  $T_{g\infty}$  de muestras curadas a 40°C y poscuradas a 120°C.

Usando la ecuación de Fox, (1956), puede estimarse la fracción másica de aceite de castor que permanece disuelta en la matriz al final de la polimerización. Por ejemplo, para la muestra conteniendo 20% en masa de CO ( $\phi_{CO} = 0.233$ ) se observó un  $\Delta Tg_{\infty} = 5^{\circ}C$ . De la ecuación de Fox :  $\frac{1}{Tg} = \frac{W_{CO}}{Tg_{CO}} + \frac{W_{E-A}}{Tg_{E-A}}$ , con  $Tg = 379$  K,  $Tg_{CO} = 224$  K,  $Tg_{E-A} = 384$  K y  $W_{E-A} = 1 - W_{CO}$ , resulta que la fracción másica que permanece disuelta en la matriz es  $W_{CO} = 1.8$  %.

### III.- Estudio cinético

En la Tabla 6 se presentan los valores de CO utilizados expresados en masa ( $W_{CO}$ ) y su correspondiente valor en volumen ( $\phi_{CO}$ ), así como los valores iniciales de equivalentes epoxi ( $e_0$ ) y la relación inicial de oxhidrilos respecto de equivalentes epoxi ( $[OH]_0/e_0$ ), para cada concentración de CO.

$W_{CO}$	$\phi_{CO}$	$e_0$ (eq $L^{-1}$ )	$[OH]_0/e_0$
0	0	5.88	0.049
0.03	0.036	5.67	0.066
0.05	0.060	5.53	0.079
0.07	0.084	5.39	0.092
0.10	0.119	5.18	0.112
0.15	0.176	4.84	0.149
0.20	0.233	4.51	0.190
0.25	0.289	4.18	0.237

Tabla 6

La velocidad de polimerización se determinó por calorimetría diferencial dinámica (DSC), utilizando el analizador térmico Du Pont 990 en ambos modos de operación: isotérmico y a velocidad de calentamiento constante (modo dinámico).

Todas las corridas se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno. Las conversiones ( $p$ ), las velocidades expresadas como  $dp/dt$  y la conversión final del sistema se obtuvieron por los métodos descritos en el Apéndice 1.

En el Capítulo 3 se describió el mecanismo de reacción del curado de una resina epoxi con una amina (ecuaciones (4) y (5)).

La ecuación constitutiva para la cinética, se expresa en términos de la desaparición de epóxidos:

$$- de/dt = \{ k' + k (OH) \} e (NH) \quad (45)$$

donde  $e$ ,  $[NH]$  y  $[OH]$  representan las concentraciones de epóxidos, hidrógenos de la aminas (primarias más secundarias) y grupos oxhidrilos, respectivamente;  $k'$  y  $k$  son las constantes de velocidad específica de la reacción no catalizada y catalizada respectivamente.

Para una mezcla estequiométrica epoxi-aminas:

$$e = (NH) = e_0 (1-p) \quad \text{y} \quad (OH) = (OH)_0 + e_0 p \quad (46)$$

donde  $p$  es la conversión y el subíndice  $0$  representa las concentraciones iniciales.

Sustituyendo (46) en (45), se obtiene:

$$dp/dt = \{ k' e_0 + k e_0 (OH)_0 + k e_0^2 p \} (1-p)^2 \quad (47)$$



La Figura 13 muestra la influencia de la adición de CO sobre las curvas de velocidad vs. tiempo obtenidas por DSC, en modo isotérmico. El calor de reacción necesario para el cálculo de las conversiones parciales (Apéndice 1), fue obtenido de una corrida dinámica de DSC, siendo igual a 24.5 Kcal/eq.

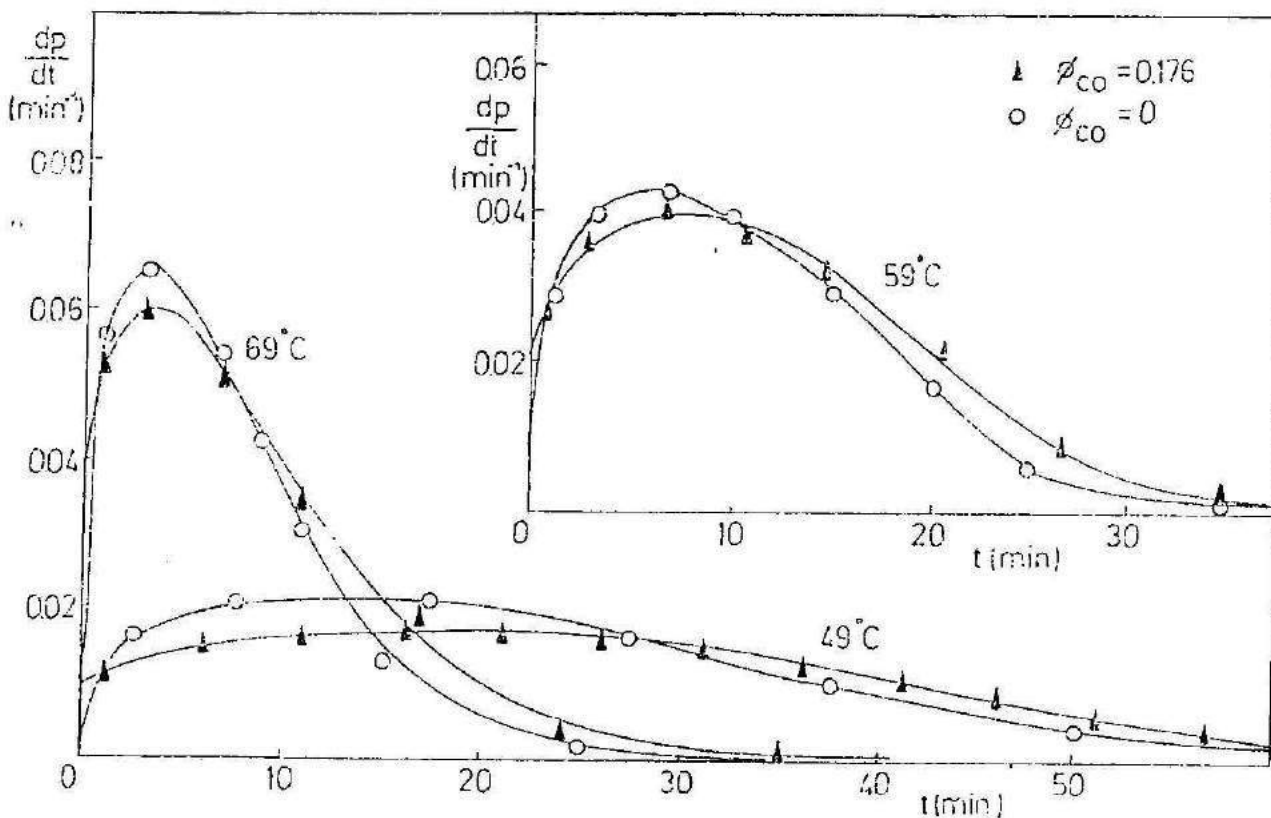


Figura 13: Curvas de velocidad de reacción vs. tiempo obtenidas en DSC (modo isotérmico), a tres temperaturas.

La adición de CO no muestra un efecto significativo sobre la cinética. Esto resulta en una mayor velocidad inicial debido al aumento en la concentración inicial de oxhidrilos, pero la velocidad disminuye luego a causa de que prevalece el efecto del bajo valor de  $\phi_{CO}$  (Tabla 6).

Reordenando la (47), se obtiene:

$$\frac{\frac{dp}{dt}}{(1-p)^2} = k'e_0 + ke_0^2 \left( \frac{[OH]_0}{e_0} + p \right) \quad (48)$$

La Figura 14 muestra la representación de la ecuación (48) para una curva isotérmica particular. La abrupta caída en la velocidad de reacción a altas conversiones se debe al arresto por vitrificación (Riccardi y Williams, (1987)). Los valores de  $k$  y  $k'$  se obtuvieron a partir de éstas regresiones. Para un sistema con  $\phi_{CO} = 0.176$  (15% en masa) se encontró que el valor de  $k'$  era despreciable dentro del error experimental. A partir de esta última observación, la ecuación (47) se reduce a:

$$dp/dt = ke_0^2 \left\{ p + (OH)_0/e_0 \right\} (1-p)^2 \quad (49)$$

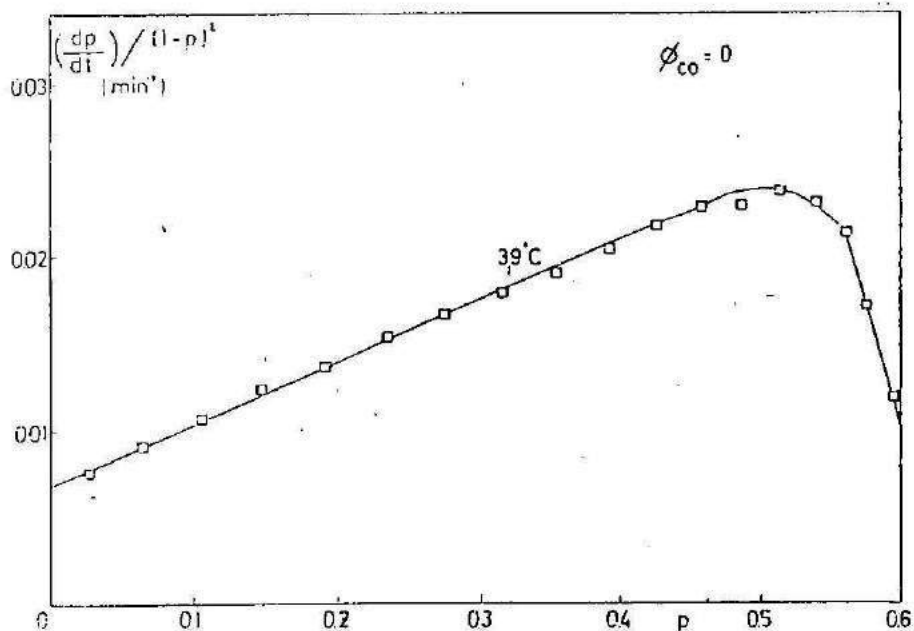


Figura 14: Ajuste de la ecuación cinética (ec. 48) para una corrida isotérmica particular en DSC.

La Figura 15 representa el gráfico de Arrhenius para la constante de velocidad catalítica,  $k$ . No se encuentra diferencia para los valores del sistema puro y los del modificado con CO. Los resultados obtenidos para nuestro sistema coinciden con los valores experimentales reportados por Horie et al (1970) para el sistema DGEBA/EDA, pero difieren un poco, con los resultados reportados por Riccardi et al (1984), para el mismo sistema (línea punteada de la Figura 16). La energía de activación es  $E = 14.0$  Kcal/mol o  $58.6$  KJ/mol. La constante específica de velocidad está dada por:

$$k \text{ (l}^2\text{eq}^{-2}\text{s}^{-1}\text{)} = 1.72 \times 10^5 \exp(-7060/T) \quad (50)$$

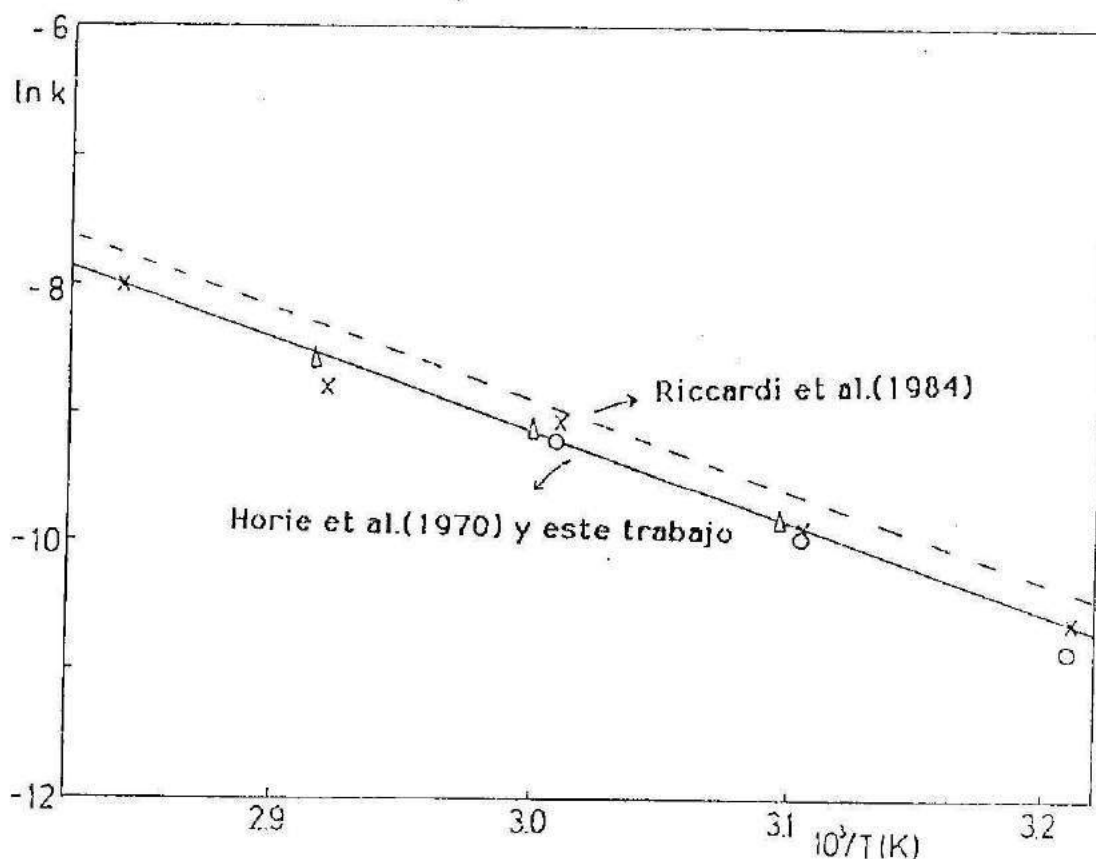


Figura 15: Gráfico de Arrhenius de la constante catalítica de velocidad para la reacción epoxi-amina. (O: sist. DGEBA/EDA puro, X: sist. con  $\phi_{CO} = 0.176$ ,  $\Delta$ : Resultados reportados por Horie et al., (1970) para el sistema DGEBA/EDA.

Integrando la ecuación (49) se obtiene una expresión que relaciona el tiempo y la conversión :

$$t = A \left\{ \frac{p}{(1-p)} + \frac{1}{(1+B)} \ln \frac{(B+p)}{B(1-p)} \right\} \quad (51)$$

donde  $A = \left\{ k e_0 (1 + (OH)_0 / e_0) \right\}^{-1}$  y  $B = (OH)_0 / e_0$ .

La Figura 16 muestra un excelente ajuste de la ecuación (49) con los resultados experimentales obtenidos por DSC para el sistema modificado con CO ( $\phi_{CO} = 0.176$ ), para distintas temperaturas de curado. Se observa un buen acuerdo entre los puntos experimentales y

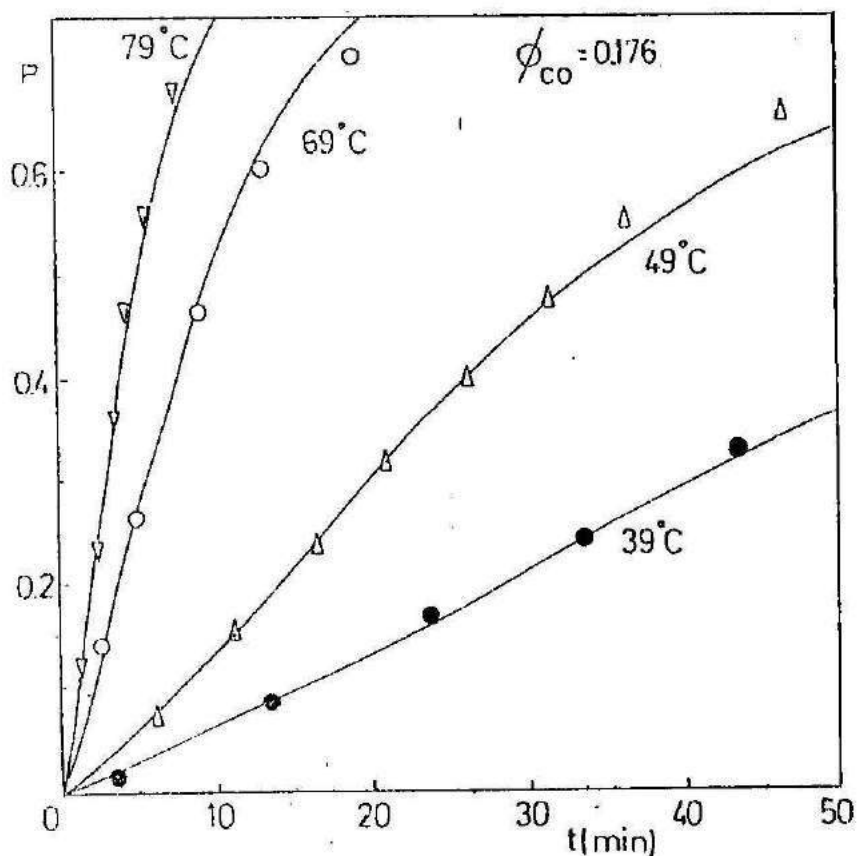


Figura 16: Curvas conversión vs. tiempo para el sistema DGEBA/EDA - 15%CO ( $\phi_{CO} = 0.176$ ).

la predicción del modelo cinético propuesto (líneas punteadas) A través de la ecuación (50) es posible realizar las transformaciones de tiempos en conversiones, para describir los eventos que tienen lugar durante el curado por medio de un diagrama de fases conversión-temperatura.

#### IV.- Diagrama de fases

Los procesos que se llevan a cabo durante el curado pueden resumirse en un diagrama de transformaciones temperatura - tiempo como el de la Figura 17 (diagrama TTT), para  $\phi_{CO} = 0.176$  (Montarnal et al., (1989); Chan et al., (1984); Verchère et al., (1990)).

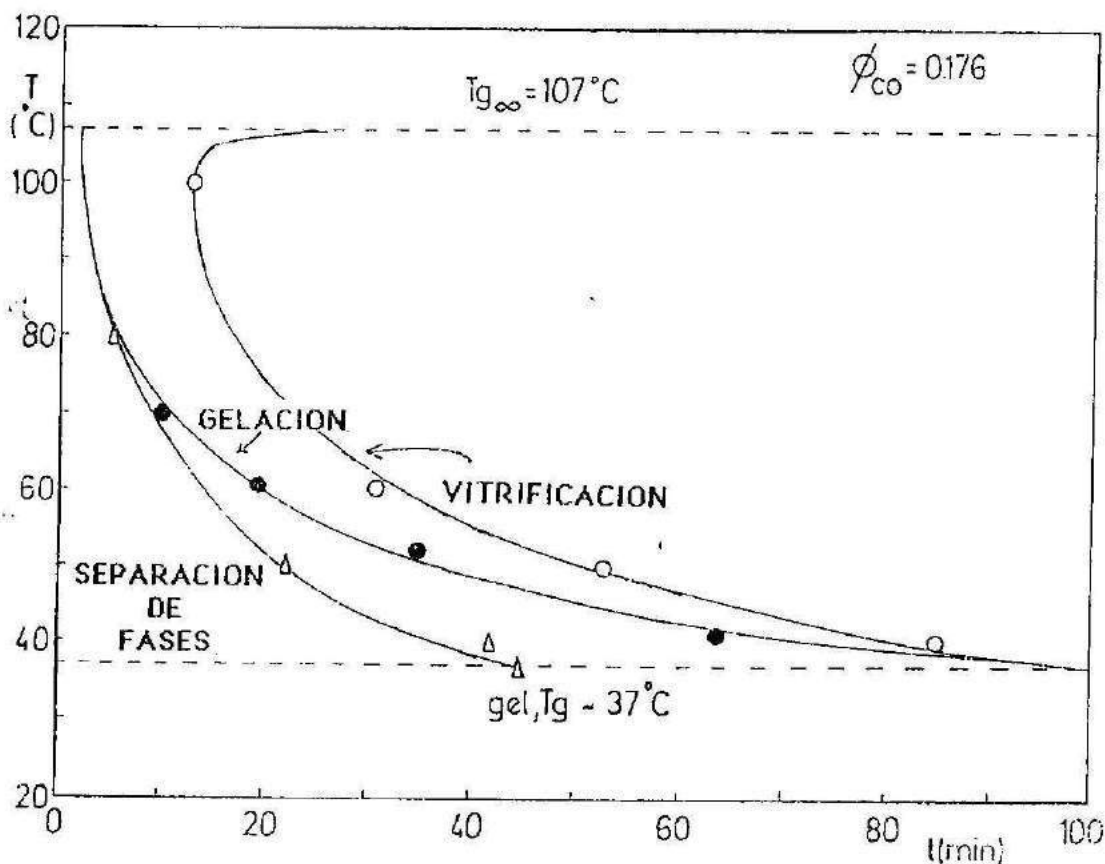


Figura 17: Diagrama TTT. Se representan la separación de fases, gelación y vitrificación para el sistema DGEBA/EDA - 15% CO ( $\phi_{CO} = 0.176$ ). Los puntos son valores experimentales.

La temperatura a la que se alcanzan simultáneamente la gelación y la vitrificación es  $gelT_g = 37^{\circ}\text{C}$ . La  $T_g$  máxima a conversión completa es  $T_{g\infty} = 107^{\circ}\text{C}$ . En el rango de temperaturas entre  $37^{\circ}\text{C}$  y una temperatura crítica, por encima de  $80^{\circ}\text{C}$ , la separación de fases puede ser impedida por la gelación. Es de esperar, entonces que para una temperatura suficientemente alta el CO permanezca soluble en la matriz hasta la gelación. Manzione et al. (1981 a y b), han dado evidencia de este hecho para un sistema particular del tipo epoxi modificado. Como el peso molecular promedio numérico de la fracción de solubles decrece luego de la gelación (Flory, (1953)), si el sistema ha permanecido miscible hasta la gelación, es de esperar que no se produzca separación de fases luego de que el sistema haya gelado. Sin embargo, no ha sido posible encontrar esta temperatura en nuestro sistema debido a la volatilización de la amina y a la gran exotermia observada cuando la temperatura es mayor a  $100^{\circ}\text{C}$  en la primera etapa del ciclo de curado. Para temperaturas menores que  $37^{\circ}\text{C}$ , la separación se detiene por la vitrificación (el material es un vidrio no gelado que puede ser curado posteriormente y continuando la separación de fases hasta la gelación).

Usando la relación entre la conversión y el tiempo (ec. (51)), es posible generar el diagrama conversión - tiempo de la Figura 18 (Williams (1985); Adabbo & Williams, (1982)).

La  $T_g$  aumenta con la conversión, como se esperaba.

La curva que atraviesa los puntos experimentales para la separación de fases es la predicha por el modelo de Flory-Huggins, como se ha indicado en el Capítulo 4. La predicción termodinámica de la conversión en el punto de nube es satisfactoria ratificando la observación de que es la disminución de la contribución entrópica la que provoca la separación de fases.

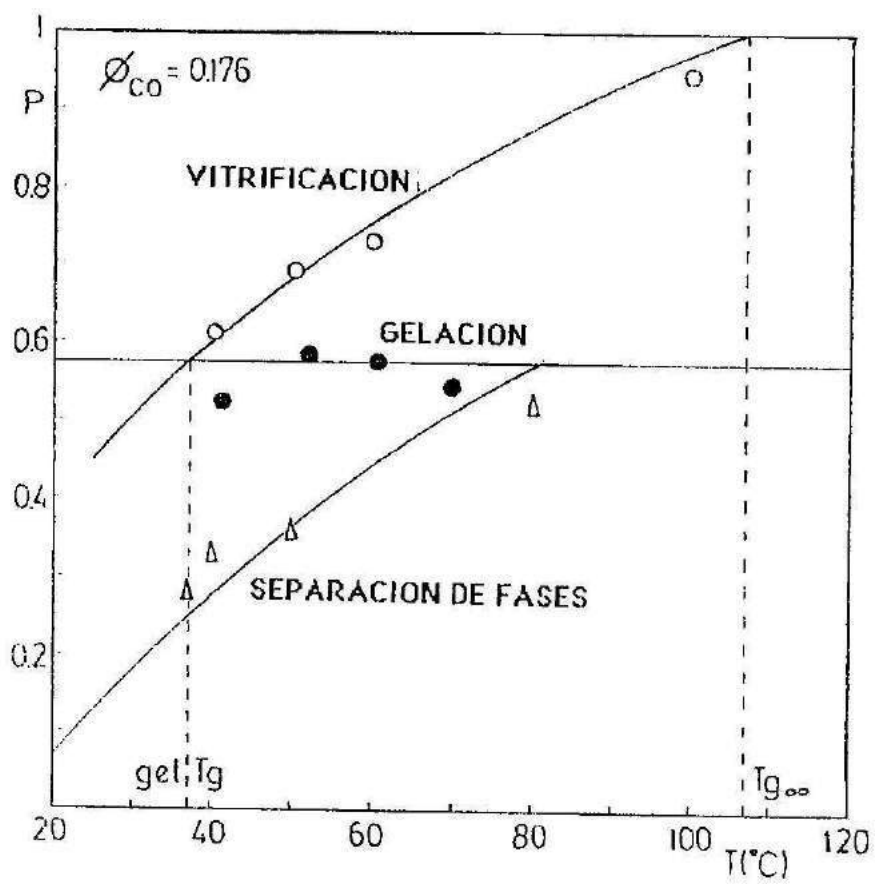


Figura 1B: Diagrama de fases conversión vs. temperatura. Se muestra la separación de fases, gelación y vitrificación para el sistema IGEBA/EDA-15%CO.

## V.- Conclusiones

\* La constante específica para la reacción catalítica del sistema DGEBA/EDA, no cambió con la adición de distintas proporciones de CO. Las pequeñas variaciones en las curvas conversión - tiempo son consecuencia directa de la variación en las concentraciones iniciales de grupos reactivos epoxi y amina (efecto de dilución), y de grupos oxhidrilo (aportados por el CO)

\* La gelación tiene lugar, dentro del error experimental, en el valor teórico predicho para la polimerización ideal (Flory, (1953)),  $p_{gel} = 0.577$ .

\* Las conversiones de tiempo de nube,  $p_{cp}$ , en función de la temperatura, se calcularon usando la expresión del parámetro de interacción,  $\Lambda(T)$ , determinado a conversión cero (Capítulo 4). La predicción muestra un acuerdo satisfactorio con las determinaciones experimentales.

\* La  $T_{g\infty}$  no sufre grandes variaciones con el agregado de CO a la formulación, de lo que se deduce que la separación ha sido casi completa. Para una muestra conteniendo 20% en masa de CO, se logra separar un 90% del aceite, quedando solamente una fracción másica de aproximadamente un 2% disuelta en la matriz.



## CAPITULO 6

### INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE CURADO Y DE LA FORMULACION SOBRE LAS MORFOLOGIAS GENERADAS.

La Figura 19 describe globalmente el proceso de separación de fases. Inicialmente, el sistema es homogéneo; a una conversión dada por  $p_{cp}$  se inicia la separación incipiente de una segunda fase dispersa en la matriz. Finalmente, cuando el sistema alcanza la gelación a  $p_{gel}$ , la separación de fases se detiene y queda determinada la morfología final (dominios esféricos con diámetro promedio el orden del micrón).

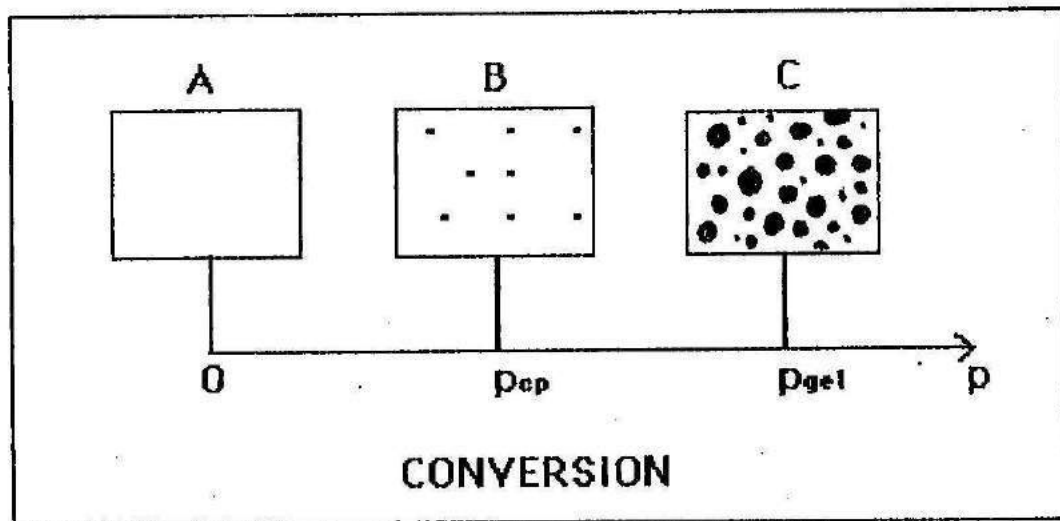


Figura 19: Esquema del proceso de separación de fases.  
A) El sistema inicial es homogéneo, B) en  $p_{cp}$  comienza la separación de fases, C) en  $p_{gel}$  se arresta la morfología final.

Es evidente que tanto la temperatura de la polimerización como

la proporción inicial de CO en la formulación conducirán a distintas microestructuras. En este Capítulo se analizará la influencia de ambos factores sobre el tamaño medio de partícula, la fracción volumétrica de fase dispersa, la distribución de tamaños y la concentración de partículas de fase dispersa.

## I.- Experimental

### Preparación de las muestras

Las muestras destinadas al estudio morfológico se prepararon en forma de placas planas dentro de un molde de vidrio cuyas dimensiones fueron de 150 x 150 x 1.8 mm. Las paredes se revistieron con papel siliconado como desmoldante. La Figura 20 representa un esquema del molde utilizado.

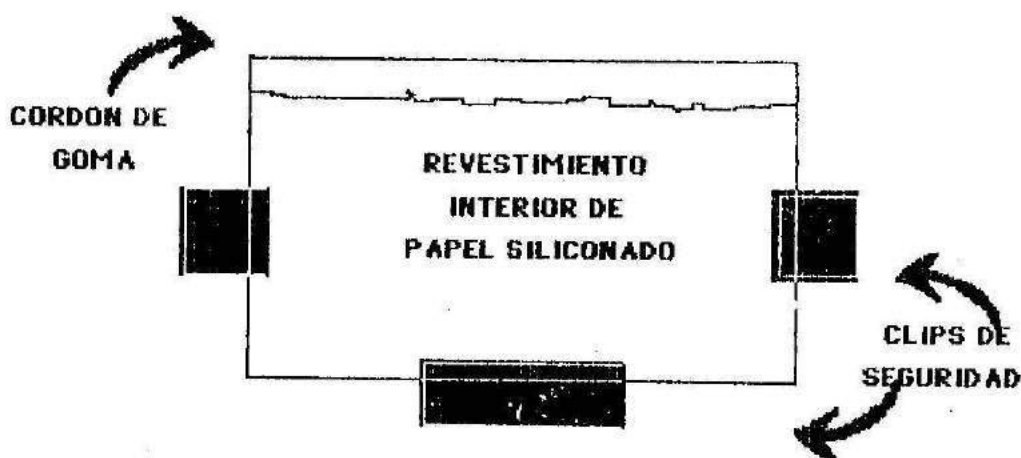


Figura 20: Molde utilizado para la preparación de las muestras

El cordón de goma que sella 3 de sus bordes, es de sección adecuada para obtener el espesor deseado. La superficie abierta permite el colado de la muestra y la eliminación de burbujas del sistema.

### Ciclo de curado

Las muestras fueron curadas dentro del molde de la Figura 20 a temperatura constante durante 2 horas (excepto para el caso de curado a temperatura ambiente,  $T_c = 24^{\circ}\text{C}$ ), de manera que se logre una conversión mayor a la de gelación. Es conocido el hecho de que la separación de fases se detiene por gelación (Manziona et al., (1981 b); Verchère et al., (1990(a)); Verchère et al., (1991)).

En una segunda etapa, el material fue poscurado a una temperatura mayor que su  $T_{g\infty}$  ( $T_{g\infty}^{\text{DGEBA/EDA}} = 111^{\circ}\text{C}$ ), de modo que llegue a conversión completa. En la Tabla 7 se indican los ciclos de curado utilizados .

$T_{\text{curado}}$	$t_{\text{curado}}$	$T_{\text{poscurado}}$	$t_{\text{poscurado}}$
$24^{\circ}\text{C}$	1140'	$120^{\circ}\text{C}$	120'
$40^{\circ}\text{C}$	120'	$120^{\circ}\text{C}$	120'
$50^{\circ}\text{C}$	120'	$120^{\circ}\text{C}$	120'
$60^{\circ}\text{C}$	120'	$120^{\circ}\text{C}$	120'
$70^{\circ}\text{C}$	120'	$120^{\circ}\text{C}$	120'

Tabla 7

Las muestras curadas a  $24^{\circ}\text{C}$  durante 18 horas y poscuradas 2 horas a  $120^{\circ}\text{C}$ , alcanzan la vitrificación a  $24^{\circ}\text{C}$ , antes de la gelación. En este caso la morfología fue arrestada por vitrificación, pero la separación de fases prosigue en el poscurado hasta lograr la gelación.

No se utilizaron temperaturas de curado mayores de  $70^{\circ}\text{C}$  ya que no es posible mantener la isoterminia del curado debido al calor generado en la reacción entre la DGEBA - EDA (como se ha indicado en el Capítulo 5).

ecuaciones (53) y (54), coinciden dentro del error experimental.

iii) Concentración de partículas de fase dispersa:

$$P = V_D (\Sigma n) / \{ (\pi/6) (\Sigma n D^3) \} \quad (55)$$

Verchère et al. (1991), han realizado un estudio de las diferencias que existen entre las determinaciones por SEM y por TEM (microscopía electrónica de transmisión) y han hallado que los valores de diámetros de partículas provistos por la técnica TEM son aparentes debido al corte que produce el micrótopo; mientras que los que resultan de SEM son correctos porque el plano de propagación de la fractura es una sección con diámetro igual al de la esfera.

## II.- Discusión de los resultados

### Influencia de la concentración de CO sobre las morfologías

La Figura 22 presenta las microfotografías de SEM obtenidas para el sistema DGEBA/EDA - CO, curado a 40°C y con distintos porcentajes en volumen de CO.



(a)

Se determinaron experimentalmente el tamaño promedio de partículas de fase dispersa,  $\bar{D}$ , el número de partículas de fase dispersa vs diámetro,  $n$  vs  $D$ , la fracción volumétrica de fase dispersa,  $V_D$  y la concentración de partículas de fase dispersa,  $P$ , para distintos porcentajes de CO y ciclos de curado.

#### Cálculo de parámetros morfológicos

i) Diámetro promedio en número de partículas de fase dispersa:

$$\bar{D} = \Sigma nD / \Sigma n \quad (52)$$

ii) Fracción volumétrica de fase dispersa:

$$V_D = (\pi/4) \Sigma nD^2 / A_T \quad (53)$$

donde  $A_T$  es el Área de la región de la microfotografía bajo análisis. La ecuación (53) supone que la fracción volumétrica es una propiedad isotrópica, por lo tanto los valores medidos en el plano son válidos en el volumen.

Otra forma de determinar  $V_D$  es realizando un grillado sobre la fotografía con un espaciado de 0.1  $\mu\text{m}$ .  $V_D$  se calcula por la relación (Verchère, (1989)):

$$V_D = \frac{A_D}{A_S} = \frac{L_D}{L_S} \quad (54)$$

donde  $L_D$  es la longitud de los segmentos que cortan a las partículas,  $L_S$  es la longitud del segmento total,  $A_D$  es la suma de las superficies observadas y  $A_S$  es la superficie total.

Se verificó sobre una microfotografía de una muestra curada a 40°C con  $\phi_{CO} = 0.176$ , que los valores de  $V_D$  calculados por las

ecuaciones (53) y (54), coinciden dentro del error experimental.

iii) Concentración de partículas de fase dispersa:

$$P = V_D (\Sigma n) / \{ (\pi/6) (\Sigma n D^3) \} \quad (55)$$

Verchère et al. (1991), han realizado un estudio de las diferencias que existen entre las determinaciones por SEM y por TEM (microscopía electrónica de transmisión) y han hallado que los valores de diámetros de partículas provistos por la técnica TEM son aparentes debido al corte que produce el micrótopo; mientras que los que resultan de SEM son correctos porque el plano de propagación de la fractura es una sección con diámetro igual al de la esfera.

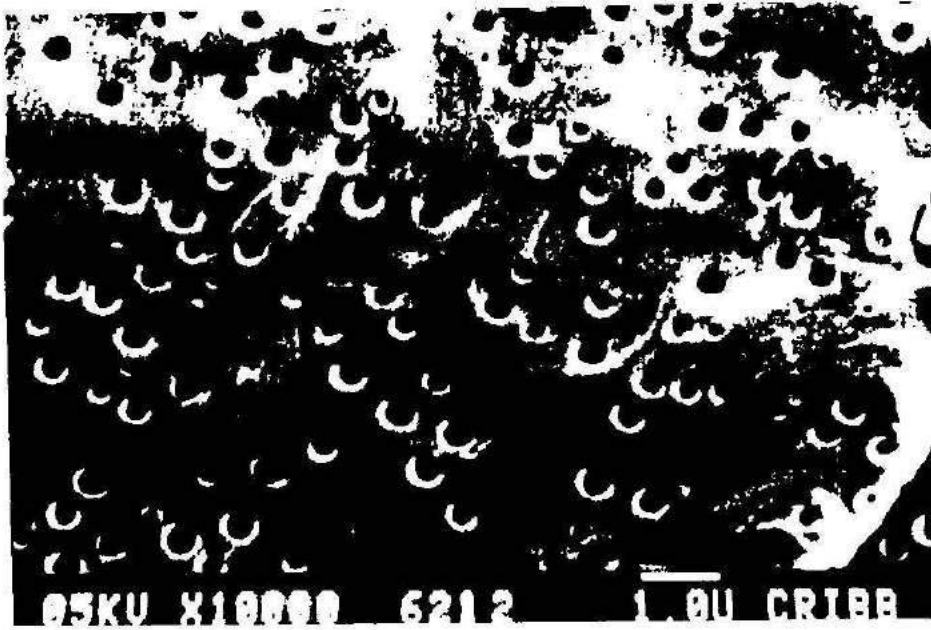
## II.- Discusión de los resultados

### Influencia de la concentración de CO sobre las morfologías

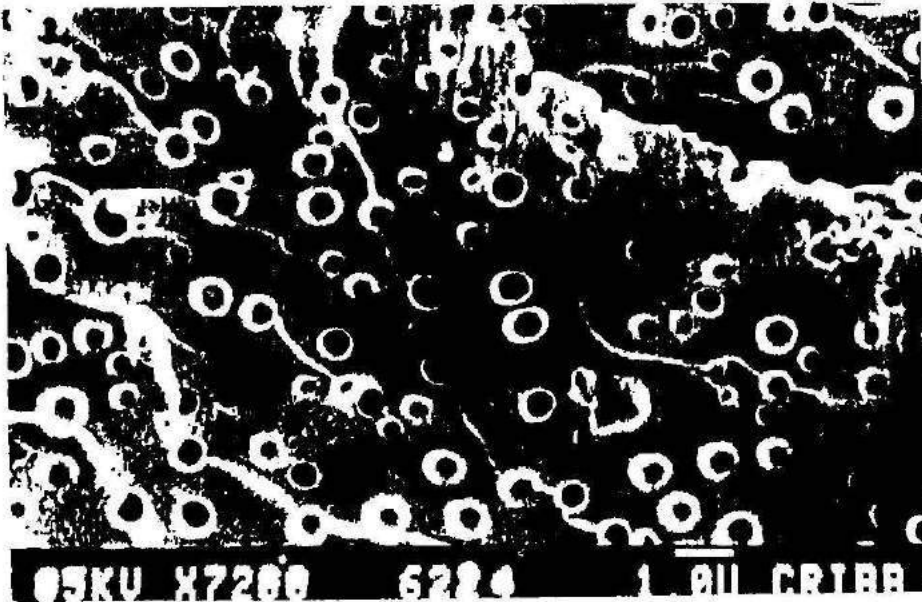
La Figura 22 presenta las microfotografías de SEM obtenidas para el sistema DGEBA/EDA - CO, curado a 40°C y con distintos porcentajes en volumen de CO.



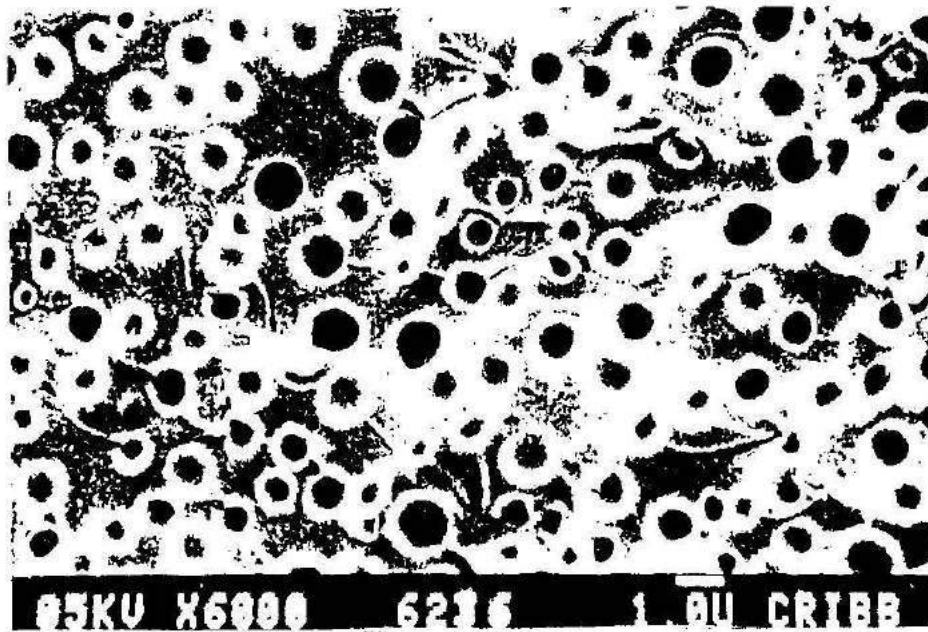
(a)



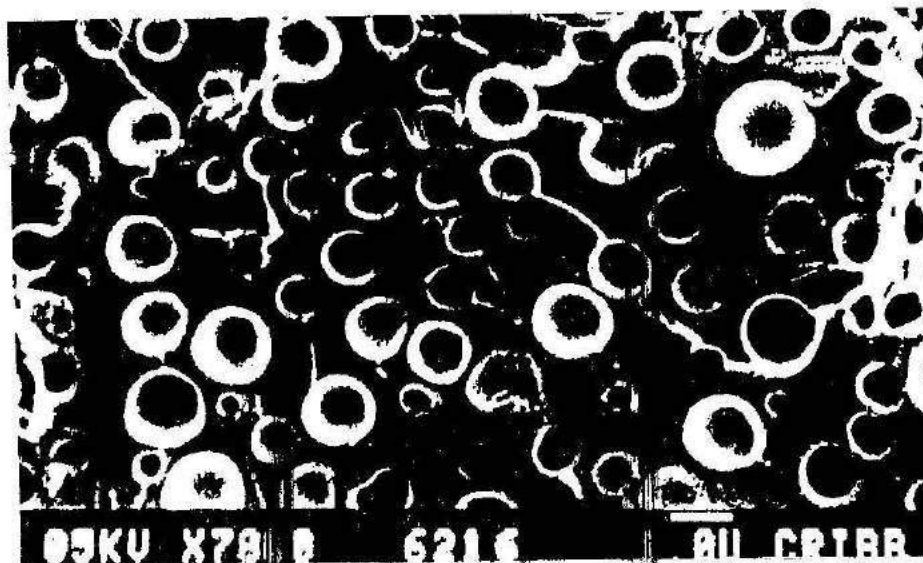
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 22: Fotomicrografías de SEM de muestras conteniendo distintas fracciones volumétricas de CO y curadas a 40°C (poscuradas a 120°C): (a)  $\phi_{CO} = 0.06$ , (b)  $\phi_{CO} = 0.084$ , (c)  $\phi_{CO} = 0.12$ , (d)  $\phi_{CO} = 0.17$ , (e)  $\phi_{CO} = 0.23$ .



La fracción volumétrica de fase dispersa aumenta con  $\phi_{CO}$ , como lo indica la Figura 23. Para  $\phi_{CO} > 0.06$ ,  $V_D > \phi_{CO}$ , lo que implica que los dominios dispersos contienen una considerable cantidad de la mezcla estequiométrica diepoxi - diamina. Esta observación es común en mezclas estequiométrica diepoxi - diamina. Esta observación es común en sistemas epoxi modificados (Verchère et al., (1991 a)), y se explica por la ecuación de Flory - Huggins: la composición de la fase dispersa no es de CO puro sino una solución de epoxi - amina en CO (Williams et al., (1984); Vázquez et al., (1987); Moschiar et al., (1991)).

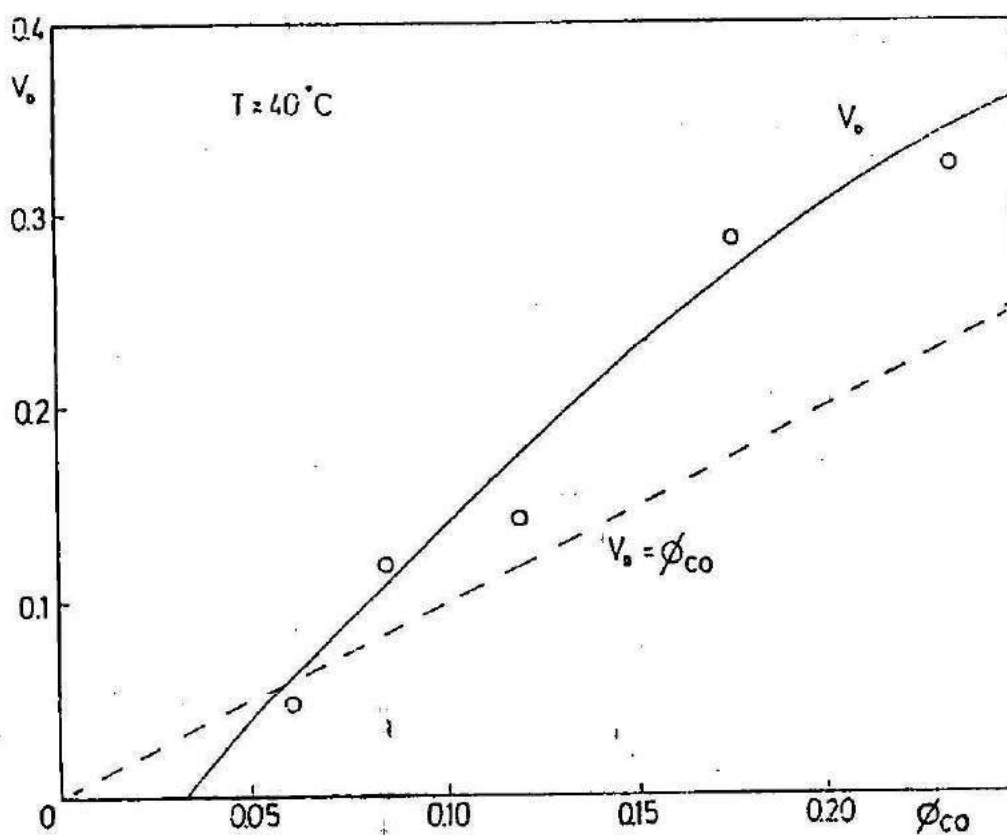


Figura 23: Fracción volumétrica de fase dispersa,  $V_D$ , en función de la fracción volumétrica de CO,  $\phi_{CO}$ .

El hecho de que  $V_D$  se anule para un valor crítico de  $\phi_{CO}$ , proviene de la forma de la curva binodal (Figura 24). Para  $\phi_{CO} < \phi_{COcrit}$ , no se espera separación de fases (el CO debe quedar, sin embargo, excluido

del gel final ya que la  $T_g$  de la matriz es prácticamente igual a  $T_{g0}$ .

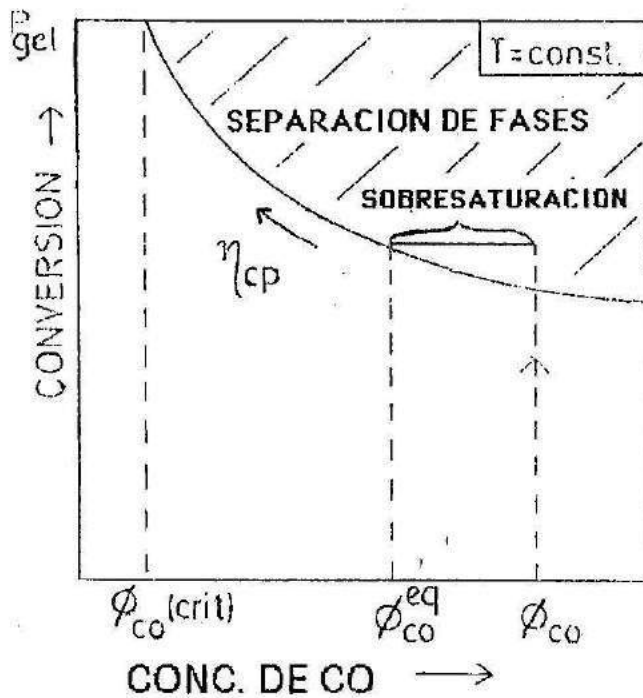


Figura 24: Representación cualitativa de un diagrama  $p$  vs.  $\phi_{CO}$ .  
La  $\eta_{cp}$  aumenta con la conversión.

Cuando una muestra con  $\phi_{CO} = 0.036$ , curada a  $60^\circ\text{C}$ , se observó por SEM no se encontró evidencia de una separación de fases, análoga a las mostradas en la Figura 22, como lo demuestra la fotografía de la Figura 25 (los huecos que se observan ocupan una fracción volumétrica menor al 1%).

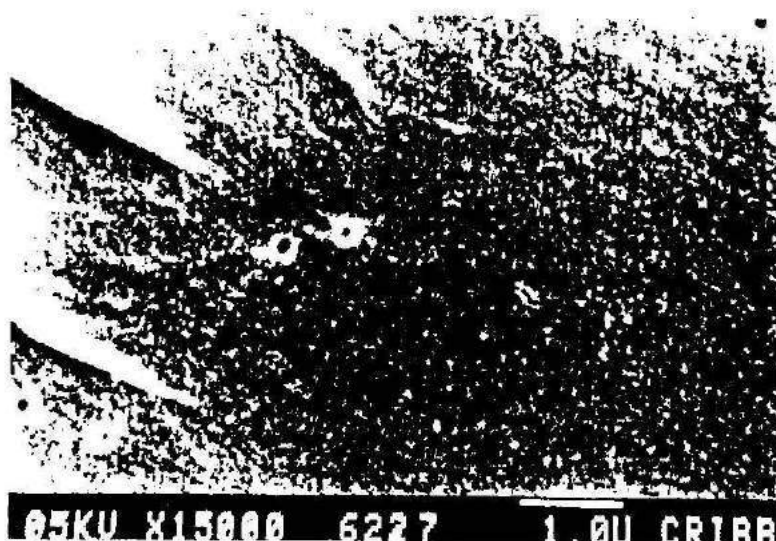


Figura 25: Fotomicrografía de una muestra curada a 60°C con  $\phi_{CO}=0.036$

La Figura 26 representa la concentración de partículas por unidad de volumen,  $P$  y diámetro medio,  $\bar{D}$ , en función de la fracción volumétrica inicial de CO (las muestras fueron curadas a 40°C y poscuradas a 120°C). Se observa un abrupto descenso de  $P$  y un aumento de  $\bar{D}$  a medida que aumenta  $\phi_{CO}$ , hasta  $\phi_{CO} = 0.176$ .

Mientras que el aumento de  $\bar{D}$  es una tendencia que ya ha sido observada en otros sistemas (Riew et al., (1976); Kunz - Douglas et al., (1980); Kunz et al., (1982); Chan et al., (1984); Bartlet et al., (1985); Kinloch & Hunston, (1987); Montarnal et al., (1989); Verchère et al., 1991)), el descenso de  $P$  con la fracción volumétrica inicial de modificador no ha sido reportado previamente. Para gomas comerciales con cierto grado de polidispersidad, no se han encontrado tendencias netas (Montarnal et al., (1989); Verchère et al., (1991)).

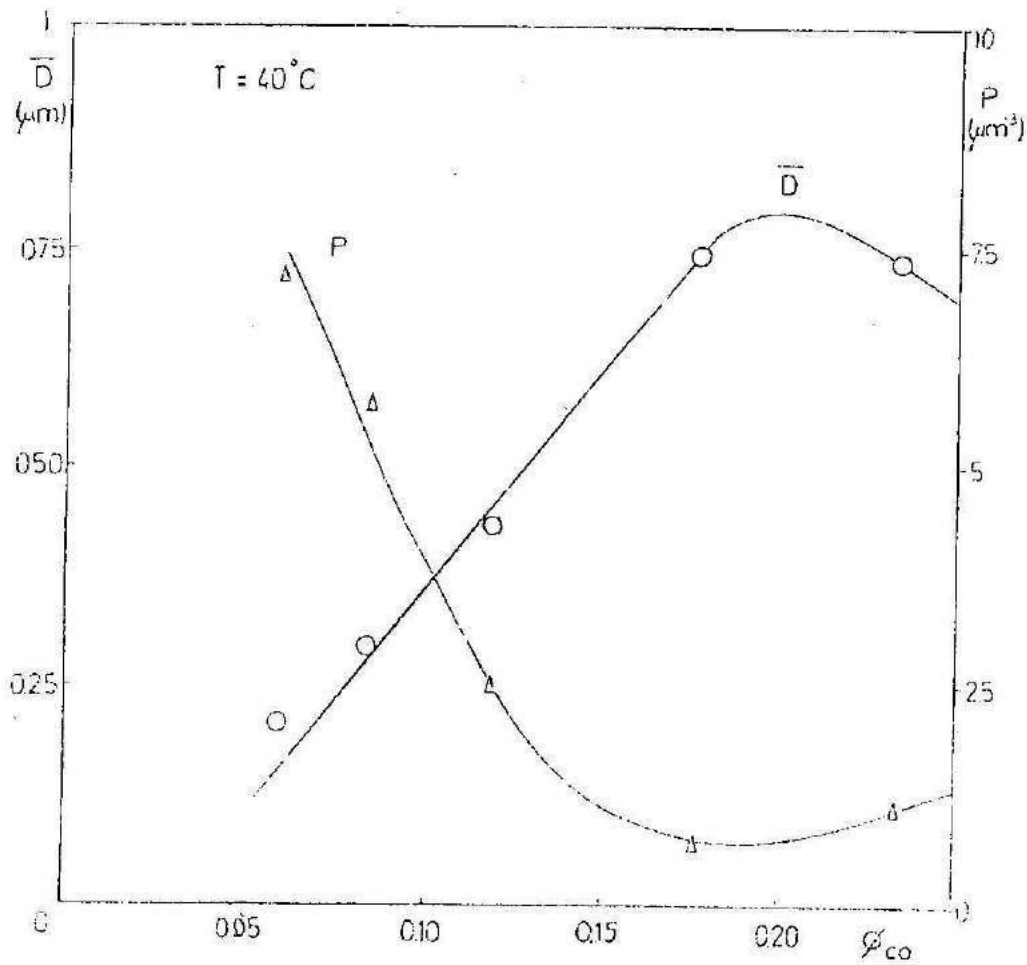


Figura 26: Concentración de partículas,  $P$ , y diámetro promedio,  $\bar{D}$  en función de de la fracción volumétrica inicial de CO. Las muestras fueron curadas a  $40^{\circ}C$  y poscuradas a  $120^{\circ}C$ .

Esta clara tendencia observada en nuestro sistema modelo será utilizada para estudiar más a fondo la naturaleza del proceso de separación de fases, ya que las ecuaciones constitutivas para los procesos de nucleación y crecimiento utilizadas, hasta ahora, en la simulación de la separación de fases, predicen un aumento de  $P$  con el incremento de la cantidad inicial de elastómero (Williams et al., (1984); Moschiar et al., (1991)).

La explicación de la tendencia observada se relaciona con el

aumento de la viscosidad en el punto de nube ( $\eta_{cp}$ ), a medida que  $\phi_{CO}$  disminuye, debido al aumento en  $p_{cp}$  (Figura 24). Este hecho ha sido probado experimentalmente para un sistema epoxi - modificado particular (Verchère et al., (1990(a))).

Cuando  $p > p_{cp}$  el sistema entra en la zona metaestable. La sobresaturación resultante ( $\phi_{CO} - \phi_{CO}^{*a}$ ), (Figura 24), puede ser disipada por nucleación y crecimiento. Esta competencia determina los valores de  $P$  y  $\bar{D}$ . Los resultados obtenidos experimentalmente pueden ser explicados aceptando que las velocidades de nucleación y crecimiento depende de  $\eta_{cp}$ , como lo indica la Figura 27. Un sistema rico en CO separará fases en una zona de baja viscosidad, donde el crecimiento prevalece sobre la nucleación (Figura 27), obteniéndose menos partículas más grandes; lo inverso ocurre en formulaciones pobres en CO. Este comportamiento puede originar las tendencias observadas para  $P$  y  $\bar{D}$  (Figura 26).

Para altas concentraciones de CO,  $\bar{D}$  pasa por un máximo mientras que  $P$  pasa por un mínimo. En estas condiciones hay una pequeña variación de  $p_{cp}$  (y la  $\eta_{cp}$  asociada), con  $\phi_{CO}$ . Una posible explicación a este comportamiento puede ser el hecho de que  $\eta_{cp}$  aumenta con la cantidad de modificador en la formulación (Verchère et al., (1990 a)). Como la dependencia de  $\eta_{cp}$  con  $\phi_{cp}$  no es tan significativa como con  $p_{cp}$ , el efecto se hace relevante cuando  $p_{cp}$  no varía significativamente con  $\phi_{CO}$ , por ejemplo para composiciones cercanas al punto crítico de la curva binodal.

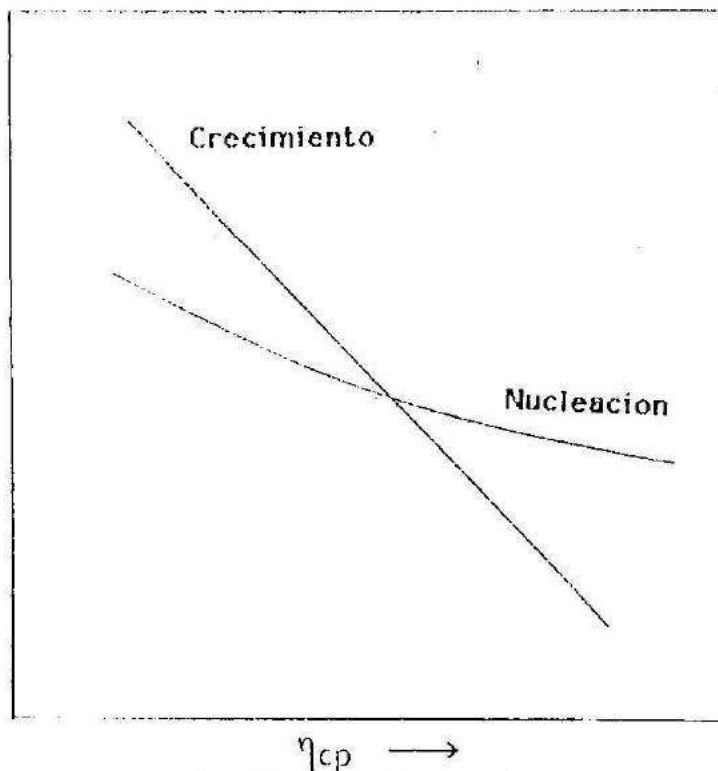


Figura 27: Representación cualitativa de la dependencia de de las velocidades de nucleación y crecimiento con  $\eta_{cp}$ .

La fuerte influencia  $\eta_{cp}$  sobre las morfologías fue observada por Montarnal et al. (1989). A bajas temperaturas de curado obtuvieron un sistema con muchas partículas pequeñas; a altas temperaturas, se obtuvo un sistema con pocas partículas más grandes. El aumento de temperatura produce un descenso en la viscosidad y esto, hace prevalecer el crecimiento sobre la nucleación. Pero una variación en la temperatura produce variaciones en la miscibilidad y en las velocidades relativas de polimerización y de separación de fases. No es posible evaluar las variaciones de  $\eta_{cp}$  con la temperatura, sin considerar los otros factores.

El presente estudio realizado a temperatura constante, indica que  $\eta_{cp}$  afecta las velocidades relativas de nucleación y crecimiento, y constituye un factor significativo en el control de las morfologías

finales.

La Figura 28 muestra las distribuciones acumulativas de tamaños de partículas para distintas concentraciones de CO. Aumentando  $\phi_{CO}$ , se observa que las distribuciones se ensanchan. Este se debe a que la separación de fases tiene lugar en un rango amplio de conversiones (Figura 18, Capítulo 5). Para altas concentraciones de CO, la segregación de una segunda fase comienza en un medio de baja viscosidad dando pocas partículas grandes. A medida que la polimerización continúa,  $\eta_{cp}$  aumenta (pcp aumenta), mientras que el área superficial por unidad de volumen que aportan las partículas para crecer, disminuye. Ambos factores se conjugan para que la nucleación aumente en forma continua respecto del crecimiento, generando un ensanchamiento de las distribuciones.

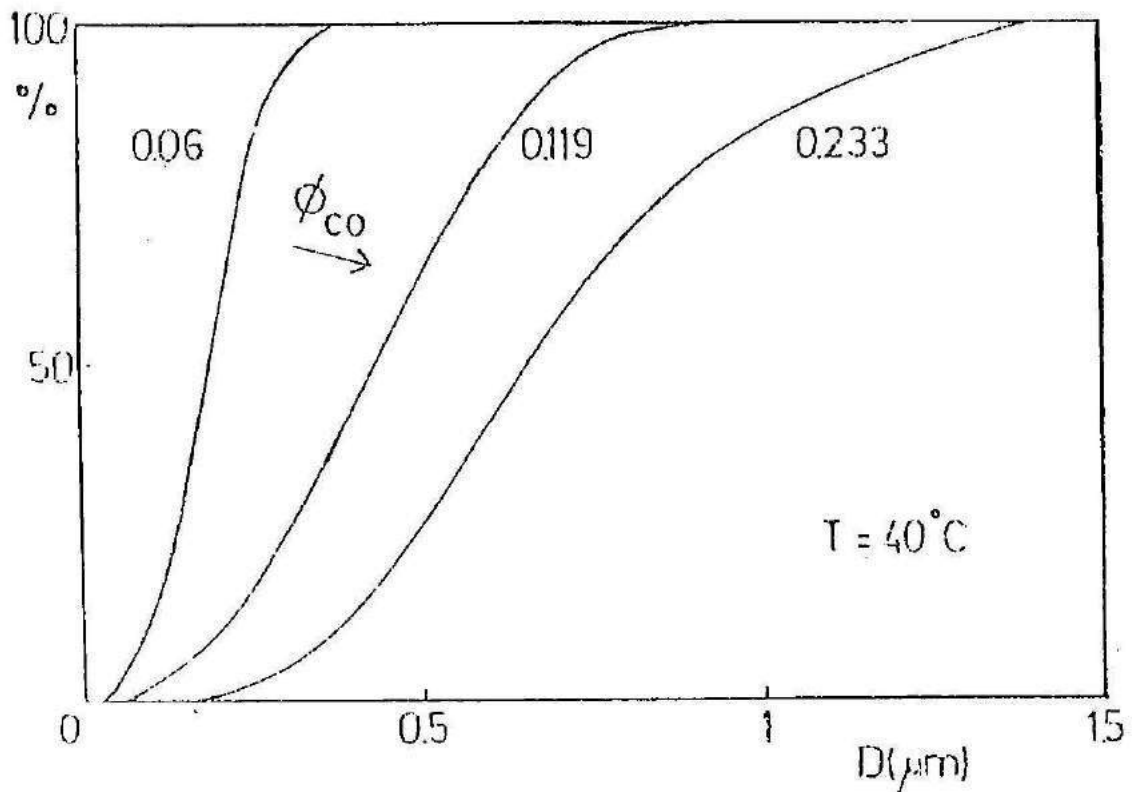
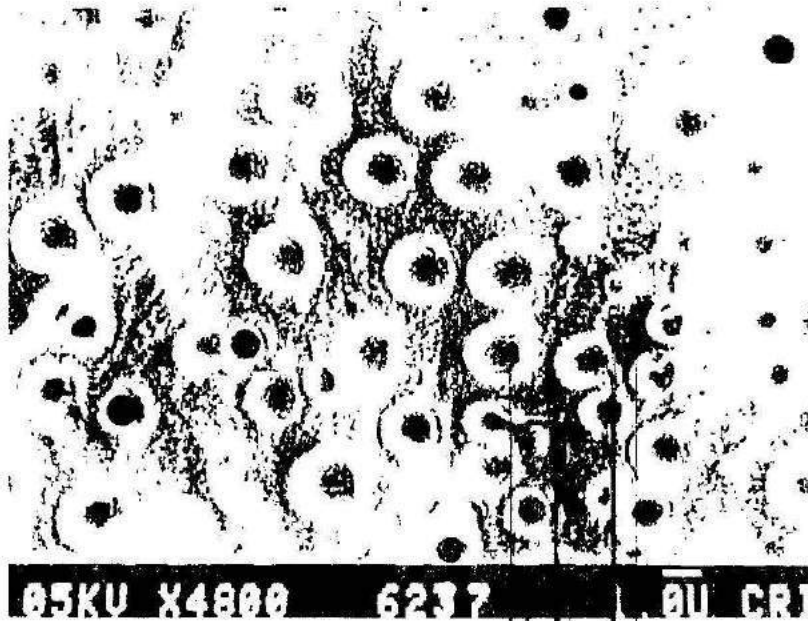


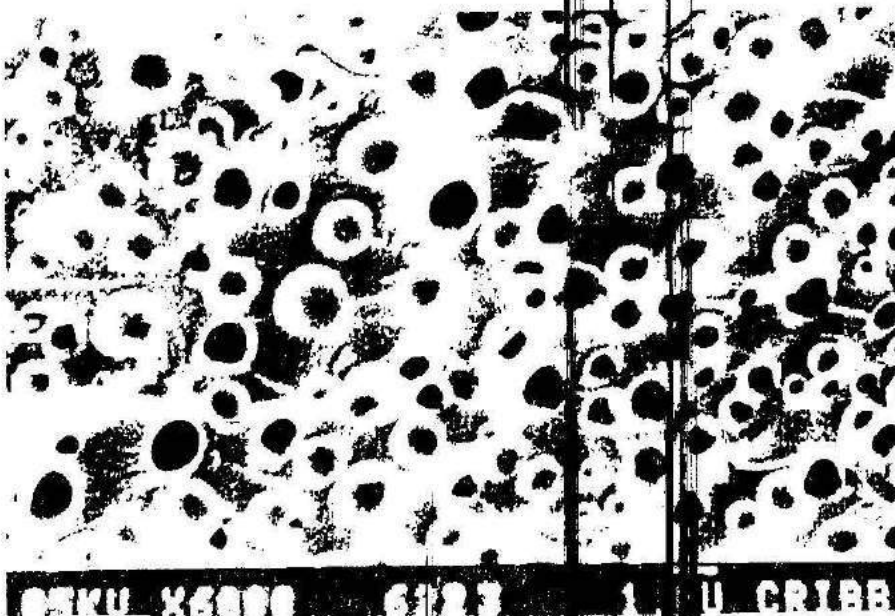
Figura 28: Distribuciones acumulativas de tamaños de partículas de muestras curadas a  $40^\circ\text{C}$ , poscuradas a  $120^\circ\text{C}$ , para distintos valores de  $\phi_{CO}$ .

Influencia de la temperatura de curado sobre las morfologías

La Figura 29 muestra las morfologías generadas para la misma concentración inicial de CO ( $\phi_{CO} = 0.176$ ), y 4 temperaturas de curado diferentes: 40, 50, 60 y 70°C.



(a)



(b)



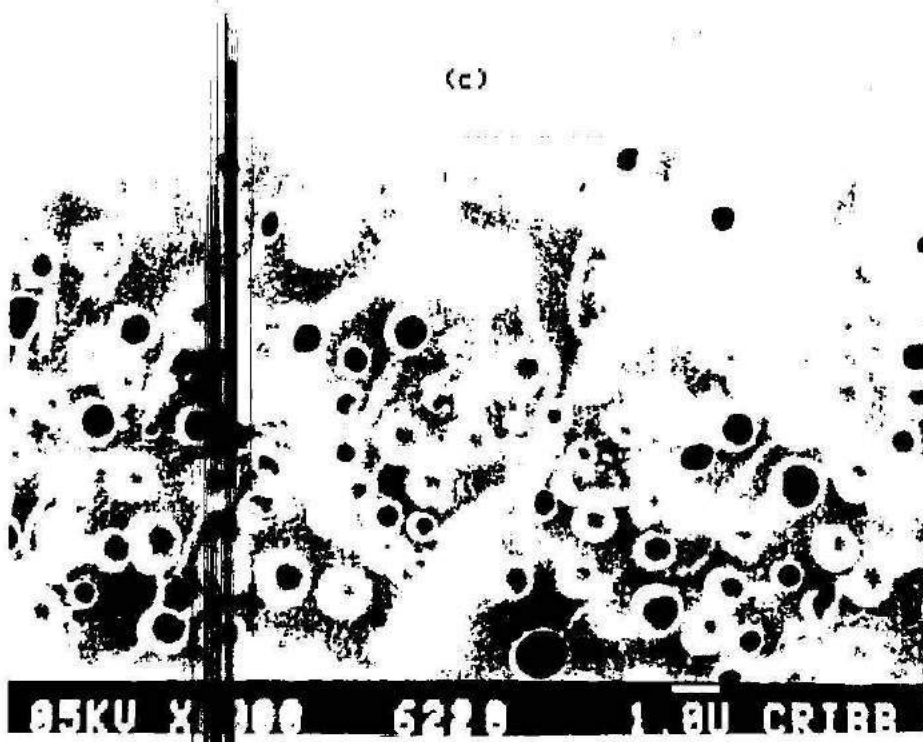
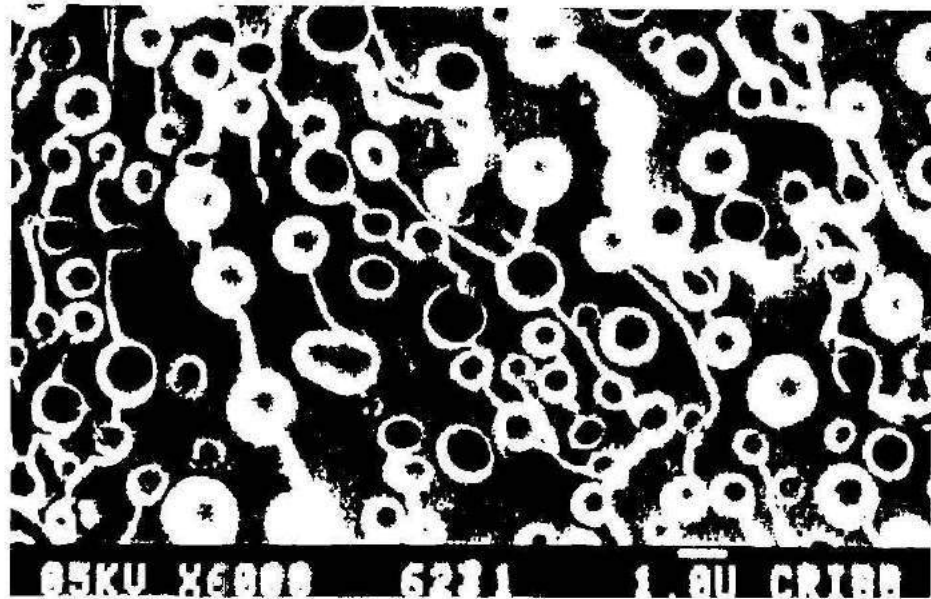


Figura 29: Fotomicrografías de SEM de muestras conteniendo 15% de CO ( $\phi_{CO} = 0.76$ ), curadas a distintas temperaturas (poscuradas a  $120^{\circ}\text{C}$ ): (a)  $T = 25^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T = 40^{\circ}\text{C}$ , (c)  $T = 50^{\circ}\text{C}$ , (d)  $T = 70^{\circ}\text{C}$ .

Las tendencias obtenidas para  $P$  y  $\bar{D}$  en función de la temperatura de curado, se representan en la Figura 30. En todos los casos,  $\phi_{CO} = 0.176$ .  $P$  y  $\bar{D}$  siguen tendencias opuestas:  $\bar{D}$  pasa por un máximo mientras que  $P$  pasa por un mínimo. Nuevamente, este resultado puede adjudicarse a la competencia entre las velocidades de nucleación y crecimiento. La presencia de un máximo en  $\bar{D}$  (y un mínimo en  $P$ ) puede explicarse combinando los efectos de la temperatura y conversión sobre la viscosidad en el momento de la separación de fases.

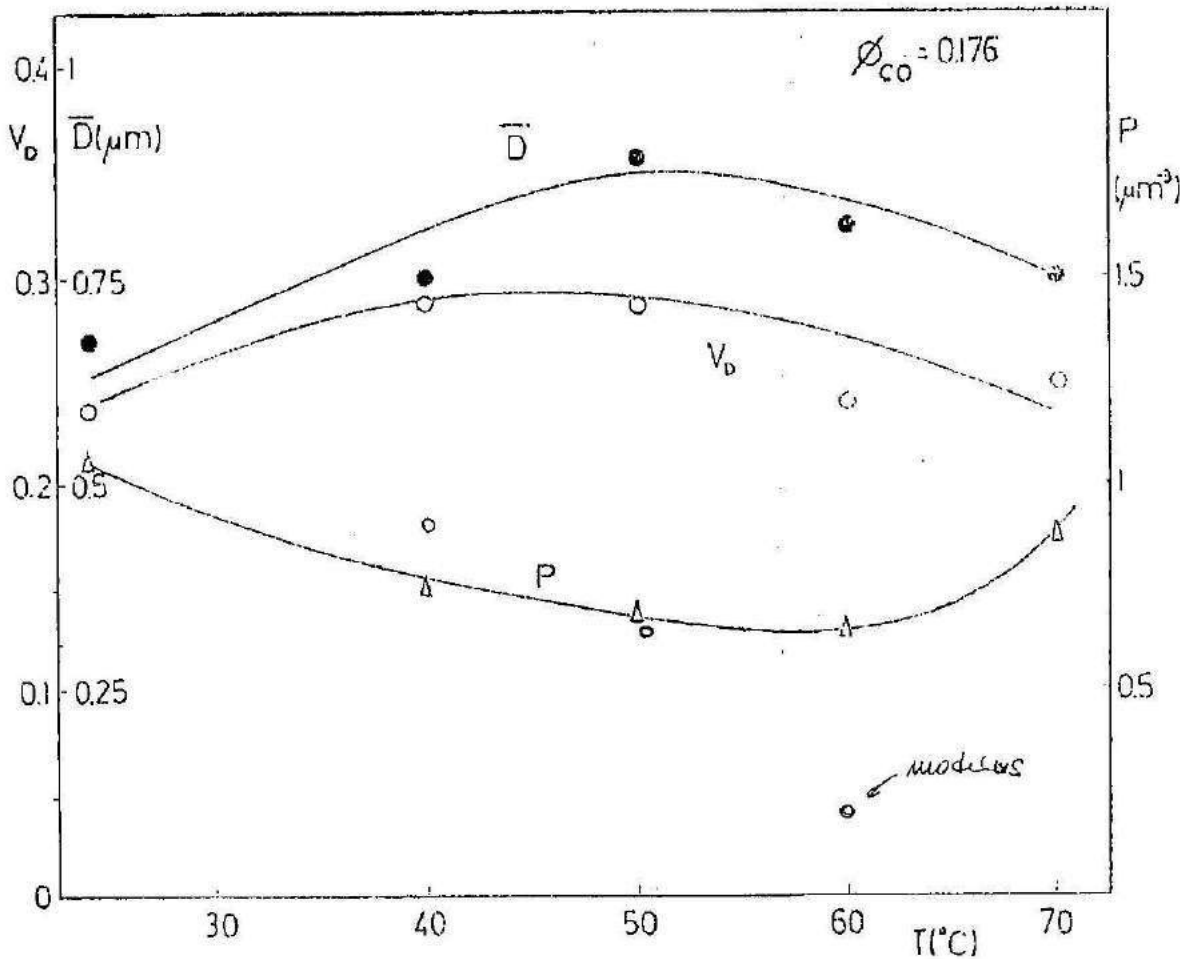


Figura 30: Parámetros morfológicos obtenidos para diferentes temperaturas para muestras con  $\phi_{CO} = 0.176$ .

A temperaturas bajas, el efecto de la temperatura prevalece ( $p_{cp}$  está lejos de  $p_{gel}$ ) y  $\eta_{cp}$  aumenta, cuando la temperatura disminuye. Esto lleva obtener partículas más pequeñas, pero más numerosas. Esta es la tendencia observada en los sistemas epoxi - modificados con elastómeros comerciales (Chan et al., (1984); Montarnal et al., (1989); Verchère et al., (1991)). A altas temperaturas,  $p_{cp}$  está más cerca de  $p_{gel}$  (Figura 18, Capítulo 5). Esto produce un gran aumento de  $\eta_{cp}$  (ya que tiende a infinito en la gelación) que contrapesa el efecto opuesto de la temperatura. El resultado es un aumento de  $P$  y el correspondiente descenso de  $\bar{M}$ , al aumentar la temperatura. De esta forma, se predice un máximo para  $\bar{M}$  y un mínimo para  $P$ , con el aumento de temperatura.

Para el  $V_D$  se observa un máximo aplanado (Figura 30) lo que concuerda con los resultados experimentales reportados por Manzione et al., (1981 a). El descenso de  $V_D$  a altas temperaturas se basa en la mayor miscibilidad del sistema (Manzione et al., (1981 a); Williams et al., (1984)). Esta tendencia ha sido verificada experimentalmente para varios sistemas epoxi - modificados (Manzione et al., (1981 a y b)). El descenso de  $V_D$  a bajas temperaturas se explica por el arresto de la separación de fases por vitrificación (Figura 18, Capítulo 5). En cualquier caso, así la gelación se alcance lentamente en el estado vítreo o rápidamente en la etapa de poscurado, una parte del modificador (CO) permanece disuelto en la matriz, después de la gelación. En este caso, el modificador actúa tanto como un agente ductilizador y plastificante de la matriz.

### III.- Conclusiones

\* La concentración,  $P$  y el diámetro medio,  $\bar{D}$ , de partículas de fase dispersa siguen tendencias opuestas cuando varía  $\phi_{CO}$  o la temperatura. Esto pudo ser explicado suponiendo que la competencia entre las velocidades de nucleación y crecimiento está determinada por la viscosidad en el punto de nube,  $\eta_{cp}$ . Para valores bajos de  $\eta_{cp}$  prevalece el crecimiento sobre la nucleación, generando pocas partículas grandes; la tendencia opuesta se observa para valores altos de  $\eta_{cp}$ . Las ecuaciones constitutivas de nucleación y crecimiento utilizadas en simulaciones del proceso de separación de fases no predicen esta tendencia, por lo que deberán ser modificadas para tener en cuenta este efecto, como se discutirá en el Capítulo 7.

\* Cuanto mayor es el rango de conversiones entre  $p_{cp}$  y  $p_{gel}$ , más ancha es la distribución de tamaños de partículas. Esto puede explicarse de la siguiente forma: las primeras partículas generadas pueden crecer hasta un tamaño relativamente grande debido a que  $\eta_{cp}$  se mantiene baja. A medida que la polimerización procede, la viscosidad aumenta mientras que el área superficial por unidad de volumen disponible para que la partícula crezca, disminuye. Esto resulta en un incremento continuo de la nucleación sobre el crecimiento, y un aumento en el ancho de la distribución de tamaños de partículas.

\* La fracción volumétrica de fase dispersa aumenta con el aumento de  $\phi_{CO}$ . Para  $\phi_{CO} > 0.06$ ,  $V_D > \phi_{CO}$ . Esto demuestra que hay una considerable cantidad de mezcla diepoxi- diamina en los dominios dispersos, como se ha demostrado para otros sistemas similares.

\* El presente estudio, realizado a temperatura constante, indica que  $\eta_{cp}$  afecta las velocidades relativas de nucleación y crecimiento, y constituye un factor significativo en el control de las morfologías finales.

## CAPITULO 7.

### MODELADO DEL PROCESO DE SEPARACION DE FASES

En el Capítulo 6 se analizaron las tendencias experimentales observadas para la concentración de partículas de fase dispersa,  $P$ , el diámetro promedio,  $\bar{D}$  y la fracción volumétrica de fase dispersa,  $V_D$ , en función de la concentración de CO en la formulación y de la temperatura.

El objetivo de este Capítulo es discutir un modelo de separación de fases utilizado previamente (Williams et al., (1984); Vázquez et al., (1987); Moschiar et al., (1991)).

#### I.- Descripción del proceso de separación de fases

El proceso de separación de fases es habitualmente descrito en términos de dos mecanismos: descomposición por nucleación y crecimiento o descomposición espinodal.

La separación de fases que se produce en el sistema DGEBA/EDA-CO se describe en términos del mecanismo de nucleación y crecimiento. Las morfologías observadas para el sistema DGEBA/EDA-CO son del tipo de las halladas en la mayoría de los sistemas epoxi modificados: dominios esféricos dispersos en una matriz. Muchos autores han atribuido el origen de tales morfologías al mecanismo de nucleación y crecimiento (Kinloch, (1989); Verchère et al., (1990 a); Verchère et al., (1991); Moschiar et al., (1991)).

El mecanismo de descomposición espinodal, se manifiesta usualmente en morfologías con cierto grado de conectividad (dominios interconectados).

La posibilidad de que se produzca uno u otro mecanismo dependerá de la siguiente relación

$$K = \frac{\text{velocidad de sep. de fases}}{\text{velocidad de polimerización}}$$

En la Figura 31 se indican distintas trayectorias en la zona metaestable (entre la curva de equilibrio y la espinodal).

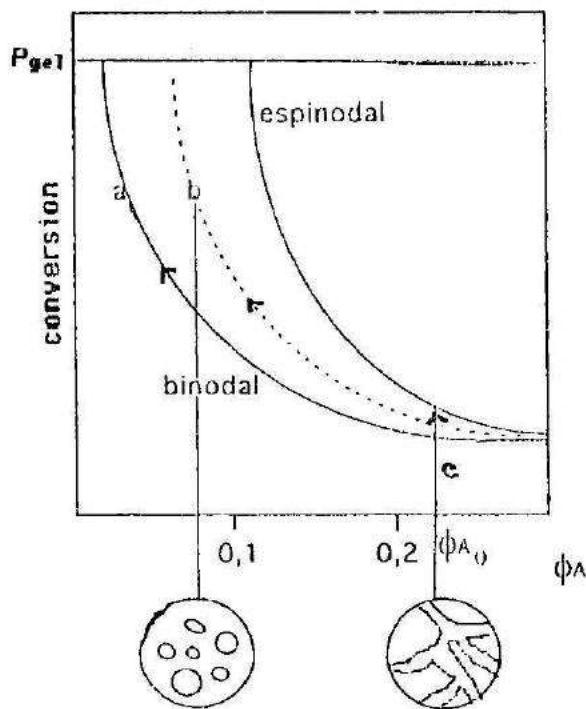


Figura 31: Trayectorias y morfologías relacionadas con los mecanismos de separación de fases.

Si  $K \rightarrow \infty$ , la separación alcanza el equilibrio y la trayectoria de la fase segregada seguirá la binodal (trayectoria a en la Figura 31)

Si  $K \rightarrow 0$ , la velocidad de polimerización es mucho mayor que la de separación de fases y se alcanzará rápidamente la zona inestable y

la separación procede de forma espontánea y continua, como lo indica la trayectoria c, de la Figura 31.

La trayectoria b de la Figura 31, presenta un caso intermedio donde la velocidad no es tan alta como para que el sistema alcance la curva de equilibrio y la separación se produce por nucleación y crecimiento.

Algunos autores (Yamanaka et al., (1989); Hsieh et al., (1989)), han postulado que la separación de fases ocurre siempre pasando por un intermedio de descomposición espinodal. El esquema que proponen estos autores se representa en la Figura 32, donde se indica que los dominios esféricos provienen de la fragmentación de una estructura inicialmente interconectada. Sin embargo, esta hipótesis no ha podido ser corroborada experimentalmente. Los estudios reportados por estos autores consideran sistemas muy reactivos ( $K \rightarrow 0$ ) y/o con composiciones cercanas al punto crítico, donde la zona metaestable es tan angosta que pequeños incrementos de conversión llevan al sistema a la zona inestable.

Moschiar et al., (1991), han reportado que, en sistemas epoxi modificados, los valores de tensión interfacial son relativamente bajos y ésta es la causa de que la separación de fases proceda por nucleación y crecimiento. En particular, las morfologías obtenidas para nuestro sistema han podido ser explicadas cualitativamente en términos de la competencia entre los procesos de nucleación y crecimiento, como se ha discutido en el Capítulo 6.



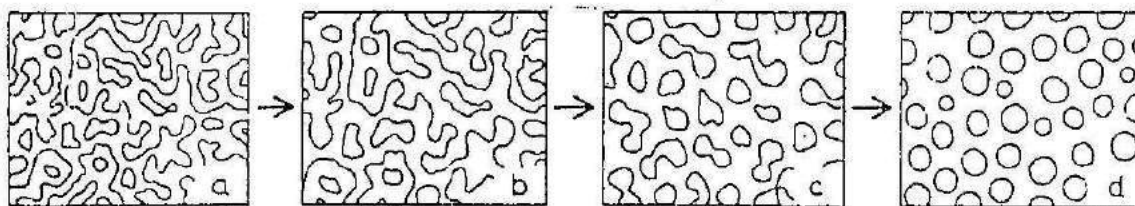


Figura 32: Representación del esquema propuesto por Yamanaka et al. (1989). a) Desarrollo de una estructura interconectada, b) la misma estructura crece, c) se alcanza una estructura fragmentada, d) se generan finalmente los dominios esféricos.

## II.- Modelo de separación de fases

El modelado del proceso requiere el análisis de la termodinámica del sistema para describir las curvas binodal y espinodal durante la polimerización, la evolución de la viscosidad con la conversión, y ecuaciones constitutivas para la cinética de la polimerización y la cinética de la separación de fases.

### Termodinámica

El análisis termodinámico del sistema reactivo ha sido discutido en el Capítulo 4. Se utilizó la aproximación de sistema pseudobinario de Flory - Huggins, válida para dilución infinita.

La variación de la energía libre de mezcla, está dada por la ecuación (18), en función de los volúmenes molares de cada componente. La expresión de la relación entre el parámetro de interacción,  $\Lambda$  y la temperatura está dada por la ecuación (39), con  $\Lambda_0 = 33.51 \text{ J cm}^{-3}$  y  $\Lambda_T = -7.47 \cdot 10^{-2} \text{ J cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

La predicción de la curva binodal y de la espinodal se realiza resolviendo la ecuación (18) para una tangente común en un diagrama

resolviendo la ecuación (18) para una tangente común en un diagrama  $\Delta G$  vs  $\phi_{CO}$ , por los métodos usuales, como ya se ha discutido previamente.

### Cinética de la polimerización

La ecuación constitutiva para la cinética de la polimerización se ha presentado en el Capítulo 5. La ecuación (49) da la variación de la conversión con el tiempo. La relación de la constante específica de reacción,  $k$ , con la temperatura está dada por la ecuación (50).

### Evolución de la viscosidad

Se determinó la viscosidad inicial del sistema IGERA/EDA,  $\eta_0$ , (Apéndice 1). En la Figura 33 se representan los valores experimentales obtenidos como  $\ln \eta_0$  vs.  $1/T$ . La función que describe el comportamiento del  $\ln \eta_0$  con la temperatura absoluta es la siguiente:

$$\ln \eta_0 \text{ (mPas)} = -16.43 + \frac{7100}{T(K)} \quad (56)$$

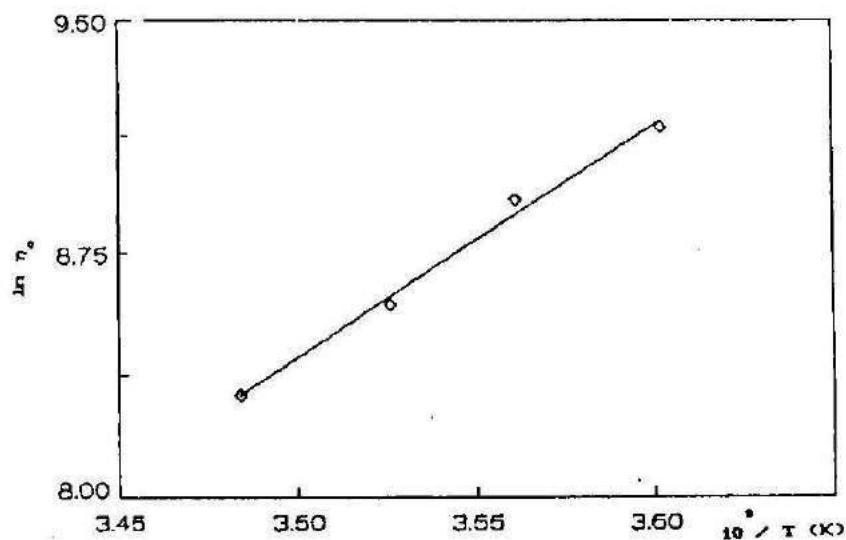


Figura 33: Valores experimentales de  $\eta_0$  para el sistema IGERA/EDA vs. la inversa de la temperatura.

Se determinó la variación de la viscosidad del sistema DGEBA/EDA con el tiempo a bajas temperaturas (de modo que la exotermia de la reacción fuese controlable). Por medio de la expresión cinética (ecuación (51)), se transformaron los tiempos a escala de conversiones, para obtener una función que relacione la viscosidad con la conversión. En la Figura 34 se representan los puntos experimentales como la relación  $\ln \eta/\eta_0$  y la función de ajuste (línea llena) en función de la conversión. Se obtiene la siguiente relación:

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = 3.43 p + 36.306 p^2 \quad (57)$$

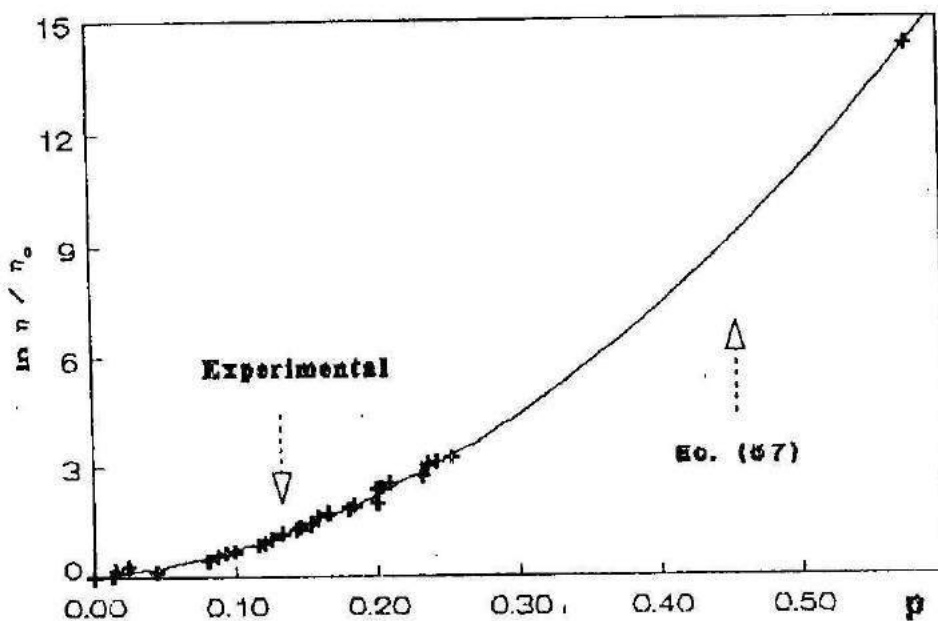


Figura 34: Variación de  $\eta/\eta_0$  para el sistema DGEBA/EDA en función de la conversión.

#### Separación de fases

Para generar la fuerza impulsora que produzca la separación de

fases, el sistema debe entrar en la zona metaestable. La Figura 35 representa un gráfico cualitativo de energía libre por unidad de volumen vs.  $\phi_A$ , ( $\phi_A = \phi_{CO}$ ) para una determinada conversión, que ubica al sistema en la zona metaestable.  $\phi_{AC}$  es la composición en CO para la conversión particular;  $\phi_A^\alpha$  y  $\phi_A^\beta$  son las composiciones de equilibrio. Cuando  $\phi_{AC}$  es mayor que  $\phi_A^\alpha$  el sistema está en la zona metaestable. La línea tangente a  $\phi_{AC}$  da la energía libre virtual por unidad de volumen de una solución segregada a partir de una composición  $\phi_{AC}$ . La línea continua representa la función energía libre por unidad de volumen,  $\Delta G_v$  vs  $\phi_A$ . La energía libre involucrada en la separación de una fase,  $\Delta G_N$ , está dada por la distancia entre la línea tangente en  $\phi_{AC}$  a la curva de energía libre. Para  $\phi_{AN}$ , se obtiene el máximo valor de energía libre,  $\Delta G_N$ , por lo que  $\phi_{AN}$  representa la composición de la fase que se separa cuando la composición de la fase continua es  $\phi_{AC}$ .

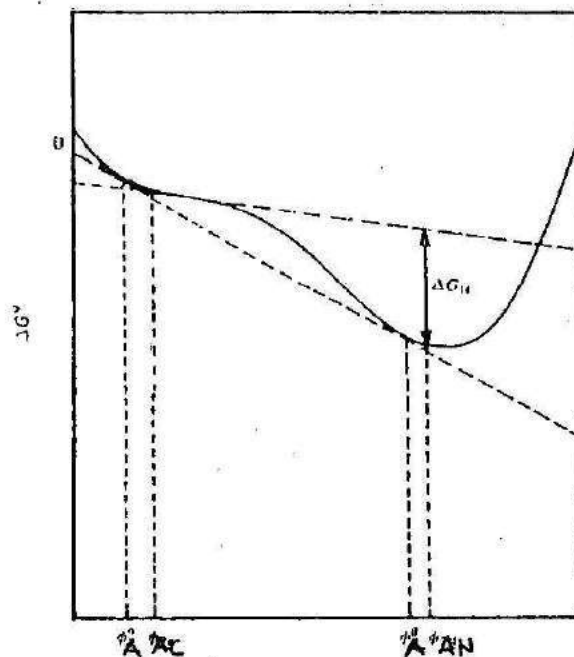


Figura 35: Energía libre de mezcla por unidad de volumen vs fracción volumétrica de modificador.  $\Delta G_N$  es la energía libre asociada a la separación de fases.

### Velocidad de nucleación

La importancia de la tensión interfacial en la separación de fases se relaciona con el hecho de que la formación de una partícula esférica está gobernada por el cambio energía libre, que se expresa como:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_N + 4 \pi r^2 \sigma \quad (58)$$

donde  $r$  es el radio de la partícula esférica y  $\sigma$  es la tensión interfacial. En la Figura 36 se representa la ecuación (58).  $\Delta G$  alcanza el valor máximo ( $\Delta G_c$ ) para el radio crítico,  $r_c$ . De la ecuación (58):

$$r_c = \frac{2\sigma}{|\Delta G_N|} \quad (59)$$
$$\Delta G_c = \frac{16 \pi \sigma^3}{3 |\Delta G_N|^2}$$

Aquellas partículas que alcancen un radio  $r = r_c$  se transforman en núcleos y su crecimiento hace decaer la energía libre, como lo indica la Figura 36.

La expresión para la velocidad de nucleación homogénea para fases condensadas se expresa como (Doremus, (1985)):

$$\frac{dP(r_c)}{dt} = N_0 D_{A,B} \exp(-\Delta G_c / kT) \quad (60)$$

donde  $P(r_c)$  es la concentración volumétrica de partículas de fase dispersa (núcleos) con un radio crítico,  $r_c$ ;  $D_{A,B}$  es el coeficiente de difusión del modificador en la matriz;  $N_0$  es un factor ajustable

(relacionado con la frecuencia de colisiones);  $k$  es la constante de Boltzman.

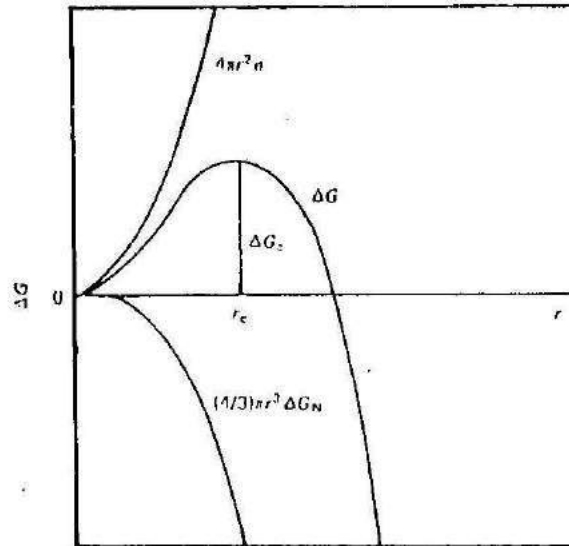


Figura 36: Energía asociada a la formación de una partícula esférica.

Para calcular la velocidad de nucleación se deben estimar  $D_{A,B}$  y  $\sigma$ . El parámetro  $N_0$  se ajusta comparando la concentración de partículas de fase dispersa medida experimentalmente para una condición particular ( $T$  y  $\phi_{CO}$ ), con el obtenido por la simulación. Luego, se utilizó el mismo valor  $N_0$  para todas las otras condiciones de separación de fases.

Para la tensión interfacial se propone una ley del tipo (Moschiar et al., (1991)):

$$\sigma = \sigma_0 (\phi_{AN} - \phi_{AC}) \quad (61)$$

donde  $\phi_{AN}$  es la concentración del modificador expresada como fracción volumétrica, en la fase segregada a una determinada conversión y  $\phi_{AC}$

es la concentración de modificador a la misma conversión en la fase continua.  $\infty$  se varió ampliamente dentro del rango de valores probables, como se verá más adelante.

El coeficiente de difusión  $D_{A,B}$  se estima por medio de la ecuación de Stokes - Einstein:

$$D_{A,B} = D^0 \frac{T}{\eta(p,T)} \quad (62)$$

válida a dilución infinita.  $\eta$  es la viscosidad del sistema diepoxi/diamina para una cierta conversión ( $p$ ) y temperatura ( $T$ ).

El valor de  $D_{A,B}$  se determina analizando el valor del coeficiente de difusión inicial ( $p=0$ ). En líquidos con viscosidades similares a la del agua el orden de  $D_{A,B}$  es de  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Se han reportado coeficientes de difusión a conversión cero del orden de  $10^{-5} - 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (Weiching Yu et al., (1990)). Nuestro sistema posee una viscosidad de 520 mPas a  $40^\circ\text{C}$ . Por lo tanto, de la ecuación (62).

$$D^0 \cong \frac{(10^{-5} - 10^{-6}) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \times 520 \text{ mPa s}}{313 \text{ K}} \quad (63)$$

El valor elegido para  $D^0$  fue,  $D^0 = 5.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ mPas/K}$ , lo que conduce a un valor de  $D_{A,B}$  ( $p = 0$ ,  $T = 313 \text{ K}$ ) =  $3.37 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

A  $p = p_{gel}$ ,  $\eta \rightarrow \infty$ ,  $D_{A,B} \rightarrow 0$  y la nucleación se detiene por el aumento en la viscosidad, en las cercanías de la gelación.

La relación entre la velocidad de nucleación y de polimerización,  $N$ , es:

$$N = \frac{dP(r_c)}{dp} \quad (64)$$

### Velocidad de crecimiento

La fuerza impulsora que permite el crecimiento de las partículas está dada por la sobresaturación  $(\phi_{AC} - \phi_A^\alpha)$ , donde  $\phi_{AC}$  es la composición de modificador en la fase continua y  $\phi_A^\alpha$  es la composición de equilibrio.

Se define  $dP(r')$  = número de partículas por unidad de volumen que se generan a conversiones entre  $p'$  y  $p' + dp$ . A  $p = p'$  estas partículas tenían  $r' = r_c(p')$ . Para  $p > p'$  el radio creció hasta un valor  $r' > r_c(p')$ .

La velocidad de crecimiento se define como (Vázquez et al., (1987)):

$$\frac{4/3 \pi dP(r') dr'^3}{dt} = k_\phi 4 \pi r'^2 dP(r') (\phi_{AC} - \phi_A^\alpha) \quad (65)$$

donde  $k_\phi$  es el coeficiente de transferencia de masa, dado por (Sherwood et al., (1975)):

$$k_\phi = D_{A,B}/r' \quad (66)$$

Introduciendo la ecuación (66) en la (65) y reordenando, se obtiene:

$$r' \frac{dr'}{dt} = D_{A,B} (\phi_{AC} - \phi_A^\alpha) \quad (67)$$

La velocidad de crecimiento se detiene cuando  $p = p_{g=1}$ ,  $\eta \rightarrow \infty$  y  $D_{A,B} \rightarrow 0$ .



La relación entre la velocidad de crecimiento y la de polimerización es:

$$G = \frac{r' dr'}{dp} \quad (68)$$

### III.- Modelado de la separación de fases

Como se discutió en el Capítulo 6, las tendencias experimentales observadas para el diámetro medio y la concentración de partículas por unidad de volumen en función de  $\phi_{CO}$ , son opuestas: el  $\bar{D}$  aumenta con  $\phi_{CO}$  al mismo tiempo que P disminuye (Figura 26, Capítulo 6). Esta última tendencia no ha sido reportada previamente. Por otra parte, las ecuaciones constitutivas de nucleación y crecimiento utilizadas en sistemas del tipo epoxi modificados, predicen un aumento en la concentración de partículas de fase dispersa con la concentración de elastómero (Williams et al, (1984); Moschiar et al, (1991)).

Cuando el sistema entra en la zona metaestable, la sobresaturación se disipa por nucleación y crecimiento. La competencia entre ambas velocidades determinará los valores de P y  $\bar{D}$ . Las observaciones experimentales no se corresponden con ecuaciones constitutivas del tipo de las ecuaciones (60) y (67), ya que en éstas  $D_{A,B}$  afecta del mismo modo la nucleación y el crecimiento.

La tendencia observada en P para el sistema BOEBA/EOA-CO es la clave que será utilizada para el análisis de las ecuaciones constitutivas del modelo. Aceptando que las velocidades de nucleación y crecimiento tienen una dependencia diferente con  $D_{A,B}$ , como se indica en la Figura 37, es posible explicar cualitativamente la

la tendencia experimental.

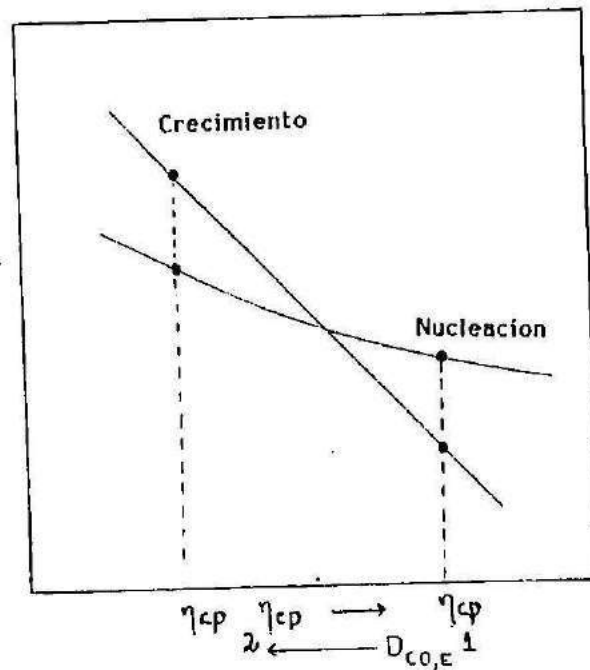


Figura 37: Representación cualitativa de la dependencia de las velocidades de nucleación y crecimiento con  $\eta_{cp}$ .

Un sistema rico en CO, produce la separación de fases a bajas conversiones y, consecuentemente bajas viscosidades. En estas condiciones, prevalece el crecimiento. A concentraciones bajas de CO, la separación tiene lugar a altas viscosidades, condiciones en las que prevalece la nucleación. Estas observaciones llevan a predecir la tendencia observada experimentalmente

En la Figura 38 se representa cualitativamente la conversión a la que se produce la separación de fases en dos sistemas de distinta composición:  $\phi_{CO1} < \phi_{CO2}$  y el  $D_{A,B1} < D_{A,B2}$ , debido a que  $\eta_{cp1} > \eta_{cp2}$ .

A través de diferentes ecuaciones propuestas para la ecuación constitutiva de la velocidad de nucleación se analizará su influencia sobre las morfologías resultantes.

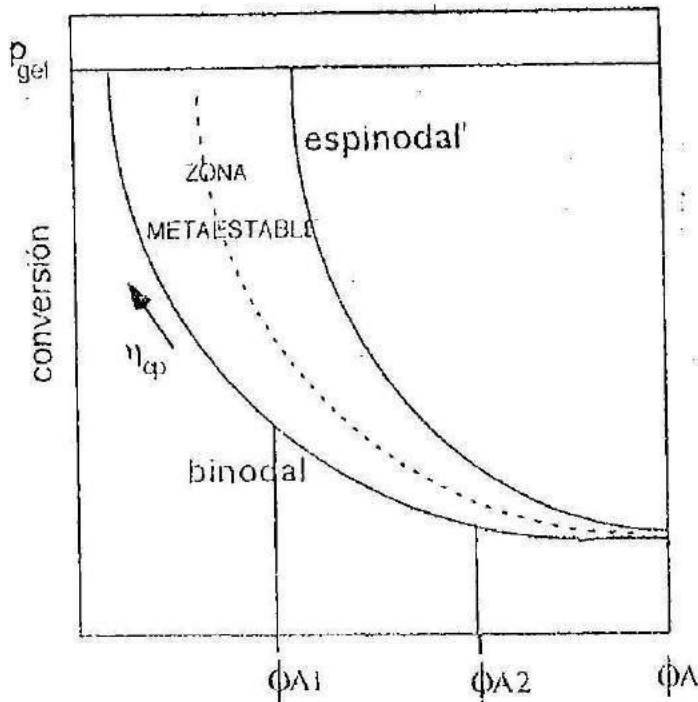


Figura 38: Esquema cualitativo que representa las condiciones en las que ocurre la separación de fases para dos concentraciones de CO iniciales diferentes.

#### Efecto de la tensión interfacial

La resolución de las ecuaciones diferenciales del modelo, tal como han sido expresadas previamente, para un juego de valores de parámetros apropiado para el sistema DGEBA/EDA-CO ( $N_0; D^0$ ), se puede observar en la Figura 39. Para valores de  $\sigma_0 \geq 1.2 \text{ dina cm}^{-1}$  se produce descomposición espinodal. Para valores de  $\sigma_0 \leq 0.01 \text{ dina cm}^{-1}$  la trayectoria no depende de  $\sigma_0$ , tal como fue reportado por Moschiar et al. (1991). Para valores de  $\sigma_0$  menores a  $1 \text{ dina cm}^{-1}$  la sobresaturación puede ser disipada por nucleación y crecimiento. A los fines de la simulación, se seleccionó un valor de  $\sigma_0 = 0.54 \text{ dina cm}^{-1}$ , que se encuentra dentro del rango de valores reportados por Sohn et al. (1989) para un sistema epoxi - CTBN.

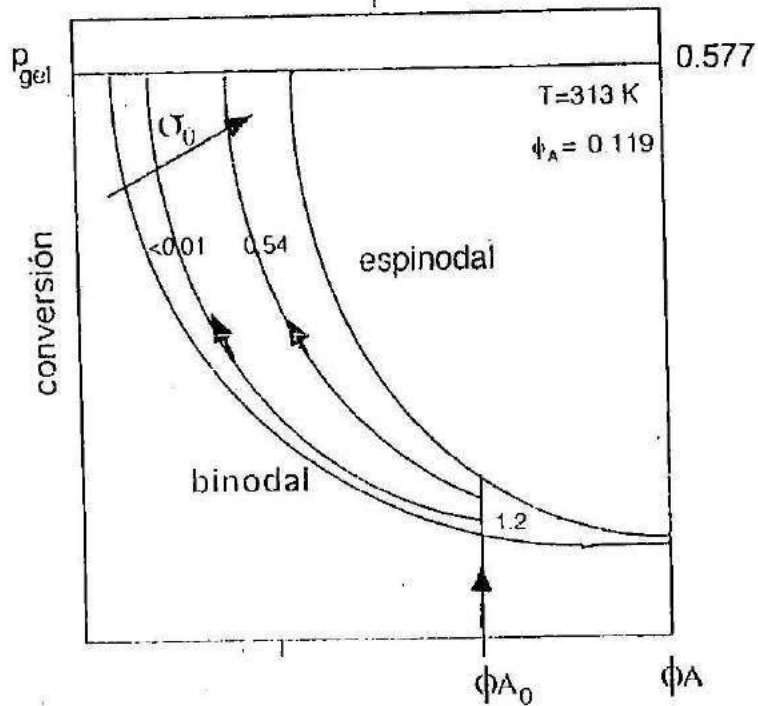


Figura 39: Trayectorias en la región metaestable calculadas para diferentes valores de tensión interfacial,  $\sigma_0$  (din  $\text{cm}^{-1}$ ). La simulación corresponde a  $T = 313\text{ K}$ ,  $\phi_{CO} = 0.119$  y  $D^0 = 5.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} (\text{mPas}) \text{ K}^{-1}$ .

### Modelos

A continuación se describen los resultados de los modelos que varían en la expresión de la velocidad de nucleación.

#### Modelo A

La ecuación de la velocidad de nucleación es la propuesta previamente (ecuación (60)), con  $\sigma_0 = 0.54 \text{ dina cm}^{-1}$  y  $D^0 = 5.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} (\text{mPas}) \text{ K}^{-1}$ . El parámetro  $N_0$  se ajusta comparando la concentración de partículas de fase dispersa experimental para un sistema con 10% de CO en masa, con las predicciones del modelo. El valor resultante es  $N_0 = 10^{19} \text{ cm}^{-5}$ .

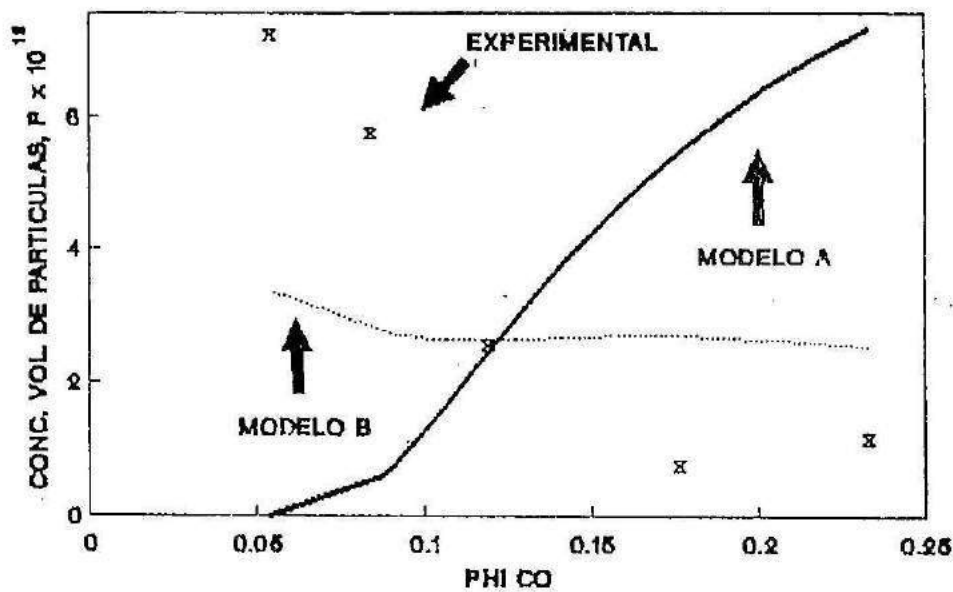


Figura 40: Resultados experimentales y predicciones teóricas de los modelos A (línea llena) y B (línea punteada) de la tendencia de concentración de partículas por unidad de volumen,  $P$ , en función de  $\phi_{CO}$ .

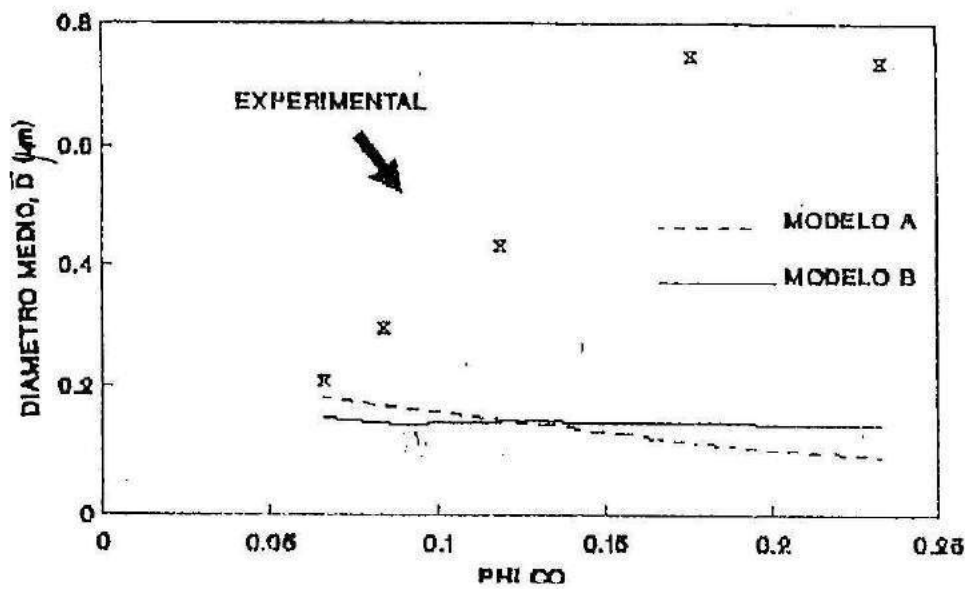


Figura 41: Resultados experimentales y predicciones teóricas de los modelos A (línea punteada) y B (línea llena) de la tendencia del diámetro promedio,  $\bar{D}$ , en función de  $\phi_{CO}$ .

El modelo predice una tendencia opuesta a la experimental para  $F$ , con el aumento de  $\phi_{CO}$ , según se observa en la Figura 40.

En la Figura 41, se indica que el modelo predice un valor aproximadamente constante para  $\bar{D}$ .

Las tendencias predichas para la fracción volumétrica de fase dispersa,  $V_D$ , se muestran en la Figura 42 donde se comparan los resultados experimentales (x) con la predicción del modelo A(\*). Los valores experimentales se encuentran por encima de la curva teórica.

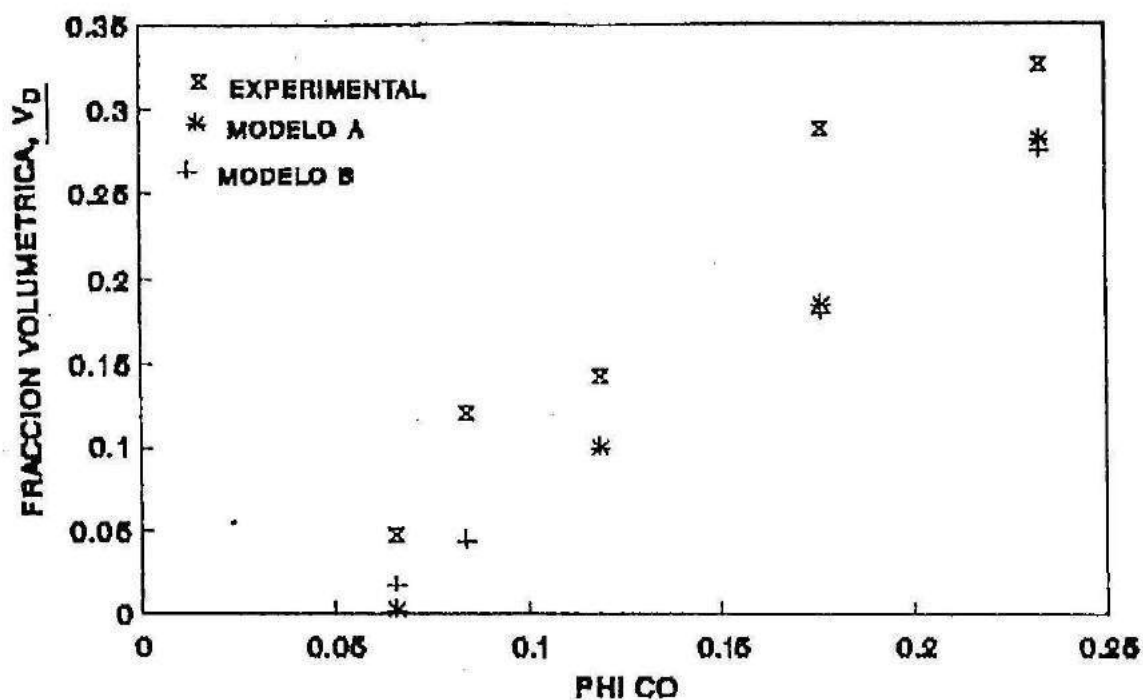


Figura 42: Resultados experimentales y predicciones teóricas de los modelos A y B de la tendencia de la fracción volumétrica de fase dispersa,  $V_D$ , en función de  $\phi_{CO}$ .

Quando las muestras analizadas fueron sometidas a la fractura se produjo un despegue en la interfase partícula/matriz. Este mecanismo de deformación ha sido hallado en sistemas donde el

modificador no reacciona químicamente con la matriz, y por la tanto la unión entre las dos fases se mantiene por fuerzas débiles del tipo Van der Waals (Huang et al.(1991)). Este es el caso del CO, que a las temperaturas de trabajo, no reacciona con la matriz. En la Figura 43 se muestra la zona de despegue partícula/matriz como un halo más claro por fuera de la partícula. Esto puede explicar, en parte, los mayores valores de  $V_D$  experimentales respecto de los predichos teóricamente.

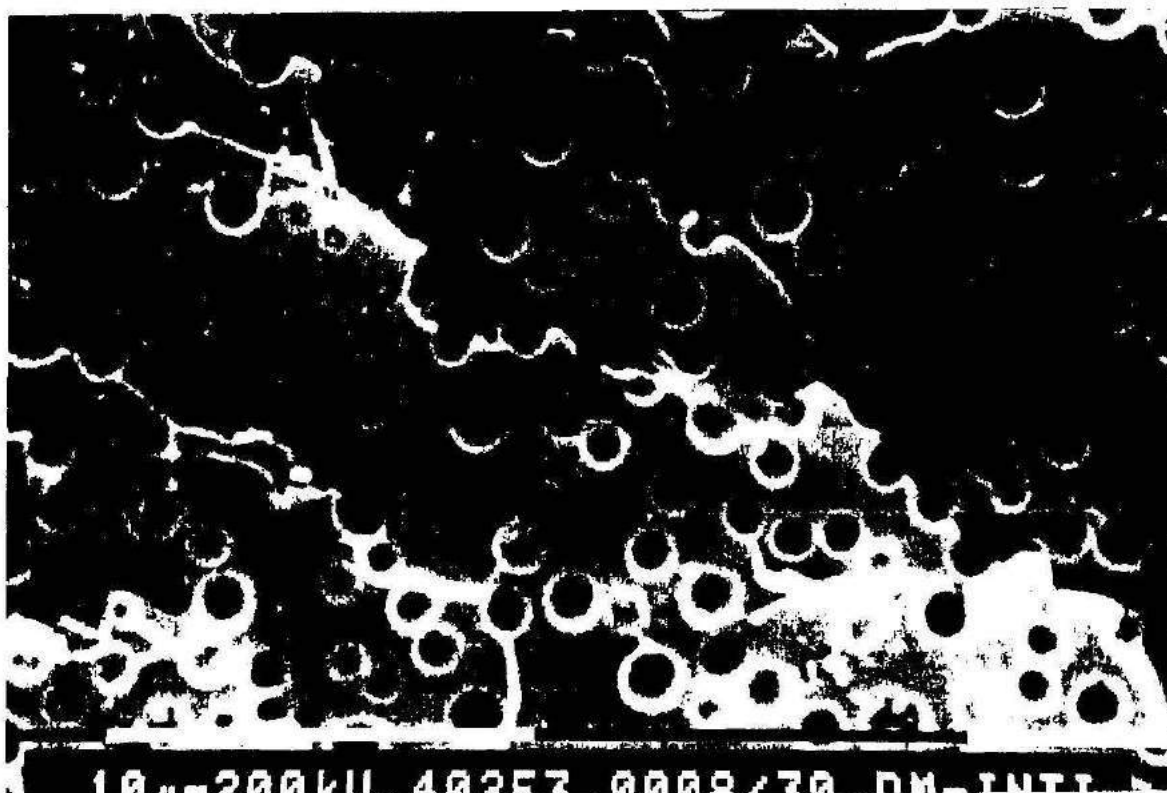


Figura 43: Microfotografía de una muestra del sistema DGEBA/EDA-15%CO  $T_c=40^{\circ}\text{C}$ . El halo blanco que rodea a algunas partículas indica que hubo despegue durante el ensayo mecánico.

#### Conclusiones del modelo A

El modelo A predice tendencias opuestas a las observadas experimentalmente para  $\bar{U}$  y P. La tendencia de  $V_D$  coincide con la experimental (la diferencia de valores se atribuye, en parte, al despegue de las partículas al producirse la fractura).

### Modelo B

Matsuda et al.,(1991), han propuesto una ecuación para la velocidad de nucleación donde se supone una ley exponencial simple, del tipo:

$$\frac{dN}{dt} = KN \exp (-\Delta G_c/KT) \quad (69)$$

La energía  $\Delta G_c$ , para la formación del núcleo crítico tiene la contribución de la energía libre de mezcla y de la energía interfacial.

La ecuación (69) hace independiente a la nucleación del coeficiente de difusión y actuaría en la forma predicha en la Figura 37.

El valor de  $KN$  se ajusta como se describió previamente para  $N_0$ . Se obtuvo  $KN = 1.585 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Los valores de  $D^0 = 5.6 \cdot 10^6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} (\text{mPas}) \text{ K}^{-1}$  y  $\sigma_0 = 0.54 \text{ dina cm}^{-1}$ , se mantienen como en el modelo A. En la Figura 40 se observa que se ha logrado aplanar la tendencia obtenida para el número de partículas, pero no se alcanza a revertirlo para hacerla coherente con los valores experimentales.

Del mismo modo, la Figura 41 predice un diámetro de partícula casi invariable con el aumento de  $\phi_{CO}$ , mientras que  $V_D$  no varía significativamente con respecto al modelo anterior (Figura 42).

La Figura 44 representa la distribución acumulativa de tamaños de partículas para un sistema con 5% en masa de  $CO$ , tanto experimental como la predicha por el modelo. El modelo predice correctamente la distribución observada experimentalmente.



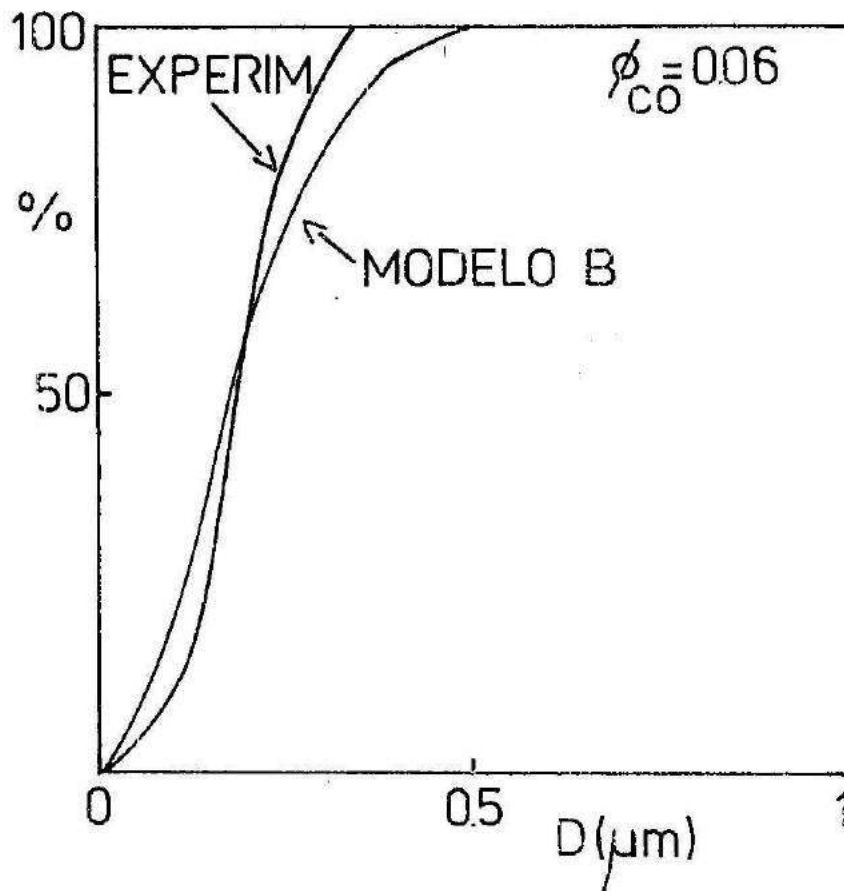


Figura 44: Distribuciones acumulativas de tamaños de partículas para el sistema DGEBA/EDA-5%CO,  $T_c = 40^\circ\text{C}$ . Los puntos corresponden a los valores experimentales. La línea llena, es la predicción teórica del modelo B.

#### Conclusiones del modelo B

Al independizar la velocidad de nucleación del coeficiente de difusión se logra aproximar las tendencias de  $P$  a las experimentales (de una tendencia opuesta se pasa a una situación de no dependencia), pero aún no se logra, con esta ecuación, reproducir la información experimental.

#### IV.- Comentario final

El hecho de que ninguno de los modelos reproduzca las tendencias observadas para nuestro sistema puede deberse a la utilización de una ecuación constitutiva para la velocidad de nucleación que acepta que el sistema se encuentra en estado estacionario (ecuación (60)), (Bartels et al., (1991)).

Muchos autores (Kelton et al., (1983); Volterra & Cooper, (1985); Kozicek, (1988); Kelton & Greer, (1989); Bartels et al., (1990); Bartels et al., (1991)), proponen resolver la ecuación de nucleación numéricamente para sistemas donde la sobresaturación no es constante o hay nucleación heterogénea, a través de la resolución simultánea de un sistema con tantas ecuaciones como núcleos se formen.

Esta será, tal vez, una vía para mejorar las tendencias obtenidas por nuestra simulación y queda como una propuesta abierta de trabajo futuro.

Otra posibilidad a tener en cuenta es la coalescencia de partículas primarias, que puede tener lugar cuando la fracción volúmica de fase dispersa,  $V_D$ , es elevada. Esto explicaría la disminución en la concentración de partículas para altos valores de concentraciones de  $CO_2$ , así como el aumento en su diámetro (Figura 26, Capítulo 6). Las tendencias observadas resultarían, entonces de una competencia entre la nucleación, el crecimiento y la coalescencia. Esto presupone retomar al modelo original (Williams et al., (1984)), que considera la posibilidad de coalescencia, y realizar un análisis detallado de las condiciones en que este mecanismo puede ser operativo en el proceso de separación de fases.

En cualquier caso, el uso del sistema modelo permitió someter  
*a uno nuevo crítico a las ecuaciones usadas*

habitualmente para describir la velocidad de la separación de fases. Esta prueba lleva a la conclusión de que es necesario profundizar en el planteo de los mecanismos que ocurren y el tipo de ecuaciones constitutivas que los describen.

## CAPITULO 8

### PROPIEDADES MECANICAS

Es conocido el hecho de que la naturaleza bifásica de un material modificado con un componente eslatomérico produce la mejora en la resistencia al impacto (Kinloch,(1989)). Existen varias hipótesis propuestas por diferentes autores acerca del modo en que actúa el modificador (Bascom et al.,(1975); Kunz-Douglas et al.,(1980);Kinloch et al.,(1983 a y b); Chan et al.,(1984);Yee & Pearson,(1986);Pearson & Yee (1986); Huang,(1991)). En este trabajo no se analizarán los mecanismos de fractura relacionados con el refuerzo.

El objetivo de esta parte del trabajo es relacionar la respuesta mecánica del sistema modelo DGEBA/EDA-CO, en un ensayo de tracción, con las microestructuras generadas, de acuerdo con la formulación utilizada.

#### I.- Definiciones

##### Curva tension - deformacion

En la Figura 45 se representa una curva típica tensión-deformación obtenida para un acero.

La tensión,  $\sigma$ , se define como la fuerza aplicada, F, sobre el área de la probeta, A.

$$\sigma = F / A \quad (70)$$

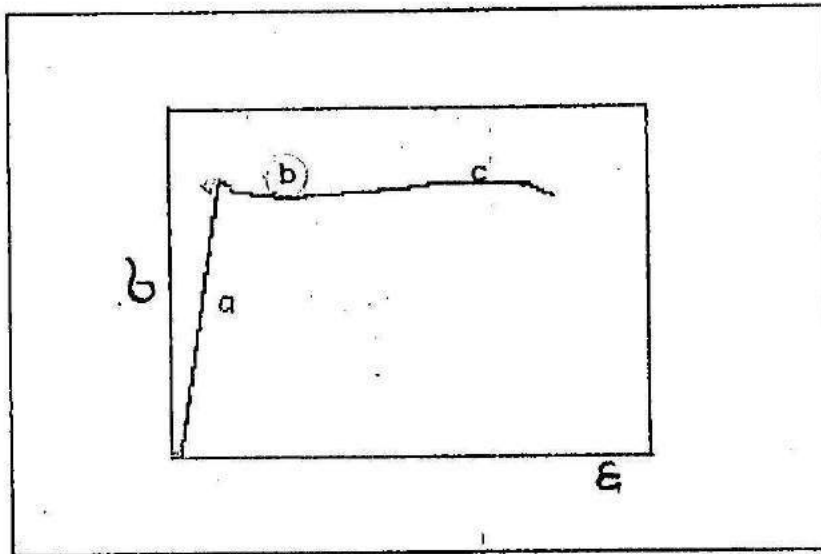


Figura 45: Curva tensión - deformación. a) Zona elástica, b) Punto de fluencia, c) Zona plástica.

La parte lineal de la Figura 45 es la zona elástica del material. En esta región la tensión es proporcional a la deformación producida,  $\epsilon$ , y la constante de proporcionalidad es la pendiente de esta recta que es el módulo elástico o módulo de Young,  $E$ .

$$\sigma = E \times \epsilon \quad (71)$$

$$\epsilon = \Delta l / l_0 \quad (72)$$

donde  $\Delta l$  es la variación de la longitud respecto de la inicial,  $l_0$ .

El módulo es una medida de la resistencia del material a las deformaciones elásticas (reversibles). Esta resistencia se denomina rigidez.

Al final de la zona lineal de la curva de la Figura 45, se encuentra el punto de fluencia al que le corresponde la tensión de fluencia,  $\sigma_y$ , que es la máxima tensión que puede soportar un material

antes de fluir. A partir de este punto, la tensión crece hasta un máximo, descendiendo luego, hasta que se produce la ruptura, a una tensión,  $\sigma_r$ .

Cuando se remueve la tensión en la segunda o tercera región de la curva de la Figura 45, no se produce una deformación reversible, como en la parte elástica. En su lugar, al disminuir la tensión la deformación decrece en una forma gobernada por el módulo, como se indica esquemáticamente en la Figura 46. El material queda con una deformación permanente, lo que caracteriza al comportamiento plástico.

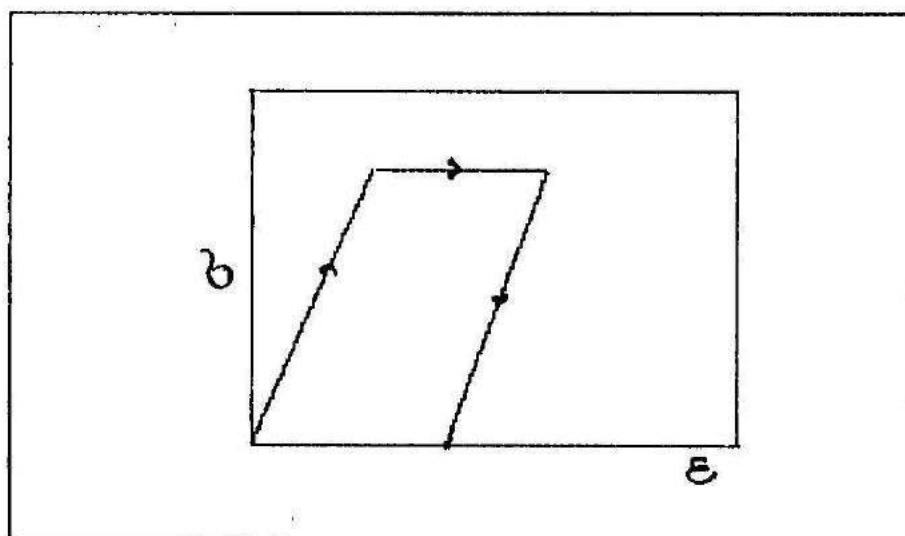


Figura 46: Deformación permanente característica de un material plástico.

Esta deformación da origen a la ductilidad. Una material que posee una zona de deformación permanente larga, tendrá una alta ductilidad. Los materiales que ofrecen resistencia a la deformación plástica se denominan duros. Por lo general, es de esperar que un material dúctil no sea duro.

La tenacidad de un material se relaciona con la cantidad de energía requerida para romper el material en ensayos de impacto. La energía de impacto (que se relaciona con la de fractura) es el parámetro de medida de la tenacidad. Aquellos materiales que absorban mayor energía serán los más tenaces. Por lo tanto, al reforzar un material se incrementa su tenacidad.

## II.- Factores que influyen en el aumento de tenacidad

### Microestructura y propiedades

Muchos autores han tratado de definir las relaciones entre las propiedades finales del material modificado y los parámetros morfológicos (volumen de fase dispersa, distribución de tamaños de partículas, tamaños de partículas).

Kunz et al., (1982), han analizado un sistema epoxi-amina modificado con CTBN y han encontrado que las partículas más grandes son menos eficaces que las pequeñas en producir el refuerzo, y que es la distribución de tamaños el factor de mayor peso, aún más que el volumen de fase dispersa.

Hucknall y Yoshii (1978), Rowe et al., (1970), y Kinloch y Hunston (1986), han mostrado que el refuerzo es proporcional al volumen de fase dispersa, pero que tal relación no puede generalizarse y depende de cada sistema particular. En general, un aumento de volumen de fase dispersa conduce a un mejor refuerzo.

Se ha determinado que existe una relación entre el diámetro de las partículas y el volumen de fase dispersa que conduce a las propiedades óptimas, pero esto dependerá del sistema particular estudiado (Bascom et al., (1975); Bartlett et al., (1985)).

Kinloch y Hunston (1986), han estudiado la influencia de la

distribución de tamaños de partículas para un sistema DGEBA/piperidina CTBN x 8 y han observado que una distribución bimodal puede generar una mejora en la tenacidad mayor que una unimodal.

Se verá en el Capítulo 9, que el agregado de un agente nucleante al sistema DGEBA/EDA - CO permite controlar la distribución de tamaños y así, las propiedades del material final.

#### Adhesividad matriz/partícula

La existencia de grupos reactivos en las partículas químicamente afines con la matriz, genera uniones covalentes por reacción química. Se ha comprobado (Riew et al., (1976); Chan et al., (1984)) que cuando existe una adhesión pobre matriz/partícula, el aumento en la energía de fractura es menor que cuando se usan modificadores con posibilidades de reaccionar. En particular, Chan et al., (1984) han determinado que la energía de fractura es 1,2 veces mayor que la de la matriz pura cuando se usa una goma sin posibilidad de reacción, y es 1,7 veces mayor que la de la matriz pura, si la goma posee grupos reactivos con la matriz. Los autores concluyen que es necesaria una alta adhesión para obtener la mayor energía de fractura, pero que el refuerzo no puede ser atribuible enteramente a una buena adhesión partícula/matriz.

Huang et al., (1991), estudiaron este efecto en sistemas epoxi modificados con CTBN con 17% y 26% de acrilonitrilo, bi, mono y no funcionalizados. En todos los casos se encuentra que existe refuerzo, pues el material es más tenaz que la matriz no modificada. Estos mismos autores, hallaron valores comparables de energías de fractura para un sistema con CTBN x 17 bifuncionalizado y CTBN x 26 no funcionalizado. Estas evidencias sugieren finalmente que la adhesión matriz/partícula es un mecanismo secundario que actúa sobre las



propiedades de fractura de los sistemas epoxi modificados con gomas y que son los mecanismos principales involucrados (cavitación, elongación y ruptura, y "shear yielding"), los que se ven reforzados por este hecho.

Estas observaciones son de interés para el sistema modelo DGEBA/EDA-CO ya que, a la temperatura de trabajo, el aceite de castor no reacciona con la matriz por lo que la adhesión entre ambas fases será pobre. Esto conduce a que las partículas se mantengan unidas con la matriz por medio de fuerzas del tipo Van der Waals. Como consecuencia de la aplicación de una sollicitación, las partículas se despegarán de la matriz.

### III.- Experimental

Se realizaron ensayos ingenieriles de tracción, de probetas del tipo dumbbell, obtenidas a partir de placas planas preparadas en el molde de vidrio descrito en el Capítulo 6. Las muestras fueron sometidas a un ciclo de curado de 2 horas a 40°C y 2 horas a 120°C, como poscurado. Las dimensiones de las probetas propuestas por las normas ASTM para plásticos rígidos (ASTM D 638), consideran un espesor comprendido entre 4 - 7 mm. Debido a la exotermia de la reacción DGEBA/EDA se utilizó un espesor de 1.8 mm que permitió mantener la temperatura constante durante el curado (las dimensiones del molde figuran en el Capítulo 6). Por lo tanto, los resultados que se indican no están bajo condiciones de norma, pero pueden ser usados en forma comparativa.

Las probetas obtenidas fueron lijadas perfectamente. Para evitar el resbalamiento de las mordazas durante el ensayo, se les pegó lija en sus extremos, de ambos lados.

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo en una máquina de ensayos mecánicos Shimadzu Autograph SD-C 500. La descripción de la máquina y el modo de procesar los datos se describen en el Apéndice I. El módulo de Young se determinó como la pendiente de la curva tensión-deformación. Como las curvas no presentan un máximo, la tensión de fluencia, se determinó trazando una paralela al módulo para 1% de la deformación permanente (offset 1% yield strength), como se indica en la Figura 47.

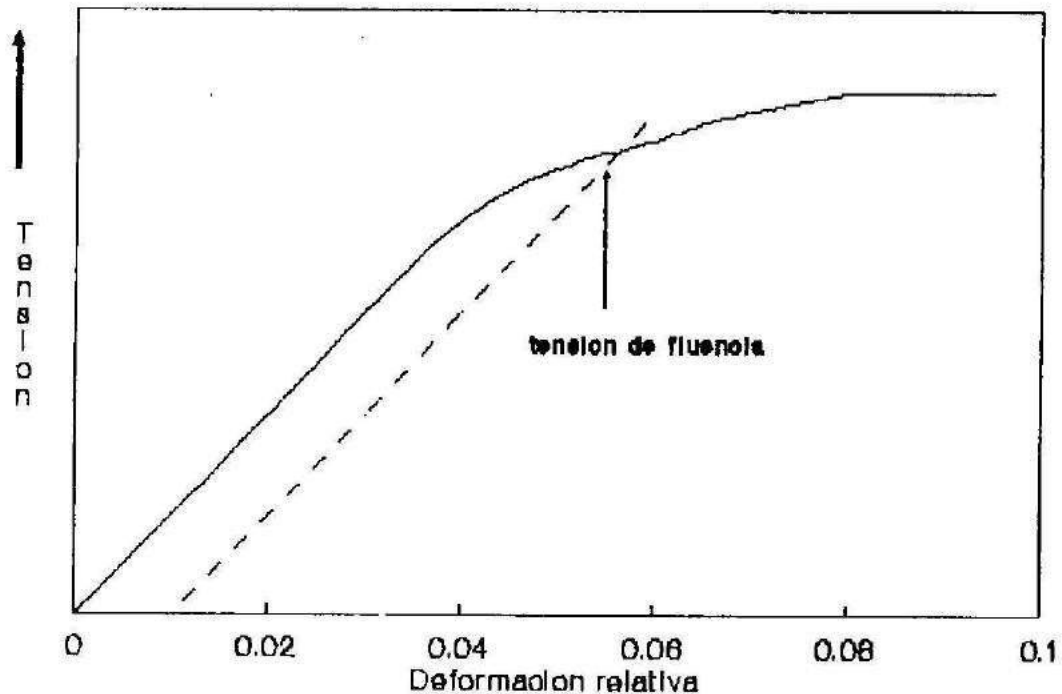


Figura 47: Determinación de la tensión de fluencia,  $\sigma_y$

#### IV.- Discusión de los resultados

En la Figura 48 se representan las curvas tensión-deformación obtenidas a una velocidad de 1mm/min. Se observa que el aumento del CO en la formulación produce una disminución en la rigidez.

En la Figura 49 se representan los valores de módulo elástico

obtenidos para distintos porcentajes de CO en la formulación. Se observa un descenso de E con el aumento de la fracción volumétrica de CO. Esta tendencia concuerda con las reportadas para sistemas similares (Verchère, (1989); Bartlet et al., (1985); Sankaran, (1990)), aunque no es tan pronunciado como en esos casos.

Este comportamiento del módulo se puede atribuir a que la presencia del modificador reduce la fracción volumétrica de fase rígida, por lo que es de esperar que al aumentar el porcentaje de CO, disminuya la rigidez.

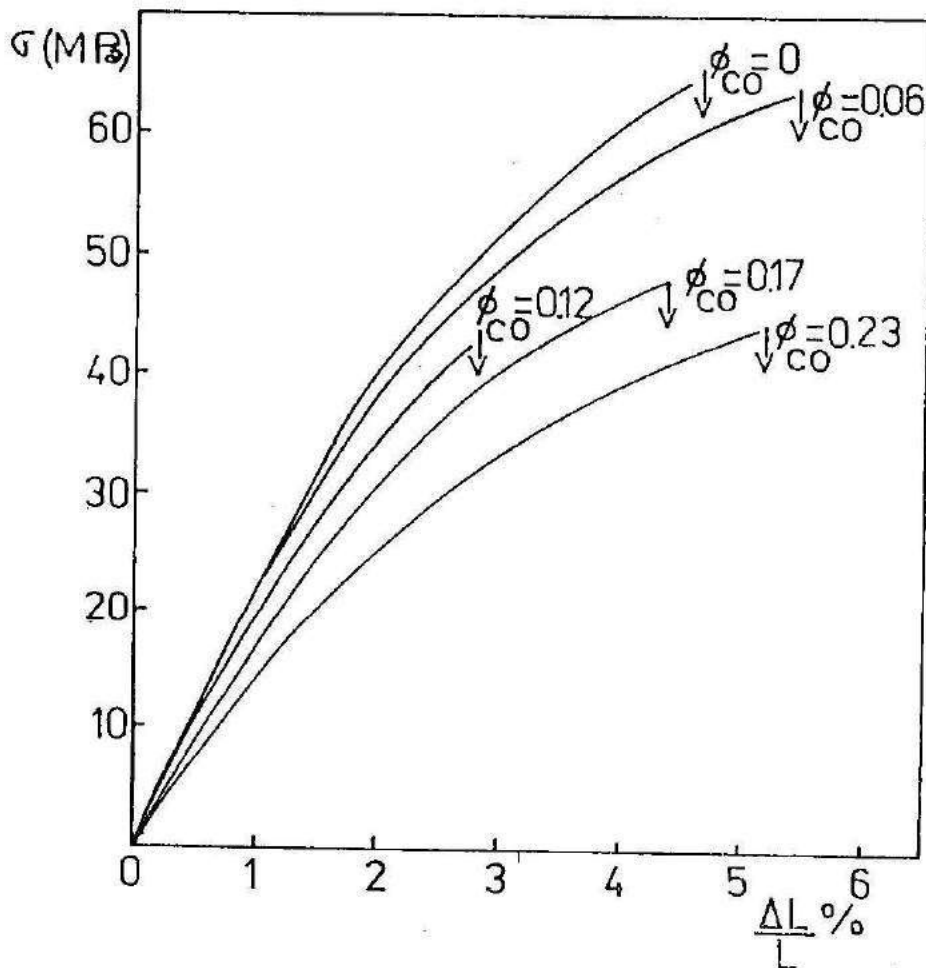


Figura 4B: Curvas tensión - deformación obtenidas para distintas fracciones volumétricas de CO en la mezcla IGESA/EDA.

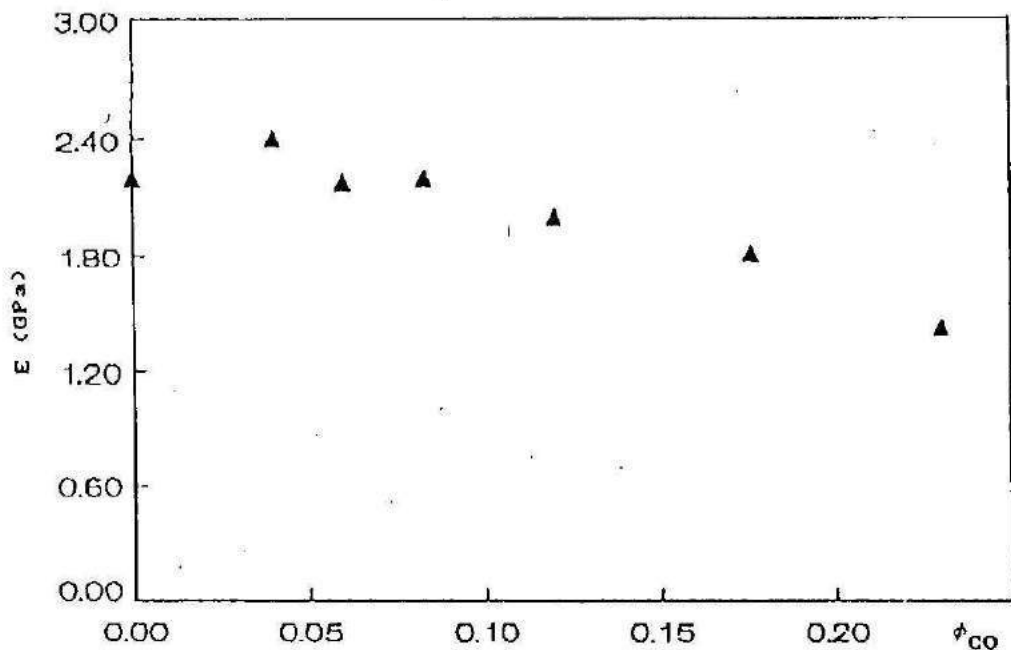


Figura 49: Módulo elástico, E, en función de la fracción volumétrica de CO en la mezcla DGEBA/EDA.

Kerner (1956), ha propuesto un modelo que permite relacionar el comportamiento del módulo con la fracción volumétrica de fase dispersa,  $V_D$ . Este modelo supone que la mezcla de dos polímeros se comporta como un sistema constituido por una esfera de radio  $r_2$  con propiedades iguales a las de la fase dispersa, incluida en otra esfera de radio  $r_1$ , donde las propiedades son las de la matriz. El sistema se encuentra bañado por un medio continuo con las propiedades de la mezcla. La fracción volumétrica de la inclusión de radio 2,  $r_2$ , está dada por  $(r_1/r_2)^3$ .

La ecuación original de Kerner es la siguiente:

$$\frac{E}{E_0} = \frac{1 + ABV_d}{1 - B\Psi V_d} \quad (73)$$

donde:

$V_d$  : fracción volumétrica de fase dispersa.

$E$  : módulo de Young de la mezcla

$E_0$  : módulo de Young de la matriz pura

$A = (7 - 5\nu)/(8 - 10\nu)$ , donde  $\nu$  es el módulo de Poisson de la matriz.

$B = \frac{E_2/E_0 - 1}{E_2/E_0 + A}$ , donde  $E_2$  es el módulo elástico de la fase dispersa.

$$\Psi = 1 + \left[ (1 - \phi_m) / \phi_m^2 \right] V_d$$

$\phi_m$  = compactibilidad máxima del material

Manzione et al., (1981 b), determinaron los valores de los distintos parámetros para sistemas epoxi reforzados con elastómeros. Determinaron que  $E_0 \gg E_2$ ,  $\nu = 0.35$  tal que  $B = -1/A = -0.86$ . La ecuación (5), finalmente se escribe como:

$$\frac{E}{E_0} = \frac{1 - V_d}{1 + 0.86(1 + 1.1V_d)V_d} \quad (74)$$

En la Figura 50 se representa la aplicación del modelo (línea llena) a los puntos experimentales. Considerando que el valor de  $V_D$  se encuentra sobreestimado debido al despegue de las partículas, se tomó  $V_D, CO = \phi_{CO}$  (inicial). Se observa que los puntos experimentales quedan por encima de la curva teórica. Tales resultados concuerdan con los obtenidos por Verchère (1989) al aplicar este modelo a un sistema

epoxi-amina modificado con elastómero. Una posible explicación de este comportamiento es que el módulo efectivo de la fase dispersa es mayor que el de CO puro por ser una mezcla de ambas fases (Capítulo 5).

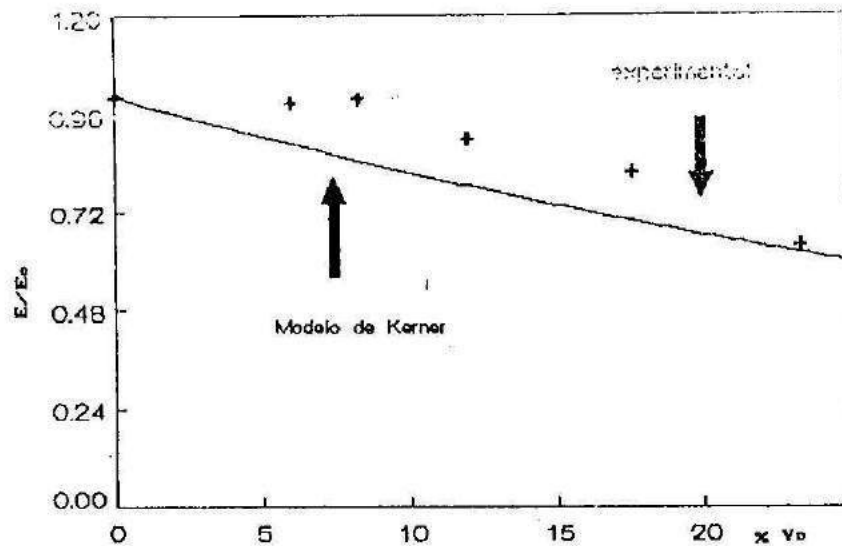


Figura 50: Aplicación del modelo de Kerner a los valores experimentales de módulo de Young en función de la fracción volumétrica de fase dispersa,  $V_D$ .

Se analizó el comportamiento de la tensión de fluencia en función del contenido de CO en la formulación. En la Figura 51 se observa que  $\sigma_y$  disminuye con el aumento de  $\phi_{CO}$ .

Los resultados concuerdan con los reportados para otros sistemas similares (Verchère, (1989); Sankaran, (1990)).

El modelo de Ishai y Cohen (1968) predice la disminución de  $\sigma_y/\sigma_0$  con  $V_{DCO}$  por medio de la siguiente ecuación:

$$\sigma_y/\sigma_0 = 1 - 1.21V_d^{2/3} \quad (75)$$

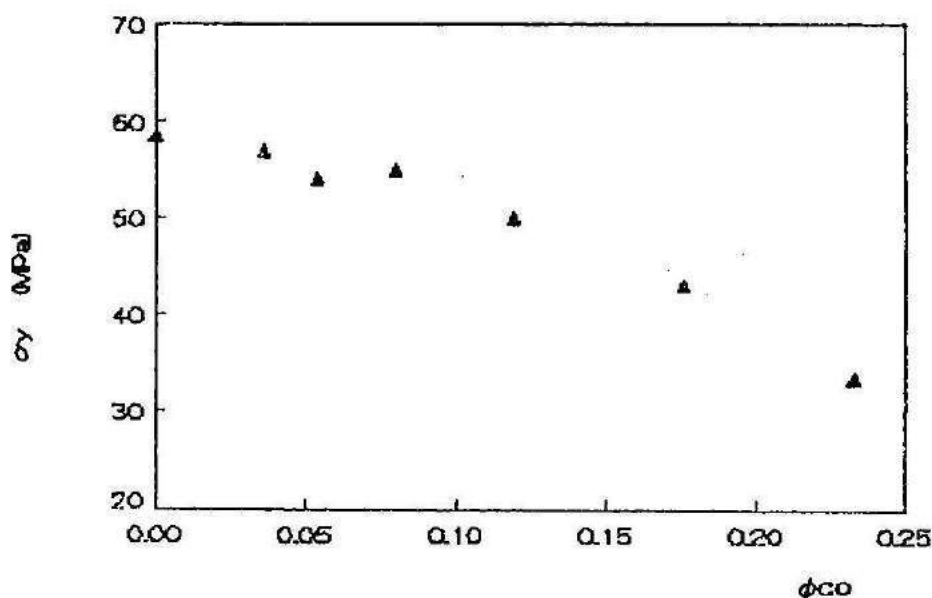


Figura 51: Tensión de fluencia,  $\sigma_y$ , en función de la fracción volumétrica de CO en la mezcla DGEBA/EDA.

La Figura 52 representa la predicción del modelo (línea llena) y los puntos experimentales. Del mismo modo que al aplicar el método de Kerner, los resultados concuerdan con los obtenidos por Verchère (1989), para el sistema DGEBA-3DCM-CTBN x 8, es decir que  $\sigma_y$  decae más lentamente con  $V_D$  que lo que predice el modelo de Cohen - Ishai.

Cabe destacar que la resistencia a la propagación de fisuras en el material, medida a través del parámetro fractomecánico  $K_{Ic}$ , se hace mayor cuanto menor sea el valor de  $\sigma_y$  (en el rango de valores de  $\sigma_y$  comprendidos entre 40 y 100 MPa, aproximadamente (Kinloch, (1983))). Esto permite inferir que las mejores propiedades fractomecánicas se obtendrán para muestras conteniendo 20% en masa de CO.

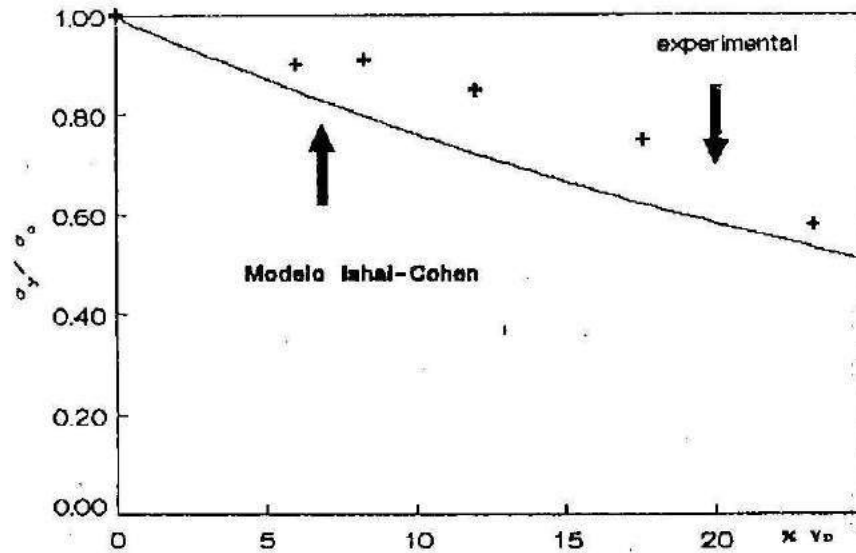


Figura 52: Aplicación del modelo de Cohen - Ishai a los valores experimentales de tensión de frecuencia,  $\sigma_y$ , en función de la fracción volumétrica de fase dispersa,  $V_{dco}$ .



## V.- Comentarios finales

\* El aumento de la fracción volumétrica de CO produce un descenso tanto en el módulo elástico como en la tensión de fluencia, que resulta de la disminución en la fracción volumétrica de fase rígida. Este resultado está en concordancia con el efecto que producen los elastómeros comerciales, tales como CTBN.

\* Los modelos de Kerner y de Ishai - Cohen no describen adecuadamente los resultados experimentales.

\* La adhesión partícula/matriz es un mecanismo secundario que opera en el refuerzo. Para el sistema DGEBA/EDA-CO no se han realizado ensayos fractomecánicos que puedan determinar la capacidad del CO para mejorar la tenacidad de la matriz, debido a que no se pueden obtener probetas con el espesor indicado por las normas ASTM, porque la exotermia de la reacción DGEBA/EDA impide polimerizar a temperatura constante en grandes espesores. Sin embargo, se puede inferir que las muestras conteniendo un 20 % de CO, que producen un descenso significativo en la tensión de fluencia, conducirán a un incremento significativo en la tensión crítica de propagación de fisuras ( $K_{Ic}$ ) (Kinloch, 1983)). Por lo tanto, éstas muestras serán las mejores desde el punto de vista fractomecánico, con la ventaja adicional de que sólo producen un descenso leve en la temperatura de transición vítrea del material ( $\Delta T_g = 5^\circ\text{C}$ ). Esto abre un marcado interés para el uso del aceite de castor/ricino en reemplazo de los modificadores comerciales usados habitualmente para ductilizar resinas epoxi.

## CAPITULO 9

### AGREGADO DE UN AGENTE NUCLEANTE COMO MODIFICADOR DE LA DISTRIBUCION DE TAMAÑOS DE PARTICULA

En esta parte del trabajo se verá la forma en que las morfologías generadas pueden ser modificadas por la presencia de un agente nucleante (AN) en la formulación. El objetivo es tener la posibilidad de producir cambios significativos en la distribución de tamaños, y en las propiedades mecánicas asociadas, a través de pequeñas variaciones en la formulación y en la fracción de volumen de fase dispersa.

El AN debe ser miscible con la mezcla inicial de reactivos pero debe segregarse en las primeras etapas de la polimerización, donde la viscosidad,  $\eta_{cp}$ , se mantiene aún baja. De esta forma se podrá generar un conjunto de partículas grandes en baja concentración.

Una forma sencilla de generar un agente nucleante es aumentando el peso molecular del modificador hasta un valor apropiado, debido a que la contribución entrópica a la energía libre de mezcla juega un rol fundamental en la determinación de la conversión de separación de fases.

#### I.- Poliéster derivado del aceite de castor

Se utilizó al CD como poliol y se hizo reaccionar con ácido oxálico, AO,  $((COOH)_2 \times 2H_2O)$ , Merck,  $PM=126.7$  g/mol). Previamente este reactivo fue sometido a un ciclo de secado en estufa durante 5 días a  $60^\circ C$ , permitiendo la eliminación del 90% del agua de cristalización

(el objetivo fue agregar la menor cantidad de agua en la formulación inicial ya que, como producto de la esterificación, debe eliminarse continuamente del medio para evitar que se revierta el equilibrio). Se determinaron por DSC las temperaturas de fusión para las especies dihidratada y anhidra.

#### Relación inicial de reactivos

Se trabajó con un desbalance estequiométrico ( $r \neq 1$ ), para obtener un sistema no gelado.

Sean  $A_f$  los equivalentes iniciales de aceite de ricino con funcionalidad promedio en peso  $f = 2.76$ , y  $B_g$  los equivalentes iniciales de ácido oxálico con funcionalidad  $g = 2$ .

Si la conversión de cada uno de los reactivos se expresa como:

$$p_A = \frac{A_{reac}}{A_{inic}} = \frac{A_{reac}}{fA_f} \quad (76)$$

$$p_B = \frac{B_{reac}}{B_{inic}} = \frac{B_{reac}}{gB_g}$$

La relación de equivalentes,  $r$ , se define como:

$$r = \frac{fA_f}{gB_g} \quad (77)$$

Combinando las ecuaciones (76) y (77), con  $A_{reac} = B_{reac}$  se obtiene la siguiente relación entre las conversiones de ambos reactivos:

$$p_B = r p_A \quad (78)$$

La conversión de gelación se calcula como (Flory, P.J. (1953)):

$$(p_A p_B)_{gel} = [(f-1)(g-1)]^{-1} \quad (79)$$

Si la especie en defecto es B (diácido), la conversión crítica de gelación se alcanza cuando se consume este reactivo, es decir para  $p_B = 1$ . Por lo tanto, de las ecuaciones (78) y (79):

$$\frac{p_A^2}{r} = [(f-1)(g-1)]^{-1} = N \quad (80)$$

pero, como  $p_B = 1$ , la ecuación (80) queda:

$$r_c = 1/N \quad (81)$$

donde  $r_c$  es la relación crítica de funcionalidades que produce la gelación a conversión completa del monómero en defecto. Este parámetro da la cota inferior para trabajar en condiciones tales que el sistema no gele. Reemplazando  $N$  por su expresión:

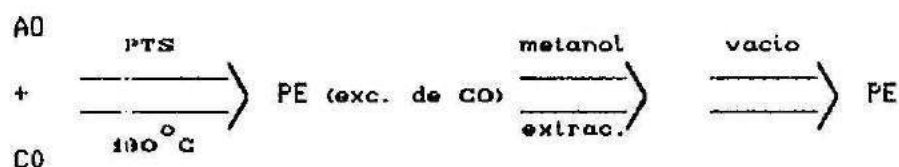
$$r_c = (f-1)(g-1) \quad (82)$$

Reemplazando las funcionalidades por sus valores promedio en peso (Miller et al., (1979)), se obtuvo el valor  $r_c = 1.76$ . Para asegurarse que el sistema no gele, se trabajó con una relación mayor que la crítica ( $r > 1.76$ )

#### Síntesis del poliéster derivado del CO

El poliéster se sintetizó según el procedimiento propuesto por Patel et al., (1986). Se utilizó una relación de equivalentes iniciales  $\text{OH}/\text{COOH} = 2.17$ . La reacción se llevó cabo a  $180^\circ\text{C}$ , con circulación de nitrógeno, en un reactor agitado discontinuo, en presencia de ácido

para-toluensulfónico (pts) como catalizador ( $3.5 \cdot 10^{-2}$  equiv. por equiv. de AO). El agua producida por la policondensación fue continuamente removida con la corriente de nitrógeno. Luego de 8 hs de reacción se logró una conversión de grupos carboxilo mayor al 95%, lo que se determinó por titulación potenciométrica. El CO en exceso y todas las especies de bajo peso molecular con grupos oxhidrilo libres, fueron removidas por sucesivas extracciones con metanol (1:1 en volumen respecto del poliéster). El metanol en exceso se eliminó en estufa de vacío, como paso final. Esquemáticamente, los pasos de síntesis, del poliéster, PE, son los siguientes:



### Caracterización del poliéster

En la Figura 53 se observan dos picos cromatográficos obtenidos por GPC (Apéndice 1): a) antes de las extracciones con metanol y b) después de las extracciones. El hombro a 30.3 ml de volumen de elución desaparece luego de las extracciones (eliminación de especies de bajo peso molecular).

El poliéster fue caracterizado midiendo su densidad a  $25^{\circ}\text{C}$ , la conversión final de grupos carboxilo por potenciometría, la viscosidad intrínseca a  $25^{\circ}\text{C}$ , en tetrahidrofurano, (THF), determinando el parámetro de solubilidad por teoría de contribución de grupos y el peso molecular promedio utilizando cromatografía de permeación de geles.

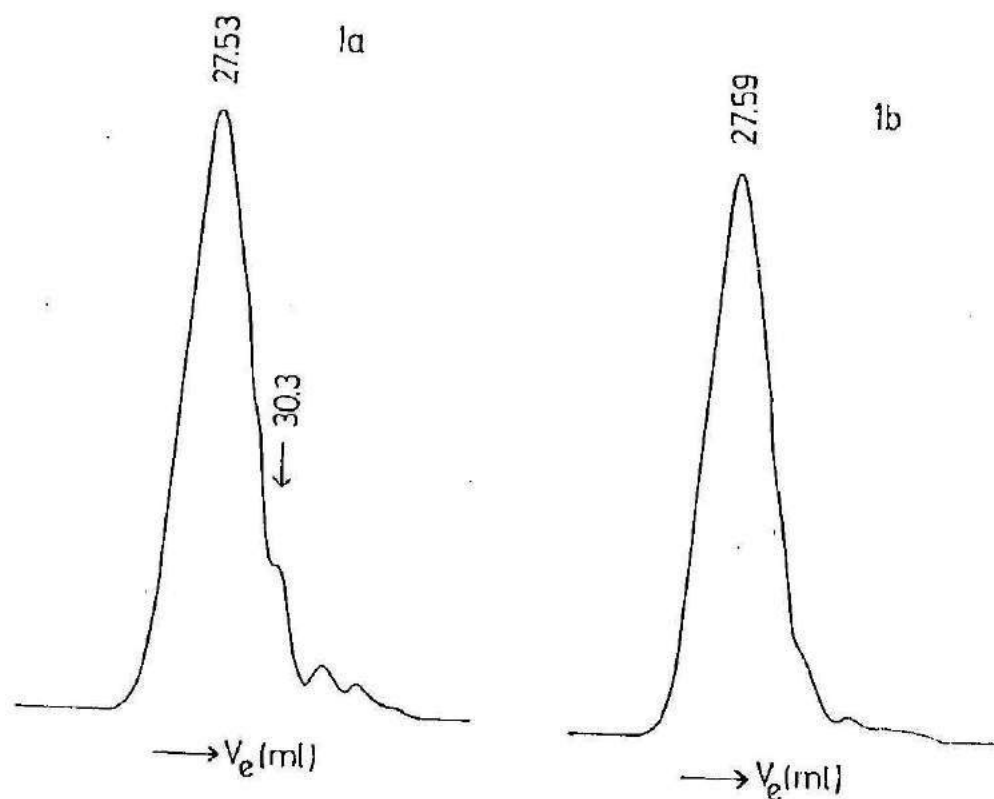


Figura 53: Picos de GPC obtenidos para el PE basado en CO y ácido oxálico. (a) Muestra extraída del reactor a conversión final, (b) luego de la extracción con metanol.

En la Tabla 8 se resumen los parámetros determinados para el PE.

$r$	$\alpha$	$\rho$ <sup>b)</sup>	$\delta$ <sup>c)</sup>	$\bar{M}_n$ <sup>d)</sup>	$[\eta]$ <sup>e)</sup>
	$\%$	$\text{g/cm}^3$	$(\text{MPa})^{1/2}$	$\text{g/mol}$	$\text{dl/g}$
2.17	97	0.9467	17.5	9900	0.089

Tabla 8

a.- Conversión final determinada por titulación potenciométrica de

grupos carboxilo.

b.- Densidad determinada por picnometría.

c.- Parámetro de solubilidad calculado por la teoría de contribución de grupos (Apéndice II).

d.- Peso molecular determinado en el máximo del pico de GPC (Apéndice I)

e.- Viscosidad intrínseca determinada por la técnica descrita en el Apéndice 1.

El valor del peso molecular es un valor indicativo obtenido a partir de la escala de volúmenes de elución con poliestireno y usando la corrección de las viscosidades intrínsecas en THF (Apéndice I). La distribución de pesos moleculares no pudo ser determinada por la baja separación del conjunto de columnas en ese rango de pesos moleculares.

El parámetro de solubilidad para el PE (Tabla 8), es aproximadamente igual al del CO ( $18.0 \text{ MPa}^{1/2}$ ). Por lo tanto, el factor que afectará la solubilidad será la diferencia de pesos moleculares.

#### Temperaturas de punto de nube ( $T_{cp}$ )

Se determinaron las temperaturas de punto de nube para formulaciones de DGEBA y 15% en masa (17.6% en volumen) de mezcla de CO y cantidades variables de PE. La determinación se realizó como se indicó en el capítulo 4.

En la Figura 54 se presenta la curva de temperaturas de punto de nube ( $T_{cp}$ ) de soluciones que contienen 15% en masa de (CO+PE) en DGEBA, como una función de la cantidad relativa de PE en su mezcla con CO. Se observa un significativo aumento en la  $T_{cp}$  con el aumento de la proporción de PE en la formulación. Por lo tanto, es de esperar, que en la mezcla reactiva (con EDA) la separación de fases se produzca a

valores menores de conversión cuando se agrega PE como agente nucleante.

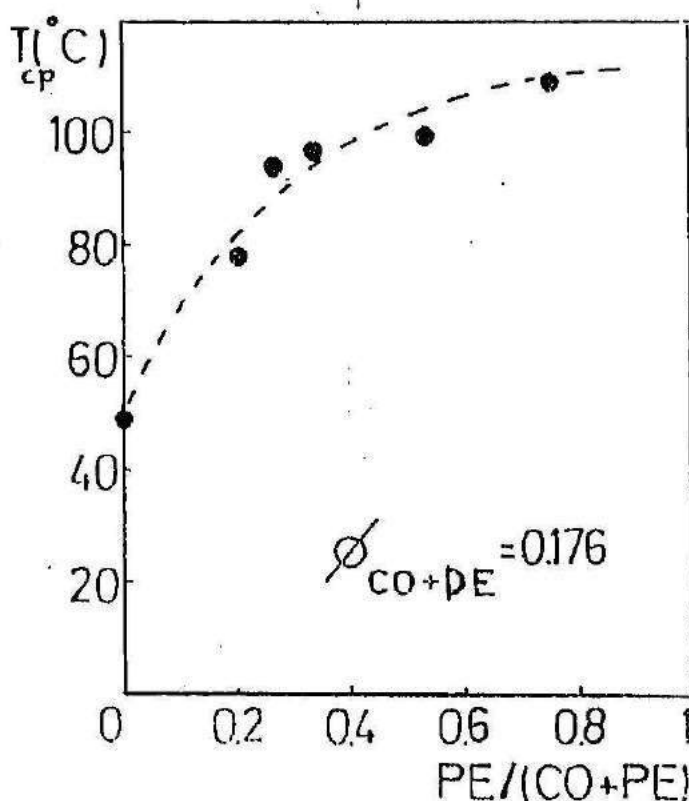


Figura 54: Temperaturas de punto de nube en función de la fracción volumétrica de PE en la mezcla DGEBA - 15% (CO+PE).

### Morfologías

Se estudiaron formulaciones constituidas por la mezcla estequiométrica DGEBA/EDA y 15% en masa (17.6 % en volumen) del modificador, generado por una relación másica CO/PE = 95/5.

Se realizaron placas planas en el molde de vidrio ya descrito con el fin de analizar las superficies de fractura por microscopía electrónica de barrido, SEM. Las muestras fueron curadas a 40°C durante 2 horas. Durante este período tiene lugar la separación de fases y su arresto por gelación. Luego, se realizó un poscurado a 120°C durante 2 horas para que el sistema alcance la conversión completa.



La técnica de determinación de los parámetros morfológicos ya ha sido descrita en el Capítulo 6. Se determinó el diámetro promedio,  $\bar{D}$ , la fracción volumétrica de fase dispersa,  $V_D$  y la concentración de partículas de fase dispersa,  $P$ .

La Figura 55 presenta las morfologías observadas por SEM para el sistema DGEBA/EDA - 15%(5%PE+CO), curado según el ciclo indicado .

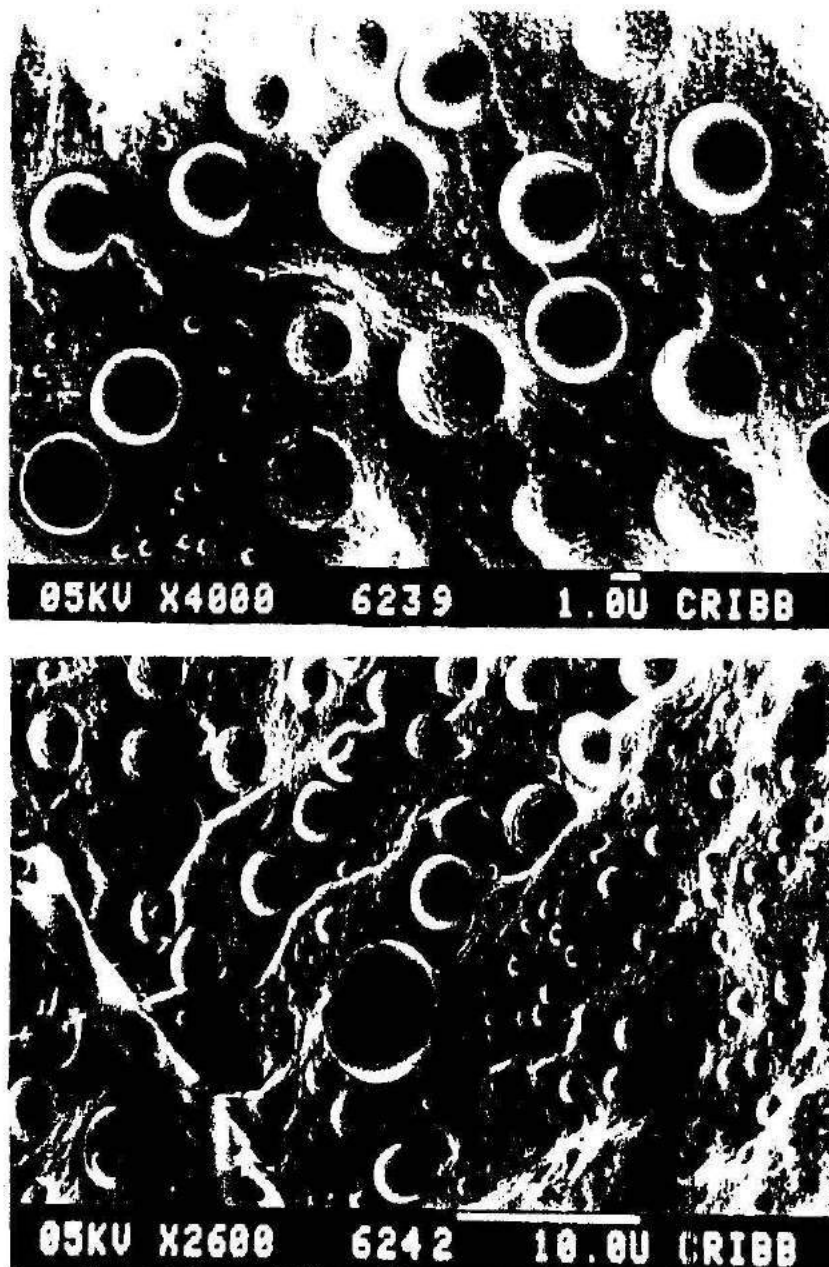


Figura 55: Fotomicrografías obtenidas por SEM, del sistema DGEBA/EDA - 15%(CO + 5%PE),  $T_c = 40^\circ\text{C}$ .

## II.- Efecto de la adición del PE como agente nucleante

El efecto del agregado de pequeñas cantidades de PE a la formulación DGERA/EDA-CO ( $\phi_{CO} = 0.176$ ), sobre las morfologías generadas, se presentan en la Tabla 8. Los valores resultantes se comparan con los obtenidos para el sistema sin modificar.

	SIN AN	CON AN
Fracción volumétrica de las partículas grandes	—	0.280
Fracción volumétrica de las partículas pequeñas	—	0.004
Fracción volumétrica total de fase dispersa, $V_d$	0.288	0.284
Concentración de las partículas grandes, $\mu m^{-3}$	—	0.019
Concentración de las partículas pequeñas, $\mu m^{-3}$	—	0.069
Concentración total de partículas de fase dispersa, $P (\mu m^{-3})$	0.76	0.076
Diametro promedio de las partículas grandes, $\mu m$	—	9.49
Diametro promedio de las partículas pequeñas, $\mu m$	—	0.16
Diametro promedio de la distribución entera, $\bar{D} (\mu m)$	0.75	

Tabla 8

En la Figura 56 se representan las distribuciones acumulativas de tamaños para los sistemas con y sin AN. Se observa que pequeñas cantidades de PE producen grandes cambios en las distribuciones. Claramente se ve en la fotografía obtenida por SEM de la Figura 55 que pequeñas cantidades de PE en la formulación, generan una distribución de tamaños bimodal, mientras que se mantiene casi constante la fracción volumétrica de partículas de fase dispersa. Se obtienen partículas grandes que constituyen sólo el 16.7 % del total de la concentración de partículas, pero representan el 98.6% de la fracción volumétrica total. La mayor parte del CO inicial (y del PE) se encuentra en estas partículas.

La formación de estas partículas grandes, es la base de la idea de agregar el PE como agente nucleante (AN). La separación de una fase rica en PE se producirá primero debido a su mayor peso molecular, es decir a bajas viscosidades del sistema,  $\eta_{sp}$ . Esto conducirá a una concentración pequeña de partículas de fase dispersa.

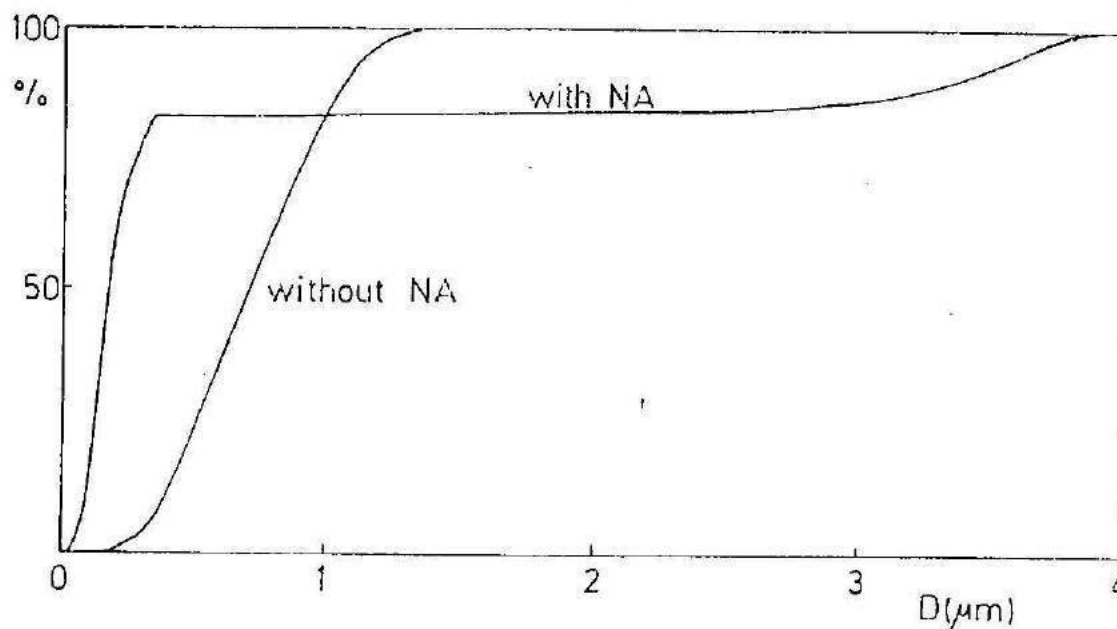


Figura 56: Distribución acumulativa de tamaños de partículas para una muestra con y sin agente nucleante.

Estas partículas preexistentes actúan como núcleos que crecen rápidamente por difusión de la mayor parte del CO inicialmente presente, generando partículas grandes. La efectividad del AN puede verse considerando que prácticamente, la misma cantidad de CO se distribuye en un número de partículas por unidad de volumen de 13/760 (1.7%), con respecto a la formulación sin AN.

La formación de las partículas más pequeñas de la distribución bimodal puede provenir del bajo valor del área superficial por unidad de volumen, disponible en el sistema conteniendo AN para la segregación de las últimas porciones de CO. Este factor junto con el alto valor de viscosidad, para altas conversiones, genera una alta sobresaturación, que hace que la nucleación prevalezca sobre el crecimiento en las últimas etapas de la separación de fases. Esto produce una "lluvia" de partículas a altas conversiones.

Por lo tanto, la adición de un AN transforma la distribución unimodal de tamaños de partículas original,  $\bar{D} = 0.76 \mu\text{m}$ , en bimodal,  $\bar{D} = 0.16 \mu\text{m}$  y  $3.43 \mu\text{m}$ . Mientras que las partículas más grandes constituyen la mayor parte de la fracción volumétrica de fase dispersa, las partículas pequeñas se presentan en un número mucho mayor. La existencia de una distribución bimodal de tamaños de partículas ha sido reportada como conveniente para mejorar la tenacidad del material debido a la presencia de múltiples modos de fractura (Riew et al., (1976)). Una breve discusión acerca de este tema se ha realizado en el Capítulo anterior. El uso de un AN permitiría desarrollar formulaciones con distribuciones controladas de tamaños de partículas.

### III.- Comentario final

Las tendencias observadas en los parámetros morfológicos determinados para el sistema DGEBA/EDA-15%CO sin AN, pudieron ser explicadas suponiendo que la separación de fases procede por el mecanismo de nucleación y crecimiento, y eventualmente, coalescencia. La introducción de un agente de nucleación produce el efecto esperado para estos mecanismos, según se verificó experimentalmente. Esto constituye una evidencia indirecta de que efectivamente la separación de fases procede por estos mecanismos y está fuertemente afectada por el valor de  $\eta_{cp}$ . Sólo en condiciones muy extremas la separación de fases puede producirse por descomposición espinodal (Moschiar et al., (1991)).

#### IV.- Conclusiones

\* Un agente nucleante puede ser obtenido aumentando el peso molecular del modificador y utilizándolo en pequeñas proporciones sobre el total del modificador. La alta sensibilidad obtenida cuando se usan modificadores monodispersos como el aceite de castor, no es tan neta para el caso de gomas polidispersas comerciales que contienen en su distribución fracciones de muy bajo y muy alto peso molecular.

\* La distribución de tamaños de partículas de fase dispersa fue modificada significativamente con la adición del AN. Las distribuciones unimodales obtenidas para formulaciones sin AN se transformaron en bimodales manteniendo la misma fracción volumétrica total de fase dispersa. Se observa un descenso de un orden de magnitud en la concentración de partículas de fase dispersa (Tabla 8). Las partículas más pequeñas se presentan en mayor concentración pero las más grandes contienen la mayor parte del modificador inicial. El concepto de AN puede ser útil para desarrollar formulaciones comerciales con distribuciones de tamaños controladas, con propósitos de mejorar la tenacidad del material. Queda abierto el estudio experimental de la influencia de las distintas morfologías generadas sobre las propiedades mecánicas de los materiales resultantes.

\* El efecto del AN sobre la distribución de partículas brinda una evidencia indirecta de la presencia de mecanismos de nucleación y crecimiento, y eventualmente, coalescencia en la separación de fases.

## CAPITULO 10

### CONCLUSIONES GENERALES

Se integran a continuación las conclusiones parciales obtenidas del estudio del sistema modelo DGEBA/EDA - CO:

\* El aceite de castor puede reemplazar a las gomas comerciales utilizadas comúnmente como modificadores de resinas epoxi, generando un sistema modelo útil para el análisis del proceso de separación de fases. Las propiedades térmicas (mantenimiento de un alto valor de  $T_g$ ) y mecánicas (descenso significativo de la tensión de fluencia lo que permite inferir un ascenso significativo en el valor de la resistencia a la fractura (Kinloch, (1983))), permiten esperar que el reemplazo de modificador pueda tener interés en aplicaciones industriales.

\* La mezcla DGEBA - CO es más miscible que la DGEBA - CTBN \* 8 en el rango de composiciones de interés ( $\phi = 10 - 20\%$ ). Esto se debe a que el CO posee un volumen molar pequeño y a la característica de ser monodisperso. Ambos factores son más significativos para la miscibilidad que la menor compatibilidad intrínseca, dada por un mayor valor del parámetro de interacción entre la DGEBA y el CO.

\* La descripción del sistema ternario (DGEBA/EDA-CO) en ausencia de polimerización, en el marco de la aproximación de un sistema pseudo binario (DGEBA/EDA y CO), permitió predecir la CPC hasta un 30% de  $\phi_{CO}$ . Se utilizó la expresión obtenida para  $\Lambda$ , para predecir las conversiones de punto de nube durante la polimerización.

El razonable acuerdo obtenido entre los valores experimentales y la predicción teórica, constituye la primera evidencia directa del hecho de que la separación de fases se produce por el descenso en la contribución de los términos entrópicos a la energía libre de mezcla durante la reacción de polimerización.

El estudio cinético permitió determinar que la constante específica para la reacción catalítica del sistema DGEBA/EDA, no cambia con la adición de distintas proporciones de CO. Las pequeñas variaciones en las curvas conversión - tiempo son consecuencia del aporte de los oxhidrilos extra aportados por el CO y la dilución de los equivalente epoxi y amina.

\* La  $T_g$  disminuye en sólo  $5^\circ\text{C}$  cuando se adiciona un 20% en masa de CO. Se determinó la proporción de CO disuelto en la matriz por medio de la ecuación de Fox (1956), lo que indicó que se logró separar el 90% del aceite inicial, por lo que se deduce que la separación de fases es muy eficiente.

\* Se analizó el efecto del ciclo de curado aplicado en las morfologías generadas. Se observó experimentalmente que la concentración,  $P$  y el diámetro medio,  $\bar{D}$ , de partículas de fase dispersa siguen tendencias opuestas:  $\bar{D}$  aumenta mientras que  $P$  disminuye con el incremento de  $\phi_{CO}$  o de la temperatura. La variación de  $P$  con  $\phi$  había sido reportada hasta ahora en la bibliografía.

Los resultados obtenidos pueden ser explicados suponiendo que la competencia entre las velocidades de nucleación, crecimiento y coalescencia está determinada por la viscosidad en el punto de nube,  $\eta_{cp}$ . Para valores bajos de  $\eta_{cp}$  prevalece el crecimiento sobre la



nucleación (y/o aumento de la coalescencia), generando pocas partículas grandes; la tendencia opuesta se observa para valores altos de  $\eta_{cp}$ .

\* La distribución de tamaños de partículas se ensancha a medida que se amplía el rango de conversiones en la zona metaestable. Esta observación puede ser explicada considerando la relación que existe entre la  $\eta_{cp}$  y las velocidades relativas de nucleación y crecimiento: las primeras partículas generadas crecerán hasta un tamaño relativamente grande debido a que  $\eta_{cp}$  se mantiene baja. A medida que la polimerización prosigue, la viscosidad aumenta mientras que el área superficial por unidad de volumen disponible para que la partícula crezca, disminuye. Esto resulta en un incremento continuo de la nucleación sobre el crecimiento, y un aumento en el ancho de la distribución de tamaños de partículas.

\* La fracción volumétrica de fase dispersa aumentó con el incremento de  $\phi_{CO}$ . Para  $\phi_{CO} > 0.06$ , se encontró que  $V_D > \phi_{CO}$ . Si bien parte de esta diferencia puede atribuirse a la medida de un volumen aparente por el despegue de los dominios esféricos de la matriz durante el ensayo mecánico, otro aporte a esta diferencia proviene de la existencia de una considerable cantidad de mezcla diepoxi - diamina en los dominios dispersos, como se ha reportado para otros sistemas similares. Este aumento de la fracción volumétrica de CO produce un descenso tanto en el módulo elástico como en la tensión de fluencia, por la disminución en la fracción volumétrica de fase rígida (matriz). Esta observación está en concordancia con el efecto que producen los elastómeros comerciales, tales como CTBN, aunque no es tan pronunciado.

\* Las tendencias opuestas observadas para  $P$  y  $\bar{D}$ , no pudieron ser simuladas teóricamente. Las ecuaciones convencionales de nucleación que consideran al sistema en estado estacionario, no permiten reproducir las tendencias experimentales. Sólo en el caso en que se independizó a la nucleación del coeficiente de difusión fue posible aplanar la tendencia para  $P$ , aunque no revertirla. Se presume que el mecanismo de coalescencia puede ser significativo a bajos valores de  $\eta_{cp}$  produciendo una disminución en la concentración y un aumento en el diámetro de las partículas generadas.

\* El estudio morfológico realizado a temperatura constante, indicó que  $\eta_{cp}$  afecta las velocidades relativas de nucleación y crecimiento, y eventualmente coalescencia, constituyendo un factor significativo en el control de las morfologías finales. La utilidad práctica de esta última observación se comprobó al utilizar un agente nucleante (AN) dentro de la formulación. Aumentando el peso molecular del modificador y utilizándolo en pequeñas proporciones sobre el total del modificador se puede generar un agente nucleante. Se observó que la distribución de tamaños de partículas de fase dispersa se modificó significativamente con la adición del AN. Las distribuciones unimodales obtenidas para formulaciones sin AN se transformaron en bimodales manteniendo la misma fracción volumétrica total de fase dispersa. Se observó un descenso de un orden de magnitud en la concentración de partículas de fase dispersa en la formulación con AN. Las partículas más pequeñas se presentan en mayor concentración pero las más grandes contienen la mayor parte del modificador inicial. El concepto de AN puede ser útil para desarrollar formulaciones comerciales con distribuciones de tamaños controladas, con propósitos de mejorar la tenacidad del material. Queda para un trabajo futuro

discernir cuáles son las morfologías requeridas para optimizar las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales resultantes.

## REFERENCIAS

## REFERENCIAS

Por orden alfabético de autores.

- Adabbo, H.E. & Williams, R.J.J., J.Appl.Polym.Sci., 27 (1982) 1327.
- Bartels, J., Schweitzer, F., Schmetzer, J., J. Non-Crystalline Solids, 125, (1990 a) 129.
- Bartels, J., Schmetzer, J. & Schweitzer, F., Z.Phys.Chem., NF, 166, (1990 b) 119.
- Bartels, J., Lembke, U., Pascova, R., Schmetzer, J. & Gutzow, I., J. Non-Crystalline Solids, 136, (1991) 181.
- Bartlet, P., Pascault, J.P. & Sautereau, H., J.Appl.Polym Sci., 30 (1985) 2955.
- Barton, A.F.M. (Ed.), Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, CRC Press, Boca Raton, Fl, 1985.
- Bascom, W.C., Cottingham, R.L., Jones, R.L. & Peyser, P., J.Appl.Polym.Sci., 19 (1976) 2545.
- Bell, J.P., J.Polym.Sci., 6 (1970) 417.
- Borrajo, J., Riccardi, C.C., Moschiar, S.M. & Williams R.J.J., en Rubber - Toughened Plastics, Adv. Chem. Ser. 222, Ed. Riew, C.K.,

American Chemical Society, Washington DC, 1989 , p. 319.

Bucknall, C.B. & Yoshii, P., British Polymer Journal, 10  
(1978) 53.

Burhans, A.S. & Soldatos, A.C., presentado en el 25<sup>o</sup> Annu. Tech.  
Conf. RP/Comps. Div. SPI, 3-C, 1970.

Burhans, A.S. & Soldatos, A.C., en Multicomponent Polymer  
Systems, Ed. Platzner, N.A.J., Advances in Chemistry 99, Am.Chem.Soc.  
Washington, DC, 1971, p.531.

Butta, E., Levita, G., Marchetti, A. & Lazzeri, A., Polym. Eng. Sci.  
26 (1986) 63.

Chan, L.C., Gillham, J.K., Kinloch, A.J. & Shaw, S.J., en  
Rubber - Modified Thermoset Resins, Ed. Riew, C.K. y Gillham, J.K.,  
Adv. Chem. Ser. 208, Washington DC, 1984 (a), p.235.

Cuadrado, T.R., Tesis Doctoral: Redes Interpenetradas Epoxi  
- Poliuretano, 1987, INTEMA, Universidad Nacional de Mar del Plata.

Collins, E., Baras, S. & Billmeyer, F., Experiments in Polymer  
Science, Wiley Interscience Pub., NY, 1973.

Devia-Manjares, N., Manson, J.A. & Sperling, L.H., Polym. Eng.  
Sci., 18, (1978) 200.

Doremus, R.H., Rates of Phase Transformations, Academic

Press, Orlando, Fl., 1985, p. 65.

Drake, R.S. & Mc Carthy, W.J., Rubber World, Oct (1968) 159.

Drake, R.S., Proc. of ACS Div. Polym. Mater. Sci. Eng., 63 (1990)  
802.

Flory, P.J., J. Chem. Phys., 9 (1941) 660.

Flory, J.P. J. Chem. Phys., 10 (1942) 51.

Flory, P.J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell U.P.,  
Ithaca, NY, (1953).

Fox, T.G., Bull. Am. Phys. Soc., 1 (1956) 123.

Firschinger, I., Dirlikov, S.K., Feng, Y. & Pearson, R., Proc. of  
ACS Div. Polym. Mater. Sci. Eng., 63 (1990) 588.

Hildebrand, J.H. & Scott, R.L., en The Solubility of Non  
- Electrolytes, Dover, NY, 1964.

Homan, J.G., Xue-Hai Yu, Connor, T.J. & Cooper, S.L., J. Appl.  
Polym. Sci., 43 (1991) 2249.

Hoy, K.L., J. Paint. Technol., 42 (1970) 76.

Horie, K., Hiura, H., Sawada, M., Mita, I. & Kambe, H., J.  
Polym. Sci., A-1, 8 (1970) 1357.

Hsieh, H.S.Y., Proc. 34 th Int. Sampe Symp., (1989) 884.

Huang, Y., Microstructure-Property Relationships in Toughened Epoxy Resins, PhD Thesis, University of London (1991).

Huang, Y., Kinloch, A.J., Berstech, R.J. & Siebert, A.R.  
(Comunicación privada), 1991.

Huggins, M.L., J.Chem.Phys., 9 (1941) 440.

Huggins, M.L., Ann.N.Y.Acad.Sci., 43 (1942) 1.

Ishai, O. & Cohen, L.J., J.Comp.Mater., 2 (1968) 302.

Kelton, K.F., Greer, A.L. & Thompson, C.V., J.Chem.Phys., 79,  
(1983) 6261.

Kelton, K.F. & Greer, A.L., Phys.Rev., B 38, (1988).

Kerner, E.H., Proc.Phys.Soc., 69 B (1956) 808.

Kinloch, A.J. & Young, R.J., Fracture Behavior of Polymers,  
Appl.Sci.Pub., 1983.

Kinloch, A.J., Hunston, D.L. Jones, R.L. & Peyser, P., J.Appl.  
Polym.Sci., 19 (1975) 2545.

Kinloch, A.J., Shaw, S.J., Tod, D.A. & Hunston, D.L., Polymer,



24 (1983 (a)) 1341.

Kinloch, A.J., Shaw, S.J. & Hunston, D.L., Polymer, 24 (1983 (b)) 1355.

Kinloch, A.J. & Hunston, D.L., J. Mat. Sci. Letters, 5 (1986) 1207.

Kinloch, A.J. & Hunston, D.L., J. Mat. Sci. Letters, 6 (1987) 131.

Kinloch, A.J., en Rubber-Toughened Plastics, Ed. Riew, C.K., Advances in Chemistry Series 222, American Chemical Society, Washington DC, 1989, p.67.

Kozizek, Z., Cryst. Res. Technol., 23, (1988) 1315.

Kunz, S.C., Sayre, J.A. & Assink, R.A., Polymer, 23 (1982) 1897.

Kunz - Douglas, S., Beaumont, P.W.R. & Ashby, M.F., J. Mater Sci., 15 (1980) 1109.

Kwei, T.K. & Wang, T.T., en Polymer Blends, Vol I, Eds. Paul, D.R. & Newman, S., Academic Press, 1978, p. 153.

Manziona, L.T., Gillham, J.K. & Mc Pherson, C.A., J. Appl. Polym. Sci., 26 (1981 (a)) 889 .

Manziona, L.T., Gillham, J.K. & Mc Pherson, C.A., J. Appl. Polym. Sci., 26 (1981 (b)) 907.

Matsuda, S., Polym.J., 23 (1991) 435.

Mc Garry, F.J. & Willnet, A.M., Research Report, School of Engineering, MIT, Cambridge, MA, 1966.

Montarnal, S., Pascault, J.P. & Sautereau, H. en Rubber - Toughened Plastics, Adv. Chem. Ser. 222, Ed. Riew, C.K., Am. Chem. Soc., Washington DC, 1989, p.193.

Moschiar, S.M., Riccardi, C.C., Williams, R.J.J., Verchère, D., Sautereau, H. & Pascault, J.P., J.Appl.Polym.Sci., 42 (1991) 717.

Olabisi, O., Robeson, L.M. & Shaw, M.T., Polymer - Polymer Miscibility, Academic Press, NY, 1979, p. 19.

Pascault, J.P. & Williams, R.J.J., J. Polym. Sci., B Polym. Phys., 28 (1990) 85.

Patel, M., Patel, R. & Suthar, R., Makromol.Chem., 187 (1986) 525.

Pearson, R.A. & Yee, A.F., J.Mater.Sci., 21 (1986) 2475.

Potter, W.G., Epoxide Resins, Ed. The Plastics Institute (c), Butterworth and Co., Londres, 1970, p. 14.

Riccardi, C.C., Adabbo, H.E. & Williams, R.J.J., J.Appl.Polym.Sci., 29 (1984) 2481.

Riccardi, C.C. & Williams, R.J.J. en: Crosslinked Epoxies,  
Eds. Sedláček, B. y Kahovec, J., de Gruyter, Berlin, 1987, p.291.

Riew, C.K., Rowe, E.H. & Siebert, A.R. en Toughness and  
Brittleness of Plastics, Ed. Deanin, R.D. & Crugnola, A.M., Adv.  
Chem. Ser. 154, Washington DC, 1976, p.326.

Roe, R.J. & Zin, W.C.H., Macromolecules, 13 (1980) 1221.

Rowe, E.H., Siebert, A.R. & Drake, R.S., Modern Plastics, 47  
(1970) 110.

Roginskaya, G.F., Volkov, V.P., Bogdanova, L.M. & Rozenberg, B.A.,  
Polym.Sci.USSR, 25 (1983) 2305.

Rozenberg, B.A., en Advances in Polymer Science, n<sup>o</sup> 75,  
Ed. Dušek, K., Springer Verlag, Berlin, 1986, p.115.

Sankaran, S., J.Appl.Polym.Sci., 39 (1990) 1635.

Sherwood, T.K., Pigford, R.L. & Wilke, C.R., Mass Transfer, Mc  
Graw Hill, NY, 1975.

Sohn, J.E., Emerson, J.A., Thompson, P.A. & Koberstein, J.T.,  
J. Appl. Polym.Sci., 37, (1989) 2627.

Van Krevelen, D.W., Properties of Polymers. Correlations with  
Chemical Structure, Elsevier, Amsterdam, 1985.

Vazquez, A., Rojas, A.J., Adabbo, H.E., Borrajo, J. & Williams, R.J.J., Polymer, 28 (1987), 1156.

Verchère, D., Tesis Doctoral: Reseaux Epoxy Modifies par des Elastomeres: Separation de Phase, Morphologie et Propietes, 1989, INSA Lyon, Francia.

Verchère, D., Sautereau, H., Pascault, J.P., Moschiar, S.M., Riccardi, C.C. & Williams, R.J.J., Polymer, 30 (1989) 107.

Verchère, D., Sautereau, H., Pascault, J.P., Moschiar, S.M., Riccardi, C.C. & Williams, R.J.J., J.Appl.Polym.Sci., 41, (1990(a)) 467.

Verchère, D., Sautereau, H., Pascault, J.P., Moschiar, S.M., Riccardi, C.C. & Williams, R.J.J., Macromolecules, 23 (1990(b)) 725.

Verchère, D., Sautereau, H., Pascault, J.P., Moschiar, S.M., Riccardi, C.C. & Williams, R.J.J., J.Appl.Polym.Sci., 42 (1991) 701.

Visconti, S. & Marchessault, R.H., Macromolecules, 7 (1974) 913.

Volterra, U. & Cooper, A.R., J. Non-Crystalline Solids, 74, (1985) 85.

Weiching Yu & Von Meerwall, D., Macromolecules, 23, (1990) 882.

Williams, R.J.J., Borrajo, J., Adabbo, H.E. & Rojas, A.J., en

Rubber - Modified Thermosets Resins, Adv. Chem. Ser. 208, American Chemical Society, Washington DC, 1984 , p. 195.

Williams, R.J.J., en Developments in Plastics Technology - 2  
Eds., Whelan, A. & Craft, J., Elsevier Applied Science, Londres, 1985.

Yamanaka, K., Takagi, Y. & Inoue, T., Polymer, 60, (1989) 107.

Yau, W.W., Kirkland, J.J. & Bly, D.D., "Modern Size -  
Exclusion Chromatography", Willey Interscience Pub., NY, 1979.

Yee, A.F. & Pearson, R.A., J. Mat. Sci, 21, (1986) 2462.

## APENDICES

## APENDICE I

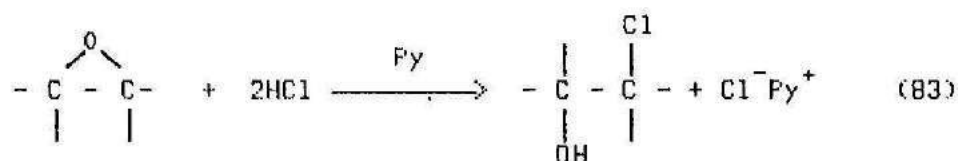
### TECNICAS Y EQUIPOS UTILIZADOS

#### 1.- Tecnicas de titulaci3n

##### a) Determinaci3n de la concentraci3n de ep3xidos en la resina

###### Metodo de Bell (Bell, (1970))

Consiste en hacer reaccionar los grupos ep3xido con exceso de ClH en presencia de piridina. El 3cido rompe el anillo ep3xido, generando la clorhidrina y el exceso de ClH se compleja con la base presente (piridina).



La reacci3n se lleva a cabo a reflujo. Luego de este tratamiento se titula el 3cido en exceso con NaOH 0.5 N.

El c3lculo de los ep3xidos presentes se realiza de la siguiente forma:

$$e_o = \frac{(V \text{ NaOH blanco} - V \text{ NaOH muestra}) \times N}{m \text{ muestra (g)}} \times 100 \quad (84)$$

donde V es el volumen de NaOH consumido por el blanco (sin muestra en iguales condiciones) y por la muestra, N es la normalidad y m es la masa de muestra considerada.

##### b) Determinaci3n del porcentaje de 3cido libre en el aceite de castor.

Se determina sobre una masa conocida que se disuelve en 50 -  
70 ml del solvente adecuado (para el aceite de castor, se usa tolueno).  
Se titula con una solución de KOH 0.1 N preparada con etanol absoluto.  
El porcentaje de ácido se calcula como:

$$\% \text{ Ácido libre} = \frac{(VN)_{\text{KOH}}}{m \text{ muestra}} \times 100 \quad (85)$$

donde  $m$  muestra es la masa de muestra tomada y VN son los equivalentes de base consumidos en la neutralización.

## 2.- Determinación de la densidad por picnometría

Es una técnica relativa para determinar la densidad tanto de líquidos como de sólidos.

Se utilizó un picnómetro de 25 ml, cerrado con un tapón esmerilado provisto de un capilar por donde se escurre el exceso de líquido. Los ensayos se realizaron a temperatura constante (20 - 25°C).

La densidad se calculó como (Norma D 792, ASTM (1987)):

$$\rho = \frac{(b - e)}{(w - e)} \quad (86)$$

donde  $e$  es el peso de picnómetro vacío (limpio y seco),  $w$  es el peso del picnómetro con agua destilada termostaticada y  $b$  es el peso del picnómetro con la sustancia de densidad desconocida.



### 3.- Determinación de la composición del aceite de castor por cromatografía gaseosa.

Con el fin de conocer el porcentaje de ácido ricinoleico (y así la concentración de oxhidrilos para calcular la funcionalidad promedio) se determina la composición exacta del aceite de castor por cromatografía gaseosa.

La muestra debe ser previamente transesterificada con metanol en medio alcalino. Se realizan dos extracciones con éter de petróleo y el extracto etéreo se lleva a sequedad y se diluye a 5 ml con éter de petróleo.

La composición del aceite se determinó sobre el extracto etéreo que contiene los ácidos grasos, por cromatografía gaseosa. El porcentaje de ácido ricinoleico es de 88.11%. La composición en ácidos grasos fue la siguiente:

<u>ACIDO</u>	<u>%</u>
ác. ricinoleico	88.11
ác. linoleico	4.20
ác. oleico	3.0
ác. esteárico	1.0
ác. palmítico	1.0
ác. dihidroxiesteárico	0.7
ác. linolénico	0.3
ác. eicosanoico	0.3

### 4.- Calorimetría diferencial dinámica (DSC)

Se utilizó un analizador térmico DuPont 990 y una celda de

presión DuPont 910 en atmósfera de nitrógeno El rango de operación es desde temperatura ambiente hasta 400°C. Este equipo puede operarse en dos modos :

a) Modo dinámico

En este modo, se trabaja a una velocidad de calentamiento constante que permite barrer el rango de temperaturas de interés. La Figura 57 representa un termograma típico obtenido en modo dinámico.

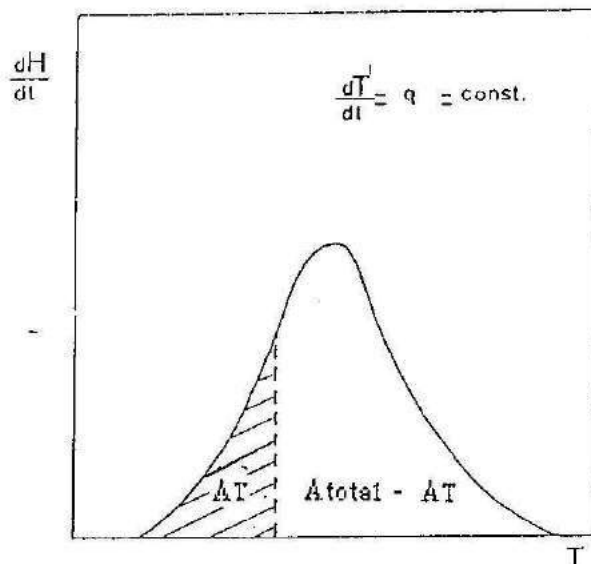


Figura 57 : Termograma típico obtenido en modo dinámico.

A partir de la interpretación de los termogramas es posible obtener la siguiente información:

i) Entalpía de reacción.

El área bajo la curva es el calor total de reacción,  $\Delta H_{total}$ .

$$\Delta H_{total} = (E \times A \times B \times \Delta q_s \times 60 \times PEG) / m \quad (87)$$

$\Delta H_{total}$  : entalpia de reaccion (J/eq)

E : coeficiente de calibracion (mW/mV)

A : area de la curva (cm<sup>2</sup>)

B : base de tiempo (min/cm)

$\Delta os$ : sensibilidad (mV/cm)

PEQ: peso equivalente (g/eq)

60 : conversion de minutos a segundos

m : masa de la muestra (mg)

ii) Grado de conversión y velocidad de reacción.

La conversión alcanzada a una temperatura T es proporcional al calor liberado hasta esa temperatura,  $\Delta H_T$ , y se relaciona con el Área bajo la curva generada hasta esa temperatura

$$D = \frac{\Delta H_T}{\Delta H_{total}} = \frac{A_T}{A_{total}} \quad (88)$$

La velocidad de reacción, está dada por:

$$Dp/dt = (1/\Delta H_{total}) (d\Delta H_T/dt) \quad (89)$$

$$= (1/A_{total}) (dA_T/dt) \quad (90)$$

$$Dh/dt = (1/A_{total}) (h_T/B) \quad (91)$$

D : conversión

A : area (cm<sup>2</sup>)

h : altura de la señal para cualquier tiempo en cm

t : tiempo (min)

B : base de tiempo (min/cm)

iii) Determinación de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).

La temperatura característica por debajo de la cual la energía no es suficiente para producir los movimientos cooperativos de grandes segmentos de cadena de polímero, se define como la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del material. La  $T_g$  depende de la conversión en la reacción de entrecruzamiento y define el comportamiento del material a temperatura ambiente : si  $T_g > T_{amb}$ , el material se comportará como un vidrio; por el contrario, si  $T_g < T_{amb}$ , se comportará como una goma o un líquido. En la Figura 58 se observa la transición vidrio - goma en un diagrama de entalpía vs. temperatura (Williams, (1985)).

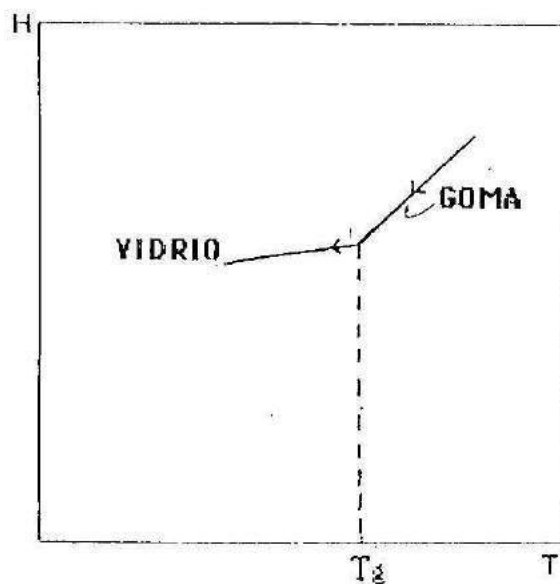


Figura 58 : Transición vidrio - goma.

La ubicación de la  $T_g$  dependerá de la velocidad de calentamiento (o enfriamiento) con que se realice la medida. Esto se debe a que una variación rápida no permite la relajación de los segmentos poliméricos

hacia el equilibrio. Por lo tanto, es necesario especificar la velocidad a la cual se desarrolla el ensayo dinámico para determinar la  $T_g$ . En nuestro caso se utilizó una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

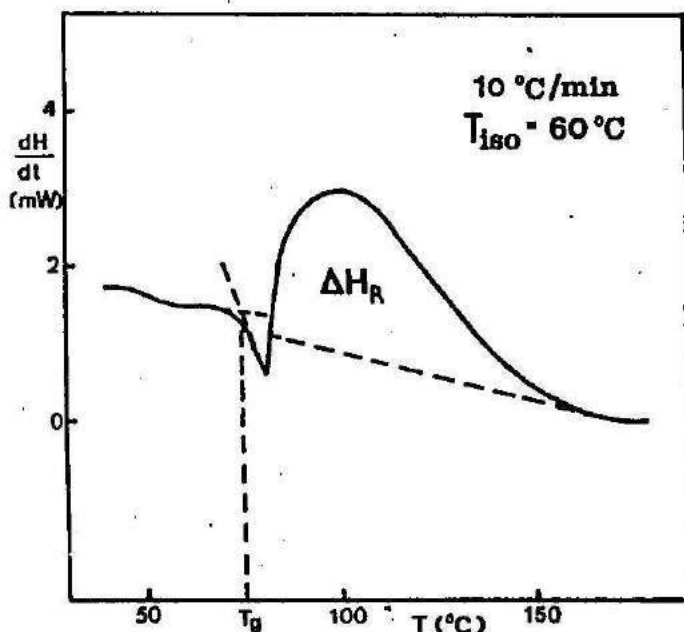


Figura 59: Termograma dinámico para una muestra de DGEBA/EDA curada a  $60^\circ\text{C}$ .

Se utilizó el valor inicial del cambio de línea base (cambio de calor específico) como medida de  $T_g$ . La  $T_g$  queda determinada por la intersección de dos líneas tangentes a la curva dinámica. Las muestras curadas isotérmicamente que no alcanzan la conversión completa, presentan un pico de reacción después de la  $T_g$ . Este es el calor residual de reacción ( $\Delta H_{res}$ ). A medida que la conversión aumenta, la  $T_g$  de la muestra aumenta (el grado de entrecruzamiento es mayor) y el calor residual disminuye, hasta desaparecer a conversión completa. En la Figura 59 se muestra el termograma dinámico de una muestra de DGEBA/EDA estequiométrica curada a  $60^\circ\text{C}$  donde se observan claramente la  $T_g$  y al calor residual.

### b) Modo isotérmico

Permite realizar experiencias a temperatura constante barriendo un intervalo de tiempo. En la Figura 60 se presenta un termograma típico obtenido en este modo.

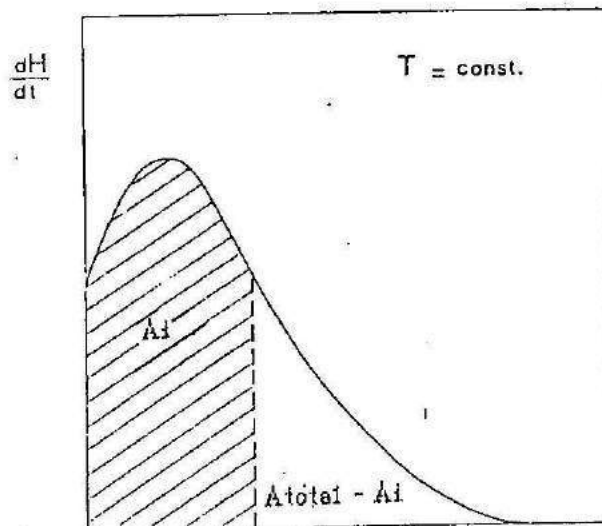


Figura 60: Termograma típico obtenido en modo isotérmico

Es posible determinar:

- 1) Grado de conversión final,  $pf$ , para la temperatura considerada.

$$pf = \Delta H_{iso} / \Delta H_{din} \quad (92)$$

$$\Delta H_{din} = \Delta H_{iso} + \Delta H_{res} \quad (93)$$

La igualdad establecida por la ecuación (93) se verifica con un cierto grado de desviación, producto de los errores experimentales involucrados en la mediciones. La conversión fue siempre definida tomando  $\Delta H_{din}$  como referencia, por medio de la ecuación (92).

$$pf = 1 - \Delta H_{res} / \Delta H_{din} \quad (94)$$

### ii) Curvas cinéticas.

Para calcular las curvas cinéticas, es necesario dividir la curva experimental en trapecios, para distintos tiempos, midiendo el área y la altura (h) de cada uno. La conversión está dada por:

$$pi = (Ai / A_{total\ iso}) pf(T) \quad (95)$$

donde  $pi$  es la conversión correspondiente al tiempo  $i$ ,  $Ai$  es el área acumulada hasta el tiempo  $i$ ,  $A_{total\ iso}$  es el área comprendida debajo de la curva y  $pf$  es la conversión final para la temperatura elegida.

La velocidad de reacción es :

$$dp/dt = 1/(A_{iso} \cdot B) h pf(T) \quad (96)$$

$A_{iso}$ : Área total bajo la curva isotérmica

$B$ : base de tiempo (min/cm)

$h$ : altura de cada trapecio para el tiempo  $i$ .

### 5.- Análisis termomecánico (TMA)

Se utilizó un analizador termomecánico TMA 943 de Du Pont. Este equipo permite operar en un rango amplio de temperaturas: desde temperaturas menores a la ambiente (utilizando un vaso Dewar con nitrógeno líquido, adosado al equipo) hasta 400°C.

Este equipo se utilizó para determinar la temperatura de transición vítrea del aceite de castor en rutina subambiente ( $T_{g_{co}} = -49^{\circ}\text{C}$ ).

## 6.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El estudio morfológico de las muestras se llevó a cabo analizando las superficies de fractura por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las muestras debieron ser previamente recubiertas con oro en un evaporador de alto vacío. Este recubrimiento debe ser tan fino que reproduzca fielmente la superficie a analizar, y lo bastante grueso como para asegurar nitidez en la imagen.

Las muestras así tratadas se colocaron en la cámara de operación y, ajustando la posición por los controles de la consola, pudo seguirse la imagen y fotografiarse desde una pantalla.

Para este trabajo se utilizó un microscopio de barrido Jeol JSM 35 CF, con un nivel de detección de partículas de fase dispersa cercano a  $0.02 \mu\text{m}$

## 7.- Equipo de transmisión de luz

El principio de este equipo se basa en el descenso que se produce en la intensidad de la luz transmitida a través de una solución homogénea cuando aparece una segunda fase dispersa. En este momento, el sistema se torna opalescente debido a la difracción y la dispersión de la luz en ambas fases y es posible determinar la temperatura (ensayo dinámico) o el tiempo (ensayo isotérmico) en que se inicia la incipiente separación de fases. Como el equipo utiliza luz visible, la atenuación aparecerá para partículas de un diámetro mayor de  $100 \text{ nm}$  ( $0.1 \mu\text{m}$ , aproximadamente).

El equipo utilizado en este trabajo es el descrito por Verchère, (1989).



Se realizaron ensayos isotérmicos a 40, 50, 60 y 70°C. El tiempo necesario para que la muestra se equilibre térmicamente no es mayor de 2 - 4 minutos. En el momento en que defleca la aguja indicadora de la absorbancia (inicialmente se encuentra en cero) se determinó el tiempo de punto de nube,  $t_{cp}$ , por medio de un cronómetro. Los resultados obtenidos son los reportados en el Capítulo 5, Figura 18.

#### 8.- Viscosimetría

##### Determinación de la viscosidad del sistema DGEBA/EDA

Se utilizó un viscosímetro Digital Brookfield DV II. Este equipo consta de un conjunto de rotores que se sumergen en la muestra, cuyo tamaño dependerá de la viscosidad y de la velocidad a la que se realice el ensayo. El torque producido es recibido por un resorte y esto se traduce en una medida de viscosidad.

Se determinó la viscosidad del sistema DGEBA/EDA a conversión cero,  $\eta_0$ . La ecuación obtenida que ajusta los datos experimentales (Figura 33, Capítulo 7) es la siguiente:

$$\ln \eta_0 = -16.43 + 7100/T(K) \quad (\text{ecuación 56, Capítulo 7}).$$

Se analizó la variación de la viscosidad con el tiempo a baja temperatura de manera de controlar la exotermia de la reacción. Por medio de la ecuación cinética (ecuación (51), Capítulo 5) se transformaron los tiempos a escala de conversiones. De la curva experimental (Figura 34, Capítulo 7) se obtuvo la siguiente relación  $\eta/\eta_0$  vs  $p$ .

$$\ln \eta / \eta_0 = 3.43 p + 36.306 p^2 \quad (\text{ecuación (56), Capítulo 7})$$

### Determinación de la viscosidad del aceite de castor

Se determinó la relación de la viscosidad del CO con la temperatura. A partir de los datos experimentales se obtuvo la Figura 61 y la siguiente relación:

$$\ln \eta_{CO} = -10.35 + 4998/T \quad (97)$$

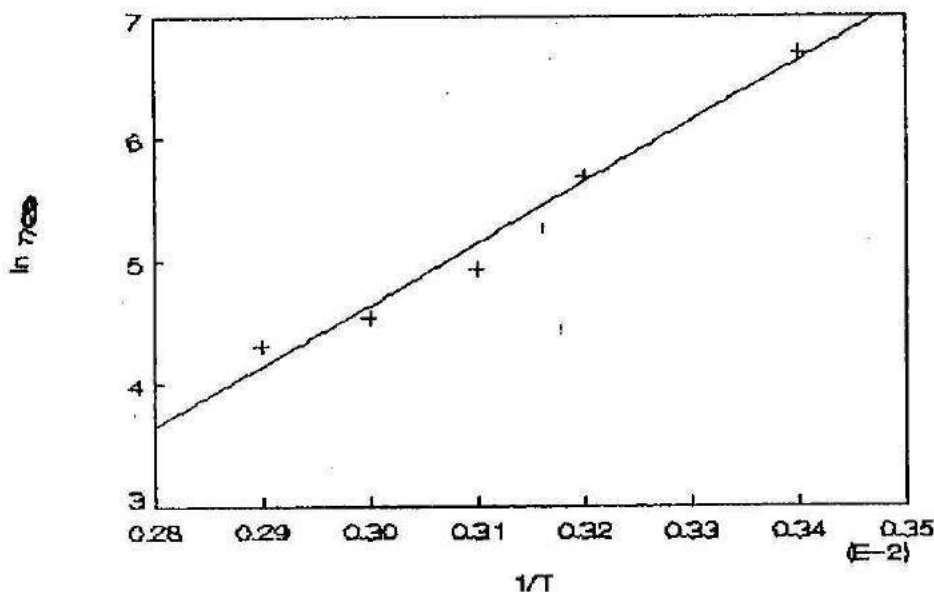


Figura 61: Relación entre  $\ln \eta_{CO}$  y la inversa de la temperatura.

### 9.- Máquina de ensayos mecánicos

Para realizar los ensayos ingenieriles de tracción se utilizó una máquina de ensayos universales Shimadzu Autograph SH - C 500.

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo a velocidad constante de 0.5 mm/min y a temperatura ambiente.

Se utilizaron probetas tipo dumbbell de muestras curadas en el

molde descrito en la Figura 20, Capítulo 6, a 40°C y poscuradas a 120°C conteniendo 0, 5, 7, 10, 15 y 20 % de CO en la formulación inicial.

Durante el ensayo de tracción, las probetas fueron colocadas entre las mordazas y se determinó la longitud inicial ( $l_0$ ) por medio de un extensómetro tipo SC - 50. Cuando se aplicó la carga, se produjo una variación en la longitud de la probeta que es detectada por el extensómetro y registrada por el instrumento como  $\Delta l$ . La elongación continúa hasta que se produce la ruptura.

La tensión  $\sigma$ , y la tensión de ruptura,  $\sigma_r$ , pueden calcularse como:

$$\sigma = \text{Fuerza/Área inicial de la sección transversal} \quad (98)$$

$$\sigma_r = \text{Carga de ruptura/Área inic. de la sección transversal} \quad (99)$$

El módulo elástico, E, se obtuvo de la pendiente inicial de las curvas tensión - deformación (Figura 48, Capítulo 8).

La tensión de fluencia,  $\sigma_y$ , se determinó trazando una paralela al módulo para 1% de la deformación permanente (offset 1% yield strength), como se indica en la Figura 47, Capítulo 8.

#### 10.- Determinación del peso molecular del poliéster (PE) por cromatografía de permeación de geles (GPC)

Es conocido el hecho de que fracciones de polímeros con distinta naturaleza química, salen al mismo volumen de elución,  $V_e$ , durante un ensayo cromatográfico de exclusión, siempre que sus radios de giro sean iguales. Como éstos son proporcionales a sus volúmenes

hidrodinámicos  $V_{h1}$ , se puede escribir la siguiente igualdad para dos fracciones de polímeros distintos que tienen el mismo volumen de elución:

$$V_{h1} \cong V_{h2} \quad (100)$$

En los años '30. Staudinger determinó que el  $V_h$  es por otra parte, proporcional al producto de la viscosidad intrínseca,  $[\eta]$ , por el peso molecular,  $M$ .

$$V_{h1} \propto [\eta]_1 M_1 \quad (101)$$

Por lo tanto, de las ecuaciones (100) y (101):

$$[\eta]_1 M_1 = [\eta]_2 M_2 \quad (102)$$

Si se define como polímero 2 al poliéster basado en aceite de castor y ácido oxálico. PE, y si se dispone de una curva standard de poliestireno,  $\log([\eta] M)_{ps}$  vs  $V_{e,ps}$ , es posible obtener los pesos moleculares para cada volumen de elución del PE referidos al poliestireno. Se reescribe la ecuación (102) de la siguiente forma:

$$M_{PE} = \frac{[\eta]_{ps} M_{ps}}{[\eta]_{PE}} \quad (103)$$

De esta forma, conociendo la curva standard, la viscosidad intrínseca del poliestireno en tetrahidrofurano (THF), a 25°C y determinando experimentalmente la viscosidad intrínseca del PE en las mismas condiciones, es posible calcular el peso molecular del poliéster a partir de su volumen de elución.

## Determinación de la viscosidad intrínseca del PE

Usualmente, se compara el tiempo de flujo en un viscosímetro capilar para una solución del polímero en un solvente,  $t_e$ , con el que tarda el solvente puro,  $t_0$ .

Se definen  $\eta$  y  $t_e$  como la viscosidad y el tiempo de escurrimiento del polímero, y  $\eta_0$  y  $t_0$  como la viscosidad y el tiempo de escurrimiento del solvente puro. Además,

$$\eta_r = \eta/\eta_0 = t_e/t_0 \quad \text{viscosidad relativa} \quad (104)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (t_e - t_0)/t_0 \quad \text{viscosidad específica} \quad (105)$$

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/c \quad \text{viscosidad reducida} \quad (106)$$

$$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c \quad \text{viscosidad inherente} \quad (107)$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{inh} \quad \text{viscosidad intrínseca} \quad (108)$$

donde  $c$  (g/dl) es la concentración del polímero en el solvente.

Expandiendo en serie la expresión para las viscosidades inherente y reducida, y extrapolando a concentración cero, se puede demostrar que ambas se intersectan en el valor correspondiente a la viscosidad intrínseca.

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k' [\eta]^2 c \quad (109)$$

$$\ln \eta_r/c = [\eta] + k'' [\eta]^2 c \quad (110)$$

### Parte experimental

Se determinaron los tiempos de escurrimiento del solvente (THF) y de soluciones del polímero de interés (PE), variando la concentración de las soluciones. La técnica utilizada es la descrita por Collins et al., (1973).

Como resultado se obtuvo la Figura 62, donde queda determinada la viscosidad intrínseca por la intersección de las rectas que representan a la viscosidad inherente vs. concentración (g/dl) y a la viscosidad específica vs. concentración (g/dl). Su valor es  $[\eta]_{PE} = 8.3 \cdot 10^{-2}$  dl/g.

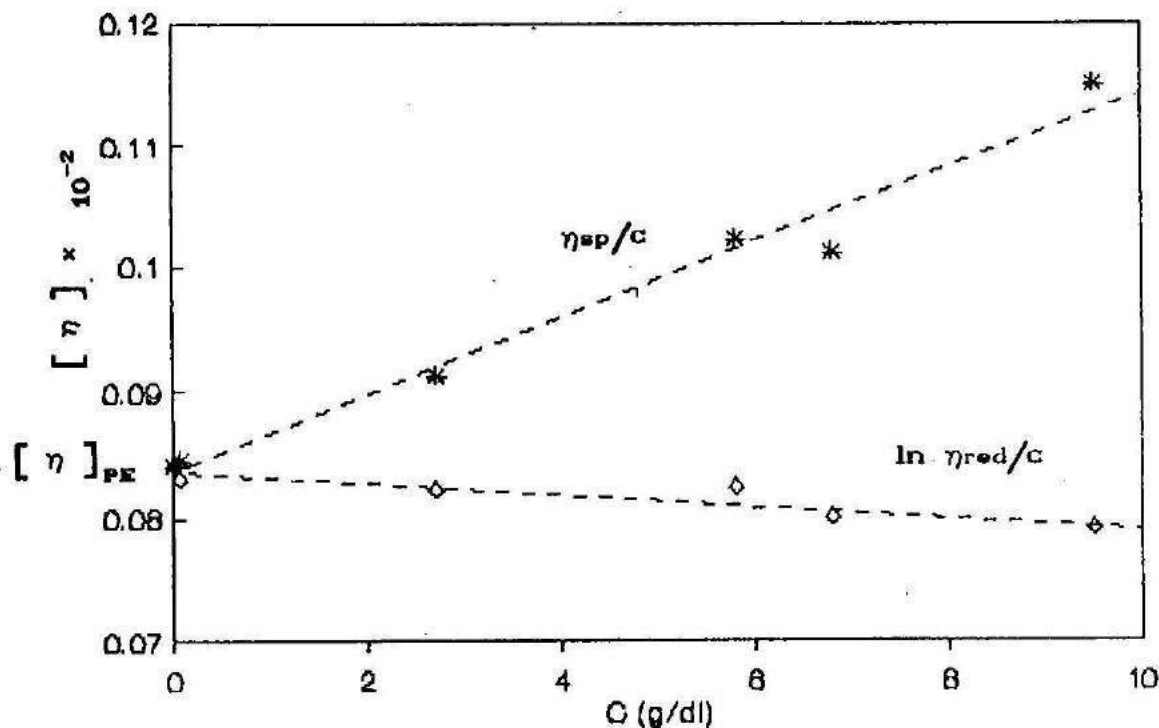


Figura 62: Determinación de la viscosidad intrínseca del PE

La viscosidad intrínseca del poliestireno en THF a  $25^{\circ}\text{C}$  se obtuvo de la literatura (Yau et al., (1979)):

$$[\eta]_{PS} (\text{THF}, 25^{\circ}\text{C}) = 1.6 \cdot 10^{-4} M^{0.706} \text{ dl/g} \quad (113)$$

Determinación de la curva de calibración de poliestireno de peso molecular conocido

Se obtuvo el volumen de elución de distintos estándares de poliestireno en THF y a  $25^{\circ}\text{C}$ . En la Figura 63 se representa la curva

determinada.

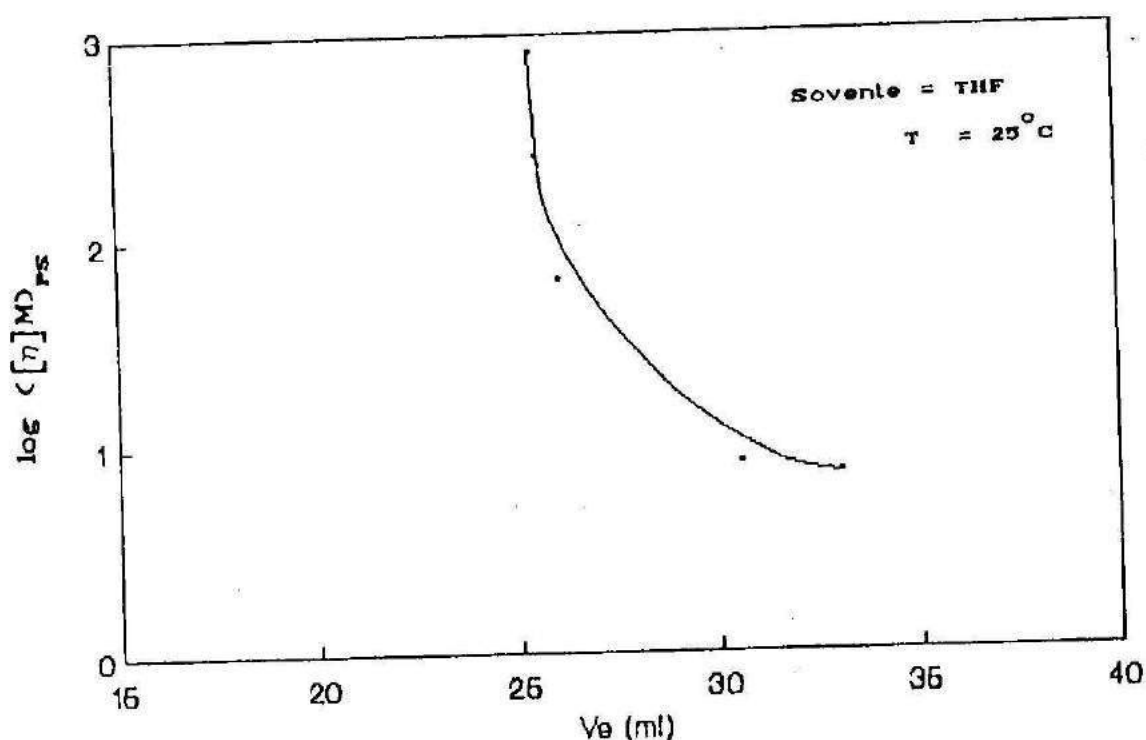


Figura 63: Curva standard de poliestireno en THF y 25°C.

#### Determinación del peso molecular por GPC

El peso molecular promedio (relativo al máximo del pico de elución) se determinó utilizando la técnica de cromatografía de permeación de geles (GPC), también llamada cromatografía de exclusión de tamaños (SEC). Se utilizó un cromatógrafo Waters provisto de un conjunto de columnas de 100, 100, 500 y 10000 Å, y un detector de índice de refracción. La velocidad de flujo se estableció en 1 ml/min y la concentración de las soluciones de PE fue de 2 mg/ml.

En la Figura 64 se presenta un cromatograma obtenido para el PE luego de las extracciones con metanol. Debido al bajo factor de separación de las columnas en este rango de pesos moleculares, no fue posible determinar los pesos moleculares promedio en peso y en número

con precisión. El peso molecular del PE se calculó a partir del máximo del pico de GPC, que corresponde a un  $V_e = 27.5$  ml. Usando la curva de calibración de polistireno y las ecuaciones (103) y (111), se obtuvo  $M_{PE} = 9300$  g/mol.

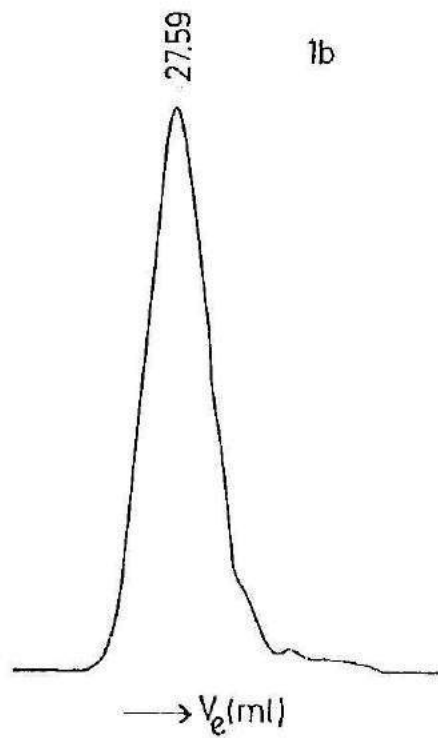


Figura 64: Pico de GPC obtenido para el PE a conversión final

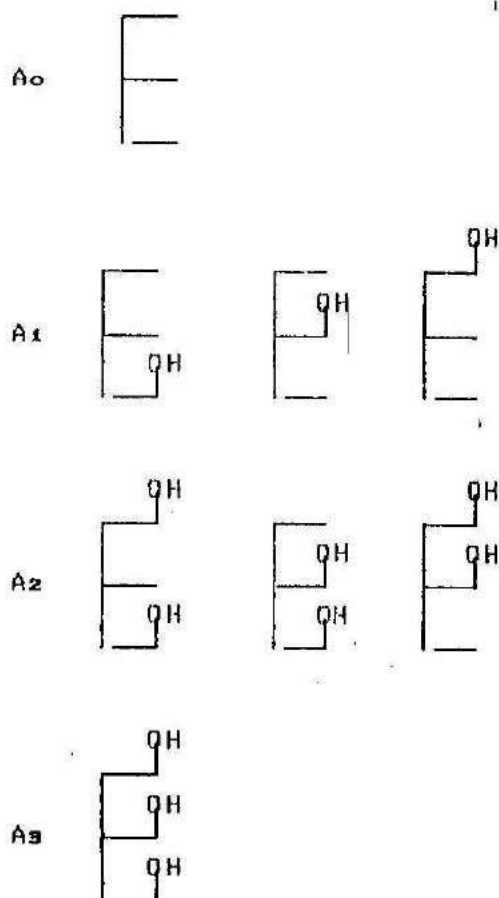


## APENDICE II

### 1.- Determinación de la funcionalidad promedio en número del aceite de castor

El aceite de castor puede considerarse como una mezcla de moléculas que poseen 0, 1, 2 o 3 grupos OH por molécula, ubicados al azar.

Si se define como  $A_i$  como la probabilidad de que una molécula de aceite tenga  $i$  grupos OH distribuidos al azar entre sus tres cadenas, se tendrán las siguientes posibilidades:



Como se ha determinado en el Apéndice I, el aceite de castor está compuesto por un 88% de ácido ricinoleico. Este ácido es el que aporta los OH al aceite, por lo tanto se propone que la probabilidad  $P$  de que cualquiera de las tres cadenas tengan un OH es 0.88.

$$\begin{aligned}
 P &= 0.88 & 1-P &= 0.12 \\
 A_0 &= (1-P)(1-P)(1-P) = (1-P)^3 \\
 A_1 &= 3(1-P)^2P & (112) \\
 A_2 &= 3P^2(1-P) \\
 A_3 &= P^3
 \end{aligned}$$

la funcionalidad promedio en número estará dada por:

$$\bar{f}_n = 0A_0 + 1A_1 + 2A_2 + 3A_3 = 2.64 \quad (113)$$

## 2.- Cálculo de la funcionalidad promedio en peso del aceite de castor

La funcionalidad promedio en peso se define como (Miller et al., (1979):

$$\bar{f}_w = (\sum f_i^2 Af_i) / (\sum f_i Af_i) \quad (114)$$

donde  $Af_i$  representa el número de moles con funcionalidades  $f_i$ .

Para el aceite de castor, el  $Af_i$  corresponde a cada una de las cuatro posibilidades de distribución de los grupos OH calculados en la sección anterior. A partir de la ecuación (114), se obtiene :

$$\bar{f}_w = 2.76$$

### 3.- Cálculo del parámetro de solubilidad por la teoría de contribución de grupos.

#### Introducción

El parámetro de solubilidad,  $\delta$ , se utiliza para predecir cuándo dos componentes pueden ser miscibles o no, bajo condiciones definidas.

Hildebrand y Scott (1964), definieron el parámetro de solubilidad como

$$\delta = (\Delta E_v/V)^{1/2} \quad (115)$$

donde  $\Delta E_v$  es la energía molar de vaporización del material, que se relaciona con la energía cohesiva, y  $V$  es el volumen molar. La cantidad entre paréntesis de la ecuación (115), se denomina densidad de energía cohesiva y tiene unidades de [energía/volumen].

Para el caso de líquidos que pueden vaporizarse el parámetro  $\delta$  puede obtenerse por calorimetría, determinando el valor de  $\Delta E_v$ .

$$\Delta E_v = \Delta H_v - PV = \Delta H_v - nRT \quad (116)$$

donde se supone que el vapor se comporta como gas ideal.

Para el caso particular de polímeros este método de estimación no puede utilizarse. Uno de los métodos más usados, es la teoría de contribución de grupos de Small (1953) que permite calcular  $\delta$  conociendo la fórmula estructural y la densidad del material. Small determinó que las cantidades  $\Delta E_v$  son aditivas. Estos valores denominados G se encuentran tabulados.

Hoy (1970), Van Krevelen (1976) y otros, introdujeron mejoras

en las tablas de Small. De manera que calculando los valores de  $G$  con ayuda de alguna de estas tablas, y usando la densidad del polímero, la ecuación (115) se escribe como:

$$\delta = (\rho \sum G/M)^{1/2} \quad (117)$$

donde la sumatoria se realiza sobre todos los grupos de la molécula,  $M$  es el peso molecular y  $\rho$  es la densidad del material.

Cabe mencionar que este método tiene la restricción de que no puede ser utilizado para compuestos con enlaces hidrógeno. En la práctica, es necesario considerar este factor ya que los enlaces hidrógeno corresponden a una de las interacciones específicas que contribuyen al parámetro de solubilidad. La ecuación (117), es de utilidad limitada ya que no considera todas las interacciones involucradas.

Hansen (1967) sugirió que era necesario considerar tres contribuciones al parámetro de solubilidad, provenientes de todas las interacciones específicas: interacciones dispersivas, polares y tipo puente de hidrógeno. Así,

$$\delta_0^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (118)$$

donde  $\delta_0$  es el parámetro de solubilidad total, y  $\delta_d$ ,  $\delta_p$  y  $\delta_h$  son las componentes debido a las fuerzas dispersivas, de polaridad y de enlaces hidrógeno, respectivamente.

Si relacionamos el parámetro  $\delta$  dado por la ecuación (118) con el  $\Delta H_m$  por medio de la ecuación propuesta por Hildebrand y Scott (1964)

$$\Delta H_m = [(\delta_1 - \delta_2)_d^2 + (\delta_1 - \delta_2)_p^2 + (\delta_1 - \delta_2)_h^2] V_r / RT \quad (119)$$

donde  $V_r$  es el volumen de referencia,  $R$  es la constante universal de los gases ideales y  $T$  la temperatura, se encuentra que para que se cumpla la condición de miscibilidad ( $\Delta H_m > 0$ ) cada una de las componentes de  $\delta$  deberán igualarse para ambos componentes (ambos polímeros o un polímero y su solvente).

#### Cálculo de los parámetros de solubilidad

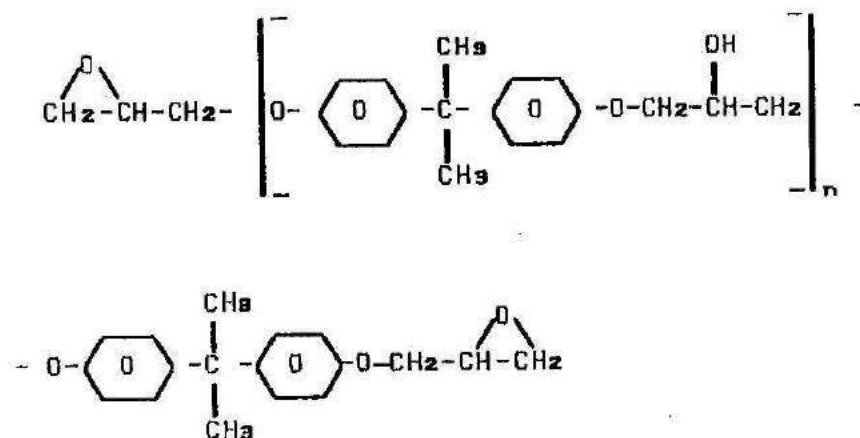
El parámetro  $\delta$  se calculó por medio de la ecuación (117) conociendo la fórmula estructural y la densidad del material. El valor de las contribuciones energéticas ( $G$ ) se calculó utilizando la tabla de Hoy (Barton, (1985)).

##### a) Cálculo del parámetro de solubilidad de la DGEBA

$$\rho = 1.2 \text{ g/cm}^3 \text{ (Tabla 1, Capítulo 3)}$$

$$M = 368 \text{ g/mol (Tabla 1, Capítulo 3)}$$

$$n = 0.15$$



DGEBA

A partir de la estructura, se calculan las contribuciones denominando  $\Sigma G_1$  a lo que se encuentra fuera del paréntesis, /  $\Sigma G_2$  a lo que está dentro.

Cálculo de  $\Sigma G_1$ :

$$\begin{array}{r}
 \text{CH}_2 \text{ ————— } 4 \times 131.5 \\
 \text{CH ————— } 2 \times 85.99 \\
 \text{/}^0\text{C ————— } 2 \times 176.20 \\
 \text{-O- ————— } 2 \times 114.48 \\
 \text{CH}_3 \text{ ————— } 2 \times 147.3 \\
 2 \times \left[ \begin{array}{r}
 \text{CH ————— } 4 \times 147.12 \\
 \text{p-sust ————— } 40.33 \\
 \text{anillo ————— } - 23.44 \\
 \text{6 miemb.} \\
 \text{-C- ————— } 32.03
 \end{array} \right.
 \end{array}$$

$$\Sigma G_1 = 2816.71 \text{ cal/mol}$$

Cálculo de  $\Sigma G_2$ :

$$0.15 \times \left[ \begin{array}{r}
 \text{-O- ————— } 2 \times 114.98 \\
 \text{CH}_2 \text{ ————— } 2 \times 131.50 \\
 \text{CH ————— } 85.49 \\
 \text{OH ————— } 225.84 \\
 \text{CH}_3 \text{ ————— } 2 \times 147.30
 \end{array} \right.$$



Cálculo de  $\Sigma G$ :

CH <sub>3</sub> —	3 x 147.3
CH <sub>2</sub> —	41 x 131.5
CH=	6 x 121.53
COO—	3 x 326.58
CH	4 x 85.99
OH	2.64 x 225.84

$$\Sigma G = 8482.49 \text{ cal/mol}$$

Por lo tanto, el valor de  $\delta$  para el CO es de 8.79  
(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>, es decir 17.6 (MPa)<sup>1/2</sup>.

c) Cálculo del parámetro de solubilidad del PE

Se modelará el sistema de manera que se cumpla la relación estequiométrica  $r \cong 2$ . Se considerará que la densidad se aproxima a 1

3 moles de AO	—	6 eq COOH	(aproximadamente)
4 moles de CO	—	12 eq OH	

El "mol" del sistema estará compuesto por 2 moles de aceite sin reaccionar (que serán extraídos con metanol), 2 moles de aceite totalmente reaccionados y 3 moles de ácido oxálico. Por lo tanto el peso molecular se calcula como la suma de todas las especies presentes contribuyentes.

$$M_{PE} = 2 \times M_{CO \text{ reac}} + 3 \times M_{AO \text{ reac}}$$

$$M_{PE} = 2120 \text{ g/mol}$$



Cálculo de  $\Sigma G$ :

$$\Sigma G = 2 \times \Sigma G_{\text{CO reac}} + 3 \times \Sigma G_{\text{AO reac}}$$

$$\Sigma G = 18523.026 \text{ cal/mol}$$

El valor del parámetro  $\delta$  resultó ser igual a 8.73  $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ , o bien  $17.5 \text{ (MPa)}^{1/2}$ .

d) Cálculo del parámetro de solubilidad para el sistema DGEBA/EDA

Se calculó considerando la mezcla binaria:

$$\delta = \frac{\phi_1 \delta_1 + \phi_2 \delta_2}{\phi_1 + \phi_2} \quad (120)$$

donde  $\phi_i$  y  $\delta_i$  son la fracción volumétrica y el parámetro de solubilidad de cada componente, respectivamente.

Calculando las fracciones volumétricas de cada componente en la mezcla estequiométrica y sabiendo que  $\delta_{\text{DGEBA}} = 20.6 \text{ (MPa)}^{1/2}$  y  $\delta_{\text{EDA}} = 25.2 \text{ (MPa)}^{1/2}$  (Barton, (1985)), el valor del parámetro de solubilidad de la mezcla resulta  $\delta_{\text{DGEBA/EDA}} = 21 \text{ (MPa)}^{1/2}$ .