

Análisis por calorimetría diferencial de barrido de un sistema epoxi termoestable basado en la resina TGDDM

L. BARRAL, J. CANO, P. NOGUEIRA, C. RAMÍREZ, M.J. ABAD, I. LÓPEZ-BUENO Y J. LÓPEZ
E.U.P. Ferrol. Departamento de Física. Universidad de A Coruña. Cra. Aneiros s/n, 15405 -Ferrol.

Este trabajo tiene como objetivo el estudio de la reacción de polimerización, también denominado curado, que tiene lugar entre los compuestos de partida o prepolímeros para obtener un material duro, rígido y de aspecto vítreo. Como prepolímeros hemos utilizado una mezcla de dos resinas epoxi polifuncionales con un endurecedor diamínico. La técnica empleada es la calorimetría diferencial de barrido, según la cual una muestra es sometida a un barrido de temperaturas registrándose la diferencia de potencia suministrada entre la muestra y un material de referencia inerte. Se ha seguido un tratamiento mecanicista del curado análogo al desarrollado por Cole y hemos concluido que la reacción de polimerización consiste esencialmente en tres reacciones consecutivas: las que tienen lugar entre grupos epoxi y aminas primarias, grupos epoxi y aminas secundarias y la reacción de eterificación. Se ha introducido un factor corrector debido al fenómeno de la difusión. Finalmente se construye un diagrama, llamado TTT en el que quedan reflejados fenómenos tales como la gelificación y vitrificación, que son claves para la evolución del curado.

Palabras clave: Resina epoxi, cinética de curado, eterificación, gelificación, vitrificación

Differential thermal analysis of an epoxy system based on TGDDM resin

The goal of this work is the study of the polymerization reaction, also called cure, that take place among initial components or prepolymers to get a stiff, tough and glassy material. The prepolymers used were a mixture of two polyfunctional epoxy resins with a diaminic hardener. The technique employed is the differential scanning calorimetry, by which a sample undergo a temperature scan recording the difference in the power supply between sample and an inert reference sample. We have followed a mechanistic treatment of cure similar to developed by Cole and have concluded that polymerization reaction consist mainly in an epoxy-group primary amine reaction, epoxy-secondary amine reaction and epoxy-OH group or etherification reaction. A diffusion factor was introduced to correct the diffusion phenomena. Finally, a temperature time transformation (TTT) diagram was constructed, which reflects gelation and vitrification, very important phenomena to follow cure.

Key words: Epoxy resin, cure kinetic, etherification, gelation, vitrification, DSC.

1. INTRODUCCION

El proceso básico para la obtención de un termoestable consiste en una reacción química entre dos o más componentes, también denominado curado, mediante el cual los prepolímeros de partida reaccionan y se entrecruzan entre sí formando una tupida red tridimensional, la cual acaba convirtiéndose en algo duro y rígido de aspecto vítreo y cuyas principales aplicaciones son adhesivos, recubrimientos, aislantes y matrices para materiales compuestos. Las propiedades mecánicas y térmicas dependen de su estructura y ésta a su vez está determinada por el proceso de curado. Presentan elevada resistencia al agua, a los disolventes ácidos y bases así como a la mayoría de los agentes químicos. Ofrecen alta resistencia a la tracción (del orden de 10^5 MPa), pero reducida al calor cuando están sometidas a deformación bajo carga a temperaturas de 120-180°C. El objeto de este trabajo es el estudio de la reacción de curado del sistema epoxi de tres componentes TGDDM-/EPN/DDS, empleando para ello la calorimetría diferencial de barrido.

2. EXPERIMENTAL

El sistema estudiado está formado por la resina TGDDM (tetraglicidildiaminodifenilmetano), suministrada por Ciba-Geigy como MY 720, la resina novolaca, también de Ciba-Geigy, denominada EPN 1138 y el endurecedor diamínico DDS (diaminodifenilsulfona) de Fluka. Con unas proporciones en peso de los respectivos componentes de 43.3%, 35.7% y 21.0%, es decir, una relación estequiométrica rica en epoxi. El contenido epoxi de las resinas se determinó mediante análisis húmedo obteniéndose unos valores de 130 g/eq y 181 g/eq para la resina TGDDM y la novolaca respectivamente; para el endurecedor se toma el valor 62 g/eq de la estructura molecular del compuesto.

Una vez obtenida la mezcla se procede al análisis del curado a través de un calorímetro DSC, analizador de la serie 7 de Perkin-Elmer.

Se llevan a cabo dos tipos de ensayos: ensayos dinámicos e isotérmicos. En los dinámicos se somete la muestra a un barrido de temperaturas a diferentes velocidades (2.5, 5, 7.5 y 10 °C/min)

con lo que se obtiene, en promedio, el calor total desprendido en el proceso de polimerización, que es de 632.1 J/g.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

El grupo de ensayos isotérmicos proporciona datos cinéticos de mayor relevancia que en los ensayos dinámicos. Dado que en el proceso de curado se libera calor, asumimos que el ritmo de la reacción es directamente proporcional al ritmo de generación de calor, lo cual es cierto suponiendo que la reacción de curado es el único evento térmico; esta reacción se describe cuantitativamente en términos del grado de conversión de grupos epoxi. La figura 1 muestra las curvas superpuestas de los diferentes ensayos isotérmicos, en ella se puede apreciar la naturaleza autocatalizada de la reacción con los máximos en $t \neq 0$; comportamiento análogo al de otros sistemas epoxídicos (1-2).

Para modelar la cinética del curado es necesario obtener una ecuación que exprese el ritmo o velocidad de la reacción como función de la conversión y de la temperatura.

Hay dos aproximaciones para obtener una ecuación para el curado. Una es mecanicista, la cual deduce ecuaciones partiendo de los mecanismos de las reacciones que tienen lugar durante el curado. La otra aproximación es fenomenológica, no entra en los detalles de la reacción y la ecuación de velocidad obtenida es puramente empírica.

Si seguimos el tratamiento mecanicista realizado por Cole (3-4) a los termogramas podemos concluir que aparte de las reacciones parciales entre epoxi - amina primaria y epoxi - amina secundaria, existe una reacción entre epoxi y grupos hidroxilo catalizada por aminas terciarias formadas en la reacción, o reacción de eterificación. Cuando el curado avanza y la resina se va entrecruzando, la temperatura de la transición vítrea, T_g , crece, de tal manera que cuando ésta se aproxima a la temperatura de curado la reacción se ralentiza pasando a ser controlada por la difusión. Se ha introducido en el modelo un factor corrector debido al fenómeno de difusión (5) dando como uno de los resultados del análisis cinético el ilustrado en la figura 2.

Dada la relación existente entre la temperatura de la transición vítrea, T_g , y el grado de conversión, α , podemos considerar a la primera como índice de evolución del curado. Esta consideración, junto con el fenómeno de la superposición, permite construir un diagrama, denominado TTT (transformación temperatura tiempo) en el que aparecen reflejados los fenómenos importantes en el proceso de curado, como la gelificación y vitrificación, así como el diseño de ciclos de curado escalonados, que eviten grandes generaciones de calor en el moldeado de grandes piezas. La figura 3 muestra el diagrama TTT para nuestro sistema. T_{g0} es la T_g del material sin reaccionar, gel T_g es la temperatura en la que coinciden la gelificación y la vitrificación, y $T_{g\infty}$ es la máxima T_g que puede alcanzar el sistema. La línea discontinua corresponde a la gelificación teórica y los puntos representan valores experimentales de la gelificación. ♦

BIBLIOGRAFIA

1. J. M. Barton, D. C. L. Greenfield. «Some effects of structure on the cure of glycidylether epoxy resins». *Polymer* 33, 1177-1186, (1992).
2. L. Barral, J. Cano, A. J. López, J. López, P. Nogueira y C. Ramírez. «Isothermal cure kinetics of a diglycidyl ether of bisphenol A/1,3-bisaminomethylcyclohexane (DGEBA/1,3-BAC) epoxy resin system». *J. Appl. Polym. Sci.* 56, 1029-1037, (1995).
3. K. C. Cole, J. J. Hechler, D. Noal. «A new approach to modeling the cure kinetics of epoxy amine thermosetting resins. 2. Application to a typical system based on bis [4-(diglycidylamino) phenyl] methane and bis (4-aminophenyl) sulfone». *Macromolecules* 24, 3098-3110, (1991).

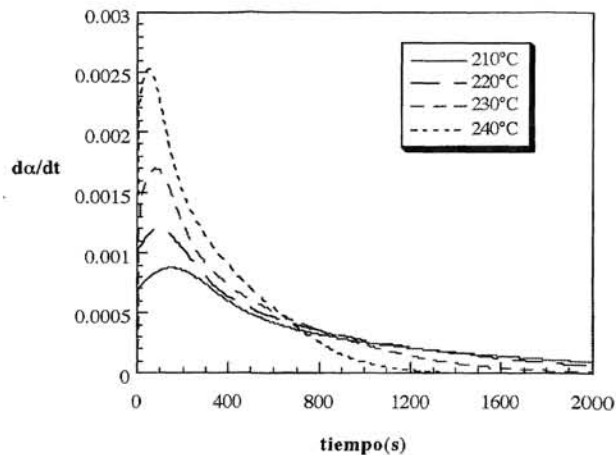


Fig. 1. Termogramas correspondientes al conjunto de ensayos isotérmicos

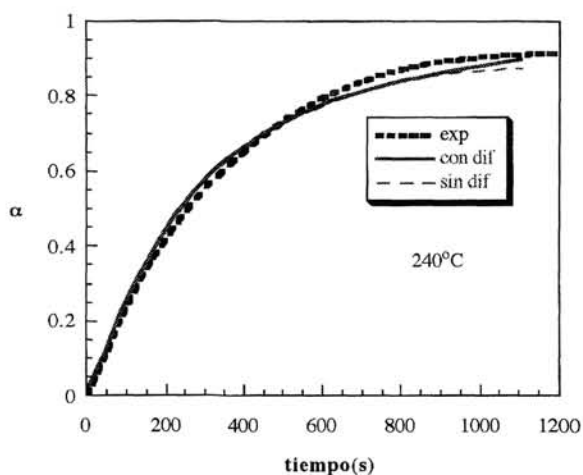


Fig. 2. Comparación de los datos experimentales con el propuesto por el modelo sin difusión y con difusión

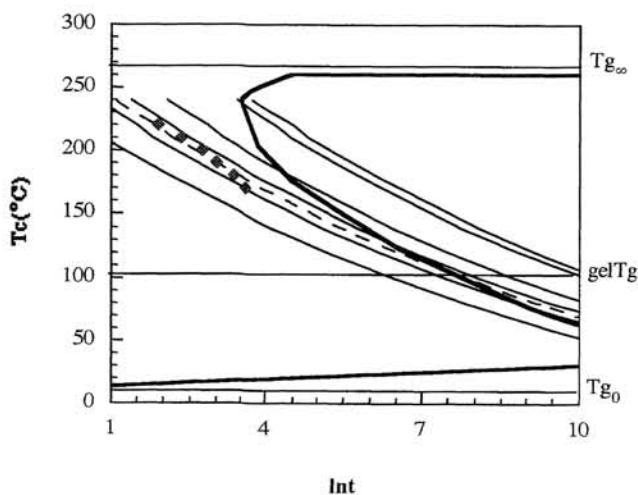


Fig. 3. Diagrama TTT para el sistema TGDDM/EPN/DDS

4. K. C. Cole. «A new approach to modeling the cure kinetics of epoxy amine thermosetting resins. 1. Mathematical development». *Macromolecules* 24, 3093-3097, (1991).
5. L. Barral, J. Cano, J. López, P. Nogueira, C. Ramírez and M.J. Abad. «Isothermal cure of an epoxy system containing tetraglycidyl-4,4-diaminodiphenylmethane (TGDDM) and a multifunctional novolac glycidyl ether cured with 4,4-diaminodiphenylsulfone (DDS). Vitrification and gelation». *Polym. Int.* 42, 301-306 (1997).