

**UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID**  
**ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR**

**Departamento de Ciencia e Ingeniería  
de Materiales e Ingeniería Química**



**PROYECTO FIN DE CARRERA**

**CRISTALES LÍQUIDOS TERMOESTABLES:**  
**PROPIEDADES MECÁNICAS**

Autora: Lorena Elena González

Tutora: Olga Martín Cádiz

Ingeniería Técnica Industrial: Mecánica

Madrid 22 de Julio de 2009

# ÍNDICE GENERAL

<b>1. RESUMEN CRISTALES LÍQUIDOS TERMOESTABLES PROPIEDADES MECÁNICAS .....</b>	<b>1</b>
1.1 PROYECTO PROPUESTO.....	1
1.2 MONÓMEROS Y AGENTE DE CURADO UTILIZADOS .....	1
1.3 ENSAYO DE GRAVIMETRÍA .....	2
1.4 ENSAYO DE TENACIDAD A FRACTURA .....	2
<b>2. OBJETIVO DEL PROYECTO.....</b>	<b>3</b>
<b>3. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>5</b>
3.1 ¿QUÉ ES UN POLÍMERO?.....	5
3.1.1 Las macromoléculas .....	5
3.1.2 Los monómeros .....	5
3.1.3 Enlaces covalentes .....	5
3.1.4 Polimerización y principales reacciones de polimerización.....	6
3.2 CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS.....	10
3.2.1 Termoplásticos.....	10
3.2.2 Termoestables .....	11
3.2.3 Elastómeros .....	12
3.3 RESINAS EPOXÍDICAS .....	13
3.4 PROCESO DE CURADO DE RESINAS EPOXÍDICAS .....	14
3.4.1 Formación de red tridimensional en termoestables.....	14
3.4.1.1 Endurecedores.....	14
3.4.1.2 Proceso de curado.....	14
3.4.1.2.1 Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ , $T_{g0}$ , $T_{g\infty}$ ), Gelificación y Vitricación.....	15
3.4.1.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) (Se realizaron tres intentos).....	16
3.4.1.2.3 Determinación del calor de reacción. Régimen dinámico.....	17
3.4.2 Reacción equivalente a equivalente .....	20
3.4.3 Esquema Gráfico del proceso de curado: DGEBA / DGEBP / m - XDA.....	22
3.5 CRISTAL LÍQUIDO (LC).....	23
3.5.1 Clasificación de los cristales líquidos (LC).....	26
3.5.1.1 Termotrópicos .....	26
3.5.1.2 Liotrópicos .....	26
3.5.1.3 Termoestables (LCTs, LCE).....	26
3.5.1.3.1 Cristales líquidos epoxi (LCE): Diglicidiléter de Bifenilo (DGEBP).....	27
<b>4. MATERIALES COMERCIALES UTILIZADOS Y OBTENIDOS EN LABORATORIO.....</b>	<b>28</b>
4.1 SISTEMA POLIMÉRICO EN ESTUDIO: DGEBA / DGEBP / M - XDA. ....	29
4.1.1 Estructuras moleculares: DGEBA / DGEBP / m - XDA.....	30
4.2 DIGLICIDILÉTER DE BISFENOL A (DGEBA) .....	31
4.2.1 Propiedades del DGEBA .....	32
4.2.2 Limitaciones del DGEBA: Absorción de agua y Fragilidad.....	33
4.3 DIGLICIDILÉTER DE BIFENILO (DGEBP): SÍNTESIS.....	35
4.3.1 Disolución del DGEBP (LCE) en DGEBA .....	36

<b>5. TÉCNICAS UTILIZADAS.....</b>	<b>37</b>
5.1 DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR.....	38
5.1.1 Difracción de rayos (DRX).....	38
5.1.2 La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear o RMN.....	40
<b>6. ENSAYO DE GRAVIMETRÍA .....</b>	<b>42</b>
6.1 OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.....	43
6.2 INTRODUCCIÓN: ABSORCIÓN DE AGUA Y COEFICIENTE DE DIFUSIÓN ( $D_0$ ) .....	44
6.2.1 Ley de Fick.....	45
6.3 OBTENCIÓN DE PROBETAS .....	47
6.3.1 Códigos y probetas a estudiar .....	47
6.3.2 Molde utilizado .....	48
6.3.3 Proceso de obtención de lámina de termoestable.....	50
6.3.4 Proceso obtención de probetas: absorción de agua. Normativa ASTM D570 -98.....	54
6.4 ANÁLISIS REALIZADO.....	57
6.5 RESULTADOS OBTENIDOS .....	59
6.5.1 Coeficiente de difusión para tiempos de inmersión cortos .....	60
6.5.2 Coeficiente de difusión para tiempos de inmersión largos .....	63
6.5.3 Relación Ganancia de peso / Coeficiente difusión.....	65
<b>7. ENSAYO DE TENACIDAD A FRACTURA.....</b>	<b>66</b>
7.1 OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.....	67
7.2 INTRODUCCIÓN .....	67
7.3 OBTENCIÓN DE PROBETAS .....	68
7.3.1 Código y probetas a estudiar .....	68
7.3.2 Molde utilizado .....	69
7.3.3 Proceso de obtención de muestras.....	70
7.3.4 Modificación de probetas: normativa D5045 – 99.....	72
7.3.5 Cálculo de parámetros necesarios.....	76
7.4 ANÁLISIS REALIZADO.....	79
7.5 RESULTADOS OBTENIDOS .....	82
7.5.1 Técnicas utilizadas, miscibilidad de monómeros: SEM.....	85
7.6 CONCLUSIONES DEL ENSAYO DE TENACIDAD.....	88
7.6.1 Propiedades Mecánicas y Tenacidad a fractura obtenidas: $E$ , $G_{IC}$ , $K_{IC}$ , Error $K_{IC}$ .....	89
<b>8. CONCLUSIONES FINALES.....</b>	<b>91</b>
8.1 ENSAYO DE GRAVIMETRÍA .....	91
8.2 ENSAYO DE TENACIDAD .....	91
<b>9. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>92</b>
9.1 LIBROS DE TEXTO, PÁGINAS WEB, PAPERS DE INVESTIGACIÓN, PFC Y CONTRIBUCIONES A CONGRESOS CONSULTADOS .....	92
9.2 OTROS PROYECTOS FIN DE CARRERA CONSULTADOS.....	94
9.3 NORMAS APLICADAS EN EL PROYECTO.....	94
9.4 OTRAS PÁGINAS WEBS CONSULTADAS .....	94

*Nota: Se puntualiza que a lo largo de éste proyecto la bibliografía no se encuentra ordenada en numeración creciente, puesto que nos hemos apoyado en distintos apartados de este escrito con la misma referencia bibliográfica. Ocurrendo lo anteriormente descrito con varias referencias bibliográficas.*

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA: 1 GRUPO QUÍMICO ANILLO OXIRANO.....	13
FIGURA: 2 MEDIDA DEL CALOR DE REACCIÓN EN UN ENSAYO DINÁMICO.....	17
FIGURA: 3 ESQUEMA MOLECULAR: COMBINACIÓN DEL GRUPO AMINO Y EPOXI .....	19
FIGURA: 4 ESQUEMA MOLECULAR: ENTRECruzAMIENTO DGEBA – DIAMINA .....	19
FIGURA: 5 PROCESO DE CURADO: DGEBA / DGEBP / M - XDA .....	22
FIGURA: 6 FASE NEMÁTICOS EN (LC) .....	25
FIGURA: 7 FASE ESMÉTICOS EN (LC).....	25
FIGURA: 8 ESTRUCTURA MOLECULAR (DGEBP).....	27
FIGURA: 9 ESTRUCTURA MOLECULAR (DGEBA).....	30
FIGURA: 10. ESTRUCTURA MOLECULAR (DGEBP).....	30
FIGURA: 11 ESTRUCTURA MOLECULAR (M – XDA).....	30
FIGURA: 12 RESINAS EPOXÍDICAS: REACCIÓN BISFENOL A + EPICLORHIDRINA .....	31
FIGURA: 13 SÍNTESIS DGEBP EN LABORATORIO.....	35
FIGURA: 14 EQUIPO DIFRACCIÓN DE RAYOS (DRX) .....	38
FIGURA: 16 DIAGRAMA DRX (DGEBP).....	39
FIGURA: 17 EQUIPO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	40
FIGURA: 18 ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO.....	40
FIGURA: 18 GRÁFICA ALGORITMO TRANSFORMADA DE FOURIER - PPM PARA EL DGEBP.....	41
FIGURA: 19 LEY DE FICK: DIFUSIÓN-GRADIENTE DE CONCENTRACIÓN .....	45
FIGURA: 21 MOLDE UTILIZADO: OBTENCIÓN DE PROBETAS EN GRAVIMETRÍA .....	48
FIGURA: 22 DESPIECE DEL MOLDE: GRAVIMETRÍA.....	49
FIGURA: 23 GRÁFICA – RESUMEN: $\Delta M_{REL}$ (%) / (T) PROBETAS EN ESTUDIO .....	59
FIGURA: 24 GRÁFICA $\Delta M_{REL}$ (%) / (T) CORTOS PARA TODAS LAS PROBETAS EN ESTUDIO.....	61
FIGURA: 25 GRÁFICA $\Delta M_{REL}$ (%) / (T) CORTOS: AJUSTE DE PENDIENTE .....	62
FIGURA: 26 GRÁFICA $\Delta M_{REL}$ (%) / (T) LARGOS: RESUMEN - PROBETAS EN ESTUDIO .....	63
FIGURA: 27 GRÁFICA $\Delta M_{REL}$ (%) / (T) LARGOS: RESUMEN - PROBETAS EN ESTUDIO AJUSTE LEY DE FICK..	64
FIGURA: 28 MOLDE UTILIZADO: OBTENCIÓN DE PROBETAS EN TENACIDAD A FRACTURA .....	69
FIGURA: 29 INICIO DE GRIETA DE PROPAGACIÓN REALIZADA CORRECTAMENTE E INCORRECTAMENTE .....	72
FIGURA: 30 PRENSA Y ÚTIL UTILIZADOS: INICIAR GRIETA DE PROPAGACIÓN .....	73
FIGURA: 31 DETALLE ÚTIL UTILIZADO: SUJECIÓN DE CUCHILLA EN GRIETA DE PROPAGACIÓN.....	74
FIGURA: 32 ÚTIL EMPLEADO: GENERACIÓN DE LA GRIETA DE PROPAGACIÓN EN PROBETAS .....	75
FIGURA: 33 PROBETA MECANIZA PARA: ENSAYO TENACIDAD A FRACTURA .....	76
FIGURA: 34 ESQUEMA GRÁFICO ENSAYO DE TENACIDAD A FRACTURA: ENSAYO DE TRES PUNTOS .....	78
FIGURA: 35 MICROGRAFÍA DGEBA / DGEBP (5%) / M-XDA MEDIANTE (SEM).....	86
FIGURA: 36 PROBETA FRACTURADA: ENSAYO DE TENACIDAD A FRACTURA .....	87
FIGURA: 37 ENSAYO DE TENACIDAD A FRACTURA: LABORATORIO .....	88
FIGURA: 38 GRÁFICA FUERZA (KN) / DESPLAZAMIENTO (MM) .....	88
FIGURA: 39 GRÁFICA KIC / DGEBA/BP (%) .....	89

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1 NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS PARA GRAVIMETRÍA Y TENACIDAD A FRACTURA .....	47
TABLA 2 RELACIÓN $\Delta M_{REL}$ (%) - $D_0$ .....	65
TABLA 3 CÓDIGO DE LAS MUESTRAS Y COMPOSICIÓN.....	68
TABLA 4 DIMENSIONES DE LAS PROBETAS USADAS EN EL ENSAYO DE TENACIDAD A FRACTURA .....	76
TABLA 5: DIMENSIONES DE PROBETAS: ENSAYO DE TENACIDAD DE FRACTURA NORMA D5045 – 99 .....	77
TABLA 6 VALORES OBTENIDOS $K_{IC}$ Y ERROR DE $K_{IC}$ . TENACIDAD A FRACTURA.....	83
TABLA 7 PROPIEDADES MECÁNICAS Y TENACIDAD A FRACTURAS OBTENIDAS E, $G_{IC}$ , $K_{IC}$ , ERROR ( $K_{IC}$ )....	89

## ÍNDICE DE EXPRESIONES

EXPRESIÓN: 1 NÚMERO EQUIVALENTES.....	20
EXPRESIÓN: 2 NÚMERO DE EQUIVALENTES ENTRE EL DGEBA Y LA M - XDA.....	21
EXPRESIÓN: 3 CANTIDADES DE UN COMPONENTE EN DGEBA EN FUNCIÓN DEL OTRO M-XDA .....	21
EXPRESIÓN: 4 ALGORITMO DE LA TRANSFORMADA DE FOURIER .....	41
EXPRESIÓN: 5 SEGUNDA LEY DE FICK .....	46
EXPRESIÓN: 6 VARIACIÓN EN PESO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE INMERSIÓN PARA TIEMPOS CORTOS. ....	46
EXPRESIÓN: 7 VARIACIÓN EN PESO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE INMERSIÓN PARA TIEMPOS LARGOS. ....	46
EXPRESIÓN: 8 GANANCIA EN PESO DE AGUA .....	57
EXPRESIÓN: 9 VARIACIÓN EN PESO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE INMERSIÓN PARA TIEMPOS CORTOS. ....	58
EXPRESIÓN: 10 $\Delta M_{REL} / (T)$ PARA TIEMPOS LARGOS.....	58
EXPRESIÓN: 11 COEFICIENTE DE DIFUSIÓN $D_0$ PARA TIEMPOS CORTOS .....	60
EXPRESIÓN: 12 VARIACIÓN EN PESO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE INMERSIÓN PARA TIEMPOS LARGOS. ....	63
EXPRESIÓN: 13 MÓDULO ELÁSTICO O DE YOUNG .....	79
EXPRESIÓN: 14 FACTOR CRÍTICO DE INTENSIDAD DE TENSIONES $K_{IC}$ .....	80
EXPRESIÓN: 15 FUNCIÓN F (X) .....	80
EXPRESIÓN: 16 FUNCIÓN $G_{IC}$ .....	81
EXPRESIÓN: 17 VELOCIDAD DE DESPLAZAMIENTO (MM/MIN) DEL PUNTO MEDIO ENSAYO DE TENACIDAD..	82

# 1. RESUMEN CRISTALES LÍQUIDOS TERMOESTABLES PROPIEDADES MECÁNICAS

## 1.1 PROYECTO PROPUESTO

Las resinas epoxi y en concreto aquellas con base DGEBA son ampliamente utilizadas en numerosos campos de la ingeniería dada sus buenas prestaciones y versatilidad. Como desventajas se encuentran su baja tenacidad y su tendencia a absorber agua, lo cual termina por disminuir las propiedades en servicio.

Para mejorar estas propiedades proponemos modificar la matriz con monómeros de naturaleza similar a los de DGEBA pero con flexibilidad impedida, diglicidiléter de bifenilo (DGEBP). Ésta molécula se comporta como una varilla rígida, que al curar genera cristales líquidos epoxi (LCE) [1-3] y debido a que los LCE proporcionan una estructura altamente orientada dentro de la matriz epoxídica se espera una mejora en las propiedades físicas, térmicas, eléctricas y ópticas.

## 1.2 MONÓMEROS Y AGENTE DE CURADO UTILIZADOS

En el presente proyecto se ha realizado el seguimiento del proceso de absorción de agua y tenacidad a fractura para una resina epoxi modificada con un cristal líquido termoestable. Para ello se prepararon probetas formadas por dos monómeros distintos, diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA) utilizado como matriz, y diglicidiléter de bifenilo (DGEBP) en distintos porcentajes, de naturaleza similar al primero pero con flexibilidad impedida (precursor del cristal líquido). Y una amina alifática convencional, metaxilendiamina (m-XDA), como agente de curado.

### 1.3 ENSAYO DE GRAVIMETRÍA

El seguimiento del estudio de absorción de agua se realizó mediante gravimetría y según el procedimiento descrito en la *norma ASTM D570 -98*. Se tomaron medidas del aumento de peso de las probetas en función del tiempo de inmersión de estas en agua destilada, realizándose las primeras medidas a intervalos de tiempo relativamente pequeños, para obtener la constante de difusión. Sin embargo, a tiempos largos de inmersión, las medidas se tomaron a intervalos mayores, ya que el proceso de absorción de agua se estabiliza.

### 1.4 ENSAYO DE TENACIDAD A FRACTURA

El ensayo de tenacidad a fractura se realizó mediante el ensayo de compresión en tres puntos. La norma que refleja el procedimiento de éste ensayo es la *ASTM D 5045 – 99*. Como logro de este trabajo se hace referencia (más adelante) al útil fabricado, donde se aloja la cuchilla para la iniciación de la grieta de propagación en todas las probetas en estudio. De ésta manera se ha estandarizado el proceso, para ceñirnos a la norma ASTM lo máximo posible.

## 2. OBJETIVO DEL PROYECTO

Se pretenden mejorar las propiedades mecánicas, tenacidad a fractura, de resinas epoxi basadas en DGEBA mediante la generación de estructuras anisotrópicas ordenadas de naturaleza similar que dificulten la propagación de grietas.

Para ello en este trabajo se ha sintetizado un monómero epoxi varilla rígida que al curar tiene condición de cristal líquido el DGEBP. Se han preparado mezclas de DGEBP con DGEBA en distintas proporciones en peso. Como agentes entrecruzantes se han seleccionado la m-xilendiamina (m-XDA), que provoca el curado por adición, y bencil dimetil amina (BDMA), amina terciaria que cataliza la homopolimerización aniónica [4-5]. Se obtienen y comparan estructuras y propiedades finales llegando a la conclusión de que el factor miscibilidad entre monómeros, con el endurecedor seleccionado son las variables determinantes a la hora de mejorar o no las propiedades finales del material compuesto.

### **3. INTRODUCCIÓN**

## 3. INTRODUCCIÓN

### 3.1 ¿QUÉ ES UN POLÍMERO?

#### 3.1.1 Las macromoléculas

Los polímeros con aplicaciones técnicas, tales como materiales plásticos, cauchos, resinas, pegamentos, pinturas, etc, son de carácter **macromolecular**. Lo que es propio de las macromoléculas y las distingue de las moléculas sencillas, es su elevado tamaño molecular. El elevado tamaño molecular se alcanza por unión repetida de moléculas pequeñas (monómeros). Es difícil trazar una frontera nítida, que delimite el tamaño molecular a partir del cual las especies químicas puedan considerarse macromoleculares. Como orientación aproximada, puede decirse que el carácter macromolecular se manifiesta ya a partir de **pesos moleculares del orden de  $10^4$  g/mol** [6].

#### 3.1.2 Los monómeros

A pesar de su enorme tamaño, las **estructuras químicas** de las macromoléculas no son muy complicadas. Su relativa simplicidad se debe a que están formadas por una estructura química sencilla (monómero) que se repite muchas veces.

#### 3.1.3 Enlaces covalentes

La **unión** de las moléculas de monómero para dar el polímero se realiza en **secuencia**, unas moléculas detrás de otras, y la estructura molecular que resulta es una cadena de eslabones consecutivos, unidos entre sí mediante **enlaces covalentes**.

Cada unidad repetida, o unidad monomérica que se han unido en secuencia, es su grado de polimerización. Si la cadena se forma por unión de monómeros diferentes, la macromoléculas resultante recibe el nombre de **copolímero**.

### 3.1.4 Polimerización y principales reacciones de polimerización

*Una molécula de polímero está formada por la unión, mediante enlaces covalentes, de moléculas más pequeñas denominadas monómeros. La transformación monómero/polímero se lleva a cabo mediante las reacciones de polimerización.*

La **estructura molecular de los polímeros**: Las macromoléculas que constituyen los materiales poliméricos están formadas por secuencias de átomos de carbono entre los que se pueden intercalar átomos de silicio, nitrógeno, oxígeno y azufre (entre otros), unidos por enlaces covalentes, constituyendo lo que se denomina una cadena molecular, que puede ser **lineal o reticulada**. Las cadenas lineales suelen tener ramificaciones más o menos largas y numerosas. Las **cadena reticuladas** pueden concebirse como el resultado del entrecruzamiento de cadenas lineales mediante enlaces covalentes, formando una red espacial [7].

Las **cadena macromoleculares son estructuras flexibles**, en general. Ello es debido a que poseen un elevado número de grados de libertad de rotación interna. La mayoría de los enlaces que unen los eslabones de las cadenas macromoleculares tienen rotación interna y pueden adoptar diversos estados conformacionales. Como el **número de enlaces** entre eslabones que componen una cadena es muy elevado, y cada uno de ellos puede adoptar distintos estados rotacionales, resulta que el número de conformaciones posibles para el conjunto de la macromolécula **es enorme**. La **posibilidad** de pasar de una conformación a otra, por rotación interna de cualquiera de sus enlaces, es lo que confiere flexibilidad a las cadenas macromoleculares.

Para **grados de polimerización** muy bajos, se obtienen líquidos a temperatura ambiente (aceites sintéticos y ceras); al aumentar el grado de polimerización el producto será normalmente sólido a temperatura ambiente, aumentando progresivamente su temperatura de fusión, hasta llegar a tamaños donde se estabiliza este valor, característico para cada polímero [8].

En la actualidad más del 50% de los productos orgánicos que fabrica el hombre se destinan a la producción de **polímeros sintéticos**. Su importancia industrial ha crecido enormemente en los últimos años debido a sus **propiedades**, entre las que destacan [9]:

- Bajo peso específico
- Resistencia química aceptable
- Baja constante dieléctrica
- Facilidad de transformación y manufactura de productos terminado.

### **Principales reacciones de polimerización**

Para sintetizar (reunión de los elementos en un todo) un polímero es **preciso** partir de un compuesto (**monómero**) que sea capaz de **reaccionar en dos puntos de su molécula**, esto es, que sea **bifuncional**. Esta bifuncionalidad es la que permite que una molécula de dicho monómero pase a convertirse en un eslabón de una cadena polimérica, por unión covalente con el eslabón anterior y con el eslabón posterior [9].

Los polímeros sintéticos pueden ser clasificados según los métodos de su obtención. Los tres tipos principales de reacciones de polimerización son:

- **Polimerización por condensación**
- **Polimerización por adición**
- **Polimerización por apertura de de anillo**

### **Polimerización por condensación**

Tienen lugar cuando reaccionan dos o más moléculas de monómero, con la pérdida de una molécula pequeña, generalmente de agua o amoníaco. Este tipo de reacción es la base de muchos polímeros importantes, como el nylon, los poliésteres, resinas fenólicas, etc.

### **Polimerización por adición**

Son macromoléculas formadas por la incorporación, al centro activo de una cadena en crecimiento, de moléculas de monómero insaturadas, es decir, con un doble enlace. El proceso de polimerización requiere la apertura del doble enlace para iniciar la reacción en cadena.

En una reacción en cadena se distinguen tres etapas principales: iniciación, propagación y terminación.

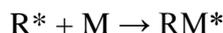
**Etapas de iniciación:** se forman las especies activas de los reaccionantes.

**Etapas de propagación:** las especies activas consumen reactantes por repetición, una y otra vez, de los mismos procesos elementales.

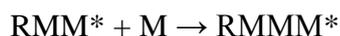
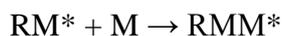
**Etapas de terminación:** la propagación repetitiva o cíclica se interrumpe en la etapa de terminación, cuando las especies activas propagadoras pierden su actividad.

A continuación se representa un esquema de las distintas etapas en la **polimerización por adición**:

La **iniciación** consiste, en general, en la **adición de una especie reactiva**  $R^*$  al monómero  $M$ . puede representarse, esquemáticamente, como:



La **propagación** comienza con la **adición de  $M$**  a la especie activa  $RM^*$  para dar  $RMM^*$ , y continúa con procesos similares consecutivos en los que más monómeros se va adicionando a la especie activa:



La **terminación** el proceso anteriormente descrito continúa hasta que las especies se desactivan:



Si esto ocurre al cabo de  $x$  etapas de propagación se habrá formado una cadena  $(RM)_{x+1}$  cuyo grado de polimerización será  $x + 1$ .

La mayoría de estas macromoléculas son polímeros vinílicos o diénicos. Algunos ejemplos de polímeros de adición más importantes son el polietileno, policloruro de vinilo, poliacetato de vinilo, poliacrilonitrilo, poliestireno, polimetacrilato de metilo, etc...

### **Polimerización por apertura de anillo**

Este procedimiento consiste en la polimerización de monómeros cíclicos, por apertura de su anillo mediante un catalizador adecuado. Algunos ejemplos de polímeros de este tipo son: polioximetileno, nylon 6, poliéter, polisiloxano (PDMS) y polifosfazeno.

## 3. 2 CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS

Según sus características fundamentales, derivadas de su diferente estructura molecular, los **polímeros sintéticos se clasifican** en tres grandes grupos [10].

### 3.2.1 Termoplásticos

❖ Los **termoplásticos** se ablandan al calentarse (a veces funden) y se endurecen al enfriarse (estos procesos son totalmente reversibles y pueden repetirse). Estos materiales normalmente se fabrican con aplicación simultánea de calor y presión. A nivel molecular, a medida que la temperatura aumenta, la fuerza de los enlaces secundarios se debilita (porque la movilidad molecular aumenta) y esto facilita el movimiento relativo de las cadenas adyacentes al aplicar un esfuerzo (Ver  $T_g$  Pág 15). Su estructura molecular es mayoritariamente lineal, con o sin ramificaciones; las moléculas quedan entrelazadas unas con otras, pero sin que se reticulen entre sí con enlaces covalentes. La degradación irreversible se produce cuando la temperatura de un termoplástico fundido se eleva hasta el punto que las vibraciones moleculares son tan violentas que pueden romper los enlaces covalentes. Los termoplásticos son relativamente blandos y dúctiles.

El consumo medio de materiales plásticos en los países industrializados es de 70 Kg/habitante-año (España 1995). Un 70 por 100 de este consumo lo componen cinco variedades de polímeros (Policloruro de vinilo, Polietileno de alta y baja densidad, Polipropileno y Poliestireno), en aplicaciones como recipientes, embalaje, tuberías, menaje del hogar, etc. Dos características de los plásticos justifican este uso generalizado: su facilidad para moldearse a geometrías complicadas en tiempos muy cortos y bajos costes de producción [11].

### 3.2.2 Termoestables

❖ Los polímeros **termoestables** se endurecen al calentarse y no se ablandan al continuar calentando. Al iniciar el tratamiento térmico se origina **entrecruzamiento covalente** entre cadenas moleculares contiguas. Estos enlaces dificultan los movimientos de vibración y de rotación de las cadenas a elevadas temperaturas. Generalmente el entrecruzamiento es extenso: del 10 al 50% de las unidades monoméricas de las cadenas están entrecruzadas. Sólo el calentamiento a temperaturas excesivamente altas causa rotura de estos enlaces entrecruzados y degradación del polímero (Ver  $T_g$  Pág 15). Los polímeros termoestables generalmente son más duros, más resistentes y más frágiles que los termoplásticos y tienen mejor estabilidad dimensional. La mayoría de los **polímeros entrecruzados y reticulados**, como el caucho vulcanizado, **los epoxi** y las resinas fenólicas y de poliéster, son termoestables [12].

En general, las ventajas de los polímeros termoestables en las aplicaciones en ingeniería son:

- ✓ Alta estabilidad térmica.
- ✓ Alta rigidez.
- ✓ Alta estabilidad dimensional.
- ✓ Resistencia a la fluencia y a la deformación bajo carga.
- ✓ Bajo peso.
- ✓ Buenas propiedades como aislante eléctrico y térmico.

Las resinas termoestables son empleadas como adhesivos, barnices y pinturas de conversión química, con total resistencia a los disolventes. Son igualmente empleadas como elemento matriz (aglomerante) en los materiales compuestos [11].

### 3.2.3 Elastómeros

❖ Los elastómeros admiten altas deformaciones de tipo elástico: es decir, que cesando los esfuerzos que originan la deformación, recuperan, al menos en parte, su forma original. Su estructura es también reticulada, pero en mucha menor extensión que los materiales termoestables, de modo que admiten relativamente grandes deformaciones con recuperaciones elásticas [9].

Los cauchos o elastómeros tienen la singular propiedad de alcanzar alargamiento elásticos (reversibles) superiores al 500 por 100. Esa característica los hará insustituibles como sellantes, neumáticos, etc.

### 3.3 RESINAS EPOXÍDICAS

En un amplio sentido, el término epoxi se aplica al grupo químico:  $R - \text{CH} - \text{CH}_2$ . También conocido como anillo oxirano, presente en el prepolímero en estado líquido ó sólido. Las resinas epoxi poseen dos o más de estos grupos funcionales por molécula cuya apertura inicia la reacción de polimerización. Sin embargo, cuando el término se aplica a la resina curada, puede que no contengan estos grupos oxirano [8].

Las resinas epoxi, o epoxídicas, son productos obtenidos de la química del petróleo, se presentan en forma de sólidos o líquidos más o menos viscosos. Por sí solos son solubles y fusibles y no poseen ninguna propiedad mecánica reseñable. Pero son capaces de reaccionar con endurecedores o agentes de curado para originar estructuras muy reticuladas, insolubles, infusibles, con excelente resistencia a ácidos, bases y disolventes y con altísimas prestaciones mecánicas, de manera que **se clasifican dentro de los polímeros termoestables**.

La producción industrial de las resinas epoxídicas comenzó en el año 1947, pocos años antes de que hubiese comenzado la fabricación de plásticos de amplio uso como el polietileno, poliestireno, etc...[8].



*Figura: 1 Grupo químico anillo oxirano*

## 3.4 PROCESO DE CURADO DE RESINAS EPOXÍDICAS

### 3.4.1 Formación de red tridimensional en termoestables.

#### 3.4.1.1 Endurecedores

Son el complemento necesario para formar una resina termoestable a partir de una resina primaria. El número de endurecedores en el mercado es muy grande y su elección depende del producto final deseado, del tiempo de aplicación y de las condiciones de curado.

En general, los agentes reticulantes suelen ser polifuncionales como por ejemplo: resinas amínicas, poliamidas, anhídridos orgánicos o ácidos grasos. Las reacciones de curado con endurecedores ácidos son menos exotérmicas que las reacciones que emplean aminas, y algunos productos finales tienen temperaturas de distorsión al calor más elevadas. También mejoran sus propiedades físicas y químicas, aunque presentan menos resistencia a las bases.

En la práctica, el uso de anhídridos está más extendido que el de los ácidos debido a que presentan mayor solubilidad en las aminas. Se suelen utilizar con más frecuencia las aminas porque curan más rápidamente y proporcionan mejor resistencia química, y pueden reaccionar a temperatura ambiente [8] (1. Introducción Pág.7).

Para el curado de nuestra resina utilizamos un endurecedor amínico de la casa ALDRICH, la metaxililene diamina 99% (m-XDA), se mantuvo en un lugar preservado de la luz, para evitar la oxidación del producto.

#### 3.4.1.2 Proceso de curado

El proceso de curado de las resinas epoxi puede producirse a temperatura ambiente o aplicando calor. Dicho proceso supone la formación de **una estructura tridimensional rígida**, a partir de la transformación de un líquido de bajo peso molecular en un polímero, sólido amorfo, de alto peso molecular al reaccionar la resina con el endurecedor. Lo que realmente hacen los endurecedores es facilitar y provocar el entrecruzamiento de las resinas. **El agente de curado rompe el anillo epoxídico introduciéndose en la cadena, con lo que ésta se va haciendo cada vez más larga, con el consiguiente aumento de peso molecular y desarrollo de estructuras ramificadas de peso molecular infinito** [8] (1. Introducción Pág.7).

### 3.4.1.2.1 Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ , $T_{g0}$ , $T_{g\infty}$ ), Gelificación y Vitrificación.

Cuando aumenta el grado de entrecruzamiento, los cambios en las propiedades de las resinas epoxídicas son cada vez mayores. **En un primer momento, la mezcla de la resina y el endurecedor es fluida pero, poco a poco, se va haciendo más viscosa hasta que se acaba formando un sólido elástico. A este punto crítico se denomina gelificación y se produce una vez alcanzada una temperatura característica denominada temperatura de transición vítrea,  $T_g$ .** Este punto supone la transformación repentina e irreversible de un líquido viscoso a un gel elástico, con lo que el polímero pierde su fluidez.

La **gelificación** desde el punto de vista del procesado y uso del material, es **característica** de los materiales **termoestables**, ya que antes del punto de gelificación el material es soluble, pero después deja de serlo. Tras este punto, coexisten una fracción soluble (sol) y una fracción insoluble (gel). A medida que avanza la reacción, la fracción gel crece a expensas de la fracción sol y así continúa hasta que esta última es prácticamente cero en muchos de los productos epoxídicos curados. La gelificación no inhibe el proceso de curado, es decir, la velocidad de reacción no cambia, pero depende de la funcionalidad, reactividad y estequiometría de los componentes utilizados.

A medida que avanza la reacción, no sólo aumenta el peso molecular del polímero, sino que también se ve afectada la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , ya que aumenta a medida que aumenta el grado de entrecruzamiento desde un valor inicial  $T_{g0}$ , que es la temperatura de transición vítrea cuando la resina y el endurecedor aún no han reaccionado, hasta  $T_{g\infty}$  que es la temperatura de curado a la cual se alcanzaría la conversión total.

Durante el proceso de curado tiene lugar un punto que es el de **vitrificación**, que se produce cuando la temperatura de transición vítrea  $T_g$  alcanza el valor de la temperatura de curado isoterma, lo que supone la solidificación del material, es decir, el paso de líquido viscoso o gel elástico a un sólido vítreo, como consecuencia de un incremento del peso molecular y la densidad de entrecruzamiento. Puede ocurrir en cualquier etapa del curado, aunque, normalmente, es posterior a la gelificación.

**En la vitrificación, a diferencia de la gelificación, la velocidad de curado se hace extremadamente lenta**, de modo que cuando se necesita una reacción completa de todos los grupos epoxi se aconseja realizar un postcurado de las resinas a una temperatura elevada [8] (1. Introducción Pág. 8).

#### 3.4.1.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) *(Se realizaron tres intentos).*

Durante el desarrollo de éste proyecto se realizaron tres intentos en el laboratorio con la máquina (DSC) para medir el calor de reacción de una de las muestras DGEBA/BP (0,5%) en un ensayo dinámico. Aunque se decidió no seguir con ella, ya que la máquina tenía problemas técnicos en ese momento, dando datos incoherentes. De todas formas se describe a continuación el procedimiento que se siguió y se propone para trabajos futuros.

Por lo general, los parámetros más restrictivos a la hora de estudiar la aplicación de un polímero, son la estabilidad química y la estructural. Para el primer criterio es importante conocer las temperaturas a las cuales ocurren las transiciones físicas, y para lo segundo es necesario precisar la entalpía de la reacción química.

Cuando un material experimenta un cambio de estado físico, o una reacción química, tiene lugar un intercambio, desprendimiento o absorción, de calor. Los modernos calorímetros diferenciales de barrido están diseñados para determinar las entalpías de estos procesos, midiendo el flujo calorífico que se requiere para mantener la muestra del material y la de referencia a una misma temperatura, utilizando una velocidad de calentamiento programada para barrer un rango apropiado de temperaturas. Como muestra de referencia se toma aquella que no experimenta ningún tipo de cambio estructural o de reacción aparente.

Este tipo de calorímetros se suelen utilizar para medir la capacidad calorífica, emisividad térmica y pureza de muestras sólidas, además de facilitar información sobre los diagramas de fase y proporcionar datos cinéticos.

**La calorimetría diferencial de barrido (DSC) usa un sistema que mide la energía absorbida o liberada por una muestra,** a partir del flujo calorífico diferencial, necesario para mantener la muestra que se estudió y otra de referencia, inerte, a la misma temperatura. Este sistema se denomina principio de balance nulo de temperatura [8] (3.Cinética de curado Pág 20).

### Aplicaciones del DSC:

La calorimetría diferencia de barrido, DSC, tanto en su modo de trabajo isotérmico como dinámico, ha sido ampliamente utilizada en el estudio de la cinética de los procesos de polimerización.

Sin embargo también puede aplicarse a numerosos estudios:

1. Cinética de reacción.
2. Determinación de cristalinidad.
3. Determinación de pureza.
4. Diagrama de fase.
5. Límite del contenido de agua.
6. Medida de capacidad calorífica.
7. Medida de entalpía.
8. Medida de temperatura.
9. Polimorfismo.
10. Reordenación molecular.
11. Retemplado [8] (3.Cinética de curado Pág 27).

#### 3.4.1.2.3 Determinación del calor de reacción. Régimen dinámico

El calorímetro se programó en régimen dinámico para que aumentara su temperatura desde  $-50^{\circ}\text{C}$  hasta  $250^{\circ}\text{C}$  a una velocidad de calentamiento constante de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Se descartó el régimen isoterma para la determinación del calor de reacción, porque teóricamente  $T_{g\infty}$  es la temperatura de transición vítrea para un curado total, es decir, la temperatura a la cual el grado de conversión alcanza su valor teórico máximo.

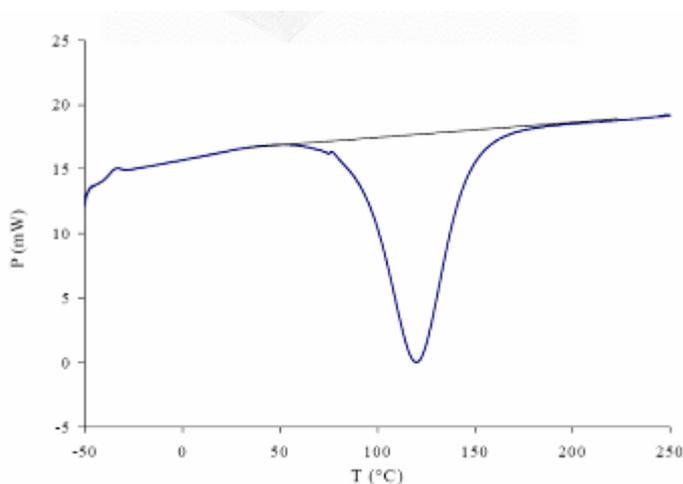
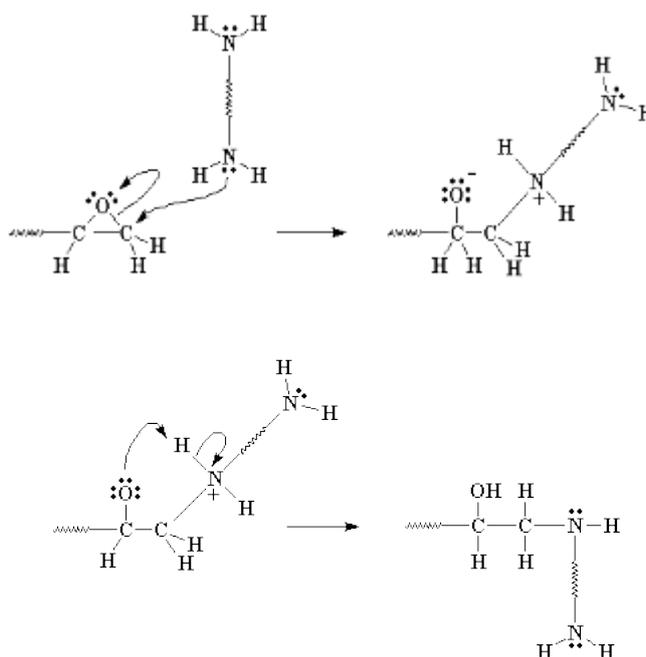


Figura: 2 Medida del calor de reacción en un ensayo dinámico.

Después de realizar el barrido y normalizar la curva en función de la masa de la muestra introducida, se obtiene un experimento típico como el de la figura 2 que muestra una curva dinámica y la medida del calor desarrollado en la reacción.

Como se puede observar en la figura anterior, la gráfica muestra dos efectos: uno exotérmico representado por el valle de la figura 2, producido por la reacción de curado y otro endotérmico, debido al aumento de la capacidad calorífica de los productos frente a los reactivos. La señal del calorímetro recupera el valor que tenía justo antes de comenzar el experimento, y para determinar el calor de reacción hay que eliminar este efecto. Para ello, hemos supuesto un aumento lineal de la capacidad calorífica con la temperatura y por tanto la línea base se ha trazado uniendo con una recta los puntos inicial y final de la exoterma, considerados como los puntos donde cambia la tendencia de la señal [8] (3.Cinética de curado Pág 30).

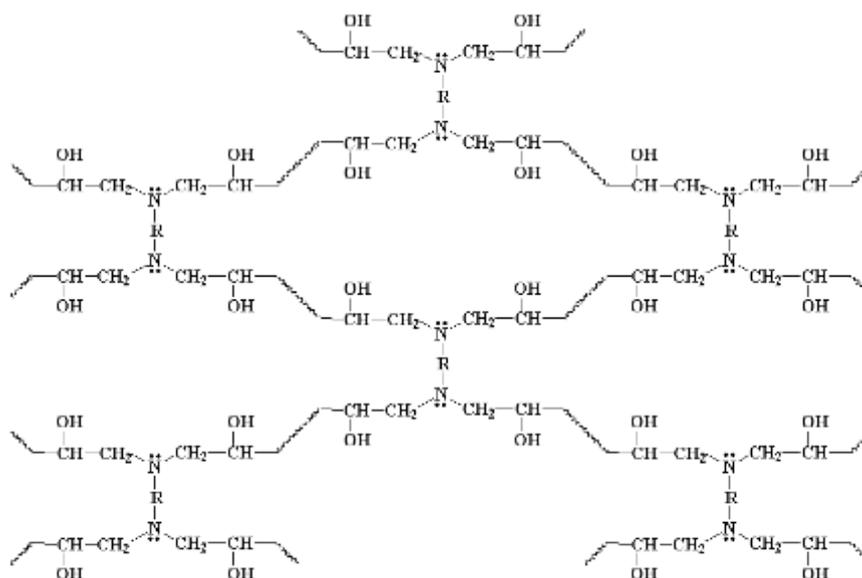
A continuación se muestra el esquema molecular del proceso de combinación del grupo amino y epoxi.



*Figura: 3 Esquema molecular: Combinación del grupo amino y epoxi*

*Fuente: <http://pslc.ws.spanish/eposyn.htm>*

Cada molécula de diamina posee dos grupos amino, y por ello cada uno de los grupos reaccionará con una cadena de DGEBA diferente, dando lugar al entrecruzamiento.



*Figura: 4 Esquema molecular: Entrecruzamiento DGEBA – DIAMINA*

*Fuente: <http://pslc.ws.spanish/eposyn.htm>*

### 3.4.2 Reacción equivalente a equivalente

Para que el polímero formado presente las características propias que lo diferencian, es muy importante que la reacción entre el primer componente (DGEBA) y el endurecedor tenga lugar equivalente a equivalente, y por ello hay que ser muy cuidadoso en la elaboración de las mezclas.

El número de equivalentes de cada componente se puede obtener como:

$$N^{\circ} eq = \frac{m(g)}{P_{eq}(g/eq)} = \frac{m(g)}{\frac{P_m(g/mol)}{N^{\circ} grupos_{funcionales}(eq/mol)}} = \frac{m(g) \cdot N^{\circ} grupos_{funcionales}(eq/mol)}{P_m(g/mol)}$$

*Expresión:1 Número equivalentes*

Siendo:

m: la masa de la muestra

P<sub>eq</sub>: el peso equivalente del componente

P<sub>m</sub>: el peso molecular del componente

Y para que el número de equivalentes de cada componente sea el mismo, la masa a añadir de uno dependerá de la masa del otro componente multiplicado por un factor. Teniendo en cuenta los pesos moleculares y el número de grupos funcionales activos en cada componente, se puede obtener la siguiente relación:

$$\frac{x_{DGEBA}(g)}{377(g/mol) / 2_{\text{gruposEPOXI}}(eq/mol)} = n^{\circ} \text{ equivalentes} = \frac{y_{mXDA}(g)}{136.2(g/mol) / 4_{\text{gruposEPOXI}}(eq/mol)}$$

*Expresión: 2 Número de equivalentes entre el DGEBA y la m - XDA*

Por tanto, las cantidades necesarias de un componente en función del otro vienen dadas por las siguientes relaciones:

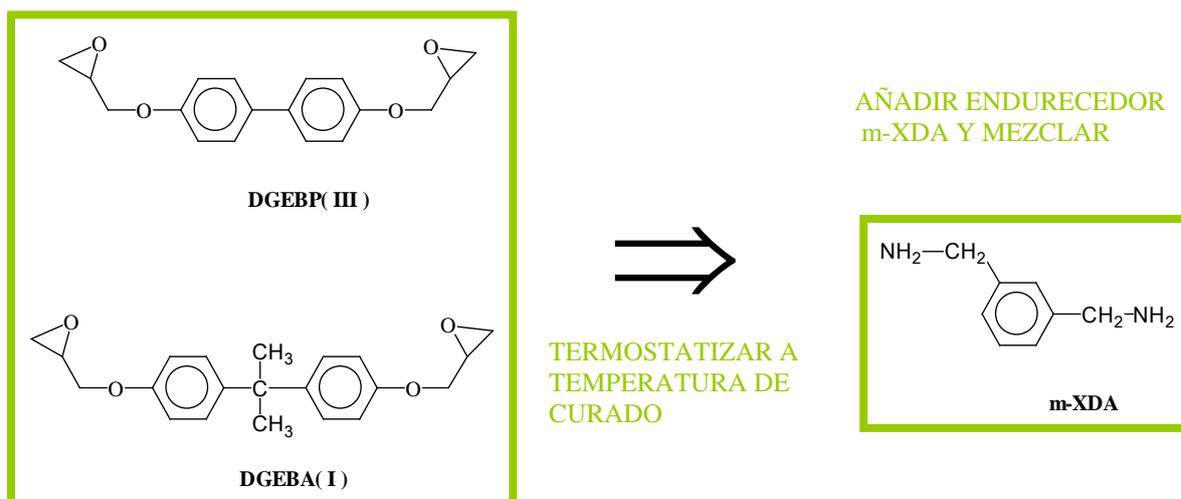
$$x_{DGEBA}(g) = 5.536 \cdot y_{mXDA}(g)$$

$$y_{mXDA}(g) = 0.1806 \cdot x_{DGEBA}(g)$$

*Expresión: 3 Cantidades de un componente en DGEBA en función del otro m-XDA*

3.4.3 Esquema Gráfico del proceso de curado: DGEBA / DGEBP / m - XDA

Matriz (DGEBA), modificador (DGEBP) y endurecedor (m-XDA)



AGITACIÓN MECÁNICA A 150° CON PROPORCIONES ADECUADAS EN CADA CASO DE DGEBA Y DGEBP

POLIADICCIÓN DIAMINA PRIMARIA

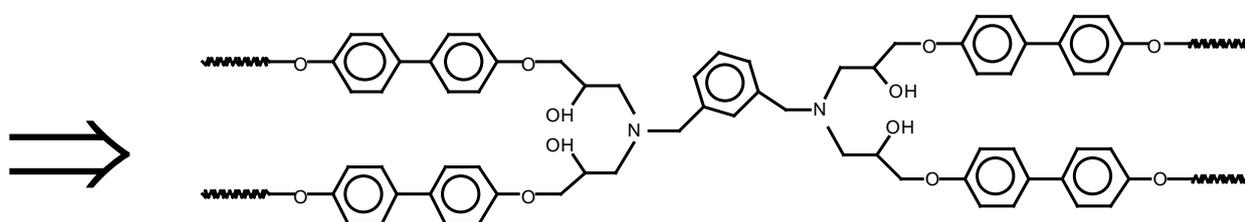


Figura: 5 Proceso de Curado: DGEBA / DGEBP / m - XDA

### 3.5 CRISTAL LÍQUIDO (LC)

El objetivo de éste proyecto como hemos comentado al principio de éste documento es mejorar las propiedades mecánicas y tenacidad a fractura de la resina epoxi (DGEBA) mediante, la introducción de refuerzos, en éste caso un cristal líquido epoxi (LCE) que es el DGEBP. Se espera que el DGEBP genere estructuras anisotrópicas ordenadas de naturaleza similar al DGEBA que dificulten la propagación de grietas, y por tanto se consigan interesantes propiedades mecánicas y tenacidad a fractura.

**Cristal líquido (LC)** es el nombre asignado a un estado intermedio (mesofase) de la materia entre un líquido (isótropo, que fluye) y un sólido cristalino (anisótropo y rígido).

La mayoría de los materiales sólidos dan lugar a líquidos isótropos directamente al fundirse. Sin embargo, en algunos casos, se forman una o más fases intermedias, denominadas mesofases, donde el material tiene una estructura ordenada y al mismo tiempo la movilidad propia de un líquido. Los compuestos que tienen esta característica se denominan **cristales líquidos (o mesógenos)**.

El comportamiento de un compuesto como cristal líquido fue descrito por primera vez por Reinitzer a finales del siglo XIX. Se puede decir que se trata de un **fenómeno supramolecular** que se basa en la existencia de **interacciones débiles entre las moléculas del tipo dipolo-dipolo** o fuerzas de dispersión.

Para que estas interacciones sean suficientemente importantes, generalmente es necesario que las moléculas tengan formas **anisótropas** (presentan distintas propiedades dependiendo de la dirección en la que se midan), lo que da lugar a un empaquetamiento eficaz. De este modo, estas interacciones son suficientemente fuertes para mantener las asociaciones entre moléculas en una orientación preferente, sin pérdida de libertad para moverse, teniendo en cuenta que no se encuentran unidas por enlaces covalente.

**Los complejos con comportamiento de cristal líquido suelen ser típicamente moléculas grandes y alargadas.** Esta forma alargada hace que las moléculas se coloquen paralelamente, pero al mismo tiempo, con la libertad de poder desplazarse las unas respecto a las otras a lo largo de sus ejes.

**Los cristales líquidos son anisótropos** dada su ordenación. Los materiales anisótropos tienen propiedades que dependen de la dirección en que se miden.

La viscosidad de estos compuestos es menor en la dirección paralela a las moléculas. Estas moléculas grandes y alargadas necesitan menos energía para deslizarse unas respecto a las otras a lo largo de sus ejes que para moverse lateralmente.

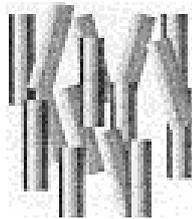
Los materiales isótropos son materiales cuyas propiedades no dependen de la dirección en que se miden. Por ejemplo, los líquidos normales son isótropos: sus viscosidades son las mismas en cualquier dirección. **Los cristales líquidos se convierten en líquidos isótropos cuando se calientan por encima de una temperatura característica** ya que entonces, las moléculas tienen la suficiente energía para superar las atracciones que restringen su movimiento.

### Fases que presentan los cristales líquidos (LC)

Los LC pueden presentar dos tipos de fases: nemáticos o esméticos.

#### ✓ Nemáticos

Los centros de masa de las moléculas están colocados como en un líquido, sin orden de largo alcance existiendo un eje director en una dirección determinada en el cual están orientadas en promedio de las moléculas.



*Figura: 6 Fase nemáticos en (LC)*

*La fase nemática exhibe orden de orientación, pero desorden en la posición de los centros de masa moleculares.*

#### ✓ Esméticos

Existe un orden de largo y corto alcance. Los ejes moleculares mantienen un orden de orientación y también existe un orden en la posición de los centros de masa.



*Figura: 7 Fase esméticos en (LC)*

### 3.5.1 Clasificación de los cristales líquidos (LC)

Los cristales líquidos pueden clasificarse en termotrópicos, liotrópicos o termoestables:

#### 3.5.1.1 Termotrópicos

Se forma o desaparece la fase cristal líquido con variaciones de temperatura.

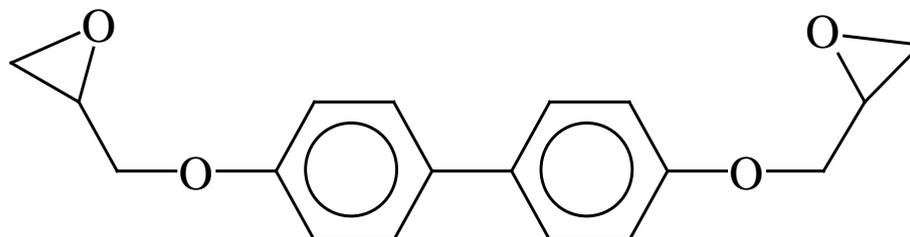
#### 3.5.1.2 Liotrópicos

Se forma o desaparece la fase de cristal líquido en función de la variación de polaridad del medio.

#### 3.5.1.3 Termoestables (LCTs, LCE)

Los polímeros termoestables a diferencia de los termoplásticos no licuan al calentarse debido al entrecruzamiento de sus cadenas, por lo que, técnicamente no podemos hablar de una transición cristal-líquido y aunque se denominan cristales líquidos termoestables (LCTs), la filosofía es otra. El término líquido se asocia a la propiedad de sólido amorfo desordenado con propiedades isotropas y el término cristal se asocia a sólido cristalino ordenado con propiedades anisótropas, por lo tanto el material que da lugar, tiene una estructura ordenada y al mismo tiempo la movilidad propia de un líquido debido a pequeños movimientos de las cadenas entrecruzadas, producidos por la temperatura (termotrópico) o la polaridad del medio (liotrópico) al igual que un cristal líquido típico. Seguidamente se muestra la mesofase epoxi (LCE) utilizado en este proyecto el DGEBP.

### 3.5.1.3.1 Cristales líquidos epoxi (LCE): Diglicidiléter de Bifenilo (DGEBP)



*Figura: 8 Estructura molecular (DGEBP)*

El diglicidiléter de bifenilo (DGEBP) es un monómero precursor de naturaleza similar al del diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA) pero de flexibilidad impedida. Ésta molécula se comporta como una varilla rígida, que al curar (añadiéndole un agente endurecedor) genera cristales líquidos epoxi o termoestables (LCE ó LCTs) [13-15,20-25]

Las **excelentes propiedades** de los **cristales líquidos termoestables** (LCTs) son debidas a que conservan una **alta organización molecular** dentro de la matriz epoxídica (DGEBA) **después** incluso del **curado**. Por lo tanto presentan propiedades anisotrópicas debidas a su ordenación y éstas variarán dependiendo de la dirección en que se midan.

El resultado es un alto entrecruzamiento de ésta molécula con comportamiento de varilla rígida (LCTs) dentro de la matriz epoxídica (DGEBA), mejorando las propiedades en sentido transversal a la orientación de las varillas.

**4. MATERIALES COMERCIALES UTILIZADOS Y  
OBTENIDOS EN LABORATORIO.**

#### 4.1 SISTEMA POLIMÉRICO EN ESTUDIO: DGEBA / DGEBP / M - XDA.

El sistema polimérico estudiado en este proyecto está compuesto por la resina epoxi, diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA  $n=0$ ) Fig.8 que será nuestra matriz. En ella se disuelve distintos porcentajes de diglicidiléter de bifenilo (DGEBP) Fig. 9 al 0%, 0,5%, 1,5% 2,5%, 3% y 5%. El DGEBP está formado por monómeros de naturaleza similar a los del DGEBA pero con flexibilidad impedida. Esta molécula se comporta como una varilla rígida y tiene la propiedad, que al curar, genera cristales líquidos epoxi (LCE). Como agente entrecruzante se ha utilizado la diamina aromática metaxililene diamina (m-XDA al 99%) Fig. 10.

Una **Resina Epoxi** o poliepóxido es un polímero termoestable que se endurece cuando se mezcla con un agente catalizador o "endurecedor". Las resinas epoxi más frecuentes son producto de una reacción entre epíclorohidrina y bisfenol-a [32].

Una de sus propiedades destacables es que poseen gran resistencia al ataque de los ácidos, bases y agentes atmosféricos y posee buenas propiedades mecánicas, como resistencia a rotura y desgaste.

Son utilizadas en coladas, recubrimientos, estratificados, encapsulados, prensados, extrusionados, adhesivos y otras aplicaciones de consolidación de materiales así como en la construcción, transportes, electrónica, fibras textiles, etc...

4.1.1 Estructuras moleculares: DGEBA / DGEBP / m - XDA.

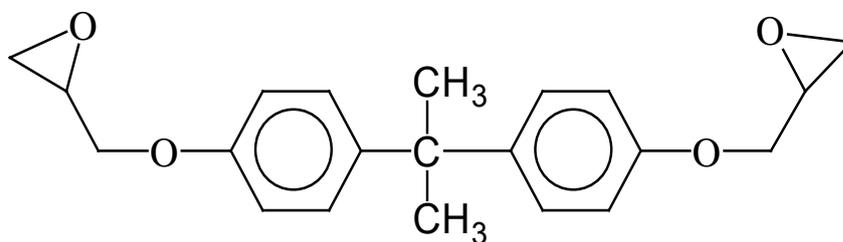


Figura: 9 Estructura molecular (DGEBA)

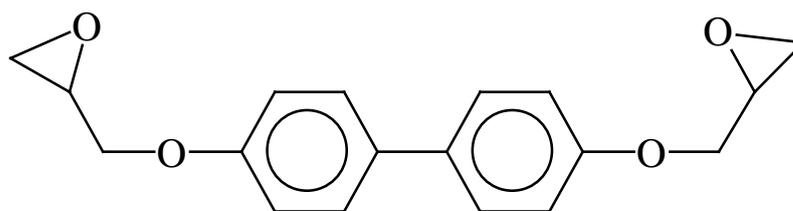


Figura: 10. Estructura molecular (DGEBP)

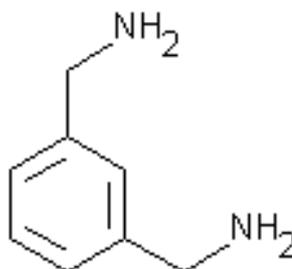


Figura: 11 Estructura molecular (m - XDA)



#### 4.2.1 Propiedades del DGEBA

En general las **propiedades** que tienen las resinas termoestables pueden resumirse en:

- ✓ Buenas propiedades mecánicas, alta resistencia al desgaste y muy alta resistencia al agrietamiento.
- ✓ Buena resistencia a los agentes químicos superando muy ampliamente a sus antecesores, los poliésteres.
- ✓ Buena resistencia dieléctrica y alta resistividad.
- ✓ Mejores condiciones aislantes que los poliésteres.
- ✓ Altos coeficientes de expansión y conductividades térmicas.
- ✓ Buena adhesión gracias a la presencia de numerosos grupos polares en sus cadenas moleculares. Esto supone un gran inconvenientes en el desmolde de piezas moldeadas.

Son muy resistentes a la abrasión e impermeables a los gases y vapores, por lo que son aptos como protección y recubrimiento de superficies. Su flexibilidad y resistencia al impacto son menores que la de los termoplásticos aunque la posibilidad de ser combinados con diferentes tipos de refuerzos (cargas, materiales orgánicos e inorgánicos), para aumentar sus propiedades mecánicas y eléctricas, han potenciado su uso en la industria electrónica y en el sector de la construcción [8].

#### 4.2.2 Limitaciones del DGEBA: Absorción de agua y Fragilidad

##### Absorción de agua

Aunque las resinas epoxi poseen excelentes propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas, presentan una limitación importante y es su gran sensibilidad al agua, tanto en estado líquido como en estado vapor, debido a su gran capacidad de absorción de agua. Pequeñas cantidades de agua pueden penetrar en el interior del material causando una pérdida importante de propiedades mecánicas, debido a:

- Efecto plastificante, reducción de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la resina, normalmente entre 10-20°C por cada 1% absorbido de agua.
- Aparición de tensiones debido a hinchamientos diferenciales.
- Degradación química.

En general, en un proceso de absorción de agua en una resina epoxi, se ha observado que el incremento del volumen producido es igual o menor a la suma del volumen de agua absorbida más el de la resina seca.

Una de las estrategias para disminuir la absorción de agua, es la incorporación de otros componentes como polímeros órgano-inorgánicos. Las siliconas podrían ser un buen ejemplo, ya que presentan un esqueleto Si-O-Si de naturaleza hidrofóbica.

## Fragilidad

Otra de las principales limitaciones que presentan las resinas epoxi, es que debido a su alta densidad de entrecruzamiento, suelen presentar baja tenacidad. Para mejorar su tenacidad se suele limitar el grado de conversión sacrificando  $T_g$  y módulo de elasticidad, o se incorporan segundas fases elastoméricas o termoplásticos que generan microfases o nanofases en la resina curada. Los elastómeros utilizados suelen ser derivados del polibutadieno y copolímeros de butadieno acrilonitrilo (CTBN, ATBN) y como termoplásticos polímeros de ingeniería como polietersulfonas y polieterimidias [*Error! No se encuentra el origen de la referencia.*], aunque también se han utilizado otros termoplásticos de menor  $T_g$  como polimetacrilato de metilo (PMMA) y poliestireno (PS). **El polímero modificador, suele ser miscible en la mezcla inicial de los precursores, pero a medida que avanza el proceso de curado, disminuye su solubilidad, obteniéndose al final un sistema multifásico.** El mecanismo de separación así como las morfologías que se pueden obtener, son muy variadas, y dependen de muchos factores, entre otros: el método de introducción del polímero modificador, temperatura y ciclo de curado, composición, peso molecular, etc...

Otra estrategia utilizada para mejorar la tenacidad es la incorporación de elementos reforzantes, como las fibras de vidrio, carbono, aramida, nanopartículas o nanotubos de carbono.

### 4.3 DIGLICIDILÉTER DE BIFENILO (DGEBP): SÍNTESIS

El DGEBP a diferencia del DGEBA no se encuentra disponible en el mercado por lo que tuvimos que sintetizarlo en el laboratorio.

El procedimiento seguido en el laboratorio fue el siguiente [16]:

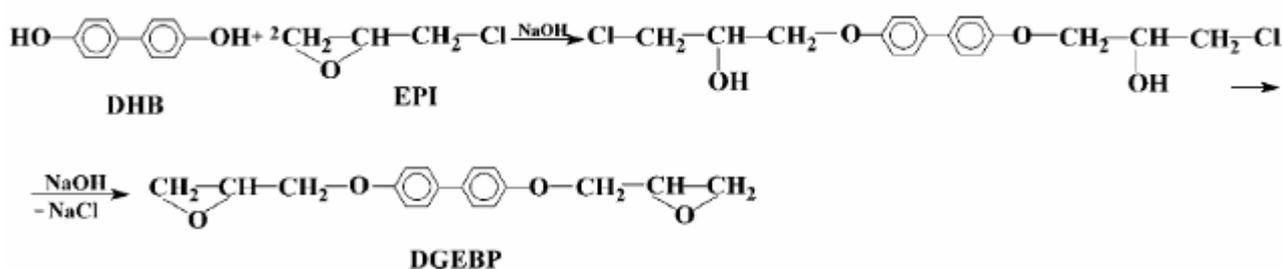


Figura: 13 Síntesis DGEBP en laboratorio

- A. Se toman 0.08 moles de DHB (15gr) se disuelven en 1.67 moles de EPI (155gr) se añaden 0.0025 moles (0.57gr) de BTMA y se introducen en un matraz redondo de 500ml.
- B. Se añade una barra magnética y con un refrigerante en la boca del matraz se pone en una placa calefactora con agitación magnética y un baño de silicona a 110°C durante 1h, la disolución permanece a reflujo (disolución incolora y transparente).
- C. Transcurrido este tiempo se añaden mediante un embudo de adicción, 100ml de una disolución de NaOH 0.5N en H<sub>2</sub>O (aparece un precipitado blanco que enturbia la disolución) se deja la reacción a reflujo una hora más y transcurrido el tiempo se retira la calefacción y se deja un par de horas la reacción solo agitando (no hay precipitado sólido en el fondo pero se ve la disolución blanquecina).

- D. Se detiene la agitación y se deja la disolución toda la noche en reposo.
- E. Por la mañana ha aparecido un precipitado blanco muy abundante. Se filtra y recrystaliza el precipitado en una disolución 2:1 cloroformo: isopropanol.
- F. La recrystalización consiste en disolver el precipitado en caliente de forma que se obtiene una disolución saturada a altas temperaturas, luego se filtra la disolución para eliminar impurezas insolubles y se mete la disolución en la nevera para que al descender la temperatura disminuya la solubilidad y precipite solo el producto menos soluble que es el DGEBP en este caso, los materiales de partida DPH o EPI que pudieran quedar como impurezas sin reaccionar, son solubles en cloroformo e isopropanol respectivamente por lo que no precipitan incluso al bajar la temperatura.
- G. Se filtra el polvo, se lava con cloroformo y se seca al vacío.

Para comprobar que la síntesis había sido adecuada se caracterizó el polvo obtenido mediante las técnicas de DRX y H-RMN (descritas a continuación) y se comprobó que coincidían con las reportadas en la bibliografía [14-16, 20-25].

#### 4.3.1 Disolución del DGEBP (LCE) en DGEBA

En un recipiente metálico (que distribuye mejor la temperatura) se pesa la cantidad deseada de DGEBA (40 gr aproximadamente para 4 probetas de tenacidad) y se pone sobre una placa agitadora a 150°C (T° de fusión del DGEBP).

Se calcula, en función del DGEBA pesado, la cantidad de cristal líquido (LCE) necesaria para obtener el porcentaje en peso requerido. Cuando se estima que el DGEBA a alcanzado la temperatura (se ve que al añadir el cristal líquido se disuelve inmediatamente) se empieza a añadir el cristal líquido poco a poco a la vez que se agita. Cuando obtenemos disolución homogénea (a simple vista) se pasa al recipiente en el que se va a almacenar y se deja en la estufa para que no se produzca separación de fases (precipitado). Se deja enfriar el recipiente metálico y se limpia con acetona.

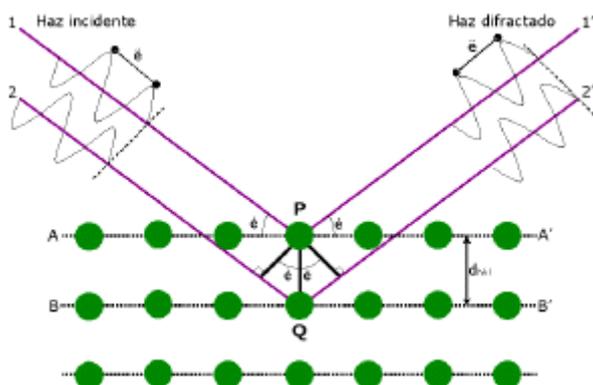
## **5. TÉCNICAS UTILIZADAS**

## 5.1 DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR

### 5.1.1 Difracción de rayos (DRX)

Los rayos-X son una forma de **radiación electromagnética** de elevada energía y pequeña longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos.

Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la **Ley de Bragg** que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.



*Figura: 14 Equipo difracción de rayos (DRX)*

La varilla rígida, bifenilo, genera una estructura ordenada al entrecruzarse en la reacción de curado, donde precisamente se aprecia un pico en el difractograma ver Fig. 14.

Esta técnica DRX es de aplicación en:

- Química Inorgánica, Cristalografía, Física del Estado Sólido, Física Aplicada, Mineralogía, Química Analítica, Química Orgánica, Farmacología, etc.
- Ciencia de Materiales: cerámicos, materiales de la construcción, catálisis, etc...
- Ciencias Ambientales: residuos sólidos cristalinos, polvos en suspensión, etc.
- Arqueología: análisis de fases de muestras.

Las **muestras** deben ser:

- Polvo fino policristalino.
- Material policristalino compacto soportado (láminas delgadas).
- Material policristalino con forma irregular.

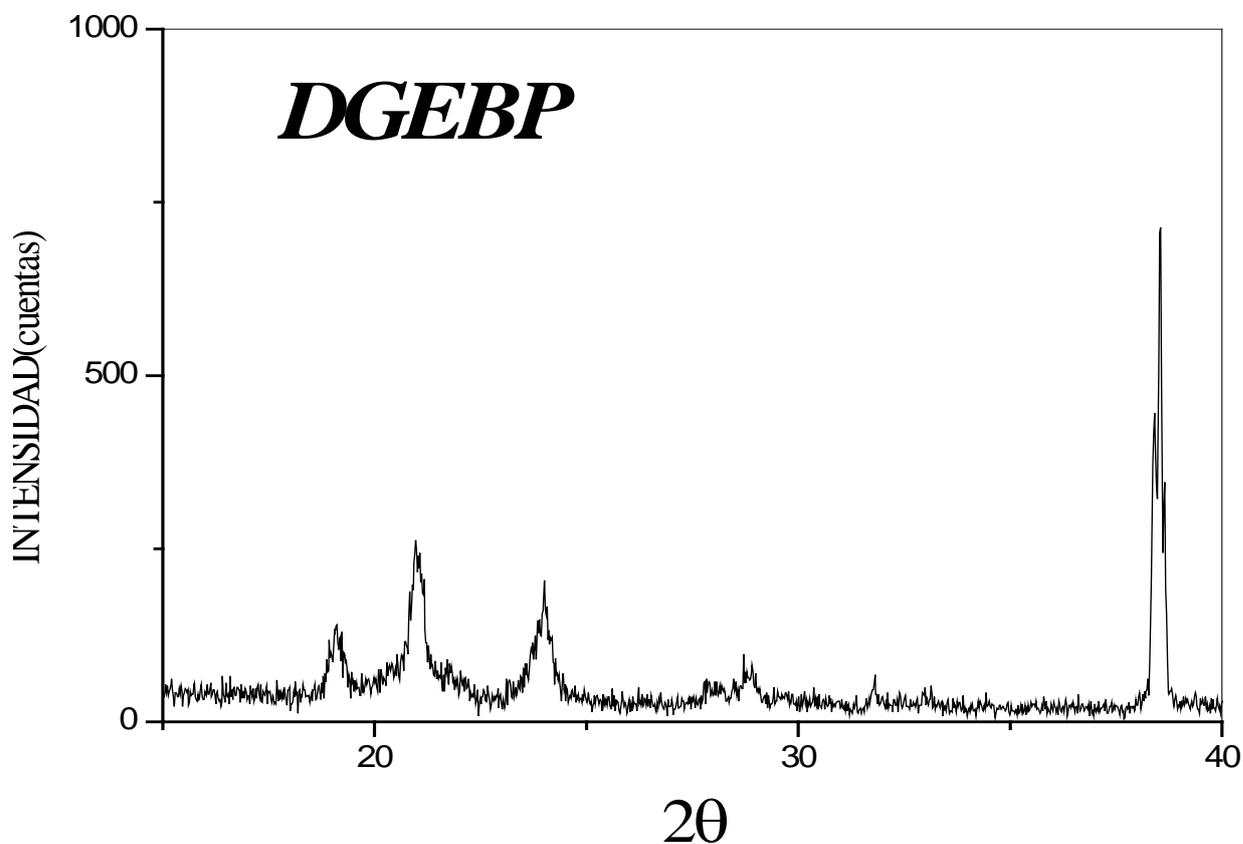


Figura: 15 Diagrama DRX (DGE BP)

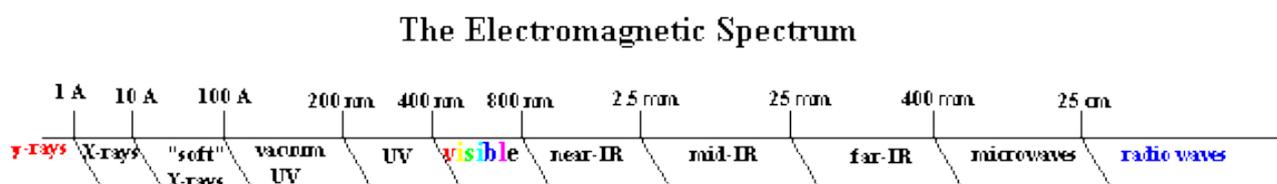
### 5.1.2 La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear o RMN

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  o RMN, como generalmente se denomina, es la misma que una técnica médica que todos conocemos, imágenes por Resonancia Magnética (IRM). El nombre fue cambiado para su uso en medicina, porque la palabra *nuclear* podría asustar a algunas personas.



*Figura: 16 Equipo de resonancia magnética nuclear (RMN)*

Para obtener su información, tanto la RMN como las IRM emplean ondas de radio inofensivas, no los rayos gamma que aniquilan. De hecho en el espectro electromagnético, las ondas de radio se encuentran en el otro extremo de los rayos gamma. Observe.



*Figura: 17 Espectro electromagnético*

La RMN es una técnica de caracterización en la cual una muestra es colocada en un campo magnético y bombardeada con ondas de radio, recibidas por un receptor de radio especial. Para poder entender la señal que se recibe necesitamos un decodificador. Este decodificador se llama algoritmo de la Transformada de Fourier. Se trata de una compleja ecuación que traduce el lenguaje de los núcleos en algo que sí podamos comprender.

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i(2\pi)\nu t} dt \quad \text{and} \quad f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} 2\pi F(\nu) e^{i(2\pi)\nu t} dt$$

Expresión: 4 Algoritmo de la Transformada de Fourier

Luego la señal recibida es analizada para determinar muchas cosas distintas de la molécula y su entorno, como por ejemplo, la estructura de la molécula en nuestro caso.

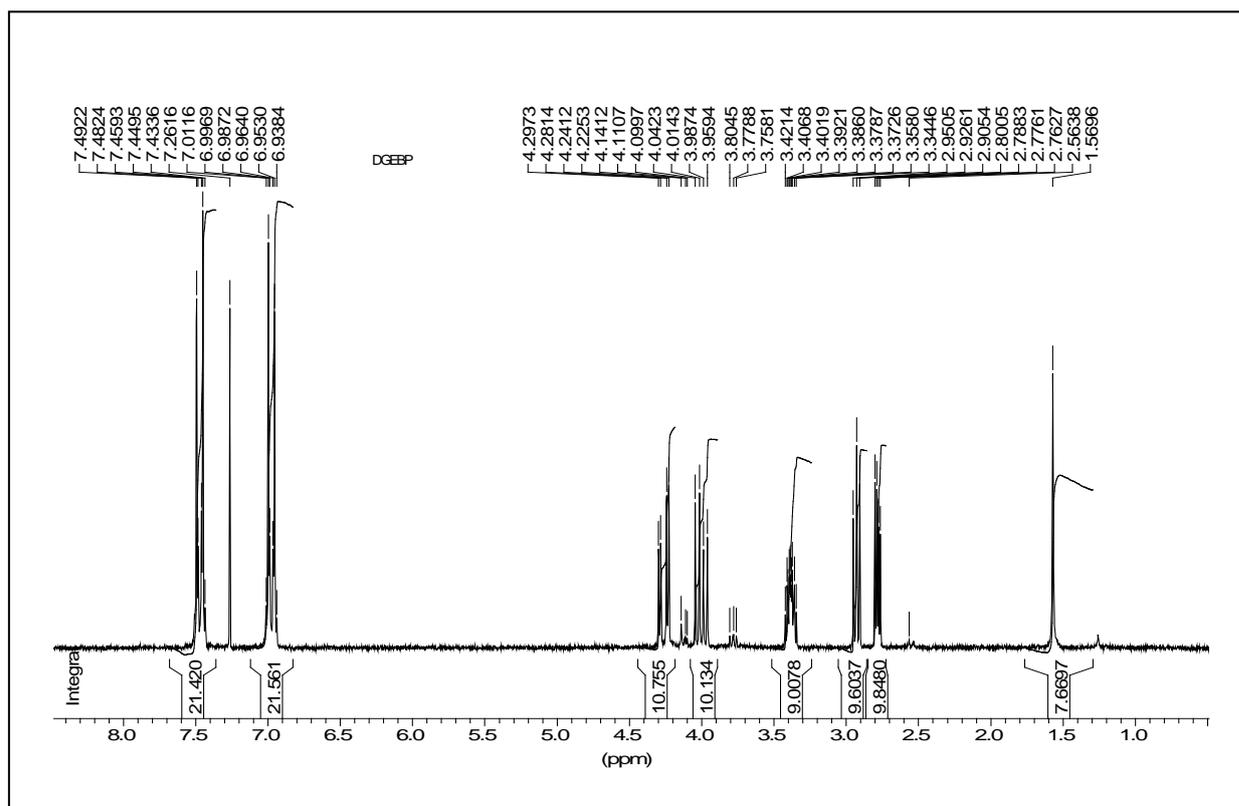


Figura: 18 Gráfica algoritmo transformada de Fourier - ppm para el DGEBP

## **6. ENSAYO DE GRAVIMETRÍA**

## 6.1 OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

Como hemos comentado las resinas epoxi tienen buenas propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas que permiten su utilización como adhesivos estructurales y como matrices de materiales compuestos fundamentalmente en las industrias aeroespacial y de automoción. Hay un aspecto de extraordinaria importancia a la hora de utilizar estos materiales que es la pérdida de propiedades y consecuente reducción del tiempo de vida al ser expuestos a ambientes húmedos. Pequeñas cantidades de agua pueden penetrar al núcleo del polímero causando pérdida de propiedades mecánicas debido a:

- Plastificación.
- Aparición de tensiones a causa del hinchamiento del sistema.
- Degradación química.

**El daño más significativo con la absorción de agua parece estar en la modificación de la zona interfacial:** zona de unión adhesivo-adherente, o matriz-fibra. Sin embargo, también se ha de tener en cuenta el deterioro del propio adhesivo o matriz epoxi. La caracterización de los cambios que experimenta el polímero epoxi con la absorción de agua, es una etapa necesaria para entender el proceso de envejecimiento. Las resinas epoxi curadas son materiales frágiles y necesitan ser modificadas en nuestro caso con DGEBP [27].

Uno de los objetivos del presente trabajo es estudiar y monitorizar el envejecimiento hidrotérmico del sistema epoxi DGEBA+DGEBP con el agente endurecedor m-XDA. En primer lugar se medirá la absorción de agua en función del tiempo y de la temperatura del agua, constante a 30°C, para diferentes muestras conteniendo distintas proporciones de DGEBP (0%, 0.5%, 2.5% y 5%). Se analizarán las curvas de absorción para determinar la influencia de los procesos de difusión y de hinchamiento de las probetas.

## 6.2 INTRODUCCIÓN: ABSORCIÓN DE AGUA Y COEFICIENTE DE DIFUSIÓN ( $D_0$ )

Según se ha puesto de manifiesto al principio del texto, uno de los **inconvenientes** que presentan las **resinas epoxi** es la tendencia a **absorber agua**, por ello será necesario controlar y estudiar los parámetros que gobiernan éste mecanismo.

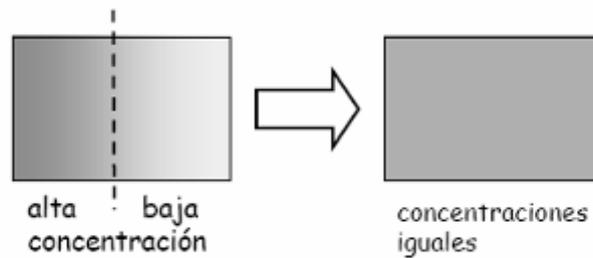
Este estudio se ha llevado a cabo mediante técnicas no destructivas microscópicas como son los ensayos **gravimétricos**, que estudia la ganancia de peso a temperatura constante como una función del tiempo. Este método nos permite medir la cantidad de agua absorbida.

En la actualidad, el mecanismo de absorción de agua en las resinas aún es motivo de controversia. No existe un modelo universal que describa este proceso debido a que es muy complejo el estudio de las interacciones moleculares que tienen lugar entre el agua absorbida y los grupos funcionales presentes en las resinas, y las consecuencias de estas interacciones [28].

VARIABLES como la estructura química de la resina, su  $T_g$ , concentración de grupos hidroxilo formados durante el curado, e incluso la presencia de una fase dispersa, entre otras, afectan significativamente a la velocidad de difusión de agua en el sistema. Sin embargo, la mayoría de los mecanismos de difusión, se basan en dos modelos fundamentales: el modelo de Fick y el modelo de Langmuir.

### 6.2.1 Ley de Fick

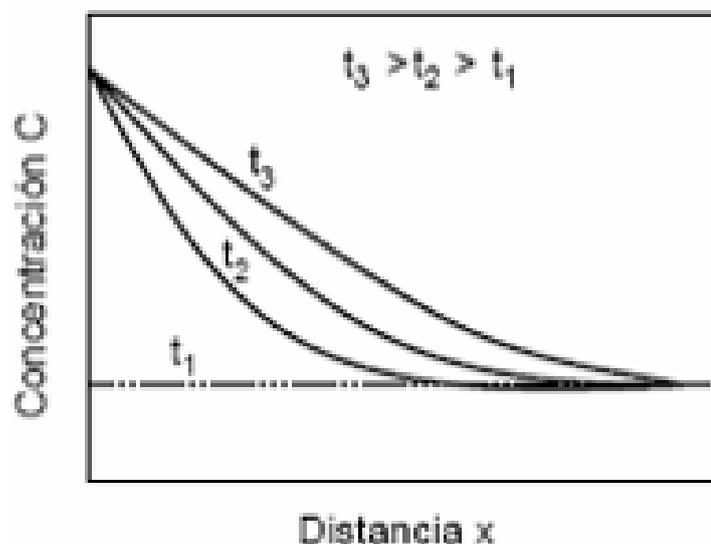
El fenómeno de la difusión se define como la migración de las moléculas cuando hay un gradiente de concentración. Se puede decir que para que exista el fenómeno de la difusión, la distribución espacial de moléculas no debe ser homogénea, debe existir una diferencia, o gradiente de concentración entre dos puntos del medio.



*Figura: 19 Ley de Fick: Difusión-gradiente de concentración*

Como ejemplo del fenómeno de la difusión podemos señalar lo que ocurre cuando se coloca un terrón de sal en un recipiente de agua o perfume en el aire y es que se distribuyen las moléculas de sal o perfume en todo el líquido o aire circundante, por ello decimos que se difunden las moléculas del sal o de perfume por todo el medio.

En muchos fenómenos estudiados la difusión se produce en régimen transitorio (segunda ley de Fick reflejada en este proyecto) en lugar de estacionario como indica la primera ley de Fick. En el caso de régimen transitorio tanto el flujo como la concentración varían con el tiempo.



*Figura: 20 Proceso de difusión transitorio 2ª ley de Fick*

Uno de los modelos que mejor explican los procesos de difusión por lo tanto, es el de la **segunda ley de Fick**, considera que el agua se distribuye homogéneamente por el material, quedando íntimamente unido a él. Si una de las superficies planas de un polímero está expuesta a un entorno fluido, el cambio en la concentración (C) de una sustancia difundiendo como una función del tiempo (t) y la posición (x) viene dado por la segunda Ley de Fick, donde D es el coeficiente de difusión:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

*Expresión: 5 Segunda ley de Fick*

En dicho modelo, la variación en peso de la muestra en función del tiempo de inmersión viene dada por:

$$\Delta m_{rel} = \Delta m_{eq} \frac{4}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} ; \quad \text{Para } t \leq \frac{0,05h^2}{D}$$

*Expresión: 6 Variación en peso en función del tiempo de inmersión para tiempos cortos.*

*La absorción de agua para tiempos cortos se comporta de manera lineal.*

$$\Delta m_{rel} = \Delta m_{eq} \left(1 - \frac{8}{\pi^2}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{Dt}{h^2} \pi^2 (2n+1)^2\right); \quad \text{Para } t > \frac{0,05h^2}{D}$$

*Expresión: 7 Variación en peso en función del tiempo de inmersión para tiempos largos.*

Donde  $\Delta m_{rel}$  es la ganancia de agua cuando se ha alcanzado el equilibrio de saturación, que generalmente se deja como parámetro ajustable, D es el coeficiente de difusión y h es el espesor de la muestra. Una importante característica de esta teoría es que en un primer estadio, las curvas tanto de absorción como de desorción son funciones lineales de  $t^{1/2}$ , luego para tiempos cortos se podrá escribir la ley según la expresión seis.

## 6.3 OBTENCIÓN DE PROBETAS

### 6.3.1 Códigos y probetas a estudiar

El ensayo de gravimetría es un ensayo no destructivo que mide la ganancia de peso de H<sub>2</sub>O de la muestra a temperatura constante (30°C) en función del tiempo.

Se estudian en este proyecto cuatro probetas distintas en el ensayo de gravimetría, constituidas por un material compuesto DGEBA + DGEBP al 0%, 0.5%, 2.5% y 5%. Como agente entrecruzante se ha utilizado la m-XDA.

En la tabla, se muestran los distintos códigos que se han utilizado para identificar las muestras.

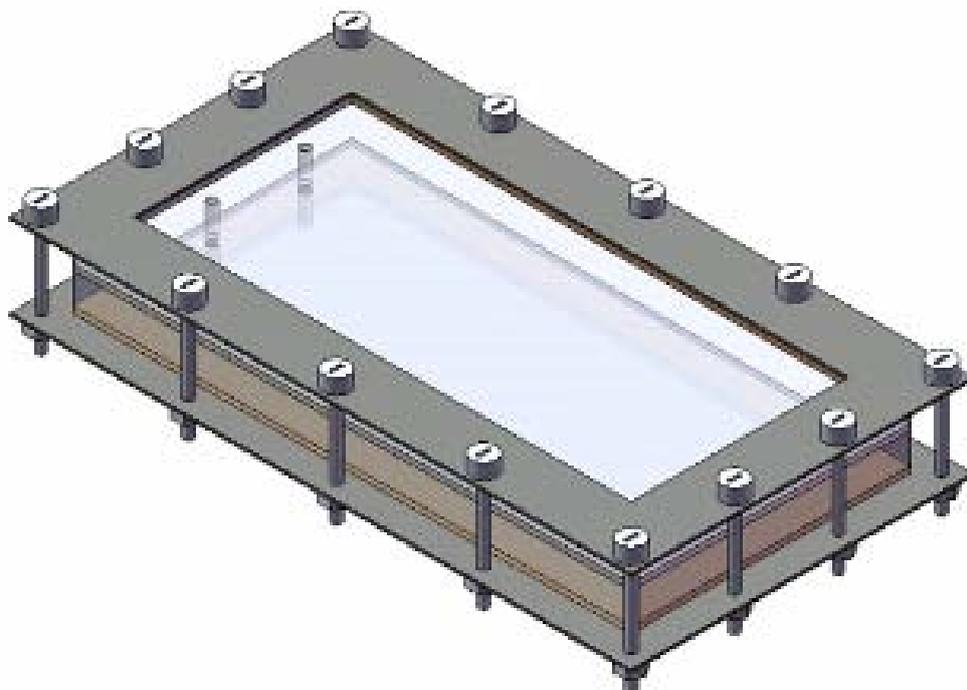
<b>Código</b>	<b>Resina</b>	<b>Endurecedor</b>	<b>Modificador</b>
DGEBA/BP (0%)	DGEBA	m-XDA	DGEBP
DGEBA/BP (0,5%)	DGEBA	m-XDA	DGEBP
DGEBA/BP (2,5%)	DGEBA	m-XDA	DGEBP
DGEBA/BP (5%)	DGEBA	m-XDA	DGEBP

*Tabla 1 Nomenclatura de las muestras para gravimetría y tenacidad a fractura*

### 6.3.2 Molde utilizado

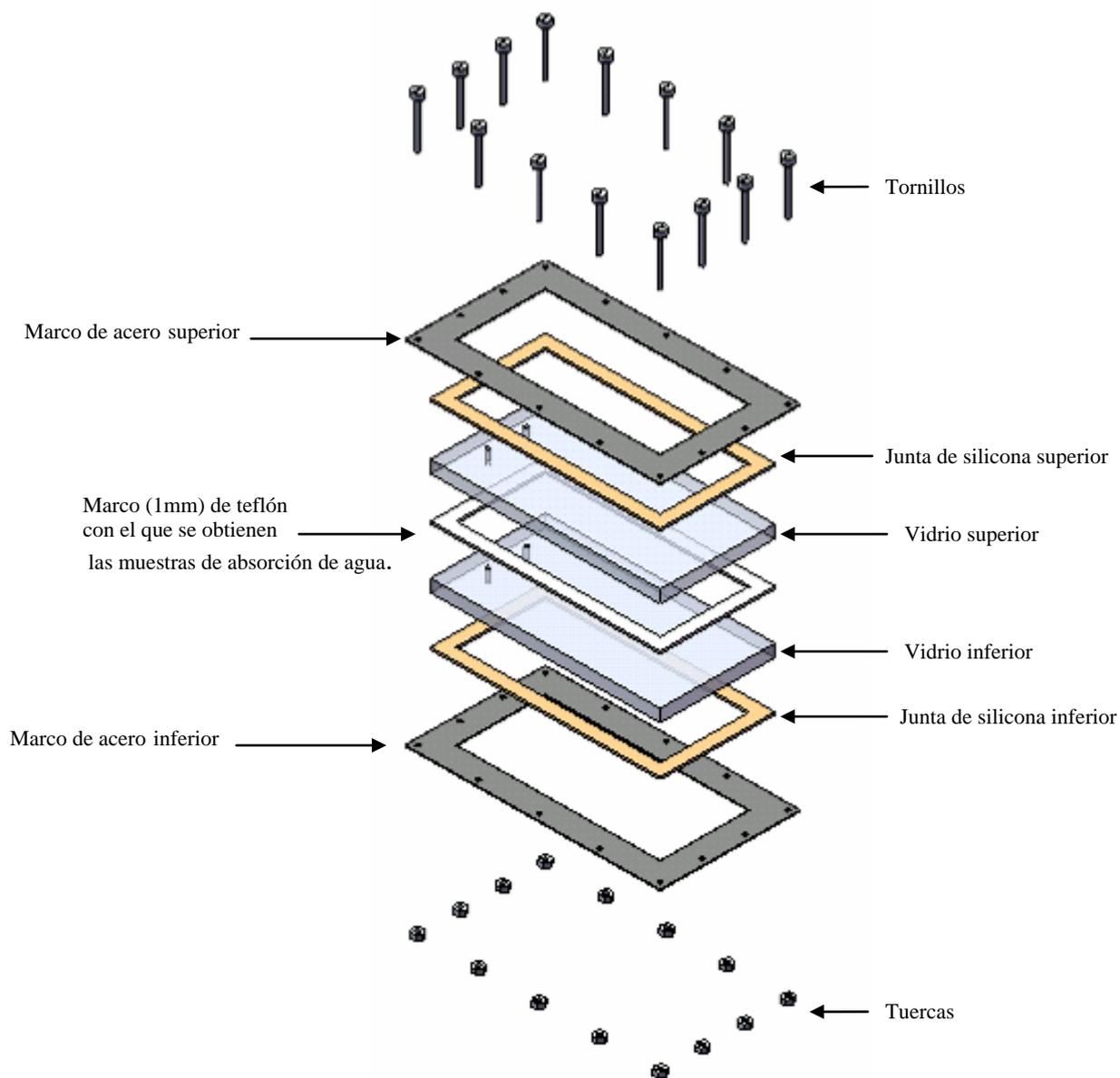
El molde utilizado para la obtención de las muestras utilizadas en el ensayo de gravimetría está compuesto por tornillos y tuercas que fijan el conjunto, dos marcos de acero sobre los que se harán presión para cerrar el molde, dos vidrios, dos juntas de silicona que protegen los vidrios de rotura al aplicar presión sobre ellos y un marco de teflón cuyas dimensiones son 160mm x 70mm x 1mm donde se aloja la muestra de termoestable que obtenemos después del proceso de curado de la resina epoxi.

Seguidamente se muestra el molde utilizado y los elementos que lo constituyen.



*Figura: 21 Molde utilizado: Obtención de probetas en gravimetría*

*Fuente: Realizado en Solidworks*



*Figura: 22 Despiece del molde: Gravimetría*

*Fuente: Realizado en Solidworks*

### 6.3.3 Proceso de obtención de lámina de termoestable

#### ❖ Limpieza y frekotado del molde.

- 1 Limpiar y frekotar concienzudamente las superficies del molde de absorción de agua que van a estar en contacto con la resina epoxi (los cristales y la junta de teflón son los elementos más críticos) antes de inyectar el compuesto del DGEBA/DGEBP/m-XDA en su interior.
- 2 Un aspecto crítico existente en el molde de absorción de agua es el acabado en su fabricación de las superficies de los cristales. Los acabados deben ser homogéneos y lo más perfectos posibles, ya que su estado, nos va a facilitar o no, el frekotado de las superficies y el posterior desmoldeo. Es muy probable que si existen picotazos en las superficies de los cristales, la resina epoxi se aloje en esas cavidades con mayor facilidad, obteniendo una lámina irregular de espesor distinto a 1mm. Para que nuestro estudio sea lo más riguroso y fiable posible es necesario que las probetas entre sí mismas sean lo más regulares, homogéneas, similares y perfectas posibles tanto en estructura interna como en dimensiones.
- 3 Es muy importante por lo tanto no utilizar elementos punzantes sobre las superficies de los cristales, para retirar los restos de resina epoxi que pudieran encontrarse. Esto supone dañarlos y contribuiría a que se adhiriese con mayor facilidad el termoestable. Teniendo después dificultades en el desmoldeo de la lámina obtenida.
- 4 El proceso de frekotado consiste en impregnar e inundar con un desmoldeante comercial (FREKOTE®) las superficies de los cristales que van a estar en contacto con la resina epoxi. Esta operación se realiza en la campana extractora ya que huele muy mal y es muy volátil a temperatura ambiente. Posteriormente se introducen en el horno los dos cristales a 100°C durante 50 minutos para que polimerice el desmoldeante. El objetivo de la operación de frekotado (se repetirá al menos dos

veces) es formar varias capas de desmoldeante sobre las superficies de los cristales para impedir la adhesión de la resina.

- 5 Una de las aplicaciones interesantes de las resinas epoxi y por tanto de los materiales termoestables es su gran capacidad de adhesión a las superficies una vez curadas. Esta propiedad nos va a dificultar la obtención de las muestras, puesto que, si se realiza mal o insuficientemente el frekotado de los elementos del molde, pueden quedarse adheridas y unidas las superficies de los cristales y la muestra, y al tirar de ella para su desmoldeo, partirse la lámina de 1mm de espesor del termoestable (rígido y duro) que se obtiene.

❖ **Inyección de la resina epoxi en el molde.**

- 6 Es de suma importancia evitar las burbujas de aire en las probetas, para ello se debe desgasificar el material epoxídico, en la medida de lo posible, antes y después de su inyección en el molde.

Como posible consecuencia de la existencia de burbujas de aire en la material epoxídico, es el aumento de la absorción de agua, ya que pequeñas cantidades de ésta podrían alojarse en el interior de los huecos de las burbujas de aire lo que desvirtuaría los resultados de gravimetría.

- 7 Antes de mezclar el endurecedor con la resina epoxi se introduce el material en una estufa de vacío a una temperatura de 50°C y durante 45 minutos, de esta manera favorecemos la salida de las burbujas de aire, puesto que la resina epoxi se vuelve más fluida con el aumento de la temperatura.

- 8** Se recomienda utilizar un vaso de cristal para mezclar nuestro sistema epoxídico en estudio con “sumo cuidado” y “sin batirlo” antes de introducirlo en la jeringuilla. Se debe realizar con “sumo cuidado” pues el objetivo es “minimizar la cantidad de burbujas de aire” que se pueden introducir en la matriz epoxídica durante esta operación.

El uso de algún otro recipiente de otro material distinto al cristal para llevar a cabo la mezcla no es eficaz. Esto supone un desperdicio innecesario de resina ya que se queda adherida a las superficies de las paredes del recipiente, con el consecuente peligro de no poder rellenar el molde de absorción de agua en su totalidad.

- 9** El proceso de inyectado del material (de la resina y el endurecedor) en el molde debe ser rápido, preciso y continuado, evitando la entrada de aire en el interior de la jeringuilla y por lo tanto en el molde de absorción de agua. Si el proceso es discontinuo cabe la posibilidad de que introduzcamos de manera involuntaria demasiadas burbujas de aire, haciendo que la lámina obtenida para las muestras de absorción de agua sea inservible.

- 10** Debe colocarse el molde para la obtención de las probetas de absorción de agua, en posición vertical. De esta forma siguen desplazándose las burbujas de aire desde el interior de la matriz epoxídica hacia la superficie, mientras se produce la transformación de resina epoxi a termoestable que es lo que nos interesa.

- 11** Ayudándonos de una barra de material elastómero, para no dañar los cristales, damos golpes secos sobre ellos. Se comprueba que las burbujas de aire alojadas en el interior de la matriz epoxídica suben con mayor rapidez y facilidad a la superficie de manera que son eliminadas.

❖ **Curado de la resina epoxi**

- 12 Una vez realizada la mezcla del DGEBP embebido en la matriz epoxídica del DGEBA, añadido el endurecedor (m-XDA) e inyectado en el molde, se somete al material al proceso de curado para generar la red tridimensional propia de los materiales termoestables. Para ello se introduce el molde de absorción de agua dentro del horno a una temperatura de 60°C durante 10 horas. De esta manera favorecemos que el proceso de curado del material sea lento, dándole tiempo a ordenarse su estructura interna.

❖ **Desmoldeo de la lámina de termoestable**

- 13 Se debe desmoldear la lámina de termoestable de 1mm de espesor, con sumo cuidado ya que es dura, rígida, frágil y de muy pequeño espesor. Éste paso es crítico ya que podríamos romperla con cualquier movimiento brusco. Normalmente con el molde facilitado por el laboratorio se tiene muestra suficiente para obtener las probetas aunque se rompa algo la lámina de termoestable al extraerla del molde.

❖ **Postcurado del termoestable**

- 14 Se vuelve a introducir en el horno la lámina de termoestable vitrificado obtenida, a una temperatura de 120°C durante una hora, terminando así de curar el material.

**6.3.4 Proceso obtención de probetas: absorción de agua. Normativa ASTM D570 -98**

Una vez que hemos obtenido la lámina de termoestable es necesario obtener las probetas con las muestras de termoestable que se quieren estudiar, para ello se realizaron los siguientes pasos:

**❖ Corte de la lámina obtenida de termoestable para la obtención de probetas**

- 15** La lámina de termoestable obtenida la cortaremos en pequeñas probetas rectangulares con ayuda de la cortadora Struers Minitom y un disco de diamante, con una velocidad de giro de 300rpm, las dimensiones finales para este proyecto de nuestras probetas serán de 25mm x 10mm x 1mm. Ésta contiene un disco de corte con filo de diamante de 0.5mm de espesor que nos permite optimizar el material de la muestra, pues el surco producido en la operación de corte es muy fino, pudiendo de este modo, conservar gran parte de la lámina de termoestable para probetas futuras.
  
- 16** Para la realización de la prueba de gravimetría se prepararon 3 muestras por cada material evaluado.

**❖ Limpieza de las probetas antes de sumergirlas**

- 17** Antes de sumergir las probetas en el agua destilada, es necesario limpiarlas levemente con acetona para retirar el polvillo que se ha depositado en ellas, durante la operación de corte de la lámina de termoestable.

❖ **Condicionamiento o preparación física de las probetas**

- 18 El condicionamiento o preparación física de las muestras se realizó en el horno, donde se mantuvieron durante una hora a una temperatura de 107°C.
- 19 Posteriormente se retiraron del horno y se colocaron en una desecadora para realizar el enfriamiento de las mismas.
- 20 Una vez retiradas de la desecadora se realizó la medición del peso de cada una de las probetas en una balanza que tiene una legibilidad de 0,1mg.

❖ **Sumergir las probetas**

- 21 Se procede a sumergir las probetas en un recipiente de plástico con agua destilada y se cierra con un tapón. El recipiente de plástico es cubierto hasta la mitad en una piscina con agua del grifo, que se encuentra a una temperatura de 30°C a modo baño maría. (La norma D 570 -98 indica que deben sumergirse las probetas durante 24 horas a una temperatura de 23°C).

❖ **Aclaraciones de los pasos anteriormente mencionados**

El proceso de absorción de agua es especialmente crítico en los primeros minutos (tiempos cortos) de su inmersión en el baño de agua destilada, por lo tanto su seguimiento se ha seguido con especial cuidado y atención en intervalos cortos de tiempo.

Las medidas de ganancia de peso se realizaron sacando las muestras del baño de agua y secándolas con papel absorbente, para eliminar el exceso de agua que suele quedar en las

superficies de las dos caras y pesadas inmediatamente obteniéndose los valores del peso mojado de cada una de las mismas.

La primera medición se realizó a los 15 minutos después de su inmersión en el agua, la segunda se realizó con un intervalo de 30 minutos, y las cinco sucesivas se realizaron cada 60 minutos a lo largo del día.

Las muestras son pesadas en una balanza digital cuya precisión es de  $\pm 0,0001\text{g}$ . Es necesario esperar un tiempo para que se estabilice la medida, ya que corrientes pequeñas de aire hacen levantar el papel absorbente que se coloca entre la balanza y la probeta, dándonos una medida errónea de su peso.

Se anota la cantidad del peso de cada una de las probetas en gramos. Esto se lleva a cabo con tres muestras de probetas de cada uno de los porcentajes de nuestro compuesto en estudio (DGEBA+DGEBP al 0%-0,5%-2,5%-5%) con el objetivo de conseguir una media estadística de las cantidades de agua absorbida.

## 6.4 ANÁLISIS REALIZADO

La gravimetría es el método por el cual vamos a estudiar la ganancia en peso de agua de la muestra (en tanto por ciento en peso) en función del tiempo de inmersión. Se define como:

$$\Delta m_{rel} = \frac{m_t - m_o}{m_o} \cdot 100$$

*Expresión: 8 Ganancia en peso de agua*

Donde  $m_0$  es la masa inicial de la muestra y  $m_t$ , es la masa de la muestra final a un tiempo corto de inmersión ( $t$ ). Asumiendo que el contenido inicial de agua en la muestra es nulo, entonces la variación en peso de la muestra coincide con el porcentaje de agua absorbido.

Podemos definir como  $\Delta m_{rel}$  como la ganancia en peso en el equilibrio, es decir para tiempos de inmersión muy largos ( $t = \infty$ ).

En la gráfica siguiente se diferencian dos regiones claramente. La primera en la que se produce un aumento muy rápido en el peso de la muestra a tiempos cortos ( $\Delta m_{rel}$ ) y, la segunda en la que se llega a una estabilización del peso de la muestra a tiempos muy largos, en la que no absorbe más agua y es cuando se dice que se ha alcanzado el equilibrio. Se define entonces  $\Delta m_{eq}$ , que es el contenido de agua absorbida por la muestra a tiempos muy largos ( $t = \infty$ ).

Como ya se explicó en el primer capítulo, uno de los modelos que mejor define los procesos de difusión es la ley de Fick, en el cual la variación en peso de la muestra en función del tiempo de inmersión viene dado por [29].

En dicho modelo, la variación en peso de la muestra en función del tiempo de inmersión viene dada por:

$$\Delta m_{rel} = \Delta m_{eq} \frac{4}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} ; \quad \text{Para } t \leq \frac{0,05h^2}{D}$$

**Expresión: 9 Variación en peso en función del tiempo de inmersión para tiempos cortos.**

**La absorción de agua para tiempos cortos se comporta de manera lineal.**

$$\Delta m_{rel} = \Delta m_{eq} \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left( -\frac{Dt}{h^2} \pi^2 (2n+1)^2 \right); \quad \text{Para } t > \frac{0,05h^2}{D}$$

**Expresión: 10  $\Delta m_{rel} / (t)$  para tiempos largos.**

Donde  $\Delta m_{rel}$  es la ganancia de agua cuando se ha alcanzado el equilibrio de saturación, que generalmente se deja como parámetro ajustable, D es el coeficiente de difusión y h es el espesor de la muestra.

En base a estas dos expresiones cabe esperar que inicialmente el aumento de la masa de la muestra sea muy rápido. Una vez superada esta primera fase se llega a un plató en el que se tiende asintóticamente a una estabilización del peso, hasta que prácticamente no varía, alcanzando en este punto el equilibrio. También se aprecia de las expresiones anteriores que a tiempos cortos la relación de  $\Delta m_{rel}$  con el tiempo es función de la raíz cuadrada de t, mientras que a tiempos largos esta dependencia es lineal.

Con el objetivo de hacer más manejable y comprensible los resultados que hemos obtenido, se ha representado la ganancia de peso de todas las muestras estudiadas frente al tiempo de inmersión en segundos en diferentes gráficas. El estudio de gravimetría se realizó durante un periodo de 118 días a una temperatura de 30°C.

## 6.5 RESULTADOS OBTENIDOS

En la siguiente gráfica se representa un resumen, de los datos obtenidos para todas las muestras estudiadas (DGEBA / BP al 0, 0.5, 2.5 y 5% respectivamente) de forma conjunta en el ensayo de gravimetría.

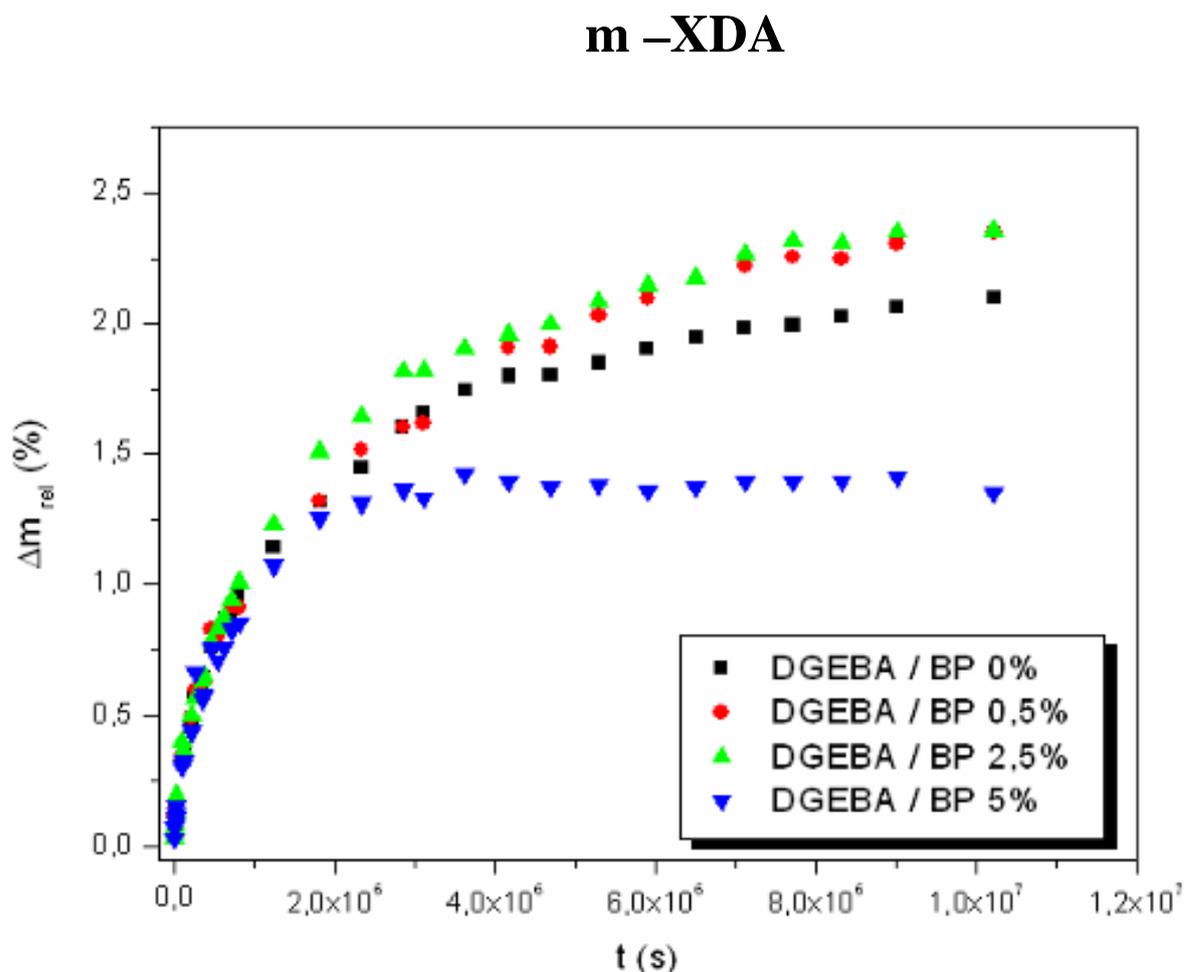


Figura: 23 Gráfica – resumen:  $\Delta m_{rel}$  (%) / (t) probetas en estudio

En la figura 23 se aprecia una clara similitud en cuanto a tendencia y comportamiento de la absorción de agua para el conjunto de las probetas en estudio. Teniendo una rápida absorción de agua ( $\Delta m_{rel}$ ) al principio de introducir las probetas en el baño a tiempos del orden  $1,0 \times 10^6$  segundos, y un estancamiento a tiempos superiores del orden  $1,0 \times 10^7$  segundos. En particular para la probeta del DGEBA / BP al 5% se estanca la absorción de agua antes que en las demás con el dato de 1,3% aproximadamente, en variación de peso de la probeta. Le siguen en orden las probetas del DGEBA / BP al 0% con un 2,1% y por último muy iguales las probetas del DGEBA / BP al 0 y 2,5% con un 2,4% de  $\Delta m_{rel}$  (%).

### 6.5.1 Coeficiente de difusión para tiempos de inmersión cortos

Como se deduce de la ecuación de la ley de Fick, a tiempos cortos de inmersión existe una relación lineal entre la variación de la masa relativa y la raíz cuadrada del tiempo de inmersión.

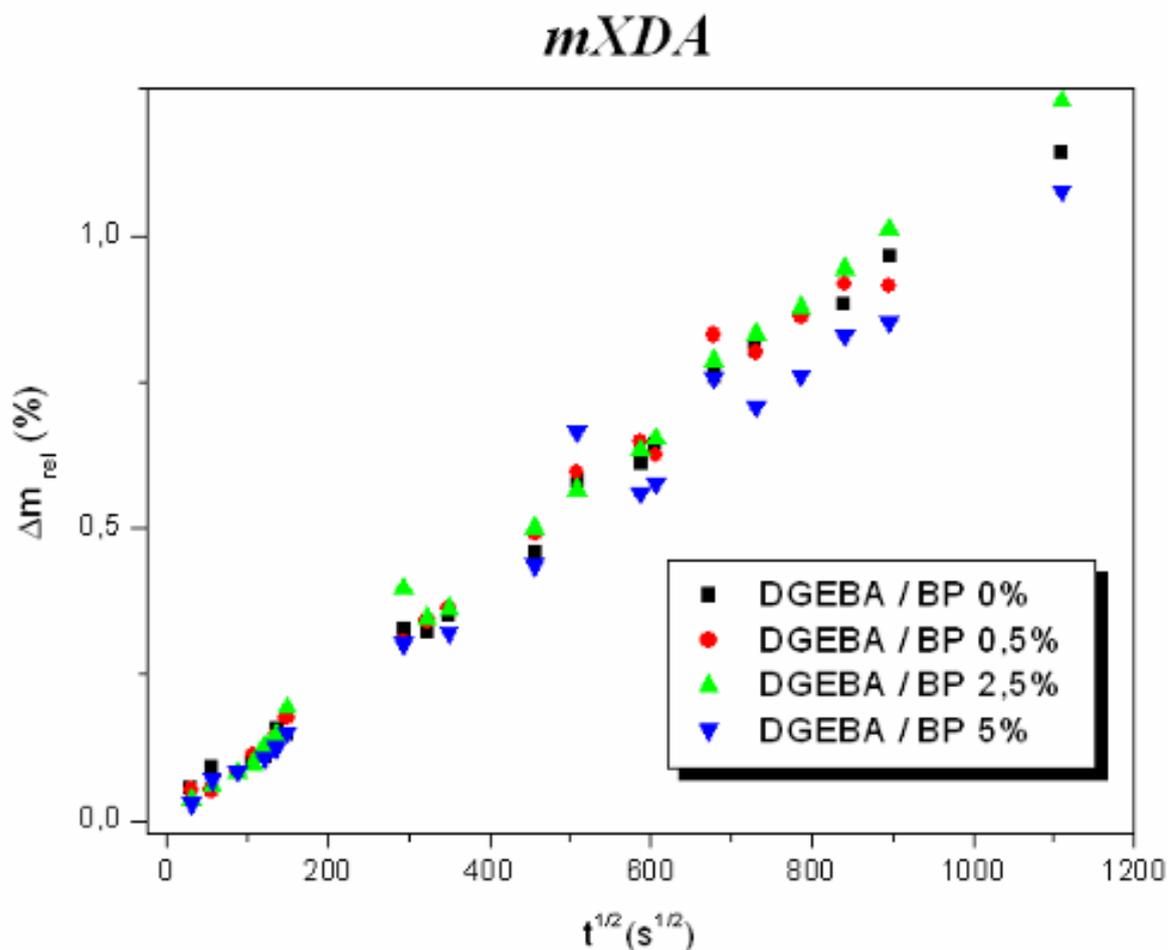
Realizando un ajuste entre ambas magnitudes podemos obtener un valor de referencia para el coeficiente de difusión  $D_0$ , el cual se empleará como punto de partida para los futuros ajustes a tiempos de inmersión largos.

$$D_0 = \pi \cdot \left( \frac{b \cdot h}{4 \cdot \Delta m_{eq}} \right)^2$$

*Expresión: 11 Coeficiente de difusión  $D_0$  para tiempos cortos*

Donde  $b$  es la pendiente del ajuste lineal entre  $\Delta m$  y la raíz del tiempo de inmersión,  $\Delta m_{eq}$  es la variación de masa en el equilibrio, y  $h$  es el espesor de la probeta.

Seguidamente se muestra la gráfica que resume para tiempos cortos, el comportamiento de absorción de agua para las distintas probetas en estudio.



*Figura: 24 Gráfica  $\Delta m_{rel} (\%) / (t)$  cortos para todas las probetas en estudio*

En la figura 24 se relaciona la ganancia en peso del agua ( $\Delta m_{rel}$ ) en ordenadas, en función de la raíz cuadrada del tiempo en abscisas. Hay una concentración mayor de puntos en los primeros instantes hasta  $195 s^{1/2}$ , que se corresponden con las distintas muestras en estudio, indistintamente del porcentaje que tienen diluido de DGEBP. A partir de los  $500 s^{1/2}$  aproximadamente, los puntos empiezan a separarse y describen una trayectoria definida clara, en la que se puede seguir la trayectoria el comportamiento seguido por cada una de las probetas.

A continuación se observa la gráfica de la Fig. 25 para tiempos cortos en la que se ha realizado un ajuste de la pendiente. Se obtiene la constante de difusión  $D_0$  a partir de ésta pendiente, para cada una de las probetas en estudio, como se puede observar.

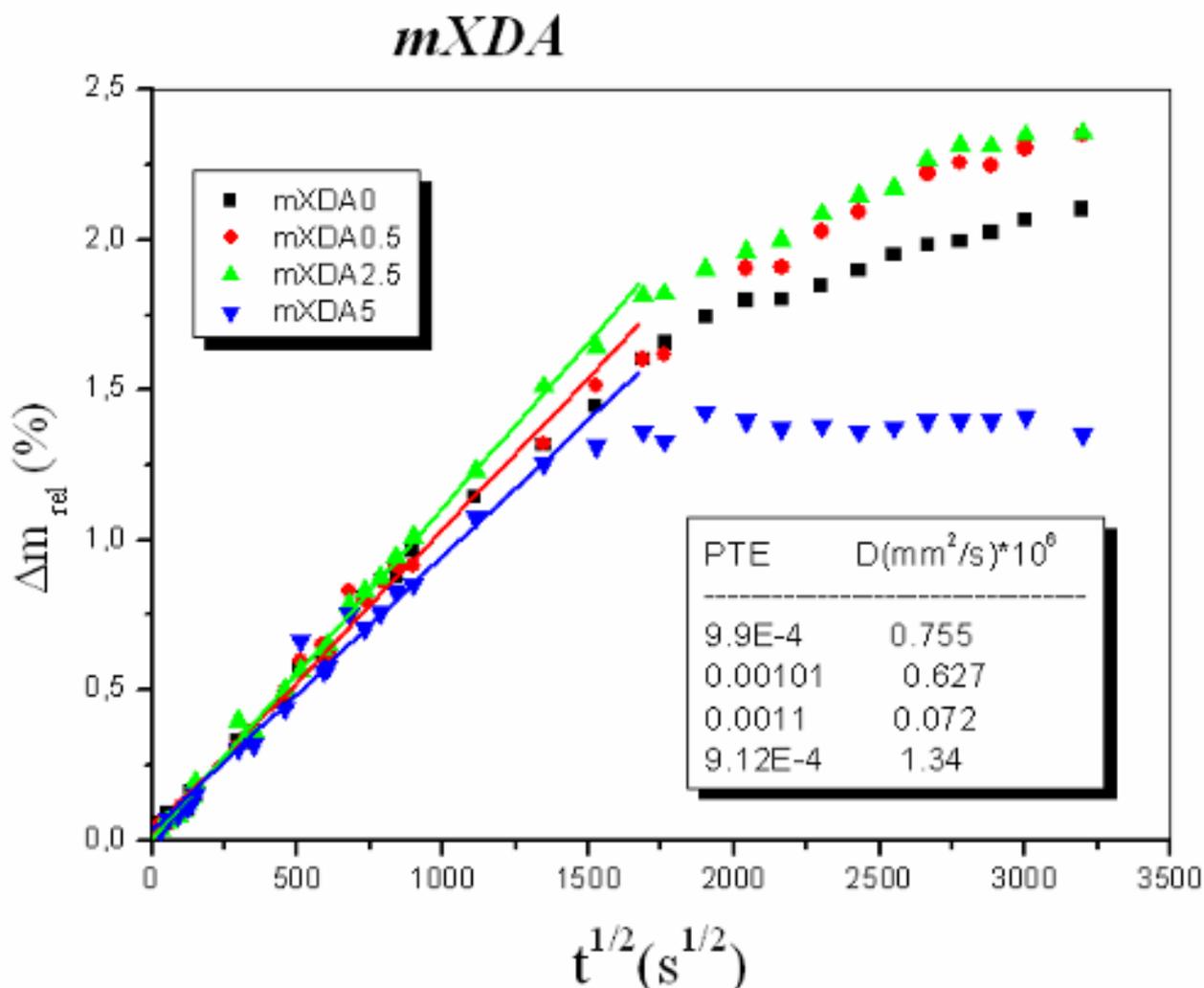


Figura: 25 Gráfica  $\Delta m_{rel} (\%) / (t)$  cortos: Ajuste de pendiente

:

La conclusión más importante de la figura 25 que se puede obtener es: Se observa que la pendiente es mayor en la resina modificada con DGEBA / BP al 2,5%, lo que nos indica que el coeficiente de difusión será mayor en este sistema. Y por lo tanto la ganancia en peso de agua será mayor para ésta probeta.

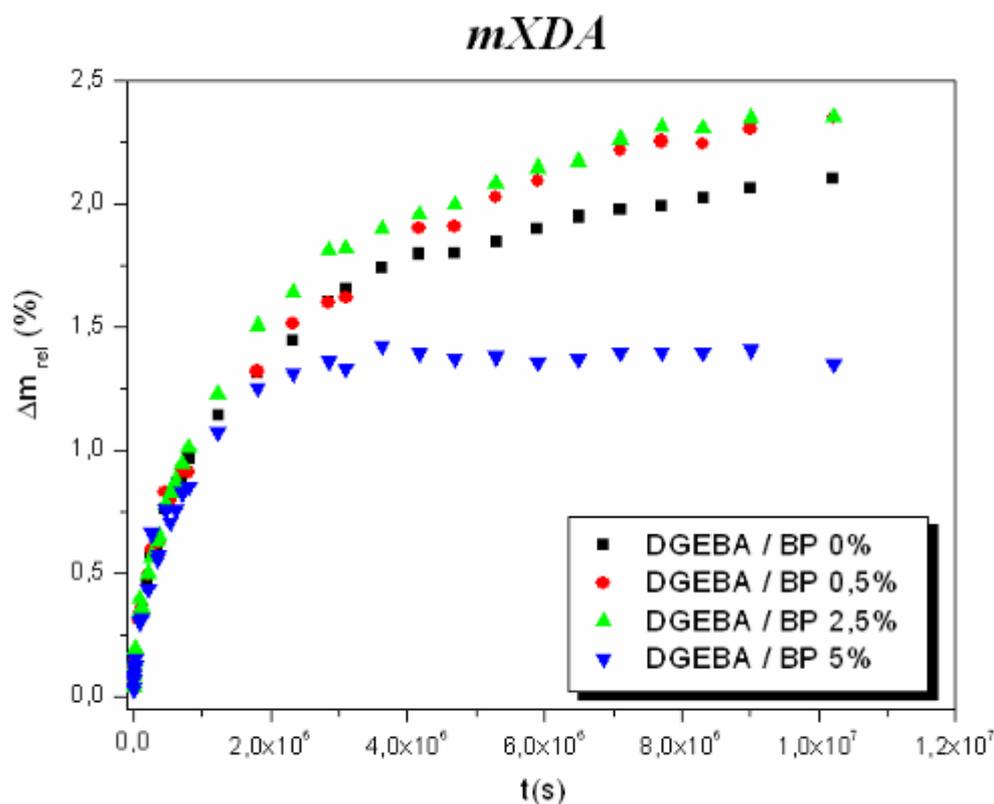
### 6.5.2 Coeficiente de difusión para tiempos de inmersión largos

Los resultados experimentales obtenidos a tiempos cortos se ajustan razonablemente a la Ley de Fick, por lo que los valores de  $D_0$  obtenidos por este método son un buen punto de partida para el ajuste a tiempos largos.

Según la ley de Fick para tiempos de inmersión largos la ganancia de peso ya no sigue una tendencia lineal, si no que su comportamiento se ajusta a la expresión de la segunda ecuación expuesta. En los sistemas estudiados, teniendo en cuenta los coeficientes de difusión obtenidos anteriormente así como la geometría de las probetas, la ecuación siguiente indica que se pueden considerar tiempos largos aquellos superiores a las 10 horas.

$$\Delta m_{rel} = \Delta m_{eq} \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left( -\frac{Dt}{h^2} \pi^2 (2n+1)^2 \right); \quad \text{Para } t \gg \frac{0,05h^2}{D}$$

*Expresión: 12 Variación en peso en función del tiempo de inmersión para tiempos largos.*



*Figura: 26 Gráfica  $\Delta m_{rel} (%) / (t)$  largos: Resumen - probetas en estudio*

En la siguiente gráfica se muestra el ajuste realizado mediante la Ley de Fick para tiempos largos de cada una de las cuatro muestras en estudio.

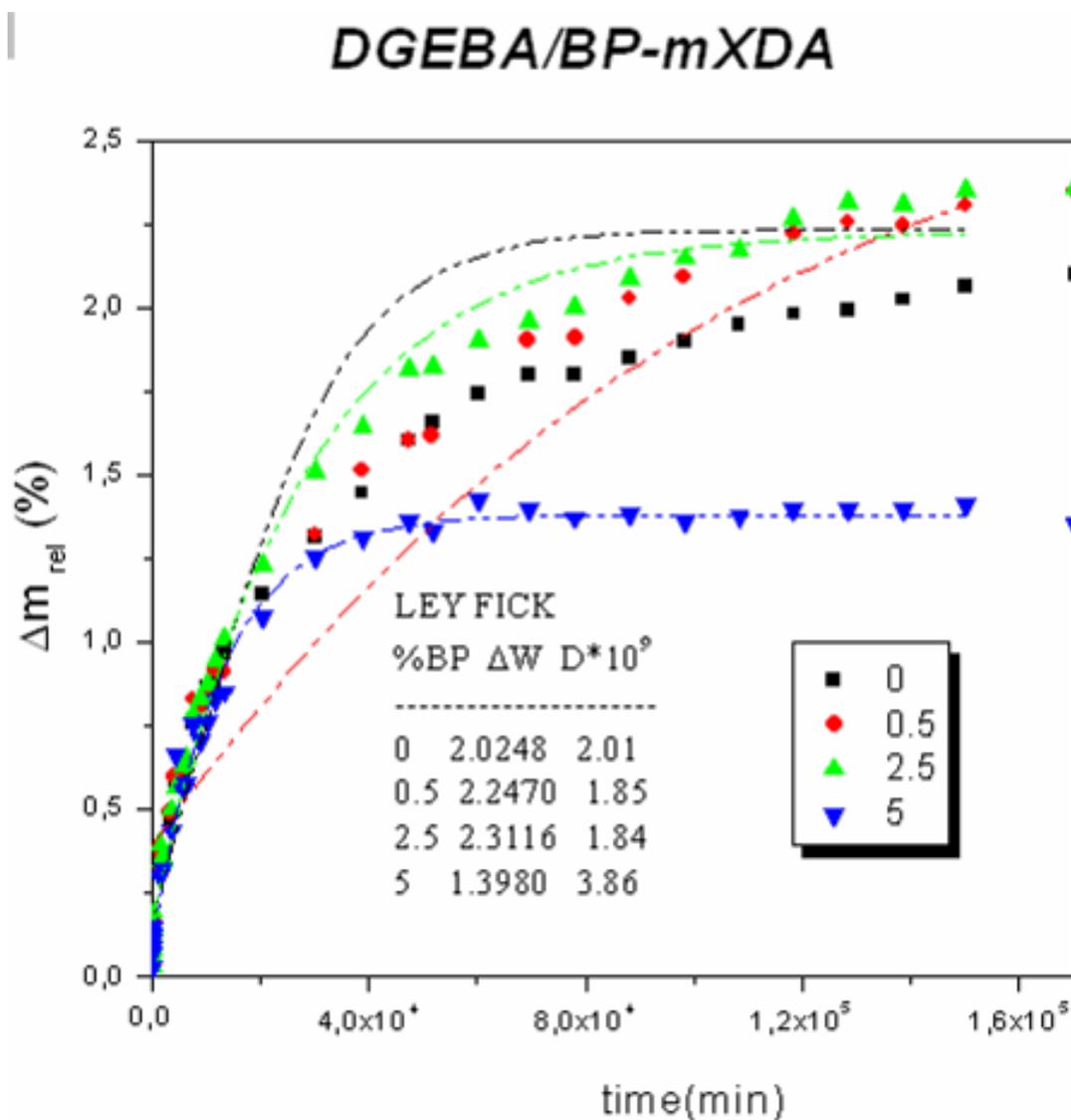


Figura: 27 Gráfica  $\Delta m_{rel} (\%) / (t)$  largos: Resumen - probetas en estudio ajuste ley de Fick

En la figura 27 se observa que para porcentajes mayores de DGEBA / BP al 5% sí se obtiene una disminución considerable, a tiempos de inmersión largos (mayores  $6,0 \cdot 10^4$  min), en la ganancia en peso de agua de la probeta.

## 6.5.3 Relación Ganancia de peso / Coeficiente difusión

Código	$\Delta m_{rel} (\%)$ $\rightarrow \infty$	Coeficiente de difusión $D_0 (10^9)$
DGEBA/BP (0%)	2,02	2,01
DGEBA/BP (0,5%)	2,25	1,85
DGEBA/BP (2,5%)	2,31	1,84
DGEBA/BP (5%)	1,39	3,86

*Tabla 2 Relación  $\Delta m_{rel} (\%) - D_0$*

Cabe destacar que el coeficiente de difusión aumenta para la muestra DGEBA/BP (5%) con un  $3,86 \cdot 10^9$  y la ganancia de peso de agua en tanto por cien  $\Delta m_{rel} (\%)$ , disminuye con un 1,39 (%).

No se aprecia una tendencia clara en el coeficiente de difusión y en la ganancia de peso para las cuatro tipos de probetas estudiadas, para poder dar una conclusión contundente.

Sin embargo se puede comentar que las probetas: DGEBA/BP (0; 0,5; 2,5%) no se ciñen al modelo de la segunda ley de Fick ya que para tiempos largos de inmersión, la absorción de agua no ha llegado a la saturación (no ha llegado al plató). Esto puede ser debido a que el material no ha curado del todo y no se ha producido el entrecruzamiento típico que caracteriza a los termoestables, de éstas manera se facilitaría el proceso de difusión del agua dentro de la matriz epoxídica porque el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas debe ser pobre.

## **7. ENSAYO DE TENACIDAD A FRACTURA**

## 7.1 OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

Es importante conocer cuales son los mecanismos operativos en el aumento de la tenacidad de resinas epoxi y bajo qué circunstancias estos se producen y son activos.

El objetivo de esta parte del proyecto es analizar una de las propiedades mecánicas como es la tenacidad a fractura de las resinas epoxi DGEBA modificadas con distintos porcentajes de DGEBP disueltos en ella, mediante el ensayo de flexión en tres puntos según la norma D5045-99.

## 7.2 INTRODUCCIÓN

La **mecánica de la fractura** es la disciplina que se enfoca al estudio del comportamiento de materiales con fisuras u otros pequeños defectos. Es cierto que todos los materiales tienen algunos defectos.

Lo que se necesita conocer es el esfuerzo máximo que puede soportar un material, si contiene defectos de un cierto tamaño y geometría. **El esfuerzo aplicado al material se intensifica por el defecto, el cual actúa como un concentrador de esfuerzos.**

La **tenacidad a la fractura** mide la capacidad de un material, que contiene un defecto, a resistir una carga aplicada. Esta propiedad depende del espesor de la probeta: conforme se incrementa el espesor, la tenacidad a la fractura  $K_c$  disminuye hasta un valor constante. Esta **constante se conoce como la tenacidad a la fractura de deformación plana  $K_{IC}$  [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.].**

## 7.3 OBTENCIÓN DE PROBETAS

### 7.3.1 Código y probetas a estudiar

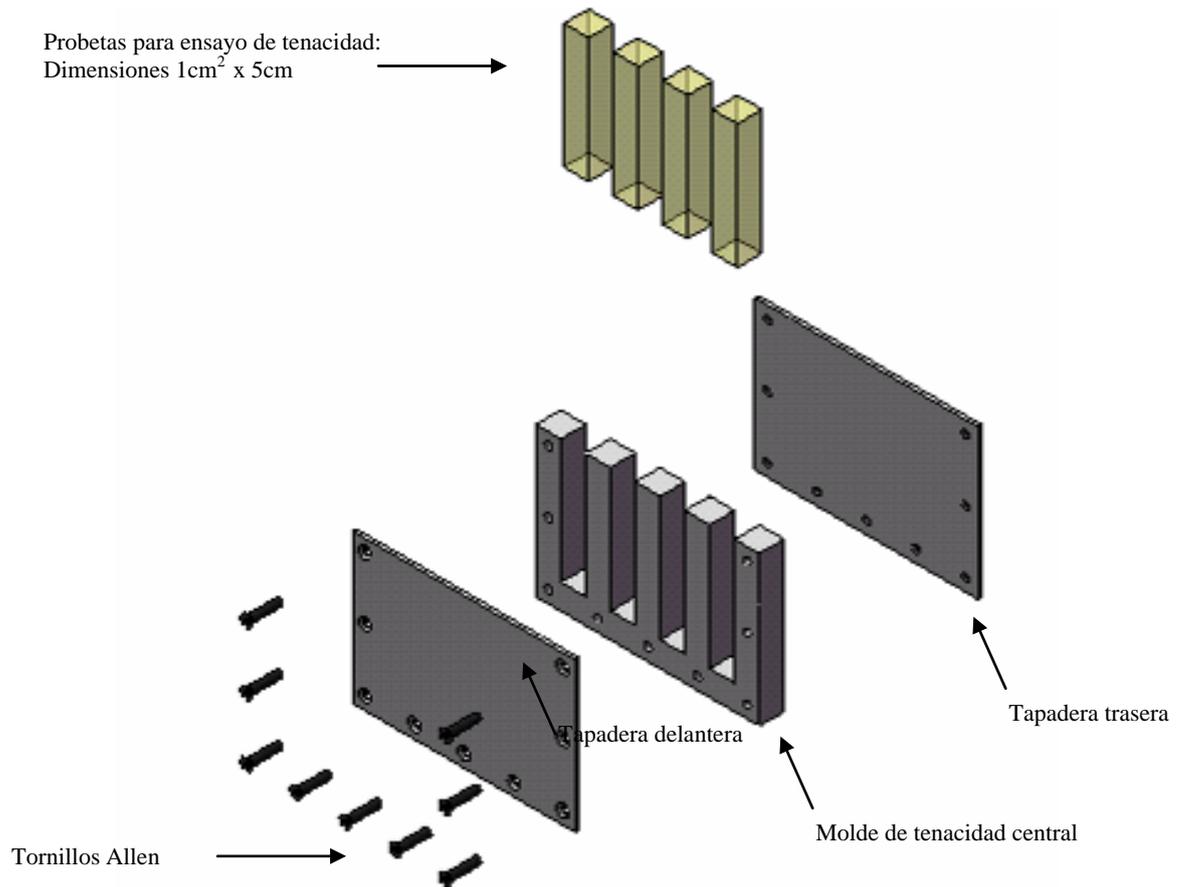
Los sistemas materiales utilizados resultan de la reacción del DGEBA (diglicidiléter de bisfenol A) y una diamina aromática m-XDA (metaxililene diamina), modificados con DGEBP (diglicidiléter de Bifenilo) en distintas proporciones resumidas en la siguiente tabla:

<b>Código</b>	<b>Resina</b>	<b>Endurecedor</b>	<b>(% peso) Modificador (DGEBP)</b>
DGEBA/BP (0%)	DGEBA	m-XDA	0 %
DGEBA/BP (0,5%)	DGEBA	m-XDA	0,5 %
DGEBA/BP (1,5%)	DGEBA	m-XDA	1,5 %
DGEBA/BP (2,5%)	DGEBA	m-XDA	2,5 %
DGEBA/BP (3%)	DGEBA	m-XDA	3 %
DGEBA/BP (5%)	DGEBA	m-XDA	5 %

*Tabla 3 Código de las muestras y composición.*

### 7.3.2 Molde utilizado

El molde utilizado para la obtención de las probetas de tenacidad está compuesto por:



*Figura: 28 Molde utilizado: Obtención de probetas en tenacidad a fractura*

### 7.3.3 Proceso de obtención de muestras

Uno de los problemas a evitar en la elaboración de las probetas es la formación de burbujas en dichas probetas en la fase de curado y postcurado del compuesto. La existencia de burbujas en el material hace que los resultados de los ensayos de tenacidad puedan verse alterados de manera considerable, ya que las burbujas funcionan como concentradores de tensión, y pueden provocar que la fractura se origine directamente sobre ellas, o que la fractura, previamente provocada, se propague en una dirección tal que encuentre a la burbuja (menos esfuerzo), en vez de seguir en la dirección que debería si dicha burbuja de aire no existiese.

Por ello es de vital importancia desgasificar las muestras antes de incorporar el agente endurecedor, después de haber sido mezclado y también antes de ser introducidas en el molde. Hay que tener en cuenta que siempre que se agita se está introduciendo aire. En el caso de un fluido de poca viscosidad la eliminación de gases es más sencilla, pero nuestro compuesto presenta una viscosidad bastante mayor que dificulta que el aire contenido en él pueda salir.

Una de las formas que ayuda a desgasificar es el aumento de temperatura, que hace que el compuesto se muestre más fluido (haya disminuido su viscosidad), y por tanto el movimiento de gases está menos dificultado.

El problema está en que una vez mezclada la resina y su componente endurecedor, la reacción empieza a llevarse a cabo de una manera muy lenta, pero un aumento de temperatura haría que la reacción transcurriera más rápidamente. Por tanto, se decide desgasificar de la siguiente forma:

- Se desgasifica, antes de añadir la amina, a unos 60° C y con ayuda de la bomba de vacío. Esta es la etapa en la que también se elimina todo el disolvente (unas tres horas).
- Más tarde, con ayuda de una bomba de vacío a temperatura ambiente, se realiza la desgasificación durante un par de minutos directamente sobre el matraz en que se ha realizado la combinación de los componentes.
- Posteriormente, una vez vertido el material compuesto en el molde, se hace vacío unos 10 minutos más.

El último paso es el que más complicaciones presenta debido a la geometría del molde. El molde consta de 4 agujeros rectangulares de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  de base y 5 cm de altura. Se opta por no rellenar los 5 cm de altura del molde con el material, ya que al proceder a la desgasificación se forman burbujas que, si bien estuvieran los agujeros completamente llenos, podrían producir derrames del compuesto fuera del molde. Un punto a destacar, también debido a la geometría del molde, es la poca superficie libre de material expuesta a vacío que dificulta mucho la eliminación de gases.

En la medida de lo posible se deben minimizar los errores en la obtención de la dimensiones de las probetas. Uno de los errores más comunes es que se derrame material en el interior de la quesera de vacío si no estamos pendiente del proceso. Esto conlleva a que las dimensiones en las probetas no sean válidas y tengamos que repetir el proceso.

El molde, de acero, sólo permite la visión de las probetas desde la parte superior por lo que, muchas veces, una vez realizado el tratamiento de desgasificación todavía existen burbujas dentro del material. Además, como el material a temperatura ambiente es bastante viscoso, resulta un impedimento mayor a la eliminación del aire, sobre todo de aquel contenido en las burbujas que se han formado en la parte inferior del molde. Una vez eliminado el vacío y expuesto al aire, muchas de las burbujas que tuviera podrían desaparecer, haciéndonos pensar que el material está más o menos bien desgasificado. Pero hay que tener cuidado, ya que en el proceso de curado y postcurado la temperatura aumenta facilitándose la difusión pudiéndose formar de nuevo burbujas de aire. Una vez el material cura y se endurece, las burbujas que quedan atrapadas en el material ya no se pueden eliminar, y funcionarían como concentradores de tensión en el caso de aplicación de esfuerzos.

Se han realizado bastantes intentos en los que se han obtenido probetas con burbujas, observándose que la mayoría de las burbujas que presentan se encuentran en la superficie externa de las probetas. Esto hace pensar que las burbujas se originan cerca de las paredes del molde. Por ello, se decide precalentar el molde un poco antes de verter el compuesto en él con la intención de fluidificar el material favoreciendo el tránsito del aire al exterior cuando se aplique el vacío. No se calienta mucho (unos  $40\text{-}50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) con el fin de evitar que el proceso de curado se desarrolle mucho antes en el exterior de las probetas que en el interior. Con esta idea se observa que el proceso de desgasificación es mayor y se obtienen probetas con mucha mejor calidad, casi sin burbujas.

### 7.3.4 Modificación de probetas: normativa D5045 – 99

En éste apartado debemos recordar que los datos obtenidos en éste proyecto “no se encuentran ceñidos a la norma”. Puesto que para éste ensayo de tenacidad disponemos de probetas de dimensiones 1cm x 1cm x 5cm, obtenidas del molde disponible en ese momento en el laboratorio. La velocidad del cabezal de la máquina para éste ensayo ha sido de 0,15mm/min.

Se debe realizar una entalla acabada en punta de flecha (realizada en la fresadora con un disco de fresa de 1,5mm de espesor y “afilado a 45°C”) y una grieta de propagación (realizada en la prensa diseñada para ésta aplicación). El resultado se puede apreciar en las fotos siguientes.

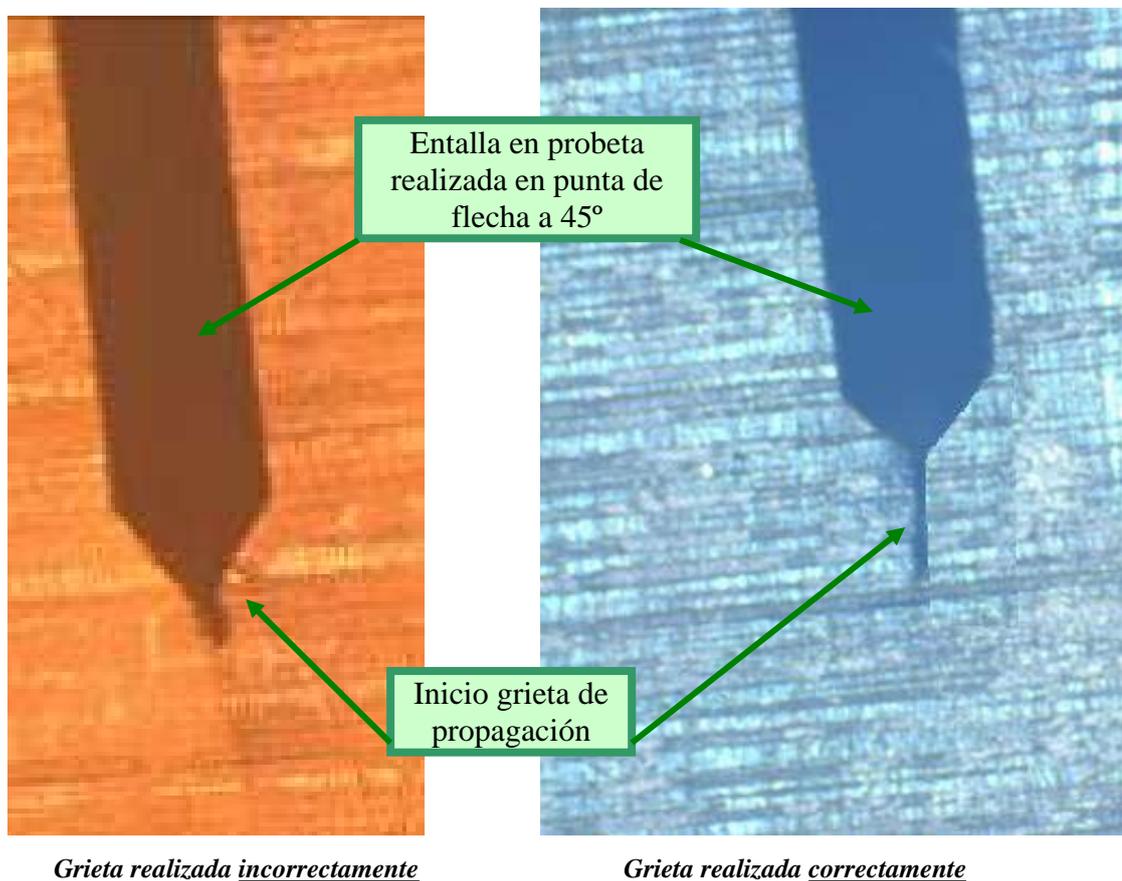
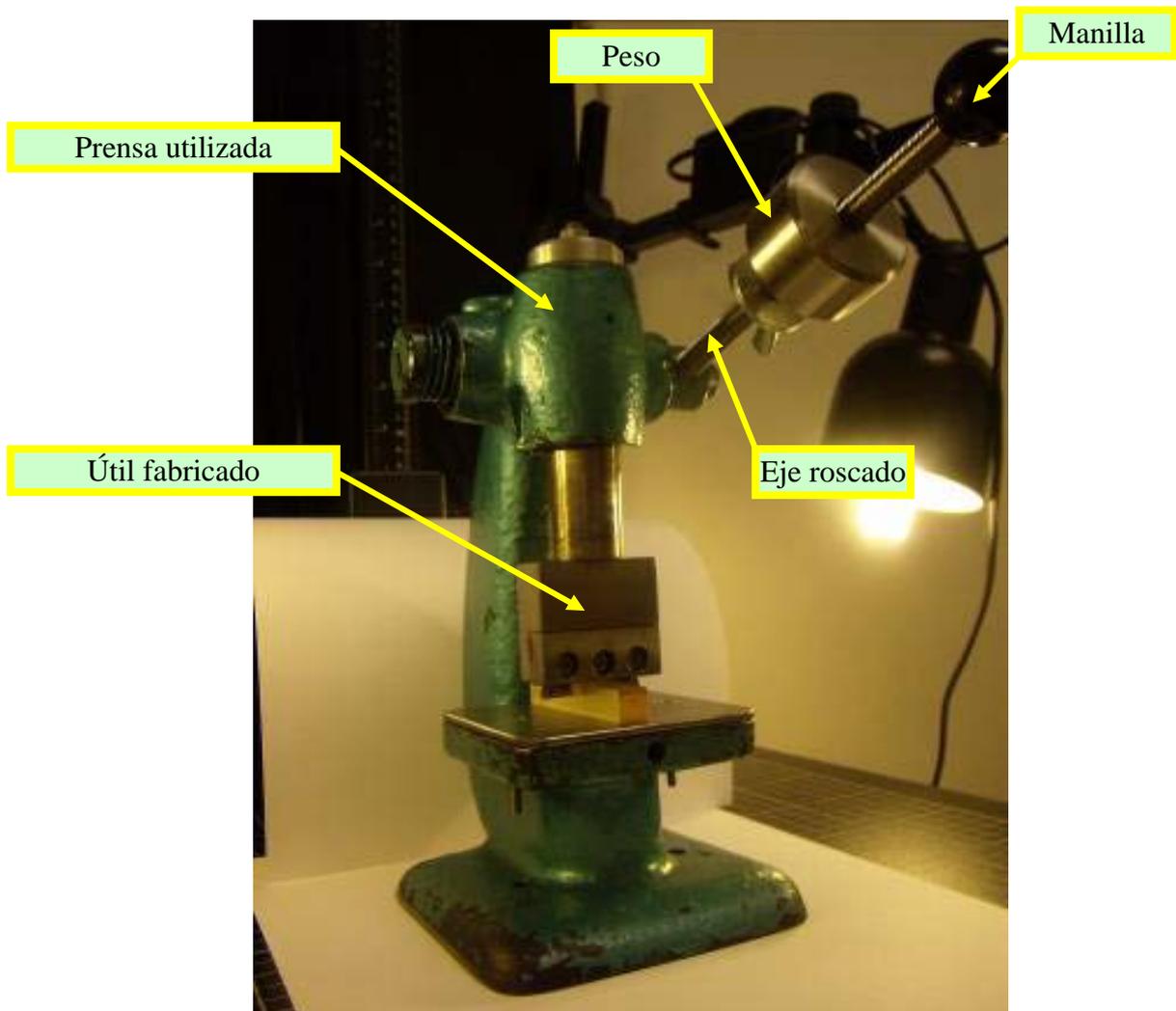


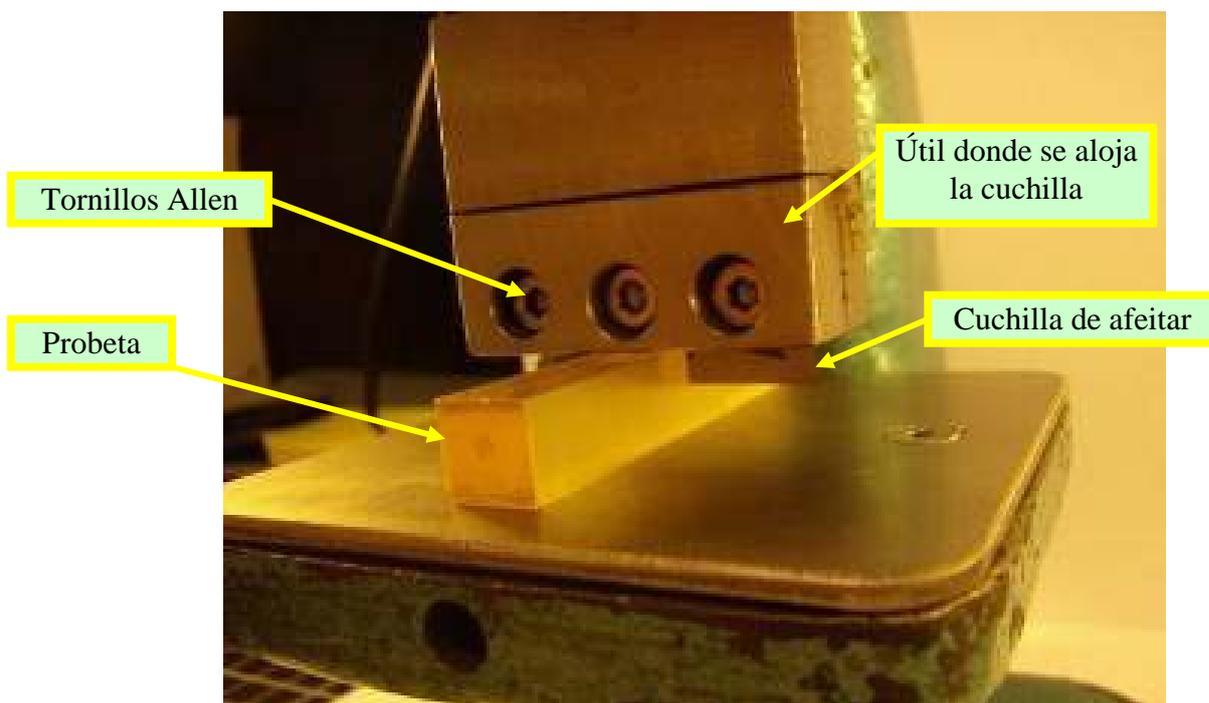
Figura: 29 Inicio de grieta de propagación realizada correctamente e incorrectamente

Se muestran seguidamente fotos de la prensa convencional, útil diseñado y cuchilla de afeitar, utilizados, para la obtención de la grieta de propagación. El útil está diseñado de forma que se puede amarrar la cuchilla a él mediante sólo tres tornillos allen, para una fácil y rápida sustitución.

Uno de los problemas que existieron al realizar la grieta de propagación “mediante sólo un tapping” de lo contrario se producen dos grietas de propagación, fue que el filo de la cuchilla de afeitar se mellaba y doblaba en la segunda penetración en el material epoxy. Para solucionar esto lo que se hizo fue hacer coincidir las entallas de las siguientes probetas a lo largo de aquellas zonas de la cuchilla que no se encontraba mellada, y en última instancia sustituir la cuchilla.



*Figura: 30 Prensa y útil utilizados: Iniciar grieta de propagación*



*Figura: 31 Detalle útil utilizado: Sujeción de cuchilla en grieta de propagación*

Siguiendo éste procedimiento nos aseguramos que las grietas de propagación realizadas en todas las probetas tengan la misma profundidad, estandarizando la operación.

Para ello es necesario ejercer siempre la misma fuerza en todas las probetas. Para este objetivo se pensó en “un peso” en la misma palanca de accionamiento de la prensa convencional. Para sujetar éste peso a la palanca de accionamiento tiene una palometa que hace de freno.

La penetración de la cuchilla de afeitar en la probeta se regula mediante un posicionador, éste se encuentra en la zona superior del cabezal vista de planta de la prensa, con el que podremos regular la profundidad de la grieta de propagación.



*Figura: 32 Útil empleado: Generación de la grieta de propagación en probetas*

Para la estandarización del proceso de propagación de la grieta, es necesario por tanto realizar dos ajustes en la prensa convencional.

- Ajuste para conseguir la misma profundidad de penetración de la cuchilla en todas las probetas.
- Ajuste para ejercer la misma fuerza en todas ellas mediante el peso diseñado para tal efecto.

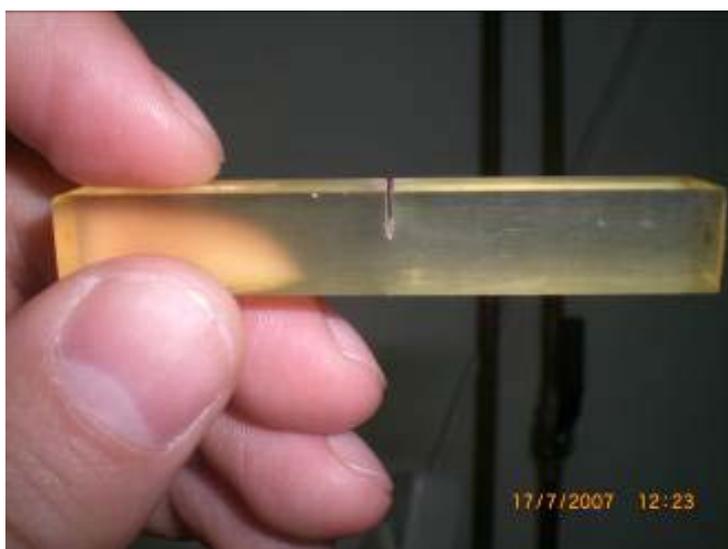
*Puesto que es una prensa convencional y éstos ajustes se deben hacer a ojo, es recomendable la utilización de probetas defectuosas del mismo material que se tengan guardadas para realizar las primeras pruebas y ajustes. En este proyecto en particular, llegados a éste punto se rompieron tres probetas de material puro DGEBA hasta que se consiguió la profundidad de la grieta deseada.*

### 7.3.5 Cálculo de parámetros necesarios

A continuación, en la tabla se relacionan los datos numéricos utilizados durante el ensayo de tenacidad a fractura. Y se muestra una de las probetas utilizadas antes de partirla.

		Unidades (mm)
Longitud de la probeta	L	$50 \pm 0,5$
Altura de la probeta	W	$10 \pm 0,2$
Espesor de la probeta	B	$10 \pm 0,2$
Profundidad de la entalla	a	$4 \pm 0,34$
Diámetro de los rodillos	D	6
Distancia entre apoyos	S	$40 \pm 0,5$

*Tabla 4 Dimensiones de las probetas usadas en el ensayo de tenacidad a fractura*



*Figura: 33 Probeta mecanizada para: Ensayo tenacidad a fractura*

*Nota:* A continuación se explican las dimensiones de las probetas que resultarían si nos hubiéramos ceñido a la norma. Como dato base se utiliza la longitud  $S = 3 \text{ cm}$ , que será la distancia entre apoyos. Para ello se realizan las probetas con una longitud de  $4 \text{ cm}$ , de forma que exista un exceso de  $0.5 \text{ cm}$  a cada lado de los apoyos, de tal forma que cuando se coloque la probeta sobre éstos, se mantenga estable. Las demás dimensiones vienen dadas por relaciones geométricas según la norma D5045-99 (en base a  $S = 4 \text{ cm}$ ) que se pueden ver representadas a continuación.

	<b>Distancia (mm)</b>
<b>Longitud sobre apoyos</b>	$30 \pm 0,5$
<b>Longitud</b>	$40 \pm 0,5$
<b>Ancho</b>	$3,75 \pm 0,3$
<b>Alto</b>	$7,5 \pm 0,3$
<b>Profundidad entalla</b>	$3,5 \pm 0,1$
<b>Diámetro de los rodillos</b>	6

*Tabla 5: Dimensiones de probetas: Ensayo de tenacidad de fractura norma D5045 – 99*

Abajo, se muestra un esquema del ensayo normalizado de tenacidad a fractura realizado mediante el ensayo de tres puntos.

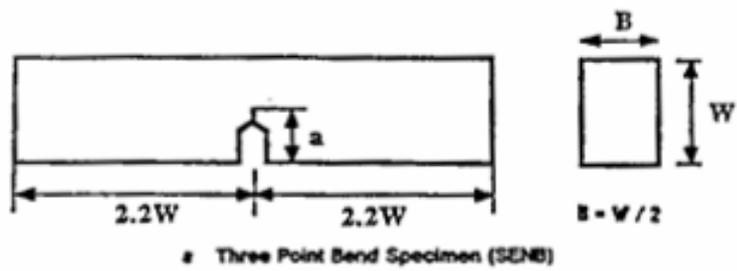
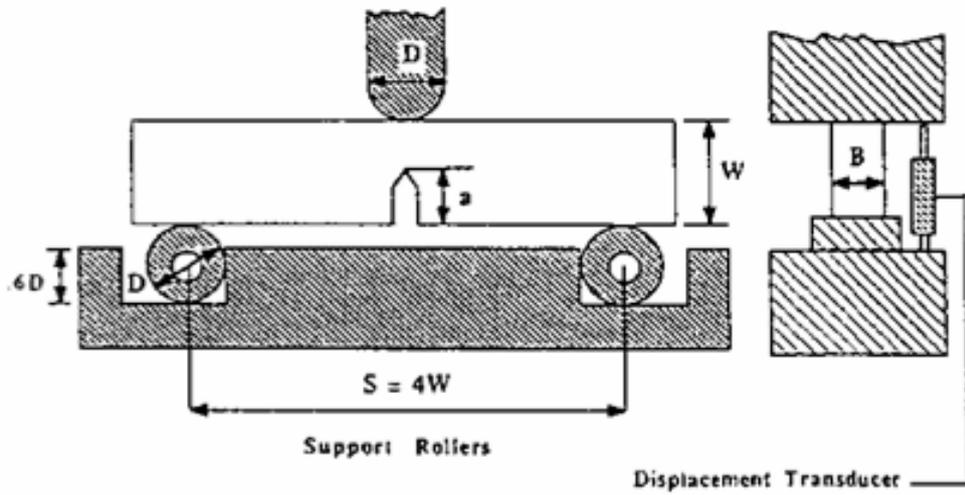


Figura: 34 Esquema gráfico ensayo de tenacidad a fractura: Ensayo de tres puntos

## 7.4 ANÁLISIS REALIZADO

Los ensayos mecánicos se realizaron en la máquina de ensayo de tenacidad Shimadzu Autograph AG-I que presenta una célula de carga de 1 KN a temperatura ambiente.

El módulo elástico o de Young (E) se obtiene de forma indirecta conociendo la pendiente al origen del registro carga-desplazamiento (P/X), a través de la expresión de la viga solicitada a flexión en tres puntos, según la siguiente relación:

$$E = \frac{L^3}{4WB^3} \cdot \frac{P}{X}$$

*Expresión: 13 Módulo Elástico o de Young*

Donde: L es la longitud de la probeta

W es la altura de la probeta

B es el espesor de la misma.

El factor de intensidad de tensiones,  $K_{IC}$ , fue calculado, de acuerdo a lo establecido en la norma ASTM D 5045 – 99 que hace referencia al procedimiento del ensayo de tenacidad a fractura de tres puntos.

Por su parte, del ensayo de fractura se pudieron obtener valores del factor crítico de intensidad de tensiones ( $K_{IC}$ ) y de la tasa crítica de liberación de energía elástica o energía crítica a fractura ( $G_{IC}$ ) según las siguientes expresiones:

*Factor crítico de intensidad de tensiones ( $K_{IC}$ ).*

$$K_{IC} = \left( \frac{P_Q}{BW^{1/2}} \right) f(x) \quad \text{Donde } (0 < x < 1) \text{ para } \frac{S}{W} = 4$$

*Expresión: 14 Factor crítico de Intensidad de tensiones  $K_{IC}$*

$$f(x) = 6x^{1/2} \frac{[1.99 - x(1-x)(2.15 - 3.93x + 2.7x^2)]}{(1+2x)(1-x)^{3/2}}$$

*Expresión: 15 Función  $f(x)$*

Donde:

$$x = a/W$$

$a$ = longitud de la entalla en (m). Se realizó antes del ensayo.

$P_Q$ = carga aplicada en (KN).

$B$ = espesor de la probeta en (m).

$W$ = altura de la probeta (m).

$K_{IC}$ = en unidades de ( $Mpa \cdot m^{1/2}$ )

*Energía crítica de fractura*,  $G_{IC}$ , se deduce de la siguiente expresión:

$$G_{IC} = \frac{(1 - \nu^2) \cdot K_{IC}^2}{E}$$

***Expresión: 16 Función  $G_{IC}$***

$\nu$  = donde se ha tomado un coeficiente de Poisson de 0,35

$K_{IC}$  = en unidades de ( $Mpa \cdot m^{1/2}$ )

$E$  = en unidades de ( $MN/m^2$ )

$G_{IC}$  = en unidades de ( $KJ / m^2$ )

***Disposiciones y Geometrías requeridas para el ensayo de tenacidad a fractura [Norma D5045 – 99]***

## 7.5 RESULTADOS OBTENIDOS

Con el fin de evaluar los efectos producidos por la introducción del DGEBP en la tenacidad de la fractura de la matriz polimérica se utilizó la máquina de ensayos universal Shimadzu Autograph AG-I que presenta una célula de carga de 1 KN. Se realizó un ensayo de flexión en tres puntos, según se describe en la norma D5045 – 99, y la velocidad de desplazamiento del punto medio fue de 0,15mm/min. Esta velocidad fue determinada a partir de la geometría de la probeta, según la siguiente ecuación:

$$v(\text{mm}/\text{min}) = \frac{0,01 \cdot S^2(\text{mm}^2)}{6(\text{mm}) \cdot B(\text{mm})}$$

*Expresión: 17 Velocidad de desplazamiento (mm/min) del punto medio ensayo de tenacidad*

Los cilindros sobre los que se apoyan las probetas tienen un diámetro de 6mm, cumpliendo las características descritas, en la figura del esquema del ensayo de tenacidad anteriormente expuesta.

Durante los ensayos, se obtuvieron curvas de fuerza aplicada frente al desplazamiento de la probeta inducido por la carga. Pero el valor que realmente interesa a la hora de analizar la tenacidad de fractura es la fuerza máxima a la que ha sido sometido el material antes de romper.

Con ayuda de las expresiones anteriormente descritas en las que se encuentran relacionados datos sobre la geometría de cada probeta y el valor de la fuerza máxima aplicada antes de la fractura se puede determinar el valor de  $K_{IC}$ , factor de intensidad de tensiones, conocido como la tenacidad a fractura de un material.

Los resultados obtenidos a partir de dichas expresiones se relacionan en la tabla siguiente:

Sistema Material	$K_{IC}$ (MPa·m <sup>1/2</sup> )	Error ( $K_{IC}$ )
DGEBA/BP (0%)	1,37	0,13
DGEBA/BP (0,5%)	1,51	0,30
<u>DGEBA/BP (1,5%)</u>	<u>0,61</u>	<u>0,81</u>
DGEBA/BP (2,5%)	1,42	0,28
<u>DGEBA/BP (3%)</u>	<u>0,1</u>	<u>0,01</u>
DGEBA/BP (5%)	1,1	0,25

*Tabla 6 Valores obtenidos  $K_{IC}$  y Error de  $K_{IC}$ . Tenacidad a fractura*

En primer lugar se descartaron dos ensayos (señalados en color rojo Tabla 6) claramente son erróneos ya que la tendencia del  $K_{IC}$  es decreciente a medida que se aumenta el porcentaje de DGEBP en el DGEBA.

Hay que tener en cuenta que se ensayaron en algunos casos hasta seis probetas de un mismo material, pero posteriormente se decidió descartar algunas de ellas por diversas causas. Una de esas causas fue que la grieta generada en las probetas resultó doble, al realizar el procedimiento por tappings. Por lo tanto ésta es una lección aprendida para trabajos futuros, con la prensa utilizada en éste proyecto sólo se debe realizar un tapping para que se inicie una sola grieta de propagación.

En otro caso, también se decidió descartar el resultado porque se comprobó que, cuando se había analizado en el microscopio, esa probeta había sufrido deformación plástica alrededor de la grieta.

En otros casos, las grandes desviaciones dimensionales de las probetas con respecto a las teóricas, o las desviaciones de la dirección de la grieta con respecto a la horizontal fueron motivo de descarte de resultados. Pese a ello, se consiguió que los resultados mostrados sean un promedio de al menos tres valores obtenidos de diferentes ensayos.

**Teniendo en cuenta que los valores de tenacidad a fractura para resinas epoxi, tipo DGEBA son de alrededor de  $0,6 \text{ Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$  [33-34], los valores obtenidos en este ensayo son ligeramente superiores a los esperados. Puesto que nuestro parámetro B (fondo de la probeta = 10mm) es igual que el W (altura de la probeta = 10mm). Por tanto teniendo mayor capacidad de carga nuestra probeta.**

### 7.5.1 Técnicas utilizadas, miscibilidad de monómeros: SEM

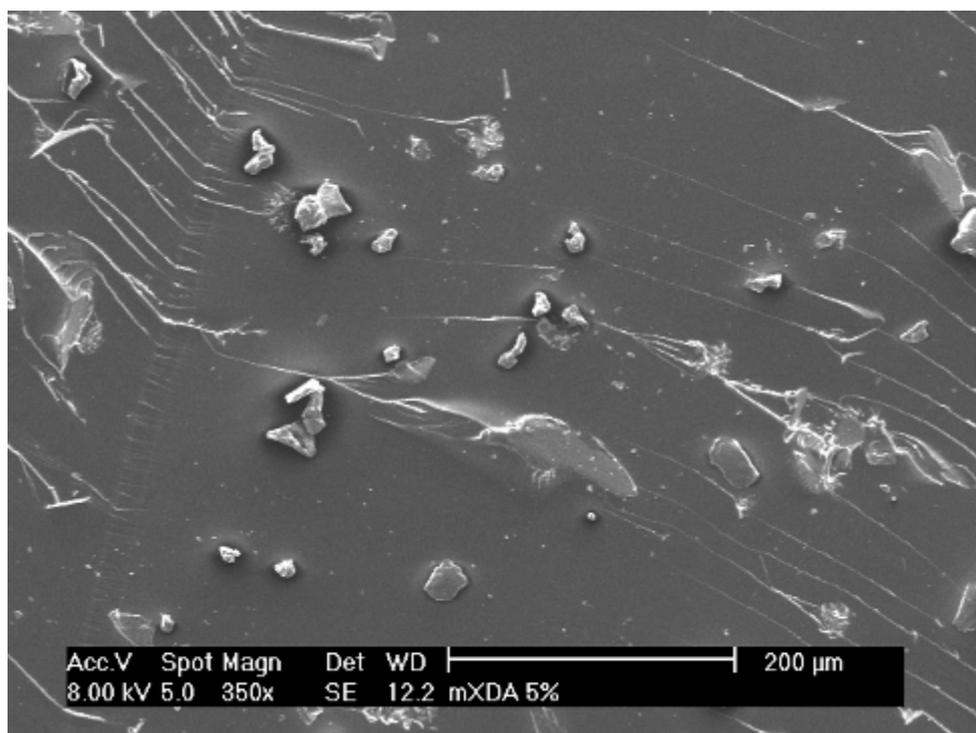
La técnica utilizada para conocer la miscibilidad de los cristales líquidos epoxi y la matriz DGEBA es la técnica de la microscopía electrónica de barrido (SEM) por la cual también se examina la superficie de fractura.

En este apartado se van a analizar los posibles cambios estructurales en las superficies de fractura de las probetas, sometidas al ensayo de flexión en tres puntos, en función del porcentaje en peso de DGEBP introducido. Las muestras fueron recubiertas con grafito. Las micrografías fueron tomadas a 8 KV y a 200 aumentos.

Una vez realizado del ensayo de tenacidad a fractura, los mecanismos que intervienen en dicha fractura, fueron investigados a partir del análisis de la superficie fracturada de las probetas por microscopía electrónica de barrido (SEM).

La imagen obtenida por SEM nos muestra la superficie de rotura del sistema polimérico DGEBA/m-XDA modificada esa matriz con DGEBP al 5%.

### DGEBA/BP (5%) (m-XDA)

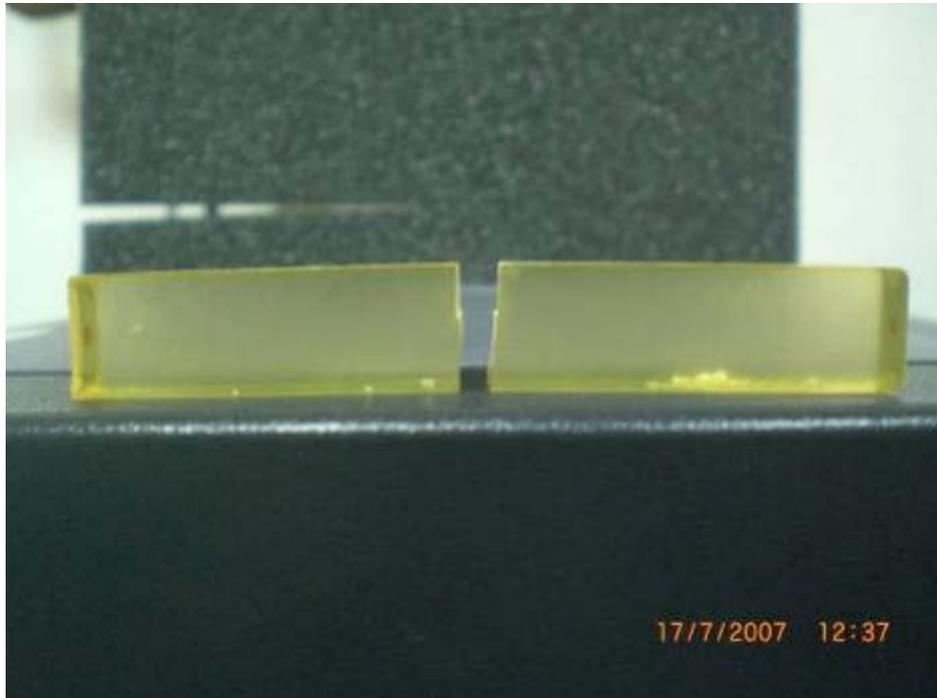


*Figura: 35 Micrografía DGEBA / DGEBP (5%) / m-XDA mediante (SEM)*

*Superficie de fractura de las probetas en el ensayo de tenacidad*

La figura anterior nos muestra la superficie de fractura de L DGEBA/BP (5%). La grieta se encuentra en la parte izquierda de la imagen y la fractura se desarrolla de la parte izquierda a la derecha. Ésta foto es muy interesante ya que nos muestra las dos fases que se han producido en el curado con m-XDA del material, lo que conlleva una disminución de la tenacidad. Se disminuye la tenacidad cuando el material no es homogéneo y en su estructura interna coexisten varias fases ya que la propagación de la grieta puede realizarse con mayor facilidad en éstos casos.

**DGEBA/BP (5%) (m-XDA)**



*Figura: 36 Probeta fracturada: Ensayo de tenacidad a fractura*

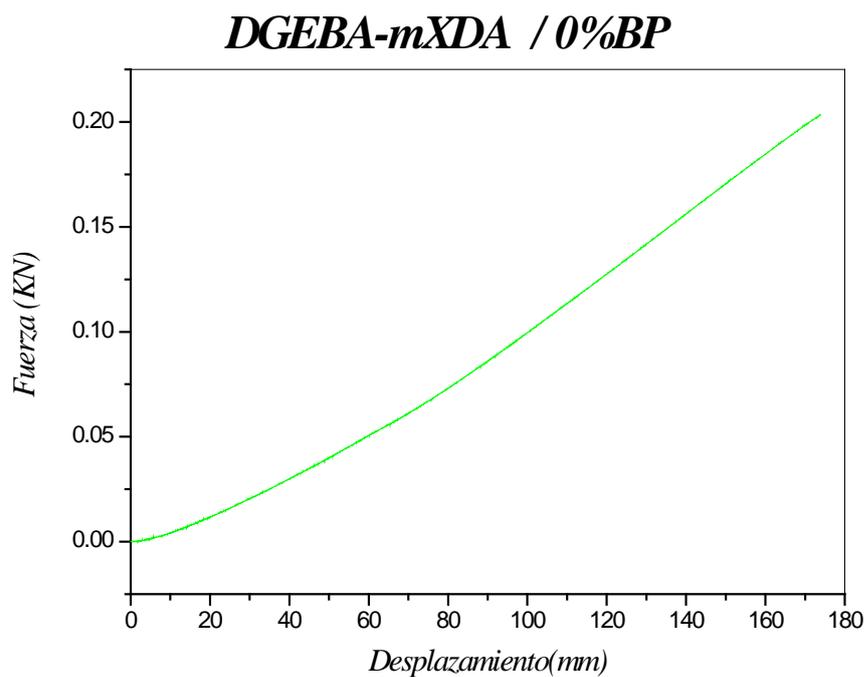
Una característica importante que puede observarse es que la superficie de fractura del material con un 0,05 % de DGEBP presenta un aspecto limpio y propio de una fractura frágil. Ésta precisamente es una de las limitaciones de los materiales termoestables que hemos estudiado a lo largo de este proyecto.

## 7.6 CONCLUSIONES DEL ENSAYO DE TENACIDAD

Para obtener los resultados de la prueba de tenacidad es necesario realizar la colocación de la probeta y de la entalla haciéndolas coincidir con el centro del rodillo para que fractura surja en la dirección donde se ha realizado la entalla y la grieta de propagación.



*Figura: 37 Ensayo de tenacidad a fractura: Laboratorio*



*Figura: 38 Gráfica Fuerza (KN) / Desplazamiento (mm)*

### 7.6.1 Propiedades Mecánicas y Tenacidad a fractura obtenidas: E, $G_{IC}$ , $K_{IC}$ , Error $K_{IC}$ .

Sistema Material	Agente d curado	E (GPa)	$G_{IC}$ (KJ/m <sup>2</sup> )	$K_{IC}$ (MPa·m <sup>1/2</sup> )	Error $K_{IC}$
DGEBA/BP (0%)	m-XDA	0,991	0,0016	1,37	0,13
DGEBA/BP (0,5%)	m-XDA	1,141	0,0017	1,51	0,30
DGEBA/BP (1,5%)	m-XDA	1,461	0,0012	<u>0,61</u>	0,81
DGEBA/BP (2,5%)	m-XDA	0,945	0,0011	1,42	0,28
<u>DGEBA/BP (3%)</u>	<u>m-XDA</u>	<u>1,386</u>	<u>0,0002</u>	<u>0,1</u>	<u>0,01</u>
DGEBA/BP (5%)	m-XDA	1,108	0,0083	1,1	0,25

Tabla 7 Propiedades mecánicas y tenacidad a fracturas obtenidas E,  $G_{IC}$ ,  $K_{IC}$ , Error ( $K_{IC}$ )

Nota: Los datos señalados en rojo de la Tabla 7 expresan claramente algún error en el ensayo de tenacidad ya que no siguen la tendencia del resto de las probetas ensayadas. Por lo tanto no deben tenerse en cuenta para su estudio.

Se estudiaron las características de fractura de diferentes redes epoxídicas modificadas o no con DGEBP. Sin embargo las propiedades iniciales de las redes: considerando la rigidez o módulo de Young (E) de los sistemas, no mostraron grandes diferencias de unas muestras a otras, encontrándose entorno a 1Gpa. Para hacernos una idea de la magnitud del dato obtenido, podemos tomar como referencia el módulo elástico del acero, 210 GPa.

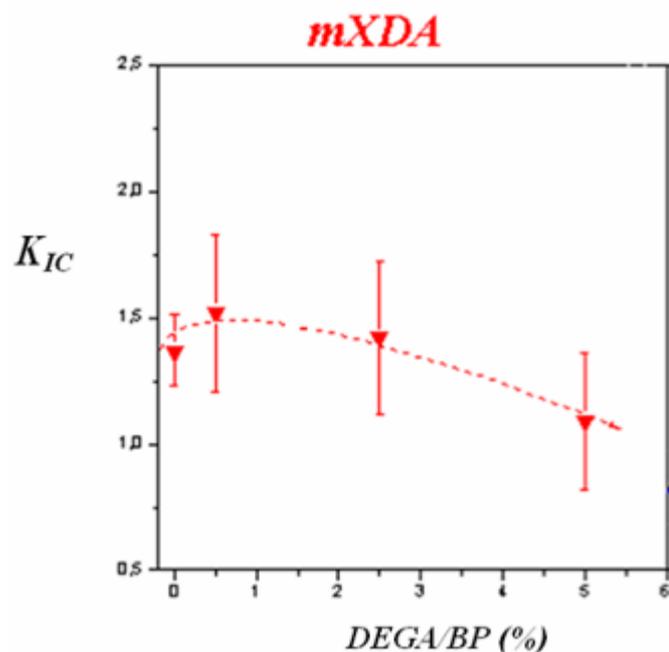


Figura: 39 Gráfica  $K_{IC}$  / DGEBA/BP (%)

## **8. CONCLUSIONES FINALES**

## 8. CONCLUSIONES FINALES

### 8.1 ENSAYO DE GRAVIMETRÍA

Cabe destacar que el coeficiente de difusión aumenta para la muestra DGEBA/BP (5%) con un  $3,86 \cdot 10^9$  y la ganancia de peso de agua en tanto por cien disminuye con un 1,39 (%).

No se aprecia una tendencia clara en el coeficiente de difusión y en la ganancia de peso para las cuatro tipos de probetas estudiadas, para poder dar una conclusión contundente.

Sin embargo se puede comentar que las probetas: DGEBA/BP (0; 0,5; 2,5%) no se ciñen al modelo de la segunda ley de Fick ya que para tiempos largos de inmersión, la absorción de agua no ha llegado a la saturación (no ha llegado al plató). Esto puede ser debido a que el material no ha curado del todo y no se ha producido el entrecruzamiento típico que caracteriza a los termoestables, de éstas manera se facilitaría el proceso de difusión del agua dentro de la matriz epoxídica porque el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas debe ser pobre.

### 8.2 ENSAYO DE TENACIDAD

La tenacidad en un material disminuye cuando su estructura interna no es homogénea. En nuestro caso según hemos visto en la muestra del SEM al DGEBA/BP (5%), coexisten dos fases muy bien diferenciadas, por ello cabe pensar en que no han sido miscibles el DGEBA y el DGEBP una vez curados, esto facilita la propagación de la grieta, pues va a desarrollarse en aquellas zonas más débiles del material, que son precisamente en las interfases del compuesto. Si se hubiese producido un fuerte entrecruzamiento de los dos monómeros de nuestro sistema en estudio, hubiera dificultado la propagación de la grieta y por tanto hubiera aumentado la tenacidad de las probetas ensayadas. La falta de entrecruzamiento se debe al agente endurecedor utilizado en nuestro proyecto que es la m-XDA.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

### 9.1 LIBROS DE TEXTO, PÁGINAS WEB, PAPERS DE INVESTIGACIÓN, PFC Y CONTRIBUCIONES A CONGRESOS CONSULTADOS

1. R. Shaoping, L. Liyan, L. Yanxun and L. Mangeng. J Appl. Polym. Sci. 106(2007)2917-24.
2. P. Punchaipetch, V. Ambroggi, M. . . Giamberini, m. Brostow, C. Carfagna, N.A. Souza., Polym. 43(2002)839-48.
3. H. Galina. B. Mossety-Leszczak. J. of Appl. Polym. Sci.105 (2007)224-8.
4. Ingeniería de los Materiales Plásticos. M. A. Ramos Carpio, M. R. De María Ruiz.1988
5. Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros. 4ª Ed. J. F. Shackelford, D. A. Güemes. 1998.
6. *Macromoléculas*. Unidad didáctica 1. Arturo Horta Zubiaga.1991.
7. *PFC: Desarrollo De Materiales Compuestos Con Nanorrefuerzos Basados En Sílice De Origen Natural*. Ignacio Manuel Díaz Bustillos.2009
8. *Biblioteca virtual Miguel de Cervantes*. [1. Introducción Pág 7 y 8; 3.Cinética de curado Pág 20, 27,30].
9. *Ingeniería de los Materiales Plásticos*. M. A. Ramos Carpio, M. R. De María Ruiz.1988
10. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los materiales*. W. D. Callister.
11. *Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros*. 4ª Ed. J. F. Shackelford, D. A. Güemes. 1998.
12. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los materiales*. W. D. Callister.
13. A. Mititelu and C. Cascaval. Polym-Plast Tech and Eng. 44(2005)151-62.
14. R. Shaoping, L. Liyan, L. Yanxun and L. Mangeng. J Appl. Polym. Sci. 106(2007)2917-24.
15. P. Punchaipetch, V. Ambroggi, M. . . Giamberini, m. Brostow, C. Carfagna, N.A. Souza., Polym. 43(2002)839-48.
16. H. Galina. B. Mossety-Leszczak. J. of Appl. Polym. Sci.105 (2007)224-8.
17. D. Olmos, R. López-Morón; J. González-Benito.Comp. Sci. Tech.66(2006)2758-68
18. O. Martín, A. Rodríguez, L. Elena and J. Baselga. Tenacidad en resinas epoxi modificadas con cristales líquidos epoxi: efecto del agente entrecruzante. SLAP2008.
19. O. Martin and J. Baselga. DGEBA liquid crystalline epoxy correected networks: Synthesis and curing kinetics by fluorecence and FTNIR techniques. PNG-2008.
20. M.G. Lu, M. J. Shim and S.W. Kim. Macromol. Chem. Phys. 202(2001)223-30.

21. C. N. Cascaval, A. Mititelu. *Mater. Plast.* 42, 4(2005)264-67.
22. C. Carfagna, E. Amándola, M. Giamberini, A.G. Filippov, R.S. Bauer, *Liq. Crist.* 13(1993) 571.
23. P. Panchaipetch, V. Ambrogì, M. . . Giamberini, m. Brostow, C. Carfagna, N.A. Souza, *Polym.* 42(2001) 2067.
24. A. Shiota, C. K. Ober, *Prog. Polym. Sci.*, 22(1997) 975.
25. R.E. Hefner, J.D. Earls, P.M. Puckett. US patent 5, 266, 660, (1993).
26. The nature of the glass fibre surface and its effect in the water absorption of glass fibre/epoxy composites. The use of fluorescence to obtain information at the interface. D. Olmos, R. López-Morón; J. González-Benito. 2006
27. Fuente: Envejecimiento hidrotérmico de resinas epoxi modificadas con PVAC  
Sepúlveda Ramos, Luís María 2003 upm universidad pontificia de Madrid  
materiales@mater.upm.es
28. *Shanahan, 1998 G.Z Xiao, M.E.R Sanahan. Polymer 39 (14), 3253 (1998).*
29. *Xiao, 1998 G.Z.Xiao, E.R. Sanahan, Polymer. 39, 3253 (1998).*
30. Ciencia e ingeniería de los materiales. Askeland, Donald R. (2001). Ed Thomson Paraninfo
31. Kinloch A.J. and Young R.J., "Fracture behaviour of polymers", Appi. Sci. Publi. Ltd., London, 1983.
32. Referencia: [http://es.wikipedia.org/wiki/Resina\\_epoxi](http://es.wikipedia.org/wiki/Resina_epoxi)
33. Zou H. et al.; Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and applications. *Chemical Reviews*. Vol.108. N.9, 2008, p. 3893-3957
34. Qi B.; *Investigation of the mechanical properties of DGEBA-based epoxy resin with nanoclay additives. Composite Structures. Vol. 75, Issues 1-4, 2006, p. 514-519*

## 9.2 OTROS PROYECTOS FIN DE CARRERA CONSULTADOS

- ✓ *PFC*: Monitorización del proceso de absorción de agua en materiales termoeestables híbridos modificados con termoplásticos y elastómeros. Patricia Romero González. 2007
- ✓ *PFC*: Efecto de la modificación superficial de fibras de vidrio en la absorción de agua de materiales compuestos de matriz epoxi. Rafael López Morón. 2005.
- ✓ *PFC*: Desarrollo De Materiales Compuestos Con Nanorrefuerzos Basados En Sílice De Origen Natural. Ignacio Manuel Díaz Bustillos.2009

## 9.3 NORMAS APLICADAS EN EL PROYECTO

- ✓ ASTM D570-81, Standard Method for Water Absorption of Plastics.  
ASTM D5045-99T, Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials.

## 9.4 OTRAS PÁGINAS WEBS CONSULTADAS

- ✓ Fuente: <http://pslc.ws.spanish/eposyn.htm>