

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 INSTRUMENTACIÓN

Si bien una descripción detallada de las técnicas experimentales utilizadas y de los aspectos teóricos relacionados con su funcionamiento puede encontrarse ampliamente descrita en la literatura, en este apartado se hace una breve reseña de las técnicas e instrumentos más empleados en el presente trabajo.

2.1.1 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Existen, dentro de los calorímetros diferenciales de barrido, dos posibles versiones, los que funcionan por flujo de calor y los que funcionan por compensación de potencia. En la presente memoria, cuando se habla de DSC, se hace referencia a calorímetros por flujo de calor, que son los que se han utilizado.

En esta técnica se mide, directamente, el flujo de calor, entre la muestra de trabajo y una de referencia. La célula que contiene la muestra y la referencia está equipada con un sensor, para la medida de la temperatura, y una resistencia de calentamiento. La resistencia mantiene la muestra y la referencia a la temperatura programada. Las temperaturas instantáneas de la muestra y la referencia se comparan, continuamente, con el valor programado. El sistema trabaja de manera que la energía suministrada, en cada momento, a la muestra (Q_M) y a la referencia (Q_R), es función de la diferencia de temperaturas, entre la muestra y la referencia y la temperatura programada. La diferencia de energía, $Q_M - Q_R$, para mantener la muestra y la referencia a la temperatura programada, es el flujo de calor que se representa, en el termograma, como función de la temperatura o del tiempo. Cuando tiene lugar una reacción química en la muestra, se obtiene un termograma en forma de pico. El área de este pico representa el cambio de entalpía que tiene lugar durante el proceso reactivo. El flujo de calor será directamente proporcional a la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia, e inversamente proporcional a la resistencia térmica. Los aspectos teóricos relacionados con el cálculo del flujo de calor (señal calorimétrica) y el funcionamiento de la célula y el horno, difieren en su complejidad, según las simplificaciones o suposiciones que se hagan. Una descripción precisa de los mismos puede encontrarse en (Sesták, 1984;

Wendlandt y Gallagher, 1981; Llórente y Horta, 1991) y, para los calorímetros empleados en la presente memoria, en (Mettler Instrumente AG, 1984 y 1988).

Aunque los principios en que se basa la técnica son bastante sencillos, sin embargo, existen muchas variables experimentales, que deben tenerse muy en cuenta y que, muchas veces, son difíciles de controlar. Las más importantes se resumen en el siguiente esquema:

- Factores de tipo instrumental:
 - Velocidad de calentamiento
 - Geometría de las células
 - Tipo de sensor de temperatura
 - Tipo de registro del termograma

- Factores de la muestra:
 - Tamaño de la muestra
 - Grado de división de la muestra
 - Empaquetamiento
 - Control atmósfera ambiente
 - Tratamiento previo

2.1.2 EQUIPO DSC

2.1.2.1 Partes del equipo

Se han utilizado dos termoanalizadores distintos. Si bien la información obtenida por los dos es prácticamente equivalente, en ningún caso se han mezclado datos procedentes de diferentes termoanalizadores.

El termoanalizador METTLER TA3000, que consta de las siguientes partes: Célula de análisis DSC20, que permite realizar medidas entre -20 °C y 600 °C, con una precisión de $\pm 0,2$ °C, el enfriamiento se facilita mediante un ventilador, la temperatura se determina con

un sensor de platino; el microprocesador TC10A tiene como funciones la entrada de datos requeridos para el funcionamiento de la célula DCS20, el control del horno, la adquisición y el almacenamiento de datos en cada experimento, para posterior evaluación, y el análisis de la curva experimental, usando diferentes métodos de evaluación; impresora para recoger la gráfica del proceso y sus evaluaciones y un PC para almacenamiento de datos.

El termoanalizador METTLER TA4000 es una versión posterior del termoanalizador anterior, por lo que sus funciones y partes prácticamente son las mismas que en el TA3000. La única diferencia es que se ha utilizado una célula de análisis DSC30, que permite realizar medidas entre $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una precisión de $\pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, el enfriamiento se hace con nitrógeno líquido y el microprocesador acoplado es un TC11.

Los termoanalizadores METTLER TA3000 y METTLER TA4000, en la presente memoria, para el análisis DSC, se han utilizado acoplados a células de análisis DSC20 y DSC30, respectivamente. Dichos termoanalizadores pueden ser acoplados a diferentes células, para otros tipos de análisis, como TMA40 (Análisis Termomecánico) y TG50 Termobalanza (Análisis Termogravimétrico).

2.1.2.2 Calibrado del aparato

El flujo de calor se calibra comparando el área de la curva de fusión experimental del indio con la entalpia de fusión del indio, perfectamente conocida ($28,45\text{ J/g}$). Para ello, se utiliza una cantidad conocida de indio, que oscila entre 5 y 10 mg, en una cápsula de aluminio y, como referencia, otra cápsula de aluminio vacía, midiéndose su calor de fusión en el calorímetro. Este método permite, también, un calibrado sencillo de la temperatura, comparando la temperatura de fusión del indio experimental con la tabulada ($156,6\text{ }^{\circ}\text{C}$). (ASTM E967; ASTM E968).

La temperatura se calibra mediante una cápsula que contiene indio, plata y zinc, midiéndose el calor y la temperatura de fusión para cada uno de ellos. Para la célula DSC30, si se requiere trabajar a temperaturas inferiores a los $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, es necesario un calibrado especial con hexano, agua e indio.

2.1.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TG)

En esta técnica, se detectan los cambios de masa o peso que tienen lugar en la muestra. Los experimentos pueden hacerse variando la temperatura a una cierta velocidad de calentamiento, o, bien, midiendo la variación del peso en función del tiempo, a una cierta temperatura. En la Figura 2.1 se muestra un termograma típico, que incluye tanto la curva de pérdida de peso (TG), como su derivada (DTG). En esta última, los cambios de peso vienen expresados como picos. En la actualidad, la mayoría de aparatos permiten obtener, indistintamente, las dos curvas, la TG y la DTG.

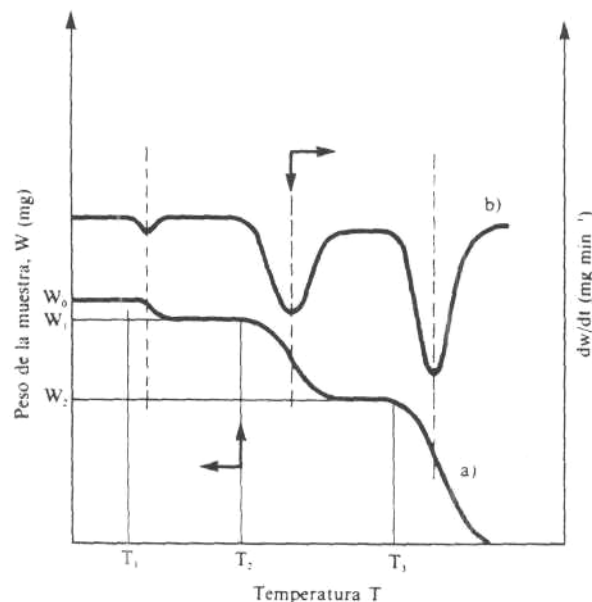


Figura 2.1 Termograma típico de análisis termogravimétrico: a) curva primaria (TG) b) curva derivada (DTG).

2.1.4 EQUIPO TG

2.1.4.1 Partes del equipo

En este caso, se ha utilizado el termoanalizador TA4000 con el microprocesador TC11. Se ha acoplado a él una termobalanza TG50. La termobalanza consiste en una microbalanza METTLER MT5 y en un horno controlado por el procesador. La termobalanza permite que

se realicen medidas entre 0 °C y 1000 °C, con una precisión de ± 2 °C. Se puede trabajar con gases inertes y reactivos. El enfriamiento se realiza con el aire ambiental.

2.1.4.2 Calibrado del aparato

Se utilizan los cambios en las propiedades magnéticas de ciertos metales por calentamiento. Los materiales ferromagnéticos, como el hierro y el níquel, pierden su magnetización a una temperatura característica, llamada temperatura de Curie. En presencia de un campo magnético inhomogéneo, la pérdida de magnetización de los materiales ferromagnéticos, al llegar a la temperatura de Curie, se traduce una pérdida o ganancia de peso.

El calibrado se hace midiendo la temperatura de Curie del níquel y de dos aleaciones, llamadas "isatherm" y "trafoperm". Las temperaturas de Curie de estos materiales son 357 °C, 142,5 °C y 745,6 °C, respectivamente.

2.1.5 CROMATOGRAFÍA DE GEL PERMEABLE (GPC)

La técnica más rápida y más utilizada, para determinar promedios de pesos moleculares y la distribución de pesos moleculares, es la cromatografía de gel permeable (GPC), también llamada, en la actualidad, cromatografía de exclusión por tamaños (SEC).

Se trata de una técnica de cromatografía en columna. Consiste en hacer eluir un polímero en disolución, a través de una columna, en la que, como relleno, hay un gel microporoso. El gel tiene una cierta distribución de diámetros de poro. Entonces, las macromoléculas, al atravesar el gel, se separan de acuerdo con su tamaño. Las moléculas de mayor tamaño tienen acceso sólo a los poros de mayor diámetro y se retienen menos en el gel (eluyen primero, los tiempos de retención son menores), mientras que las de menor tamaño tienen también acceso a los poros de menor diámetro y se retienen más en el gel (eluyen más tarde, tiempos de retención mayores). Se produce, así, una elución gradual por tamaños moleculares, de mayor a menor tamaño (ver Figura 1.4).

2.1.6 EQUIPO GPC

2.1.6.1 Partes del equipo

Se ha utilizado un cromatógrafo líquido Waters, que consta de las siguientes partes: Detector de ultravioletado espectrofotómetro ultravioletado LAMBDA-MAX modelo 481; detector de índice de refracción WATERS 410; bomba WATERS 510; inyector WATERS U6K.

2.1.6.2 Calibrado pesos moleculares

Para que haya una separación cromatográfica de las diferentes macromoléculas, deben existir diversos diámetros de poros, para que, así, las moléculas de diferente tamaño tengan tiempos de retención diferentes. Por tanto, las condiciones de trabajo (elección de las columnas) serán función de los tamaños de las especies que se quieran separar. Para un sistema polímero-eluyente-temperatura, el tiempo de retención es función del peso molecular. Por lo tanto, existe una relación entre el peso molecular de un polímero y el tiempo de retención. Si, para un polímero determinado se conoce dicha relación, se puede calcular su peso molecular a partir del tiempo de retención. Como la relación entre el peso molecular y el tiempo de retención es característica del peso molecular del polímero, del eluyente, de la temperatura y del equipo cromatográfico, hay que determinar dicha relación por calibrado. Normalmente, se procede al calibrado con muestras de polímeros de pesos moleculares conocidos, para unas condiciones de trabajo determinadas.

En muchos casos, en lugar de trabajarse con tiempos de retención, se trabaja con el volumen de elución V_e , definido como el volumen de eluyente necesario para hacer que una especie salga de la columna y, lógicamente, es proporcional al flujo de eluyente y al tiempo de retención.

2.2 PRODUCTOS

2.2.1 RESINAS

En la presente memoria se han utilizado cinco resinas de poliéster insaturado, dos suministradas por Reposa, con el nombre comercial de Estratil A-228 y Estratil AI-100, y tres suministradas por Resisa, con el nombre comercial de Resipol-9284, Resipol-9078 y Resipol-9028. Todas las resinas están formadas por anhídrido maleico, anhídrido itálico y propilenglicol y estireno como agente entrecruzador. Dependiendo de las cantidades relativas de estos componentes, se obtienen, después del curado, materiales con distintas propiedades finales. Lógicamente, a mayor cantidad de grupos maleico, existirán más puntos de enlace, y la resina será más reactiva. Todas las resinas poseen un contenido de inhibidor entre 30-150 ppm. En las resinas suministradas por Reposa el inhibidor es la hidroquinona y en las suministradas por Resisa es el *i*-butilcatecol (1,2-dihidroxi-4-*t*-butilbenceno). En ninguna de las resinas utilizadas se eliminó el inhibidor.

En la Tabla 2.1 se especifican las composiciones molares de las resinas, así como el contenido de estireno monómero. Estos valores han sido obtenidos a partir de las especificaciones del fabricante y por resonancia magnética nuclear de protón (¹H RMN).

Resina Poliéster Insaturado	A-228	AI-100	RS-9284	RS-9078	RS-9028
Composición (relación molar)					
Anhídrido maleico	2	1	1	2	1
Anhídrido ftálico	3	3	0	3	1
Propilenglicol	5	4	1	5	2
% Peso					
Poliéster	65	67	66	67	67
Estireno	35	33	34	33	33

Tabla 2.1 Composición resinas de poliéster insaturado utilizadas en esta memoria

También se ha utilizado una resina suministrada por Atlac, comercializada con el nombre de ATLAC-580-05, con un contenido de estireno del 47% en peso. Dicha resina posee una estructura con cuatro entidades químicas distintas que contribuyen a que la resina tenga una combinación de múltiples propiedades. Los grupos vinil metil substituidos terminales dan un curado exotérmico suave y rápido, lo que reduce la tendencia a la formación de grietas cuando la exotermicidad es muy elevada. Los grupos reactivos fumaratos dan un entrecruzamiento adicional, necesario para obtener una alta resistencia a los solventes y al calor. Los grupos bisfenol A dan impedimento estérico y estabilidad química, necesarios para resistir la hidrólisis en ambientes acuosos. Los grupos uretano dan la polaridad necesaria para impregnación y adhesión con diferentes substratos. Dichos grupos también contribuyen a la flexibilidad.

2.2.2 MONÓMEROS

Todas las resinas utilizadas, llevan como monómero entrecruzador, el estireno. Cuando ha sido necesario aumentar el contenido de estireno en las resinas, se ha utilizado estireno, reactivo puro, de Cario Erba, con un contenido del 0,002 % en 4-*t*-butilcatecol como inhibidor.

2.2.3 INICIADORES

Como iniciadores del curado, se han utilizado dos peróxidos orgánicos:

Peróxido de benzoilo (BP), suministrado por Akzo Chemie, con el nombre comercial de Lucidol BW-50T. Se trata de una pasta donde el peróxido de benzoilo está disperso en agua y dibutilftalato como plastificante. El contenido en peso aproximado es 50% peróxido de benzoilo, 26% agua y 24% dibutilftalato.

Peróxido de metil etil cetona (MEKP), suministrado por Akzo Chemie. Solución al 50% en peso de peróxido de metil etil cetona en dibutilftalato.

2.2.4 PROMOTORES

Los promotores utilizados con el peróxido de benzoilo han sido: N,N-dimetil anilina (DMA), N,N-dietil anilina (DEA) y N,N-dimetil-p-toluidina (DMPT), reactivos para síntesis, de Merck.

El promotor utilizado con el peróxido de metil etil cetona ha sido el octoato de cobalto (OCo), suministrado por Akzo Chemie, con el nombre comercial de Acelerante NL 51 P. El octoato de cobalto se encuentra en una solución de ftalato plastificante, con un contenido mínimo del 6% en cobalto como metal.

2.2.5 INHIBIDORES

Como inhibidor se ha utilizado la hidroquinona para síntesis, de Merck.

2.3 MÉTODOS

2.3.1 CURADOS EN DSC. DETERMINACIÓN DE CALORES DE REACCIÓN

Las muestras se prepararon de la siguiente manera. La resina fría sin curar se mezcló con el iniciador (peróxido) durante un periodo de 5 minutos, hasta conseguirse una mezcla homogénea. En esta situación no hay peligro de que se inicie la polimerización fuera del calorímetro, ya que los peróxidos descomponen a temperaturas altas o bien necesitan tiempos muy largos. Si se quiere hacer un curado a baja temperatura con un promotor, éste se añade a la mezcla homogénea de resina y peróxido fría y se agita durante 1 minuto. En este caso, el procedimiento debe ser rápido, ya que, con el promotor en el medio de reacción, el proceso se puede iniciar rápidamente y a baja temperatura. Si se requiere añadir estireno o algún inhibidor, éste se puede añadir directamente sobre la resina, previamente al iniciador y/o al promotor.

En general, los porcentajes en peso de iniciador, promotor e inhibidor, referidos en la presente memoria, son en partes por cien respecto al sistema resina+estireno.

Si se requiere eliminar estireno de la formulación inicial, se procederá a destilar a vacío la resina a temperaturas moderadas, a las que no es posible la reacción de polimerización, vaporizándose el estireno disuelto (Pusatcioglu, 1979). Este procedimiento se seguirá hasta eliminar el estireno deseado. El estireno que quedará disuelto se calcula por diferencia de pesada entre la resina inicial y después de la destilación.

Una vez se tiene preparada la muestra, se pesa en un crisol de aluminio, y se introduce el crisol, con la muestra, en el calorímetro y se sigue el proceso reactivo de curado mediante barrido isotérmico o dinámico. Los pesos utilizados habitualmente han sido de 10-20 mg. Los barridos se han hecho en un ambiente inerte, con un flujo de nitrógeno de 200 cm³/min. Una vez la muestra está fría, se han vuelto a pesar las muestras, para determinar la posible pérdida de peso por liberación de materiales volátiles. Normalmente, no se ha detectado pérdida de peso.

Los crisoles utilizados normalmente son de aluminio, con una capacidad en volumen de 40 ml y una presión máxima de sellado de 2 bar. Para la referencia se utilizan los mismos crisoles de aluminio vacíos.

Las temperaturas, los tiempos de curado y las velocidades de calentamiento se han escogido según el tipo de muestra. Por regla general, los tiempos escogidos para curados isotérmicos han sido suficientemente largos para que el termograma recupere la línea base después del proceso reactivo. Las temperaturas de curado se han escogido de tal modo que el inicio y final del proceso reactivo estén perfectamente definidos, para una posterior evaluación de los calores. Los curados dinámicos se harán, por regla general, a una velocidad de calentamiento de 10 K/min, a no ser que se quiera estudiar el curado en un rango de velocidades de calentamiento. Siempre, después de un curado isotérmico, se procederá a hacer un postcurado dinámico, para determinar si el material ha curado completamente o si el material no ha curado completamente y existe un calor residual. Los postcurados dinámicos se han realizado todos a una velocidad de calentamiento de 10 K/min.

A partir de los termogramas obtenidos en el calorímetro, es posible evaluar el área que queda dentro del pico exotérmico. Esta área representa el cambio de entalpía que tiene lugar durante el proceso reactivo. Para obtener estas áreas, hay que integrar la señal calorimétrica desde el inicio al final de la reacción y, para ello, hay que escoger una línea base. Como se ilustra en la Figura 2.2 existen varios procedimientos para elegir la línea base.

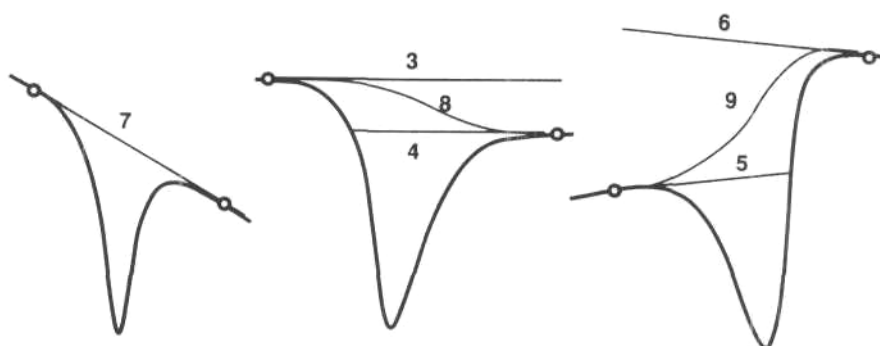


Figura 2.2 Diferentes tipos de línea base.

En todos los estudios calorimétricos realizados se ha elegido una línea base tipo 7, ya que el inicio y final del proceso reactivo estaban perfectamente determinados. Líneas bases tipo 8 y 9 daban áreas prácticamente idénticas.

2.3.2 DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA T_g

La determinación de la temperatura de transición vítrea se hizo en muestras presumiblemente totalmente curadas. Para la determinación de las transiciones vítreas, se ha trabajado únicamente con la resina ATLAC-580, con diferentes cantidades de estireno como agente entrecruzados. Se ha trabajado con esta resina, ya que es la que presenta un mayor cambio en la capacidad calorífica (flujo de calor) durante la transición vítrea y permite una mejor detección de la T_g .

Después de curar la resina en el calorímetro en régimen dinámico hasta altas temperaturas (250 °C), se hizo un calentamiento a 10 K/min desde 0 °C hasta 200 °C. No se observó ningún calor exotérmico residual y únicamente se detectó la existencia de una T_g . Para la detección de la T_g se ha trabajado a la velocidad de calentamiento de 10 K/min, ya que, para esta resina, Martin (1992) demostró que, a velocidades de calentamiento entre 5-15 K/min, la T_g del material curado dinámicamente era prácticamente constante e independiente de la velocidad de calentamiento.

Tal como se ha comentado en el capítulo anterior, la temperatura de transición vítrea tiene lugar en cierto intervalo de temperaturas. Para el cálculo de la T_g se ha utilizado el criterio del ICTA y se ha tomado, como T_g del material, la temperatura de transición vítrea que corresponde al punto intermedio T_3 (ver Figura 1.5).

2.3.3 DEGRADACIÓN TÉRMICA EN TG

Para estudiar la degradación térmica de las resinas curadas, se ha procedido de la siguiente manera. Se han pesado en la termobalanza muestras de resina (normalmente 10 mg), curadas según diferentes procedimientos y formulaciones, en crisoles de alumina (Al_2O_3) de 0,07 ml de volumen. Se utilizan crisoles de alumina, ya que ésta es inerte a la mayoría de los materiales. Las degradaciones se han llevado a cabo en un rango de temperaturas entre 35 °C y 600 °C, en un ambiente inerte, haciéndose pasar 200 cm³/min de nitrógeno gas.

2.3.4 ANÁLISIS POR GPC

El análisis por GPC ha sido utilizado para determinar la distribución de pesos moleculares de las resinas de poliéster insaturado. Utilizando los patrones adecuados, se han cuantificado las cantidades de estireno, cadenas de poliéster, oligómeros, etc, presentes en las resinas. Por comparación entre el material soluble, antes y después del curado, es posible establecer el grado de conversión, así como la conversión relativa de los diferentes grupos reactivos (dobles enlaces del estireno y del poliéster).

El volumen inyectado ha sido de 20 μ l. Los tiempos de barrido han sido de 50 minutos. Como eluyente se ha utilizado THF, con un flujo de 1 ml/min. Para una separación adecuada de los distintos pesos moleculares, se han utilizado cuatro columnas Ultrastyrigel de 10^4 , 10^3 , 500 y 100 Å. El ensayo se ha realizado a la temperatura de 35 °C.

Para la determinación de la distribución de pesos moleculares de las resinas, se ha calibrado utilizando patrones de poliestireno de pesos moleculares conocidos, entre 162 y 520.000, y se ha establecido la relación entre el peso molecular y el tiempo de retención.

2.3.5 ENSAYO DE FLEXIÓN

Mediante el ensayo de flexión se ha determinado el valor del módulo elástico a flexión.

Los ensayos se llevaron a cabo en un máquina universal de ensayos INSTRON a temperatura ambiente con una velocidad de separación de las mordazas de 0,1 mm/min.

Se han utilizado probetas de forma prismática. Las dimensiones nominales de las probetas fueron 85x20x6 mm. La distancia entre apoyos ha sido de 70 mm.

Cuando se somete una barra prismática a una flexión por tres puntos, la distribución de tensiones en la sección central tiene forma triangular, tal como se muestra la Figura 2.3, de forma que las máximas tensiones se encuentran en la parte superior e inferior.

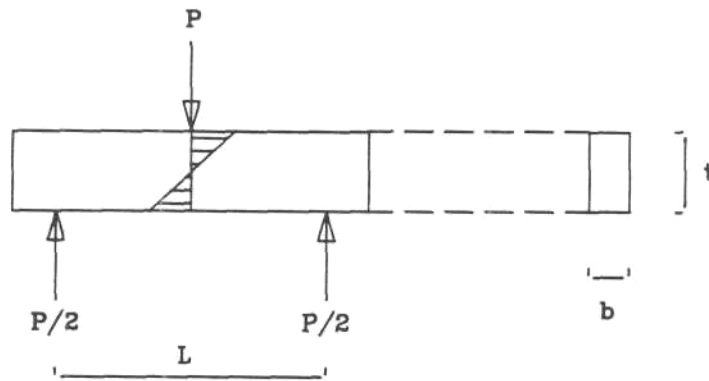


Figura 2.3 Distribución de tensiones en una barra sometida a flexión. (de Maspoeh, 1992).

De conformidad con la teoría de la elasticidad lineal, la máxima deformación o flecha (Y) en el centro de la probeta vendrá dada por la ecuación (Timoshenko, 1970; Ramos y De María, 1988):

$$Y = \frac{PL^3}{48EI}$$

donde P es la carga aplicada, L es la distancia entre apoyos, E es el módulo de elasticidad o de Young e I es el momento de inercia de la sección.

El momento de inercia de la sección rectangular vale:

$$I = \frac{bt^3}{12}$$

donde b es la anchura y t la altura de la probeta.

Combinando las dos ecuaciones anteriores se obtiene:

$$E = \frac{PL^3}{4Ybt^3}$$

Esta ecuación nos permitirá obtener el módulo elástico o de Young del material en función de la geometría de la probeta y de la flecha al aplicar la carga.