

**ESTABILIDAD TÉRMICA Y PROPIEDADES MECÁNICAS  
EN COMPOSITOS DE BASE EPOXIDICA CARGADOS CON  
PARTÍCULAS METÁLICAS**

Br. Héctor E. Paredes C.

**TUTORES:**

Prof. Carmen Albano (U.C.V.)

Prof. Zully Brito (I.U.T.VAL.)

Trabajo Especial de Grado II presentado ante  
la ilustre Universidad Central de Venezuela  
para optar al Título de Ingeniero Químico

Caracas, Diciembre del 2003.

**APROBACIÓN DEL JURADO**

Caracas, Diciembre del 2.003

Los Miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de la Escuela de Ingeniería Química, de la Facultad de Ingeniería, de la Universidad Central de Venezuela, para evaluar el Trabajo Especial de Grado, presentado por el Bachiller Héctor Enrique Paredes Córdova, titulado:

**“Estabilidad térmica y propiedades mecánicas en compositos de base epoxidica cargados con partículas metálicas”.**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al título de Ingeniero Químico, sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

---

Dr. Wadou Bare  
Jurado

---

Dr. Guillermo Arribas  
Jurado

---

Dra. Carmen Albano  
Tutor

---

Dra. Zully Brito  
Tutor

### RESUMEN

En la presente investigación se evaluaron las propiedades térmicas y mecánicas de una resina epoxi (DGEBA), cargada con cobre metálico ultrafino. Se seleccionaron porcentajes de carga del 10, 20 y 30 % en peso con respecto a la resina. La epoxi fue curada con etilendiamina (ETA) y se escogió una relación molar epoxi/amina de 1:1.5. En el análisis térmico se empleó un termoanalizador TA Instrument 2950. Las condiciones experimentales fueron: Velocidades de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min, atmósfera de nitrógeno e intervalo de temperatura de 25 a 600 °C. Los resultados térmicos obtenidos se evaluaron mediante los métodos de Coats-Redfern<sup>(21)</sup>, Van Krevelen<sup>(26)</sup> y Romero-García<sup>(25)</sup>. Estos, permitieron obtener parámetros cinéticos de la degradación térmica de la mencionada resina. Este estudio, evidenció que dichos parámetros son afectados significativamente por la velocidad de calentamiento utilizada y el porcentaje de carga empleado.

Se pudo apreciar mediante el estudio térmico, que el mecanismo predominante para el caso de los compositos, fue el D5, este mecanismo está referido a un modelo de difusión que sigue la ley de difusión tridimensional (transporte en tres direcciones). En cambio, en el material sin carga por el método de Romero-García presentó un mecanismo de degradación tipo D3, lo cual corresponde a una ley de difusión tridimensional (transporte en tres direcciones). Cabe destacar, que el metal tiene un efecto catalítico en la degradación del sistema en estudio, evidenciado por una disminución de la velocidad máxima de degradación alcanzada durante el proceso a medida que aumenta el porcentaje de carga dentro de la matriz epoxídica.

El análisis de las propiedades mecánicas se realizó mediante la utilización de una máquina de ensayos universales, marca Instrum, modelo TMI 1125, con velocidad de cruceta de 10 mm/min, a una temperatura de 20 °C y una humedad del 70 %. En dicho estudio, se evaluaron propiedades mecánicas de las mezclas preparadas, entre las cuales se encuentran el módulo de Young, elongación al rompimiento y resistencia a la tracción al rompimiento. Estos datos se adimensionalizaron y los resultados se cotejaron con los propuestos por Nielsen<sup>(14, 15)</sup>, Eilers Van Dicjk<sup>(17)</sup>, Zato Furukawa<sup>(18)</sup> y Ziegel-Romanov<sup>(32)</sup>.

## Resumen

---

---

En este estudio se determinó que de los modelos propuestos, solo el de Ziegel-Romanov ajusta bastante bien sus resultados propuestos para el módulo de Young a los obtenidos experimentalmente, esto puede deberse a que el modelo considera que existe una muy buena adhesión entre el polímero y la carga, y que además, esta contribuye a la disipación de la energía aplicada al sistema polímero-carga. Los demás modelos predicen valores de modulo de Young, elongación y resistencia a la tracción con tendencia similar a los obtenidos experimentalmente si existe adhesión entre la carga y el polímero, pero estos difieren mucho de los reales.

---

---

**INDICE GENERAL**

<b>INDICE DE FIGURAS</b> .....	iv
<b>ÍNDICE DE TABLA</b> .....	vii
<b>LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS</b> .....	ix
<b>1. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN</b> .....	2
<b>1.1 Introducción</b> .....	2
<b>1.2 Planteamiento del problema</b> .....	3
<b>1.3 Objetivos</b> .....	4
<b>1.3.1. Objetivo General</b> .....	4
<b>1.3.2 Objetivos Específicos</b> .....	4
<b>2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b> .....	5
<b>2.1. Las resinas epoxídicas:</b> .....	5
<b>2.1.1 Concepto y características</b> .....	5
<b>2.1.2 El curado de las resinas epoxi de Bisfenol A</b> .....	10
<b>2.1.3 Tipos de Endurecedores</b> .....	11
<b>2.1.4 Aditivos, Cargas y/o Refuerzos en Epoxi</b> .....	12
<b>2.2. Mecanismo de adhesión Metal/Epoxi:</b> .....	16
<b>2.3. Propiedades Mecánicas:</b> .....	18
<b>2.3.1. Tensión frente a deformación</b> .....	18
<b>2.3.2 Comportamiento Mecánico de los polímeros.</b> .....	23
<b>2.3.2.1 Modelos matemáticos que representan el comportamiento mecánico de los polímeros cargados.</b> .....	25
<b>2.3.2.1.1 Elongación</b> .....	27
<b>2.3.2.1.2 Fuerza tensil ó resistencia a la tracción</b> .....	27
<b>2.3.2.1.3 Módulo de Young</b> .....	28
<b>2.3.3 Comportamiento térmico de los polímeros.</b> .....	31
<b>2.4 El Análisis Térmico</b> .....	32
<b>2.4.1 Termogravimetría</b> .....	33
<b>2.4.1.1 Interpretación de las curvas de análisis de TG</b> .....	33

---

---

<i>2.4.1.2 Métodos para la determinación de parámetros cinéticos a partir de datos termogravimétricos:</i> .....	36
<i>2.4.1.2.1 Método de Coats-Redfern.</i> .....	37
<i>2.4.1.2.2 Método de Romero –García.</i> .....	39
<i>2.4.1.2.3 Método de Van Krevelenl.</i> .....	41
<b>3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	44
<b>3.1. Materiales.</b> .....	44
<b>3.2. Equipos:</b> .....	44
<b>3.3. Descripción de los Equipos.</b> .....	45
<b>3.4. Metodología Experimental:</b> .....	46
<i>3.4.1. Tratamiento de la carga</i> .....	46
<i>3.4.2. Selección del contenido de carga.</i> .....	47
<i>3.4.3. Proceso de curado de la mezcla</i> .....	47
<i>3.4.4 Ensayo de TGA</i> .....	47
<i>3.4.5 Ensayos de tracción.</i> .....	48
<b>4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....	49
<i>4.1 Análisis térmico</i> .....	49
<i>4.2 Propiedades mecánicas</i> .....	57
<b>5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b> .....	62
<b>6. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	64
<b>7. APÉNDICES</b> .....	67
<b>7.1 Apéndice I</b> .....	67
<b>7.1.1 Propiedades térmicas</b> .....	67
<b>7.1.2 Propiedades mecánicas</b> .....	80
<i>7.1.2.1 Módulo de Young</i> .....	80
<i>7.1.2.2 Elongación</i> .....	82
<i>7.1.2.3 Resistencia a la tracción</i> .....	82

---

**INDICE DE FIGURAS**

FIGURA 1: GRUPO EPOXI.....	5
FIGURA 2: REACCIÓN DE LA EPICLORHIDRINA CON DIFENOL PROPANO. ....	5
FIGURA 3: FORMACIÓN DEL GRUPO EPÓXIDO POR REACCIÓN CON ÁLCALIS .....	6
FIGURA 4: MECANISMO DE ENDURECIMIENTO CON AMINAS. ....	7
FIGURA 5: FORMACIÓN DE RETICULACIONES DURANTE EL ENDURECIMIENTO. ....	7
FIGURA 6: REACCIÓN DE GRUPOS HIDRÓXIDOS CON GRUPOS EPÓXIDO. ....	8
FIGURA 7: ENDURECIMIENTO CON ÁCIDOS MONOCARBOXÍLICOS.....	9
FIGURA 8: RETICULACIÓN CON ANHÍDRIDO FTÁLICO (FORMACIÓN DEL MONOÉSTER DEL DIÁCIDO).....	9
FIGURA 9: RETICULACIÓN CON ANHÍDRIDO FTÁLICO (REACCIÓN DEL GRUPO CARBOXILO LIBRE FORMADO CON UN GRUPO EPÓXIDO).....	10
FIGURA 10: RETICULACIÓN CON ANHÍDRIDO FTÁLICO (REACCIÓN ENTRE UN GRUPO EPÓXI Y UN HIDROXILO COMO FASE FINAL). ....	10
FIGURA 11: CLASIFICACIÓN DE LAS CARGAS O RELLENOS. ....	14
FIGURA 12: ADHESIÓN DE LA RESINA EPOXI AL METAL. ....	17
FIGURA 13: CURVA DE CARGA FRENTE A ALARGAMIENTO OBTENIDA EN UN ENSAYO DE TRACCIÓN.....	18
FIGURA 14: PROPIEDADES MECÁNICAS CLAVES QUE SON OBTENIDAS CON UN ENSAYO DE TRACCIÓN. ....	20
FIGURA 15: DEPENDENCIA DE LA TENACIDAD DEL MATERIAL DE LA COMBINACIÓN DE RESISTENCIA Y DUCTIBILIDAD .....	21
FIGURA 16: PUNTOS DE CEDENCIA INFERIOR Y SUPERIOR. ....	22
FIGURA 17: REPRESENTACIÓN DEL COEFICIENTE DE POISSON.....	23
FIGURA 18: REPRESENTACIÓN DE LA ADHESIÓN PERFECTA Y LA NO ADHESIÓN ENTRE EL POLÍMERO Y LA CARGA SEGÚN NIELSEN.....	25
FIGURA 19: CURVAS TÍPICAS DE TGA. ....	34
FIGURA 20: TERMOGRAMA TÍPICO DE UNA MATRIZ EPOXÍDICA.....	35
FIGURA 21: EQUIPO PARA ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS. ....	45
FIGURA 22: MÁQUINA PARA ENSAYOS DE TRACCIÓN. ....	46
FIGURA 23: TERMOGRAMA DEL SISTEMA EPOXI/AMINA SIN CARGA (PATRÓN). ....	50
FIGURA 24: ENERGÍA DE ACTIVACIÓN CALCULADA SEGÚN EL MÉTODO DE COATS-REDFERN.....	52
FIGURA 25: ENERGÍA DE ACTIVACIÓN CALCULADA SEGÚN EL MÉTODO DE VAN KREVELEN. ....	53
FIGURA 26: ENERGÍA DE ACTIVACIÓN CALCULADA SEGÚN ROMERO-GARCÍA SIN EL EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA CONVERSIÓN. ....	54
FIGURA 27: ENERGÍA DE ACTIVACIÓN CALCULADA SEGÚN ROMERO-GARCÍA SIN EL EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA. ....	54

---

FIGURA 28: REPRESENTACIÓN DE LOS VALORES OBTENIDOS EN EL ANÁLISIS A TEMPERATURA CONSTANTE BAJO EL MÉTODO DE ROMERO-GARCÍA.....	55
FIGURA 299: REPRESENTACIÓN DE LOS VALORES OBTENIDOS EN EL ANÁLISIS A CONVERSIÓN CONSTANTE BAJO EL MÉTODO DE ROMERO-GARCÍA.....	55
FIGURA 30: MONITOREO DE LA EVOLUCIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN DURANTE EL PROCESO DEGRADATIVO.....	56
FIGURA 31: MICROGRAFÍA DE RESINA EPOXI (DGEBA) CARGADA CON PARTÍCULAS DE COBRE.....	57
FIGURA 32: EFECTO DEL PORCENTAJE DE CARGA SOBRE EL MÓDULO DE YOUNG.....	58
FIGURA 33: EFECTO DEL PORCENTAJE DE CARGA SOBRE LA ELONGACIÓN DEL SISTEMA EPOXI/AMINA.....	58
FIGURA 34: EFECTO DEL PORCENTAJE DE CARGA SOBRE LA RESISTENCIA A LA TRACCIÓN DEL SISTEMA EPOXI/AMINA.....	59
FIGURA 35: COMPARACIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES CON LOS OBTENIDOS CON LA ECUACIÓN DE ZIEGEL-ROMANOV.....	60
FIGURA 36: COMPARACIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES CON LOS OBTENIDOS CON LA ECUACIÓN DE NIELSEN.....	61
FIGURA 37: TERMOGRAMA DEL SISTEMA EPOXI/EDTA SIN CARGA EVALUADO A 5°C/MIN.....	85
FIGURA 38: TERMOGRAMA DEL SISTEMA EPOXI/EDTA SIN CARGA EVALUADO A 10°C/MIN.....	86
FIGURA 39: TERMOGRAMA DEL SISTEMA EPOXI/EDTA SIN CARGA EVALUADO A 15°C/MIN.....	87
FIGURA 40: TERMOGRAMA DEL SISTEMA EPOXI/EDTA SIN CARGA EVALUADO A 20°C/MIN.....	88
FIGURA 41: TERMOGRAMA DEL SISTEMA EPOXI/EDTA CON 10 % DE COBRE ULTRAFINO EVALUADO A 5°C/MIN.....	89
FIGURA 42: TERMOGRAMA DEL SISTEMA EPOXI/EDTA CON 10 % DE COBRE ULTRAFINO EVALUADO A 10°C/MIN.....	90
FIGURA 43: TERMOGRAMA DEL SISTEMA EPOXI/EDTA CON 10 % DE COBRE ULTRAFINO EVALUADO A 15 °C/MIN.....	91
FIGURA 44: TERMOGRAMA DEL SISTEMA EPOXI/EDTA CON 10 % DE COBRE ULTRAFINO EVALUADO A 20 °C/MIN.....	92
FIGURA 45: TERMOGRAMA DEL SISTEMA EPOXI/EDTA CON 20 % DE COBRE ULTRAFINO EVALUADO A 5 °C/MIN.....	93
FIGURA 46: TERMOGRAMA DEL SISTEMA EPOXI/EDTA CON 20 % DE COBRE ULTRAFINO EVALUADO A 10 °C/MIN.....	94
FIGURA 47: TERMOGRAMA DEL SISTEMA EPOXI/EDTA CON 20 % DE COBRE ULTRAFINO EVALUADO A 15 °C/MIN.....	95
FIGURA 48: TERMOGRAMA DEL SISTEMA EPOXI/EDTA CON 20 % DE COBRE ULTRAFINO EVALUADO A 20 °C/MIN.....	96

---

FIGURA 49: TERMOGRAMA DEL SISTEMA EPOXI/EDTA CON 30 % DE COBRE ULTRAFINO EVALUADO A 5 °C/MIN	97
FIGURA 50: TERMOGRAMA DEL SISTEMA EPOXI/EDTA CON 30 % DE COBRE ULTRAFINO EVALUADO A 10 °C/MIN	98
FIGURA 51: TERMOGRAMA DEL SISTEMA EPOXI/EDTA CON 30 % DE COBRE ULTRAFINO EVALUADO A 15 °C/MIN	99
FIGURA 52: TERMOGRAMA DEL SISTEMA EPOXI/EDTA CON 30 % DE COBRE ULTRAFINO EVALUADO A 20 °C/MIN	100

**ÍNDICE DE TABLA**

TABLA N° 1: AMINAS COMERCIALMENTE USADAS. ....	8
TABLA N° 2: ECUACIONES UTILIZADAS EN SIMULACIONES DE REACCIONES DE DESCOMPOSICIÓN.....	43
TABLA N° 4. DATOS TÉRMICO DE LA DEGRADACIÓN DEL SISTEMA EPOXI/AMINA/CU .....	67
TABLA N° 5. PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA DEGRADACIÓN DEL SISTEMA DGEBA/AMINA/CU .....	68
TABLA N° 6. ANÁLISIS PARA LA SELECCIÓN DEL ORDEN DE REACCIÓN DE ACUERDO AL MÉTODO DE COATS-REDFERN .....	69
TABLA N° 7. ANÁLISIS PARA LA SELECCIÓN DEL MECANISMO DE REACCIÓN DE ACUERDO AL MÉTODO DE VAN KREVELEN. (RELACIÓN EPOXI/AMINA 1:1.5). MUESTRA PATRÓN.....	70
TABLA N° 8. ANÁLISIS PARA LA SELECCIÓN DEL MECANISMO DE REACCIÓN DE ACUERDO AL MÉTODO DE VAN KREVELEN. (RELACIÓN EPOXI/AMINA 1:1.5). CARGA: CU (10 %). ....	71
TABLA N° 9. ANÁLISIS PARA LA SELECCIÓN DEL MECANISMO DE REACCIÓN DE ACUERDO AL MÉTODO DE VAN KREVELEN . (RELACIÓN EPOXI/AMINA 1:1.5). CARGA: CU (20 %). ....	72
TABLA N° 10. ANÁLISIS PARA LA SELECCIÓN DEL MECANISMO DE REACCIÓN DE ACUERDO AL MÉTODO DE VAN KREVELEN. (RELACIÓN EPOXI/AMINA 1:1.5). CARGA: CU (30 %).....	73
TABLA N° 11. ANÁLISIS PARA LA SELECCIÓN DEL MECANISMO DE REACCIÓN DE ACUERDO AL MÉTODO DE ROMERO-GARCÍA (ANÁLISIS A TEMPERATURA CONSTANTE). (RELACIÓN EPOXI/AMINA 1:1.5). MUESTRA PATRÓN.....	74
TABLA N° 12. ANÁLISIS PARA LA SELECCIÓN DEL MECANISMO DE REACCIÓN DE ACUERDO AL MÉTODO DE ROMERO-GARCÍA (ANÁLISIS A TEMPERATURA CONSTANTE). (RELACIÓN EPOXI/AMINA 1:1.5). CARGA: CU (10 %). ....	75
TABLA N° 13. ANÁLISIS PARA LA SELECCIÓN DEL MECANISMO DE REACCIÓN DE ACUERDO AL MÉTODO DE ROMERO-GARCÍA (ANÁLISIS A TEMPERATURA CONSTANTE). (RELACIÓN EPOXI/AMINA 1:1.5). CARGA: CU (20 %). ....	76
TABLA N° 14. ANÁLISIS PARA LA SELECCIÓN DEL MECANISMO DE REACCIÓN DE ACUERDO AL MÉTODO DE ROMERO-GARCÍA (ANÁLISIS A TEMPERATURA CONSTANTE). (RELACIÓN EPOXI/AMINA 1:1.5). CARGA: CU (30 %). ....	77
TABLA N° 15. ANÁLISIS PARA LA OBTENCIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS DE ACUERDO AL MÉTODO DE ROMERO-GARCÍA (ANÁLISIS A CONVERSIÓN CONSTANTE). (RELACIÓN EPOXI/AMINA 1:1.5). .....	78
TABLA N° 16. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN DURANTE EL PROCESO DEGRADATIVO DEL COMPOSITO. (MÉTODO DE ROMERO-GARCÍA).....	79
TABLA N° 17. DATOS OBTENIDOS DE LOS ENSAYOS MECÁNICOS REALIZADO AL SISTEMA EPOXI/AMINA/CU. .....	80

---

---

<b>TABLA N° 18. EVALUACIÓN DE MODELOS MATEMÁTICOS PARA LA PREDICCIÓN DEL MÓDULO DE YOUNG.</b>	
<b>SISTEMA EPOXI/AMINA/CU. ....</b>	<b>80</b>
<b>TABLA N° 19. EVALUACIÓN DE MODELOS MATEMÁTICO PARA LA PREDICCIÓN DE LA ELONGACIÓN</b>	
<b>RELATIVA A LA RUPTURA.....</b>	<b>82</b>
<b>TABLA N° 20. EVALUACIÓN DE MODELO MATEMÁTICO PARA LA PREDICCIÓN DE LA RESISTENCIA</b>	
<b>RELATIVA A LA TRACCIÓN.....</b>	<b>83</b>

**LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS**

$\sigma_B$ :	Fuerza tensil ó resistencia a la tracción del polímero cargado.
$\sigma_B'$ :	Fuerza tensil ó resistencia a la tracción del polímero sin carga.
$G$ y $G_m$ :	Módulo elástico de la mezcla y de la matriz polimérica respectivamente obtenidos en el ensayo de cizallamiento.
$G_p$ y $G_F$ :	Módulos elástico del plástico y la carga respectivamente obtenidos en el ensayo de cizallamiento.
$\nu$ :	Coefficiente de Poisson.
$\gamma$ :	Deformación de la muestra durante un ensayo de cizallamiento.
$\epsilon$ :	Deformación ingenieril.
$\alpha$ :	Factor de distorsión en el polímero por el efecto de una fuerza.
$\tau$ :	La tensión de cortadura o cizalladura.
$\sigma$ :	Tensión ingenieril ó resistencia a la tracción.
$\alpha_1$ y $\alpha_2$ :	Constantes de conversión para las temperaturas de referencia.
$\Delta H$ :	Calor de polimerización.
$(R_{p0.2}$ y $R_m)$ :	Resistencia del polímero ante una fuerza.
$f(\alpha)$ , $g(\alpha)$ :	Funciones que depende del mecanismo de descomposición térmica.
$V$ :	Volumen de sedimentación de la carga/ verdadero volumen de la carga.
$\rho_e$ :	Densidad de la carga (grs/cm <sup>3</sup> ).
$\epsilon'$ :	Elongación del polímero sin carga.
$\epsilon$ :	Elongación del polímero con carga, definida como $(L-L_0)/L_0$ .
$\phi_m$ :	Fracción de máximo empaquetamiento de la carga.
$\phi_F$ :	Fracción volumétrica de carga.
$S$ :	Función de la concentración de esfuerzo.
$\zeta$ :	Parámetro de adhesión.
$\bar{M}_n$ :	Peso molecular promedio.

---



---

$\nu_m$ :	Relación de Poisson de la matriz.
$G_e$ :	Módulo de elasticidad del polímero disperso obtenido en ensayo de cizallamiento).
$\varphi_e$ :	Fracción volumétrica de la fase dispersa o carga.
A:	Es el factor pre-exponencial.
Ao:	Área de la sección transversal.
Ao:	Sección transversal de la muestra.
As:	Área de la muestra paralela (en lugar de perpendicular) a la dirección de aplicación de la carga.
cm:	Centímetro.
cp:	Centipoise.
DGEBA:	Diglicidyl éter de bisfenol A.
DMA:	Analizador dinámico mecánico.
DSC:	Calorímetro Diferencial de Barrido.
E:	Módulo de elasticidad, también conocido como módulo de Young`s.
E`:	Módulo de Young`s del polímero cargado.
E <sub>ac</sub> :	Energía de activación.
$\Delta R / R_o$ :	Incremento relativo en el diámetro de las partículas en forma de esfera.
EDTA:	Dietilen amina.
FTIR:	Espectroscopia infrarroja
Kcal:	Kilocalorías.
Kg:	Kilogramos.
l:	Longitud de calibración correspondiente a una carga determinada.
l <sub>o</sub> :	Longitud de calibración inicial.
m-DDS:	3,3-diamino difenil sulfónico.
Mi:	Masa inicial (% peso).
MPa:	Mega Pascal.
Mt:	Masa en un tiempo "t" (% peso).
n:	Orden de la reacción.

---

---

Ohm:	Ohmios.
°K:	Temperatura en grados Kelvin.
<i>P</i> :	Carga en la muestra con un área transversal inicial.
p-DDS:	4,4-diamino fenil sulfónico.
PE:	Polietileno.
PP:	Polipropileno.
<i>Ps</i> :	Carga aplicada sobre la muestra.
PVC:	Cloruro de Polivinilo.
R:	Constante de los gases ideales.
R-:	Grupo carbonilo.
Rd:	Residuo de la degradación (% peso).
Rp:	Límite Elástico.
T:	Temperatura (K).
T <sub>1</sub> y T <sub>2</sub> :	Temperaturas iniciales y finales de degradación respectivamente.
Tc:	Temperatura de cristalización.
Td:	Temperatura de descomposición
Tf:	Temperatura de fusión.
Tf:	Temperatura final de la degradación.
TG:	La termogravimetría.
Tg:	Temperatura de transición vítrea.
TGA:	Análisis Termodegradativo.
Ti:	Temperatura inicial de degradación.
TMA:	Análisis termomecánico.
Tmáx:	Temperatura a la máxima velocidad de degradación.
Vcal:	Velocidad a la que es calentada la muestra (°C/min).
Vmáx:	La velocidad máxima de degradación (% peso/min).
Vt:	Velocidad de degradación en un tiempo "t" (% peso/min).

# **1. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN**

## **1.1 Introducción**

Las resinas epoxi se caracterizan por ser materiales ampliamente utilizados en la formulación de “compositos” o materiales compuestos. Estos últimos constituyen sistemas heterogéneos que resultan de la combinación de una matriz (cerámica, polímero, etc.) con cargas y/o rellenos. El balance adecuado de las propiedades térmicas y mecánicas de dichos materiales es de suma importancia en diversas aplicaciones industriales, y ambas propiedades pueden verse modificadas dependiendo de la naturaleza, concentración y distribución de la carga, entre otras.

Las resinas epoxi cargadas con metales han encontrado un campo de aplicación en una gran variedad de interconectores eléctricos, debido a la adhesión dieléctrico-metal y por ello se están realizando actualmente numerosos esfuerzos para determinar factores que permitan optimizar la adhesión entre éstos <sup>(1)</sup>.

Estudios de sistemas epoxi, diglicidyl éter de bisfenol A (DGEBA), cargados con cargas monometálicas y curados con EDTA, indican que el metal ejerce un efecto antagónico en la estabilidad térmica de la matriz pura, no así en las propiedades mecánicas, donde el porcentaje de carga y la relación epoxi/EDTA es determinante<sup>(2)</sup>. Por otro lado, se ha observado que la estabilidad térmica guarda una estrecha relación con la conductividad térmica del metal.

La presente investigación, estuvo orientada a la evaluación de las propiedades térmicas y mecánicas de sistemas epoxi/amina (DGEBA-EDTA) cargados con partículas ultrafinas de cobre metálico. La evaluación se llevo a cabo, mediante la realización de ensayos mecánicos y de termogravimetría (TGA). Los resultados de dichos ensayos, se evaluaron usando modelos matemáticos propuestos en la literatura. Su objetivo fue simular el comportamiento térmico y mecánico del sistema epoxi/amina/Cu, con diferentes porcentajes de carga.

## **1.2 Planteamiento del problema**

En los últimos años, ha existido un gran interés por el desarrollo de materiales compuestos, que permitan satisfacer una amplia gama de aplicaciones prácticas. Las resinas epoxi constituyen una alternativa bastante viable en la preparación de estos compuestos; por cuanto se obtienen combinaciones (Polímero-carga) con propiedades que no están contempladas en el polímero, ni en la carga por sí solos.

La diversidad de cargas (orgánicas e inorgánicas) que pueden ser adicionadas a dichas resinas es muy variada y de allí depende, las múltiples aplicaciones que pueden ser logradas a nivel práctico.

Las investigaciones que sobre el área en referencia se han desarrollado, muestran mejores propiedades térmicas y mecánicas cuando las mencionadas resinas han sido cargadas con metales<sup>(2)</sup>.

Por otra parte, se ha observado que cuando se utilizan cargas metálicas combinadas con resinas epoxi, se presentan intercambios en los valores de las propiedades comunes entre la carga y la resina, obteniéndose en la mayoría de los casos resultados sinérgico<sup>(3)</sup>. Esto se ha atribuido a la formación de enlaces C-O-Metal a través de la interfase. Esta característica, ha permitido el uso de estos materiales, en revestimientos resistentes a la abrasión y corrosión por anhídrido carbónico, sulfuro de hidrógeno, ácido sulfúrico y otros productos químicos en disolución.

El desarrollo que han tenido los materiales compuestos en la última década y su prometedor futuro, es el factor que motivó la ejecución de la presente investigación, en la cual se evaluaron las propiedades térmicas y mecánicas de una resina epoxi endurecida con una diamina y cargada con partículas ultrafinas de cobre metálico.

## **1.3 Objetivos**

### **1.3.1. Objetivo General**

Evaluar el comportamiento térmico y las propiedades mecánicas de una matriz de base epoxi, cargada con partículas ultrafinas de cobre metálico, con diversos porcentajes de carga (10, 20 y 30 %), con una relación molar epoxi/amina del 1:1.5.

### **1.3.2 Objetivos Específicos**

- Analizar las propiedades mecánicas de los sistemas epoxi/carga antes expuestos, a través de modelos matemáticos pre-establecidos.
- Estudiar el efecto de diferentes porcentajes de carga metálica (Cu ultrafino), sobre la cinética de la degradación de “compositos” a base de una resina epoxi, mediante el uso de modelos matemáticos propuestos por Coats-Redfern<sup>(21)</sup>, Van Krevelen<sup>(26)</sup> y Romero-García<sup>(25)</sup>.
- Evaluar el efecto de la velocidad de calentamiento (5, 10, 15 y 20 °C/min) en los parámetros cinéticos de la degradación térmica de los sistemas epoxi/carga, curados, bajo condiciones dinámicas de temperatura.

## 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Las resinas epoxídicas

#### 2.1.1 Concepto y características<sup>(1)</sup>

Las resinas epoxídicas, o etoxilínicas, se caracterizan por poseer uno o más grupos epoxi por molécula (Ver figura N° 1). La ubicación de este grupo en la molécula es usualmente terminal pero puede ubicarse en cualquier parte de las mismas.

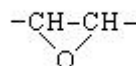


Figura 1: Grupo Epoxi

Las resinas epoxídicas, se obtienen a través de la reacción de un epóxido bifuncional con sustancias que tienen átomos de hidrógeno activos, como alcoholes, fenoles, tioles, aminas, ácidos carboxílicos, etc.

Cuando se emplean sustancias con varios hidrógenos activos, se obtiene directamente productos macromoleculares reticulados, que no se pueden disolver y por consiguiente, no son de interés comercial. En la práctica, se hace reaccionar primero el epóxido con compuestos hidroxílicos para formar cadenas lineales de poliepóxido, que se ramifican o reticulan, con otras sustancias con hidrógenos activos, como aminas o ácidos carboxílicos.

Las resinas epoxídicas más importantes se obtienen por reacción de la epíclorhidrina con difenol-propano diano, (bisfenol A) en presencia de álcalis, llamaremos de ahora en adelante diano, a la sustancia que presenta dos anillos bencénicos en su estructura. La reacción se inicia con la apertura del anillo epoxídico y la adición a uno de los grupos fenólicos del diano (Figura N° 2):

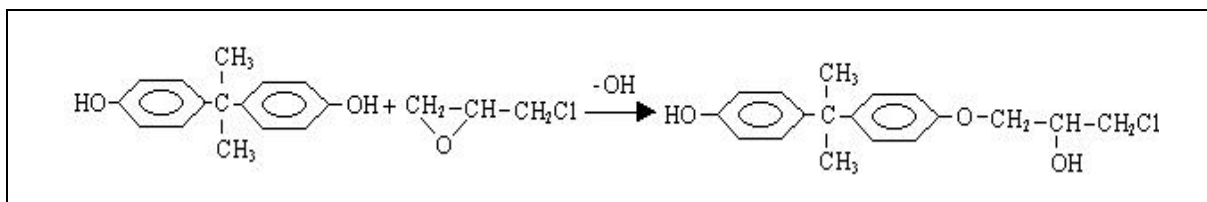
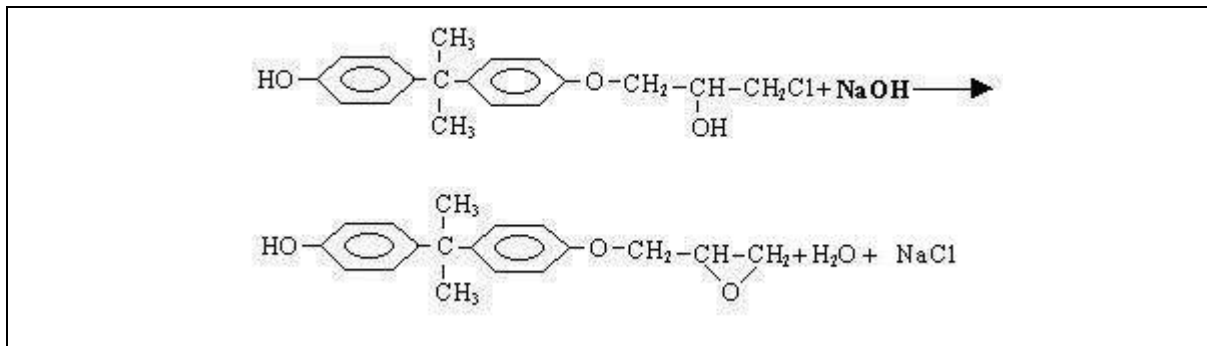


Figura 2: Reacción de la epíclorhidrina con difenol propano.

El grupo clorhidrina formado se transforma rápidamente en un grupo epóxido por reacción con el álcali (Figura N° 3).



**Figura 3: Formación del grupo epóxido por reacción con álcalis**

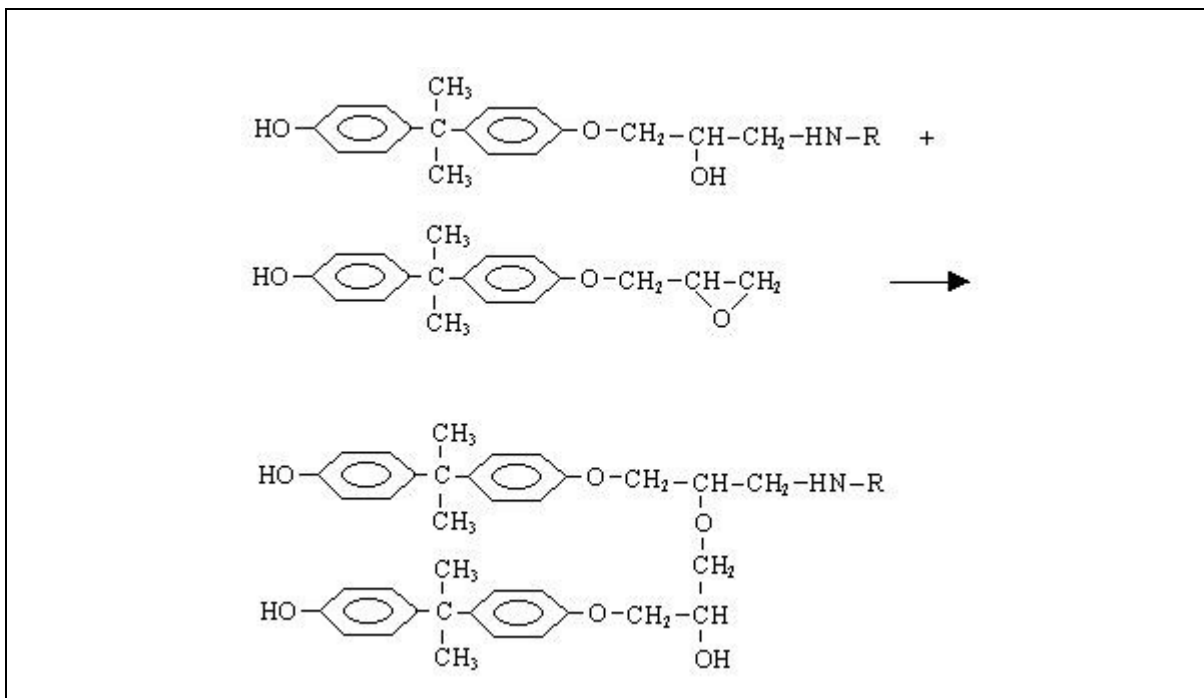
El grupo epóxido formado puede reaccionar con una nueva molécula de diano, y así sucesivamente. La epiclorhidrina, actúa, pues, como un diepóxido bifuncional. La reacción prosigue hasta que se han consumido todos los grupos fenólicos o epóxidos. Si la reacción se efectúa con un exceso de epiclorhidrina, resultan macromoléculas lineales con grupos epóxidos terminales y grupos alcohólicos en la cadena.

La longitud de la cadena depende de la relación molar de epiclorhidrina a diano. Si esta relación es aproximadamente 1:1, resultan productos apropiados para la obtención de resinas de moldeo; si se emplea menor cantidad de epiclorhidrina, se obtienen resinas para barnices, solubles en disolventes orgánicos.

Los grupos epóxidos terminales y los hidroxilos alcohólicos de estos poliepóxidos lineales pueden intervenir en nuevas reacciones, que producen una ramificación o reticulación (endurecimiento) de las macromoléculas. Aún, cuando la formación del poliepóxido lineal puede considerarse también como una policondensación, las reacciones de endurecimiento son verdaderos procesos de adición. El endurecimiento de la resina con aminas o amidas tiene lugar a temperatura ambiente y con ácidos orgánicos, ésteres, aminoplastos o fenoplastos, la temperatura debe oscilar entre 120 y 150 °C.



Los grupos hidróxidos también pueden reaccionar con otro grupo epóxido de la manera como se muestra en la figura N° 6.



**Figura 6: Reacción de grupos hidróxidos con grupos epóxido.**

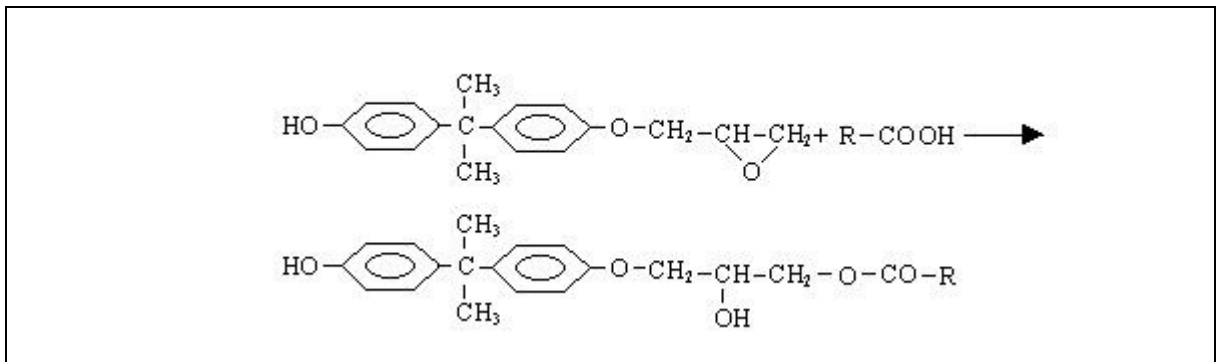
Generalmente, se usan aminas multifuncionales (Tabla N° 1) para el endurecimiento de las resinas epoxi debido a que se obtienen excelentes propiedades mecánicas, tales como excelente dureza, elevada resistencia a la tracción, etc.

**Tabla N° 1: Aminas comercialmente usadas.**

Etilendiamina:	$\text{NH}_2 \text{ ---} (\text{CH}_2)_2 \text{ ---} \text{NH}_2$
m- Fenilendiamina:	$\text{NH}_2 \text{ ---} (\text{C}_6 \text{H}_4) \text{ ---} \text{NH}_2$
Dietilendiamina:	$\text{NH}_2 \text{ ---} (\text{CH}_2)_2 \text{ ---} \text{NH ---} (\text{CH}_2)_2 \text{ ---} \text{NH}_2$
Trietilendiamina:	$\text{NH}_2 \text{ ---} (\text{CH}_2)_2 \text{ ---} \text{NH ---} (\text{CH}_2)_2 \text{ ---} \text{NH ---} (\text{CH}_2)_2 \text{ ---} \text{NH}_2$

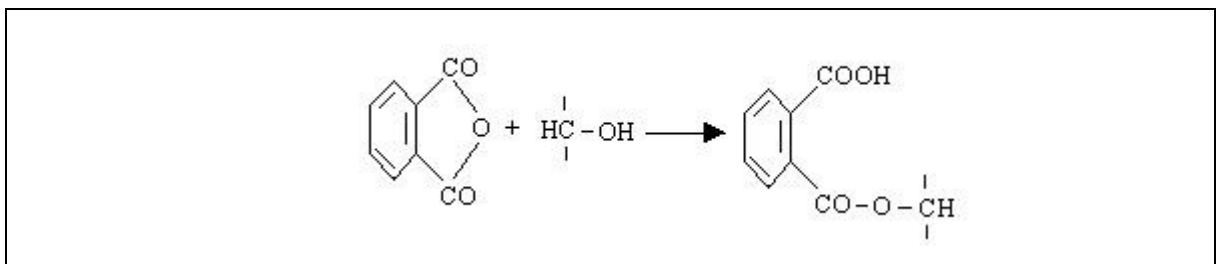
El endurecimiento con ácidos orgánicos se efectúa, o bien con ácidos grasos monocarboxílicos, cuando se desean productos poco reticulados (industrias de barnices), o con ácidos dicarboxílicos o sus anhídros (generalmente anhídrido ftálico), cuando se desea una extensa reticulación.

El endurecimiento con ácidos monocarboxílicos puede formularse tal como se ilustra en la reacción de la figura N° 7.



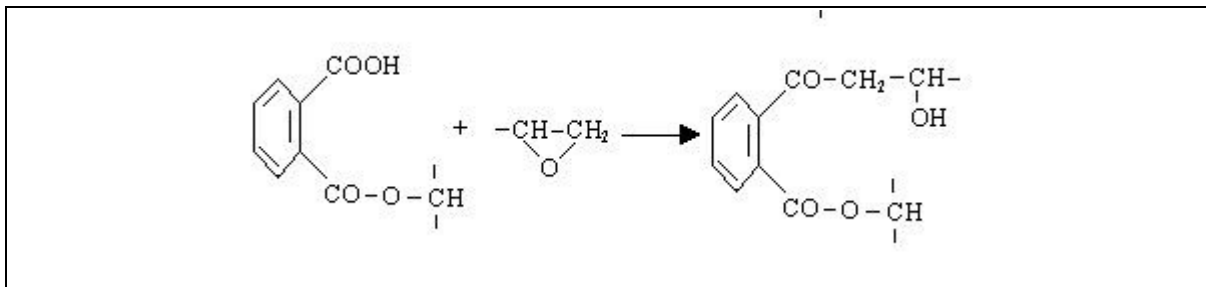
**Figura 7: Endurecimiento con ácidos monocarboxílicos.**

Con anhídrido ftálico tiene lugar una extensa reticulación entre los grupos carboxilos y los grupos hidroxilos y epóxidos de la resina. Esta reticulación se basa en tres procesos principales: el primero consiste en la reacción del anhídrido del ácido dicarboxílico con un grupo hidroxilo del poliepóxido, formándose el monoéster del diácido (Figura N° 8).



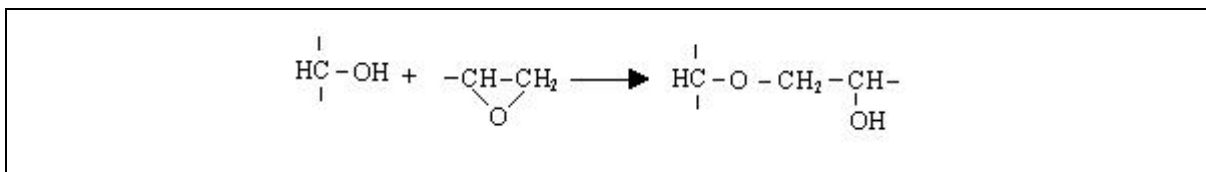
**Figura 8: Reticulación con anhídrido ftálico (Formación del monoéster del diácido).**

En el segundo, el grupo carboxilo libre formado reacciona entonces con el grupo epóxido, formándose el diéster del diácido y un grupo hidroxilo, que puede reaccionar de nuevo con el anhídrido. (Figura N° 9):



**Figura 9: Reticulación con anhídrido ftálico (Reacción del grupo carboxilo libre formado con un grupo epóxido).**

El tercer proceso fundamental de la reticulación consiste en la reacción (catalizada por el grupo carboxilo) entre un grupo epóxido y un hidroxilo, con formación de un grupo éter y un hidroxilo (Figura N° 10):



**Figura 10: Reticulación con anhídrido ftálico (Reacción entre un grupo epóxi y un hidroxilo como fase final).**

La reacción mostrada en la figura N° 8 conduce a un equilibrio químico; las reacciones de las figuras N° 9 y 10, son irreversibles. Al aumentar la temperatura, o por adición de catalizadores básicos se favorece el proceso a través de la reacción presentada en la figura N° 9.

También se puede reticular el poliepóxido con ésteres carboxilados, obtenidos haciendo reaccionar un exceso de diácido, como ácido adípico, maléico o ftálico, con di o trialcoholes, como etilen glicol o glicerina. Las posibilidades de variación son prácticamente ilimitadas.

### **2.1.2 El curado de las resinas epoxi de Bisfenol A**

Houwink<sup>(1)</sup> indica que las resinas epoxi no curadas (sólidas) tienen baja resistencia mecánica y son por sí mismas de poco valor como adhesivo fundido en caliente. Solamente cuando están curadas constituyen adhesivos realmente útiles.

Los polímeros aprovechables son los formados por reacción con agentes de entrecruzamiento, denominados aceleradores, agentes de curado o endurecedores.

El método normal de entrecruzamiento de resinas epoxi, incluye una reacción de resinificación, la cual, da lugar al crecimiento molecular por la unión de moléculas diferentes, esto lleva consigo, una reacción de poliadición con productos que tienen átomos de hidrógeno activos.

Desde luego no hay diferencia entre el curado de una resina epoxi para usarla en adhesivos y para cualquier otra aplicación; no obstante, para la unión de ciertos materiales parece conseguirse buenos resultados con uno o dos agentes de curado, en particular la diciandiamida para la unión de ciertos metales.

Si el endurecedor es una sustancia de alto peso molecular, o dicho más correcto, si su peso equivalente es alto con respecto a los grupos funcionales que contiene, será necesaria una gran cantidad de masa para curar la resina. El producto curado contendrá, por lo tanto, un gran porcentaje de endurecedor, quizás más de la mitad. Como resultado, la naturaleza del agente de curado influirá mucho en la molécula de resina final y contribuirá en gran parte a las propiedades físicas y químicas.

### ***2.1.3 Tipos de Endurecedores***

#### ***a) Endurecedores anhídridos***

El mecanismo de reacción entre anhídridos policarboxílicos orgánicos y resinas de Bisfenol A ha sido estudiado por Fisch y Hofmann<sup>(4)</sup>, demostrando que por lo regular, el curado implica primero la reacción de un grupo anhídrido con un grupo hidroxilo de la resina epoxi para formar un monoéster.

Esto deja libre un grupo carboxílico que reacciona con un grupo epoxi para formar un diéster y un nuevo grupo hidroxilo.

Simultáneamente, un grupo epoxi reacciona con un grupo hidroxilo para formar un éter y un grupo hidroxilo secundario. Así la resina curada contiene enlaces diéster y éter, grupos monoéster, anhídrido e hidroxilo. Un punto importante es que la temperatura de curado afecta la relación en que tiene lugar estas diferentes reacciones y como consecuencia, las propiedades de la resina curada.

El anhídrido más importante usado para el curado de resinas de Bisfenol A es el anhídrido ftálico debido a que el ciclo de curado es algo más largo que cualquier otro agente de curado, permitiendo así la manipulación y aplicación del adhesivo preparado; pero en aplicaciones adhesivas se prefiere utilizar la diciandiamida, a partir de la cual, con un ciclo de curado más corto, se obtiene una resistencia adhesiva frente al metal ligeramente más alta.

### ***b) Endurecedores amínicos***

Aminas polifuncionales primarias ( $\text{RNH}_2$ ) y secundarias ( $\text{R}_2\text{NH}$ ) son frecuentemente usadas como agente de curado para las resinas epoxi. Cada grupo primario de la amina es teóricamente capaz de reaccionar con dos grupos epoxi. Por lo tanto, una poliamina tal como Etilendiamina ( $\text{NH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{NH}_2$ ), es capaz de reaccionar con cuatro grupos epoxi, debido a que tiene, cuatro hidrógenos activos unidos a los átomos de nitrógeno. La reacción posible con aminas primarias se ilustra en las reacciones de las figura 4, 5 y 6.

Varma y Bhama<sup>(5)</sup>, investigaron el efecto de grupos aminos como el del 3,3-diamino difenil sulfónico (m-DDS) y el 4,4-diamino fenil sulfónico (p-DDS) y concentración de diaminas (10 y 50 %) sobre las características de curado y propiedades de las resinas epoxi (Bisfenol-A). Determinaron, que el calor de polimerización ( $\Delta H$ ) se incrementa con el aumento del porcentaje de diamina, por encima del porcentaje óptimo del 37,19 por cada cien de resina. De las aminas que evaluaron, la m-DDS fue la más reactiva como agente de curado del DGEBA. Adicionalmente, encontraron que la estabilidad térmica de la resina epoxi curada, dependía de la concentración de dicha amina.

#### ***2.1.4 Aditivos, Cargas y/o Refuerzos en Epoxi***

Para un gran número de propósitos, se puede considerar que la resina epoxi presenta ciertas desventajas. Estas desventajas incluyen alta viscosidad, alto costo y gran rigidez para ciertas aplicaciones. Por estas razones, las resinas epoxi son modificadas con la incorporación de diluentes, cargas y plastificantes en algunos casos, principalmente para ser

usadas como recubrimientos de superficies mezcladas con otras resinas. A continuación se presentan cada uno de estos aspectos en detalles.

#### ***a) Diluentes***

Los diluentes líquidos son fácilmente incorporados a las resinas para disminuir la viscosidad y simplificar el manejo de la misma. De vez en cuando hidrocarbonados tales como xileno suelen ser usados con este propósito pero deben ser no reactivos para conservar la resina líquida hasta el día de su reticulación final. Diluentes tales como el fenil glicidil éter y el butil glicidil éter, no se deben usar para disminuir la viscosidad de la resina, debido a que estos reaccionan con la misma.

La técnica de reducir la viscosidad de un adhesivo epoxi añadiendo un diluyente reactivo tiene obvias ventajas sobre la de añadir un disolvente ordinario. Un diluyente reactivo es un líquido de baja viscosidad que es capaz de combinarse químicamente con el sistema resina-endurecedor. Los grupos reactivos son generalmente epóxidos y muchos diluentes reactivos, éteres de glicidilo.

Las evaluaciones que se han realizado con la incorporación de diluentes a las resinas epoxi han demostrado que éstos tienen efectos adversos en las propiedades físicas y retardan el curado de la resina, además, puede causar irritaciones en la piel y deben ser usados con mucho cuidado, por esta razón es que ellos son usados en cantidades que no excedan el 10 % en peso de la resina<sup>(6)</sup>.

#### ***b) Plastificantes.***

Los plastificantes se añaden a las resinas de bifenol A con el fin de aumentar la flexibilidad. Estas sustancias son distintas a las cargas.

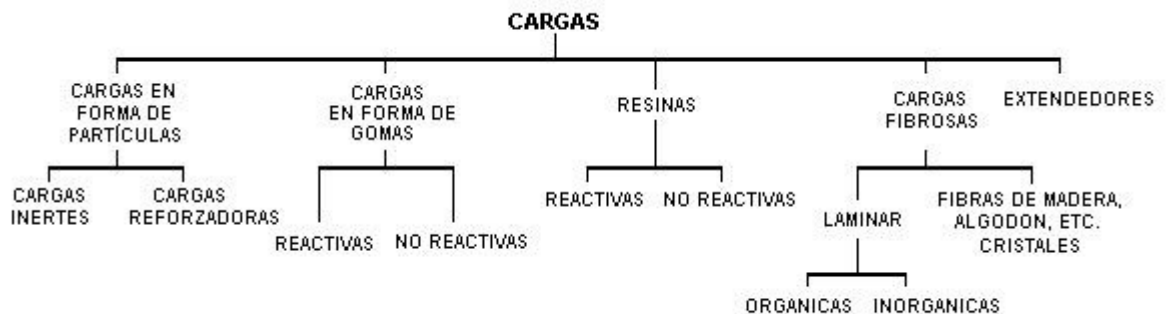
Algunos flexibilizantes son polímeros termoplásticos sintéticos, como por ejemplo, los tiocolos, que son por lo general, polímeros líquidos o cauchos potenciales compatibles con las resinas epoxi. Algunos de éstos pueden usarse como agente de curado, pero la velocidad de curado es tan baja a temperatura ambiente, que por lo general, se les considera realmente como flexibilizantes si se le incorporan a una resina epoxi a la cual se le añade agentes de curado convencionales. En aplicaciones donde se requiera un máximo de

flexibilidad, la cantidad añadida puede igualar o incluso exceder la cantidad de resina epoxi.

Un gran número de líquidos orgánicos de punto de ebullición alto, muchos de los cuales se clasifican generalmente como plastificantes, son compatibles con las resinas epoxi de bifenol A, aunque son substancialmente inertes para éstas, tienen un efecto flexibilizante mayor o menor en proporción a la cantidad añadida. Son ejemplos típicos los propilenglicoles, otros alcoholes tales como ciclohexanol, diacetona alcohol y fenil cellosolve. Entre los ésteres están el dibutil ftalato y dioctil ftalato y otros.

### c) Cargas y/o refuerzos.

El termino carga es usualmente aplicado a aditivos sólidos incorporados dentro del polímero para modificar las propiedades físicas (usualmente mecánicas)<sup>(6)</sup>. Un gran número de tipos de cargas son reconocidas en la tecnología de polímeros y son resumidas en el esquema presentado en la Figura N° 11.



**Figura 11: Clasificación de las cargas o rellenos.**

Las cargas que se añaden a los adhesivos de resinas epoxi son casi exclusivamente inorgánicas. Incluyen especialmente óxidos y silicatos. Se usan en pequeña escala metales en polvo, los cuales sirven para aumentar la conductividad eléctrica o térmica. El peso añadido de carga varía, desde una pequeña cantidad hasta un porcentaje igual o mayor al peso de la resina.

Las cargas, alteran el estado físico de la resina no curada, haciéndola más gruesa, creando en algunos casos tixotropía, que es una propiedad muy útil para los casos en que se requiera la aplicación del material sobre superficies inclinadas o verticales y todo esto depende de la cantidad y el tipo de carga añadida al polímero.

Una carga que ha despertado excepcional interés es el pentóxido de arsénico, porque incrementa la estabilidad térmica, en el supuesto de que se le dé al sistema un ciclo de curado relativamente severo y que con su uso, existe la interesante posibilidad de que reaccione y forme parte de la resina curada<sup>(7)</sup>.

Junto al pentóxido de arsénico se encuentra el trióxido de antimonio, el pentóxido de antimonio, el óxido de vanadio, bario y zinc, los cuales se comportan como agentes de curado de las resinas epoxi, por lo cual se deben catalogar como cargas reactivas<sup>(8)</sup>.

La incorporación de partículas conductoras de electricidad en resinas epoxi ha tomado un creciente interés en la época actual, debido a la gran utilidad de éstas, en la fabricación de diversos adhesivos capaces de unir juntas metálicas sin interferir en el paso de la corriente, lo cual, representa una aplicación especial de las cargas. Las cargas más comunes son plata, cobre y en algunos casos especiales oro. La cantidad de carga metálica añadida depende del tamaño y forma de la partícula. Si al menos una parte del total de la carga se le agrega en forma de polvo muy fino, éstas se incorporarán a la resina dejando pocos espacios entre ellas, por lo que se considera, que es necesaria una cantidad de carga total, más pequeña de lo normal. Pero incluso así, la cantidad debe ser grande, si se quiere obtener un buen contacto de partícula a partícula y una baja resistencia eléctrica. No son raras las adiciones de dos o tres veces el peso de la resina. Se han registrado resistencias específicas de 0.01 a 0.001 ohm/cm y resistencias a la cizalladura<sup>(9)</sup> en la unión con acero de 224 kg/cm<sup>2</sup>.

Nakamura et al.<sup>(10)</sup>, determinaron el efecto del tamaño de partículas sobre las propiedades mecánicas de la resina epoxi curada, utilizando como carga partículas de sílice de forma angular preparadas por fundido y triturado del cuarzo natural crudo. Estas partículas se ordenaron en seis grupos teniendo diferentes medidas que oscilaban desde 2-47µm y encontraron que el módulo a la flexión y de compresión de la resina curada

decreció ligeramente con la disminución en el tamaño de partícula de la sílice, mientras que el módulo tensil se incrementó ligeramente.

Hong & Wang<sup>(11)</sup>, estudiaron el efecto de óxido de cobre sobre la degradación termo-oxidativa de una resina epoxi brominada curada con dicianidamida, mediante la utilización de análisis termogravimétrico (TG) y transformada de Fourier con espectroscopia infrarroja (FTIR). Encontraron, que la adición de pequeñas cantidades de  $\text{Cu}_2\text{O}$  o  $\text{CuO}$  como carga a la resina epoxi, afecta las cantidades relativas de especies cíclicas formadas durante el envejecimiento térmico e inducen a la degradación catalítica de la resina epoxi. Además, determinaron que la energía de activación global e inicial del proceso de degradación disminuyen, y el orden de la cinética de degradación de la resina epoxi cambia de un valor cercano a cero a un valor del dominio de los números negativos (naturaleza autocatalítica) en presencia de los óxidos de cobre.

## 2.2. Mecanismo de adhesión Metal/Epoxi.

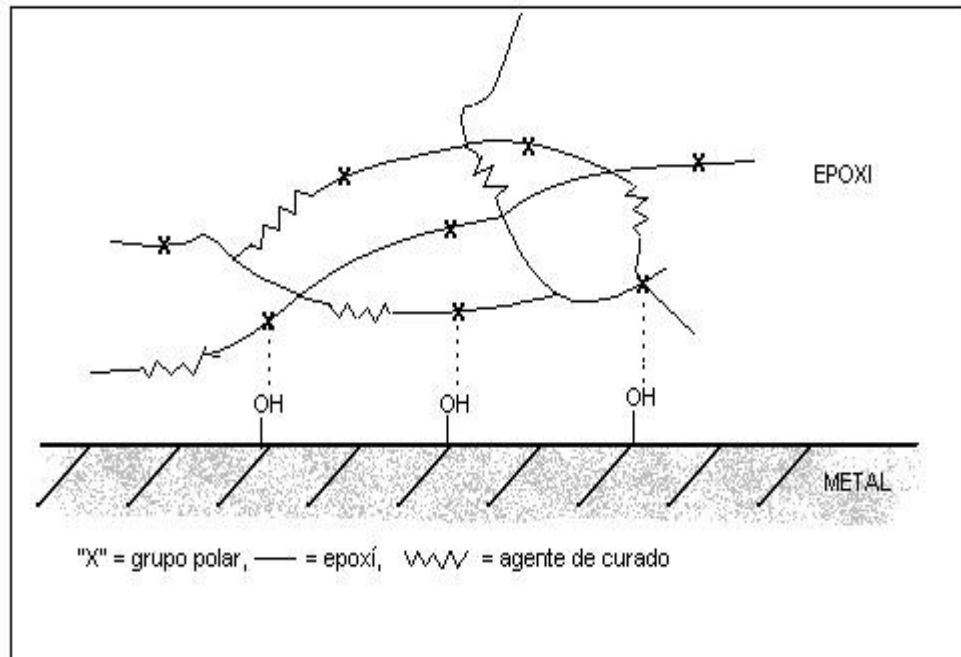
Las resinas epoxi son comúnmente utilizadas como adhesivo para la unión de metales por la siguiente razón:

Hidroxilos alifáticos y grupos éteres están presentes en la cadena de la resina inicialmente y en el polímero curado. Por consiguiente, las resinas epoxi tienen una alta polaridad. Estos grupos polares sirven como sitios para la formación de vínculos de atracción electromagnéticas fuertes (unión de hidrógenos) entre las moléculas del epoxi y los óxidos de metal (la energía de enlace: 5-10 Kcal/mol). A medida que la cantidad de grupos epoxi e hidroxil aumenta, la adhesión se incrementa. El grupo epoxi o anillo oxirano, también pueden ayudar en la adherencia del metal/epoxi, a través de la formación de enlaces químicos con los hidrógenos activos que aparecen en la superficie del metal.

Además, la adhesión metal/epoxi puede aumentar considerablemente, si la superficie del metal ha sido tratada adecuadamente para crearle poros, rugosidad o capas de óxidos en forma de fibras, que puedan servir como anclas al polímero curado. Esto demuestra que el aspecto mecánico juega un papel importante sobre las fuerzas de adhesión de los sistemas epoxi/metal. Se sugiere que cuando la falla adhesiva de estos sistemas

ocurre, es porque ha habido una deformación plástica considerable de la resina, donde los poros y las fibras de óxidos actúan como sitios de nucleación para la deformación <sup>(12)</sup>.

En la figura N° 12, se presenta un esquema de la unión de hidrógeno que ocurre entre la superficie de metal limpio y la resina epoxi <sup>(12)</sup>.



**Figura 12: Adhesión de la resina Epoxi al metal.**

Las propiedades mecánicas de sistemas epoxi (DGEBA)/amina (EDTA) cargadas con partículas metálicas de Zn, Cu y Al de composición 10, 20 y 30 % en peso, con una relación molar epoxi/amina de 1:1, 1:1.5 y 2:1 respectivamente han sido evaluadas por Brito y Sánchez<sup>(2)</sup>. Estos investigadores encontraron que de estos sistemas, el que presenta el mayor valor de esfuerzo a la ruptura es el de la matriz cargada con cobre a cualquier relación epoxi/amina, este efecto se lo atribuyeron a las fuerzas de adhesión existentes entre la matriz polimérica y la carga. Por otro lado, cuando utilizaron aluminio como carga, en una proporción de un 20 ó 30 %, observaron que los valores de esfuerzo a la ruptura mejoraron mediante el uso de proporciones de epoxi/amina del 2:1 ó 1:1.5, de los

resultados concluyeron que la relación epoxi/amina también juega un papel importante en la adhesión de la matriz y la carga metálica.

### 2.3. Propiedades Mecánicas<sup>(13)</sup>

#### 2.3.1. Tensión frente a deformación.

Para determinar la resistencia de un material y la deformación para una determinada fuerza, es necesario realizarle al mismo, un ensayo de tracción, el cual va a suministrar la información acerca de estas características básicas del material.

Durante este ensayo se registra la cantidad de fuerza necesaria para producir una determinada deformación a medida que la probeta es traccionada a velocidad constante. El resultado inmediato de un ensayo como éste es la curva de carga frente a deformación (Figura N° 13).

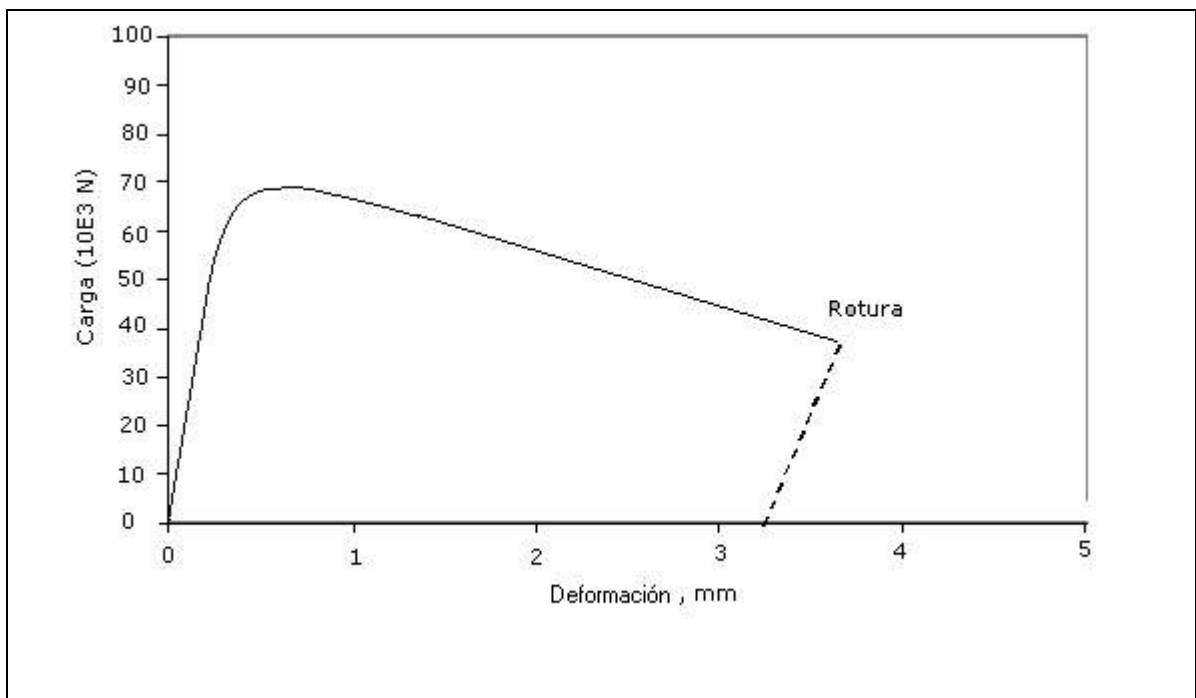


Figura 13: Curva de carga frente a alargamiento obtenida en un ensayo de tracción.

Si se normalizan los datos en función de la geometría de la probeta se obtiene una información más general acerca de las características del material. Para ello se define la tensión ingenieril ( $\sigma$ ), como:

$$\sigma = \frac{P}{A_0} \quad (1)$$

Donde “ $P$ ” es la carga en la muestra con un área transversal inicial (correspondiente a un valor de tensión nulo), “ $A_0$ ” es la sección transversal de la muestra, (hace referencia a la región próxima al punto medio de la longitud de la probeta). En esta zona, la probeta tiene su menor área y en consecuencia sufre la mayor concentración de tensiones, por lo que cualquier deformación significativa de tensión elevada se localiza en ella, a la misma se le llama longitud de calibración. La deformación ingenieril, “ $\epsilon$ ”, se define como:

$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (2)$$

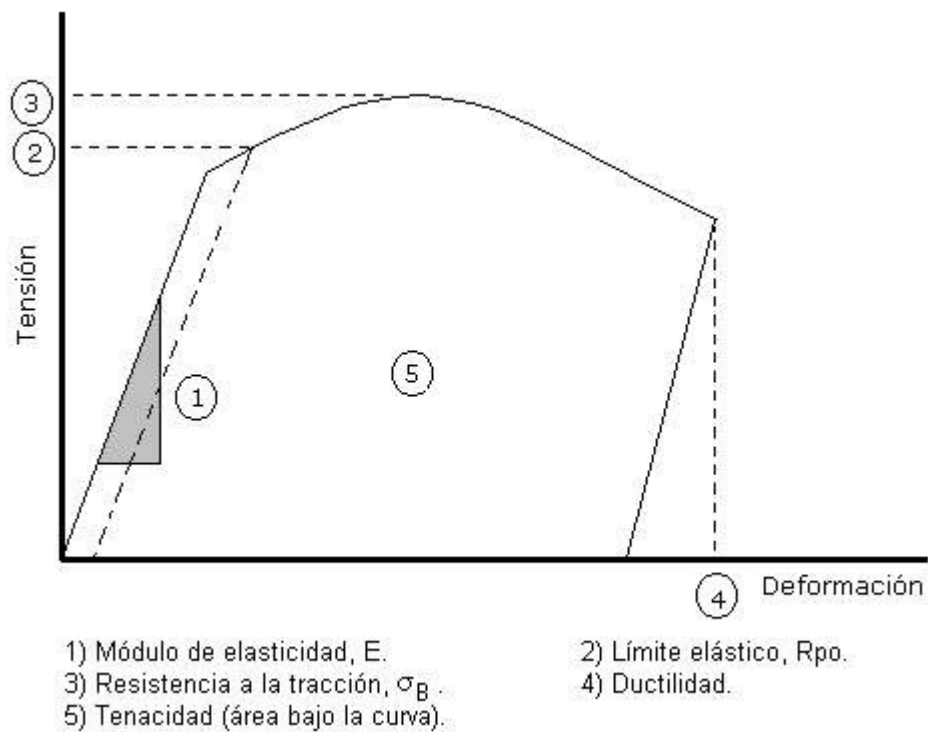
Donde “ $l$ ” es la longitud de calibración correspondiente a una carga determinada y “ $l_0$ ” es la longitud de calibración inicial (correspondiente a un valor de tensión nulo). Las gráficas de tensión-deformación obtenidas al normalizar los datos de la figura N° 14 con la geometría de la probeta, se dividen en dos zonas diferenciadas: (1) la zona de deformación elástica y (2) la zona de deformación plástica. La deformación elástica es una deformación provisional. Se recupera completamente al retirar la carga. La región elástica de la curva tensión-deformación es el tramo lineal inicial. La deformación plástica es una deformación permanente. No se recupera al retirar la carga, aunque sí se recupera una pequeña cantidad de deformación elástica.

Como es muy difícil definir cada una de estas regiones, el convenio usual consiste en definir el Límite Elástico ( $R_p$ ) como la intersección de la curva de deformación con la línea recta paralela al tramo elástico y que corta al eje de deformación en el 0,2 por 100. El límite elástico ó punto de fluencia, representa la tensión necesaria para generar este pequeño porcentaje (0,2 %) de deformación permanente.

La figura N° 14 representa las propiedades mecánicas que se obtienen del ensayo de tracción. La pendiente de la curva tensión-deformación en la zona elástica es el módulo de elasticidad,  $E$ , también conocido como módulo de Young. La linealidad de la curva tensión-deformación en la zona elástica es una corroboración gráfica de la ley de Hook.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (3)$$

El módulo de Young, representa la resistencia del material al ser deformado, esto es, su resistencia a la deformación elástica. Se manifiesta como la cantidad de deformación durante la utilización normal del material por debajo de su límite elástico.



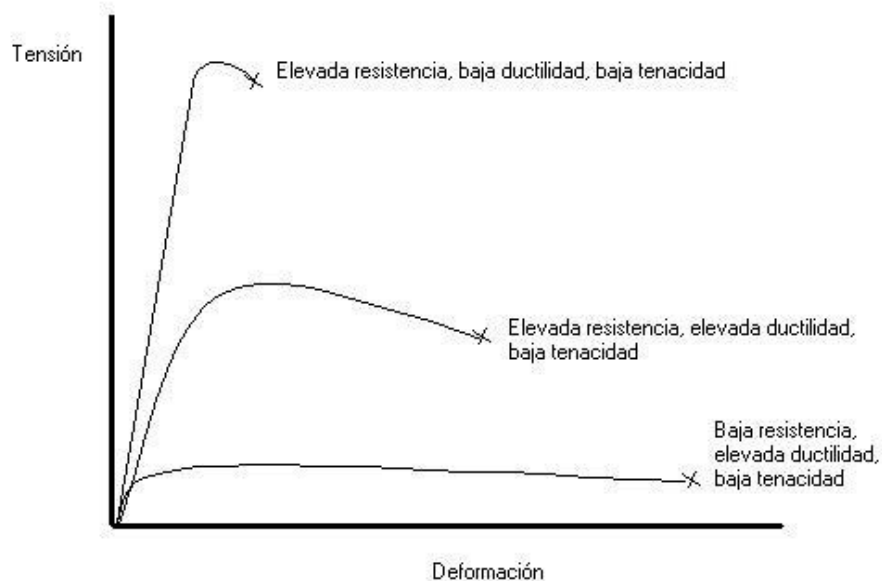
**Figura 14: Propiedades mecánicas claves que son obtenidas con un ensayo de tracción.**

Al igual que en el caso del módulo de Young, el límite elástico tiene un significado práctico más amplio, representa la resistencia del material a la deformación permanente y también indica la facilidad con la que el material puede ser conformado mediante las operaciones de laminado y estirado.

Según avanza la deformación plástica (Figura N° 14) para valores de tensión por encima del límite elástico, la tensión ingenieril aumenta hasta alcanzar un valor máximo. Esta tensión máxima se denomina resistencia última a la tracción o, simplemente, resistencia a la tracción ( $\sigma_B$ ).

La ductilidad se cuantifica frecuentemente como el porcentaje de alargamiento a rotura ( $= 100 \cdot \epsilon_{rotura}$ ) Este valor indica la capacidad general del material para ser deformado plásticamente.

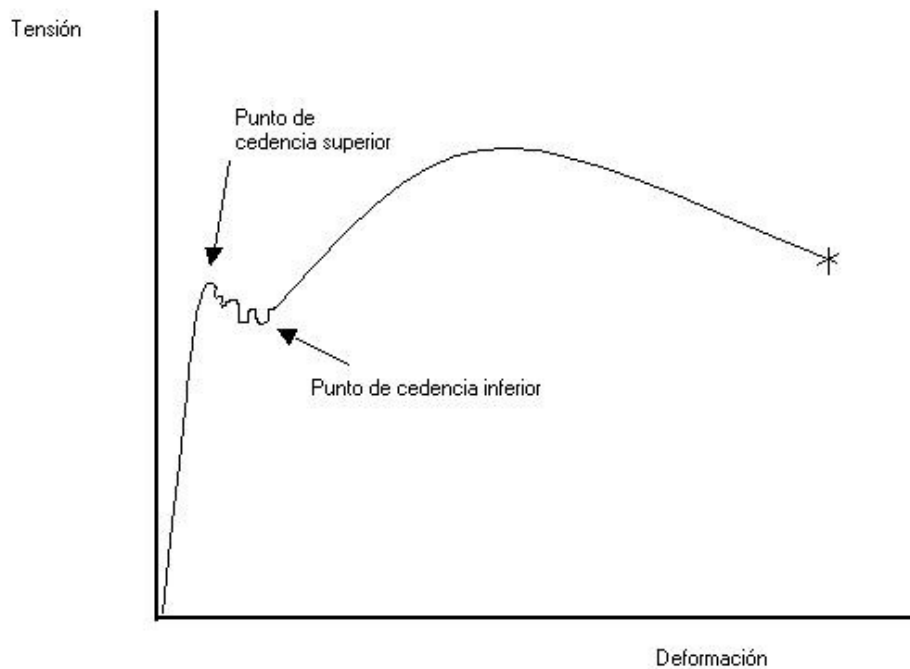
También resulta útil conocer si un material es resistente y dúctil. Un material de elevada resistencia, y que además sea frágil, puede resultar tan poco útil como un material deformable con una resistencia inaceptablemente baja. La figura N° 15, compara estos dos casos con un material con elevada resistencia y una ductilidad importante. El término tenacidad se emplea para esta combinación de propiedades. Esta propiedad puede definirse en forma adecuada como el área total bajo la curva tenacidad-deformación.



**Figura 15: Dependencia de la tenacidad del material de la combinación de resistencia y ductilidad**

Algunas curvas tensión-deformación presentan una distinción obvia en la finalización de la zona elástica en el punto de cedencia, también designado como punto de

cedencia superior. El tramo ondulado que sigue al punto de cedencia está asociado a la deformación no homogénea que comienza en un punto de concentración de esfuerzo (a menudo cerca de las mordazas que sujetan a la probeta). Se define un punto de cedencia inferior al final del tramo ondulado y al comienzo de la deformación plástica generalizada (Figura N° 16).



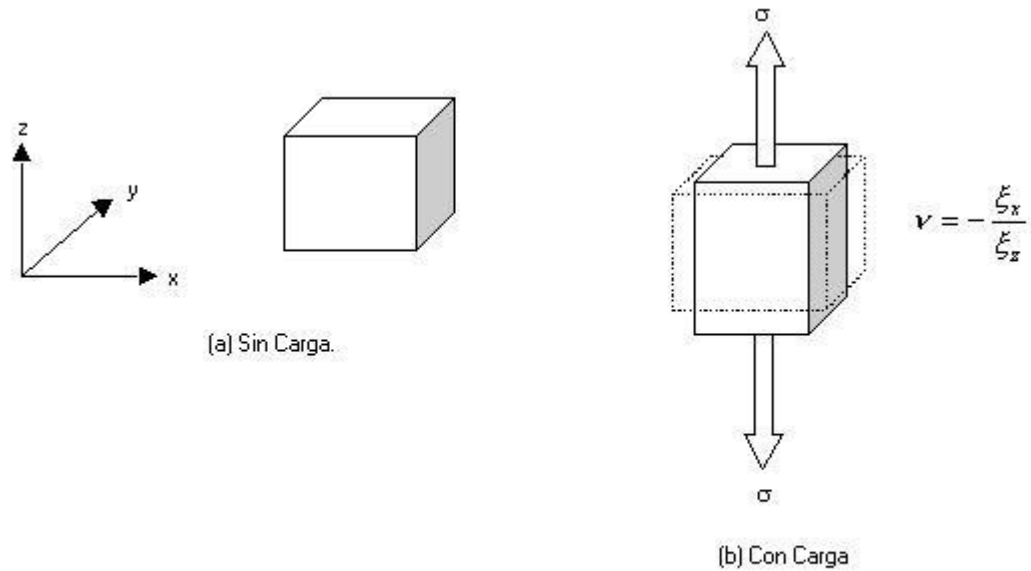
**Figura 16: Puntos de cedencia inferior y superior.**

Este efecto está caracterizado por el coeficiente de Poisson's,  $\nu$ :

$$\nu = -\frac{\xi_x}{\xi_z} \quad (4)$$

Donde la deformación según las direcciones  $x$  y  $z$  se definen en la figura N° 17 (en correspondencia, existe una expansión transversal a la compresión generada por una tensión de compresión). Aunque el coeficiente de Poisson's no aparece de forma directa en la curva

tensión-deformación (figura N° 16), representa, junto con el módulo elástico, la descripción más fundamental del comportamiento elástico de los materiales de ingeniería.



El coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) caracteriza la contracción perpendicular a la dilatación producida por una tensión de tracción.

**Figura 17: Representación del coeficiente de Poisson's**

### 2.3.2 Comportamiento Mecánico de los polímeros.

El comportamiento mecánico de los polímeros es más complicado que el de los metales, y sus características mecánicas (módulo elástico y resistencia a tracción) netamente inferiores.

El ensayo de tracción, proporciona una gráfica tensión-deformación, pero su comportamiento cambia con la temperatura de ensayo y con la velocidad de aplicación de la carga, desde un comportamiento frágil y puramente elástico, con alargamiento a ruptura del orden del 5 %, a un comportamiento dúctil con muchas deformaciones irreversibles (plasticidad) y alargamiento del 100 % o superiores. La temperatura de transición vítrea de cada polímero marca la frontera entre uno y otro comportamiento. Si una fuerza constante se mantiene aplicada durante un largo periodo (días), se observa que la deformación va

aumentando progresivamente, de manera irreversible, particularmente si el ensayo se realiza a temperaturas relativamente altas. Este fenómeno de fluencia tiene lugar en todos los materiales, pero en los plásticos es apreciable incluso a temperatura ambiente, lo que exige tomarlo siempre en consideración.

En los termoplásticos amorfos, la fluencia a temperaturas superiores a su transición vítrea es tan exagerada que imposibilita su uso en esas condiciones. La fluencia en los polímeros corresponde al lento deslizamiento de unas macromoléculas sobre otras, modificando la posición de enlaces secundarios, provocando los cambios conformacionales que sean necesarios para ello.

En los termoplásticos cristalinos, como el PE (Polietileno) o el PP (Polipropileno), los segmentos de macromoléculas que están dentro de zona cristalina tienen más impedidos sus movimientos, lo que restringe la fluencia. Esto permite utilizarlos indistintamente por encima o por debajo de su  $T_g$  (temperatura de transición vítrea), aunque lógicamente será más flexible por encima de su temperatura vítrea.

Los plásticos termoestables tienen su fluencia restringida por los enlaces primarios de la reticulación. La alta densidad de reticulación les confiere un carácter frágil, con alargamientos a ruptura inferiores al 10 %. Suelen utilizarse por debajo de su  $T_g$ .

Los elastómeros se caracterizan por su capacidad de deformación elástica (reversible) hasta el 500 %. Buscando la máxima elasticidad, se emplean siempre a temperaturas superiores a su  $T_g$ . Este gran alargamiento elástico, único entre los materiales, se basa en la posibilidad de múltiples cambios conformacionales en la macromolécula, que cambia de ovillo desordenado, cuando está sin tensión externa, a una línea estirada cuando está bajo una carga, pero recuerda su forma primitiva, por ser la de mínima ordenación (carácter entrópico del comportamiento elástico). El deslizamiento relativo de macromoléculas se evita mediante unos pocos enlaces químicos de reticulación (elastómeros convencionales), o mediante copolímeros bloque, que producen el material bifásico, con una matriz elastomérica y puntos dispersos rígidos de bloqueo, constituidos por el segmento de la macromolécula con tendencia a la cristalización, que se une a segmentos semejantes de otras macromoléculas.

### 2.3.2.1 Modelos matemáticos empíricos que representan el comportamiento mecánico de los polímeros cargados.

Desde el comienzo de la ciencia como tal, el hombre ha querido predecir el comportamiento de los sistemas que presentan fenómenos físicos, químicos o ambos. El estudio del comportamiento de las propiedades mecánicas de los polímeros mediante la representación matemática no es nuevo, pero en la actualidad, se ha presentado un crecimiento importante, debido al surgimiento de nuevos polímeros, aditivos, etc., con nuevas aplicaciones para los mismos. En esta sección se presentarán diversos modelos matemáticos desarrollados por investigadores que intentan predecir el comportamiento de las propiedades mecánicas del polímero al ser mezclado con otras resinas, cargas o aditivos.

En el estudio del comportamiento de las propiedades mecánicas de polímeros cargados mediante modelos matemáticos se hace referencia generalmente a sistemas donde la carga y el polímero presentan una muy buena adhesión (adhesión perfecta), a sistemas donde la carga y el polímero no presentan ninguna afinidad y en consecuencia no existe adhesión entre ellos (no hay adhesión), y a sistemas donde la fuerza de adhesión se puede estimar mediante un factor numérico cuyo valor varía de cero a uno (cero para no adhesión y uno para adhesión perfecta).

En la figura N° 18, se presenta esquemáticamente el caso de adhesión perfecta y el de no adhesión estudiado por Nielsen<sup>(14)</sup>.

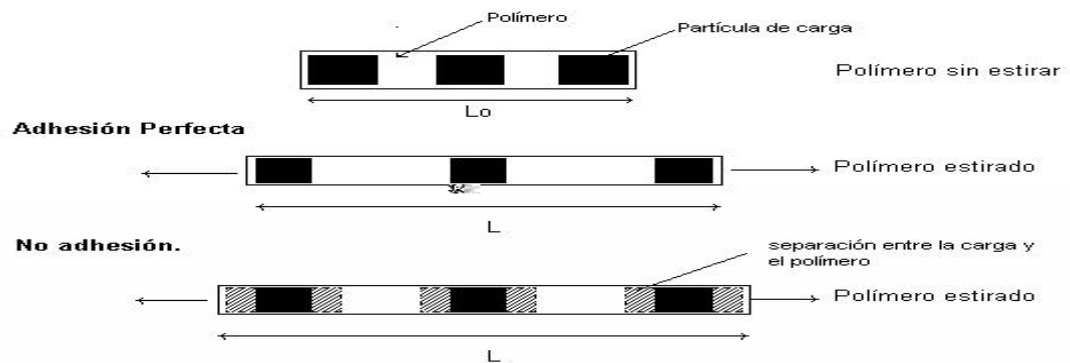


Figura 18: Representación de la adhesión perfecta y la no adhesión entre el polímero y la carga según Nielsen.

Nielsen planteó algunas consideraciones para poder desarrollar las relaciones matemáticas que explican la interacción mecánica entre la carga y el polímero.

Tales consideraciones se presentan a continuación:

#### Caso I: Adhesión perfecta entre la carga y el polímero.

Para que se cumpla esto, es necesario que se citen algunas consideraciones, tales como que:

- Las partículas de carga sean pequeñas y rígidas.
- Que no existan efectos de corte alrededor de las partículas de carga.
- Que no existan fuerzas triaxiales en el polímero.
- Que no se considere la relación de Poisson's.
- Y por último, se asume que el sistema cumple con la ley de Hook.

#### Caso II. No adhesión entre la carga y el polímero.

En el caso de ninguna adherencia entre el polímero y la carga, las partículas del relleno no pueden recibir nada del esfuerzo aplicado al sistema, para que todo el esfuerzo aplicado sea recibido únicamente por el polímero. Además, en cualquier sección transversal dada del sistema, la fracción ocupada por el polímero debe ser igual su fracción volumétrica, esta consideración, según Nielsen<sup>(14)</sup>, es para que pueda esperarse que la fuerza tensil del polímero cargado sea igual al producto de la fuerza tensil del polímero sin carga y la fracción volumétrica del polímero. Sin embargo, las partículas del relleno presentes, siempre distorsionan la fuerza aplicada, debido a que, cuando ocurre la rotura del material, la fractura viaja de una partícula de relleno a otra, o de un espacio vacío a otro. Por consiguiente, los modelos de no adhesión son algo más realistas, pues, estos modelos, responden a la disminución en el área de la sección transversal de la fase polimérica cuando se le agrega el relleno, pero no permite el cálculo del factor adicional de concentración de fuerza alrededor de las partículas. Por lo que, los valores de fuerza tensil calculados por estos modelos pueden ser considerado como los valores máximos que se pueden obtener

experimentalmente, pero en realidad, los puntos concentradores de tensión dentro del polímero cargado hacen que se obtengan valores por debajo de lo esperado.

### 2.3.2.1.1 Elongación.

Bajo las premisas de la adhesión perfecta, Nielsen<sup>(14)</sup>, se planteó la siguiente relación entre la elongación microscópica del polímero sin carga y la que debería presentar el sistema cargado:

$$\varepsilon' / \varepsilon = 1 / (1 - \varphi_F^{1/3}) \quad (5)$$

Donde:  $\varepsilon'$  = Elongación del polímero sin carga.

$\varepsilon$  = Elongación del polímero con carga, definida como (L-Lo)/Lo.

$\varphi_F$  = Fracción volumétrica de carga.

### 2.3.2.1.2 Fuerza tensil ó resistencia a la tracción.

Al tomar en cuenta la teoría sobre modelos matemáticos de sistemas cargados con partículas esféricas, se pueden construir curvas de fuerza tensil “ $\sigma_B$ ” (MPa), mediante la ecuación N° 6, en la cual se asume una correlación lineal (Hookoneana)<sup>(14)</sup>.

$$\sigma_B = E \cdot \varepsilon_B \quad (6)$$

Donde:  $E$  = Módulo de Young del polímero cargado (MPa).

Si se asume que el módulo de Young del polímero cargado y el no cargado son iguales, la predicción de la fuerza tensil relativa estará dada por:

$$\sigma_B / \sigma_B' \cong (1 - \varphi_F^{1/3}) \quad (7)$$

Donde:  $\sigma_B'$  = Fuerza tensil del polímero sin carga.

$\sigma_B$  = Fuerza tensil del polímero cargado.

Para sistemas donde no existe una perfecta adhesión entre la carga y el polímero, según Nielsen<sup>(14)</sup>, se puede predecir la fuerza tensil relativa mediante la ecuación N° 8:

$$\sigma_B / \sigma_B' \cong (1 - \varphi_F^{2/3}) \cdot S \quad (8)$$

Donde:  $S$  = Función de la concentración de esfuerzo, la cual toma el valor de 1 cuando no hay concentración de esfuerzo (Perfecta no adhesión), pero generalmente se espera que su valor sea de 0,5.

### 2.3.2.1.3 Módulo de Young.

Para poder obtener una ecuación que representara el módulo de Young de los polímeros cargados, Nielsen<sup>(15)</sup> se limitó a realizar comparaciones de su modelo teórico con los presentados por Kerner<sup>(16)</sup>, Eilers-Van Dijck<sup>(17)</sup> y Sato-Furukawa<sup>(18)</sup> Nielsen<sup>(15)</sup>, Ziegel-Romanov<sup>(32)</sup>, ecuaciones que se presentan a continuación:

La ecuación de Kerner es:

$$\frac{E}{E'} = \frac{G_F \cdot \varphi_F / [(7 - 5 \cdot \nu) \cdot G_P + (8 - 10 \cdot \nu) \cdot G_F] + \varphi_P / [15 \cdot (1 - \nu)]}{G_P \cdot \varphi_F / [(7 - 5 \cdot \nu) \cdot G_P + (8 - 10 \cdot \nu) \cdot G_F] + \varphi_P / [15 \cdot (1 - \nu)]} \quad (9)$$

Donde  $G_P$  y  $G_F$  son los módulos elásticos (obtenidos mediante un ensayo de cizalladura) del plástico y de la carga, respectivamente (MPa),  $\nu$  es la relación de Poisson's del plástico, y  $\varphi_P$  es la fracción volumétrica del plástico.  $E$  y  $E'$  son el módulo de Young's del sistema cargado y no cargado respectivamente.

La ecuación de Eilers-Van Dijck es la siguiente:

$$\frac{E}{E'} = [1 + (1,25 \cdot \varphi_F / (1 - V \cdot \varphi_F))]^2 \quad (10)$$

En la cual,  $V$  = Volumen de sedimentación de la carga/ verdadero volumen de la carga; Para las comparaciones, Nielsen utilizó un valor de  $V = 1,2$ .

Sato y Furukawa<sup>(18)</sup>, expresaron modelos matemáticos que representan las propiedades físicas de los plásticos reforzados con partículas de carga, los cuales tratan de resolver los factores que han frenado el desarrollo de este tipo de estudio. En las investigaciones ellos consideraron cuatro factores, los cuales se mencionan a continuación:

- 1) La falta de un método útil y más general de análisis mecánico para los materiales elastoméricos heterogéneo en el que se dispersan las partículas rígidas.
- 2) La dificultad para describir analíticamente la propiedad de adherencia del relleno a las cadenas moleculares del polímero debido a la variedad y complejidad de la adherencia.
- 3) La información escasa e incluso la representación menos analítica de las cavidades causada por alargamiento del polímero y que sólo se observa a simple vista en los cauchos vulcanizados reforzado con carga.
- 4) el conocimiento cuantitativo muy pequeño del efecto del estado de dispersión de las partículas (como una unidad de dispersión de relleno) en las propiedades de los sistemas heterogéneamente cargados. (El término partícula significa, una unidad de dispersión de relleno o carga. La unidad no siempre es una sola partícula de relleno, pero es a menudo un aglomerado o agregación de estas partículas.).

Para evitar las cuatro dificultades antedichas, estos asumieron los tratamientos siguientes, respectivamente:

- 1) La deformación interior, debe distinguirse de la deformación observable a simple vista en el sistema heterogéneo y debe ser definida por una fórmula conveniente;
- 2) el estado real de adherencia se aproximó para un sistema mixto que comprende los estados idealizados de adherencia perfecta y perfecta no-adhesión mediante una proporción de que es  $(1-\zeta)$ , en dónde,  $\zeta$ , denota una cierta característica del parámetro del estado real de adherencia en cuestión;
- 3) Sin la información sobre el grado de cavitación (entiéndase cavitación, como la propiedad que tiene el sistema para que se formen cavidades en los alrededores de las partículas de carga), el análisis de cavitación es todavía posible por medio de la aproximación del estado real de adherencia para un sistema mixto mencionado en 2, porque el caso ideal de perfecta no-adhesión tendrá el máximo de cavitación;
- 4) el tamaño de la partícula es responsable de las propiedades mecánicas de los especímenes, por ende, en el estudio se debe tomar un promedio del tamaño de las partículas, además, se debe considerar que dichas partículas son esféricas, con un diámetro definido y que están distribuidas uniformemente dentro del polímero.

Por último, la ecuación presentada por Sato-Furukawa esta dada por:

$$\frac{E}{E'} = \left[ 1 + \frac{y^2}{2 \cdot (1-y)} \right] \cdot (1 - \psi \cdot \zeta) - \left[ y^2 \cdot \psi \cdot \zeta / (1-y) \cdot y^3 \right] \quad (11)$$

Donde:  $\varphi_F = y^3$  (12)

$$\psi = (y^3/3) \cdot (1 + y - y^2)/(1 - y + y^2) \quad (13)$$

$\zeta$  = Parámetro de adhesión;  $\zeta = 1$  para no adhesión y  $\zeta = 0$ , para perfecta adhesión.

En estudios posteriormente, Nielsen<sup>(15)</sup> presentó un modelo matemático que toma en cuenta otro factor, la fracción de máximo empaquetamiento de la fase dispersa (carga), tal ecuación se definió como:

$$\frac{E}{E'} = [1 + (k-1) \cdot B \cdot \varphi_F] / (1 - B \cdot \psi \cdot \varphi_F) \quad (14)$$

Siendo,  $\psi$ , una función que depende la máxima fracción de empaquetamiento,  $\varphi_m$  y de la fracción de carga en el polímero  $\varphi_F$ , según la ecuación:

$$\psi = 1 + \left[ (1 - \varphi_m) / \varphi_m^2 \right] \cdot \varphi_F \quad (15)$$

$B$ , es una constante numérica que depende de cada sistema en particular.

$Y$ ,  $k$ , es el coeficiente generalizado de Einstein. Esta constante, se encuentra representada en tablas para sistema poliméricos, para una gran gama de relaciones de Poison. Nielsen evaluó satisfactoriamente esta ecuación para un sistema epoxídico cargado con micro esferas de vidrio bajo una fracción de máximo empaquetamiento de 0.4 y un coeficiente generalizado de Einstein de 3.81.

Ziegel-Romanov<sup>(32)</sup>, presentaron una ecuación que considera la adherencia entre la carga y la fase polimérica debido a interacciones físico-químicas entre ellas. Esta ecuación es la que se presenta a continuación:

$$\frac{E}{E'} = 1 / \left[ 1 - \varphi_F \cdot (1 + \Delta R / Ro)^3 \right] \quad (16)$$

En la cual, el término  $\varphi_F \cdot (1 + \Delta R / R_0)^3$ , es la contribución concerniente a la disipación de energía por parte de la carga y el término  $\Delta R / R_0$ , el incremento relativo en el diámetro de las partículas en forma de esfera.

### ***2.3.3 Comportamiento térmico de los polímeros.***

Todos los polímeros, termoplásticos y termoestables, experimentan a una cierta temperatura  $T_g$  (temperatura de transición vítrea), una notable disminución de su módulo elástico (que puede medirse con un analizador dinámico mecánico o DMA). Este cambio va asociado a una transformación interna en estado sólido, que se manifiesta como un cambio en su capacidad calorífica (que puede medirse con calorimetría diferencial de barrido o DSC). Igualmente, esta temperatura marca un cambio en el coeficiente de expansión térmico (evaluado mediante un analizador termomecánico o TMA). El fenómeno anterior está asociado a movimientos colectivos en las zonas amorfas del polímero<sup>(13)</sup>.

Utilizando un modelo mecanicista de una macromolécula, se puede representar al polímero como un conjunto de barras articuladas, que pueden tomar distintas geometrías (cambios conformacionales), manteniendo la distancia entre los extremos. A bajas temperaturas, la cinética de los átomos es insuficiente para provocar movimientos colectivos (cambios conformacionales), estando el polímero rígido, inmovilizado. Al alcanzar la temperatura vítrea, el polímero puede moverse entre varias geometrías posibles, lo que le hace ser más elástico, y ocupar un mayor volumen. Estos cambios conformacionales solo pueden producirse en la zona amorfa del polímero, ya que en la zona cristalina, si la hubiera, los segmentos de cadena adoptan una posición precisa unos respecto de otros, impidiendo cualquier cambio conformacional. La disgregación de estas zonas cristalinas, cuando existen, se produce a la temperatura de fusión  $T_f$ , y ocurre cuando la energía de agitación térmica sobrepasa a la energía de los enlaces secundarios entre cadenas, colocados a una distancia definida por los parámetros de cristal.

La temperatura de fusión es siempre superior a la temperatura vítrea (típicamente,  $T_{\text{fusión}}$  (1,5-2 veces  $T_g$ , expresadas ambas en K), ya que la energía requerida para la disgregación total del cristal es mayor que la que se precisa para provocar un cambio

conformacional de un segmento de la cadena de la zona amorfa, mucho menos restringido en sus movimientos por las moléculas vecinas que los segmentos situados en la zona cristalina.

Si continua aumentando la temperatura, se llega a la temperatura de descomposición  $T_d$ , cuando la agitación térmica rompe los enlaces primarios, degradando el polímero de una manera irreversible; a diferencia de las fuerzas intermoleculares, los enlaces primarios no se podrán formar nuevamente.

Los aspectos que aumentan la temperatura de transición térmica son:

1. Sustituyentes laterales voluminosos, que por dificultar los movimientos conformacionales aumenta la  $T_g$ .
2. Atracciones intermoleculares fuertes, por ejemplo, puentes de hidrógenos.
3. En el caso de polímeros termoestables, al disminuir la longitud entre puntos de reticulación, aumenta la  $T_g$ . Si el polímero no estuviera totalmente reticulado, su  $T_g$  será inferior a la máxima que puede alcanzar, de acuerdo con su estructura química.
4. Tanto en polímeros termoplásticos como en los termoestables, la humedad absorbida por el polímero disminuye considerablemente su  $T_g$ . Los polímeros con abundancia de grupos  $-OH$  en su estructura, como las poliamidas o las resinas epoxídicas, presentan una mayor absorción de agua (hasta un 6 % en peso), rebajando su  $T_g$  aproximadamente unos 100 °C. en condiciones de saturación de humedad.
5. En algunos polímeros, como el PVC, se busca provocar este descenso de forma permanente, añadiendo al polímero pequeñas moléculas que quedan ancladas a la macromolécula (aditivos plastificantes).

#### **2.4. Análisis Térmico.**

Este término usualmente se utiliza, cuando nos referimos a técnicas análisis en la que algún parámetro físico del sistema analizado es determinado como una función de la temperatura y el tiempo. Dentro de las técnicas de análisis térmico, se pueden mencionar;

\* La termogravimetría (TG).

### 2.4.1 Termogravimetría:

Cuando un polímero es sometido a descomposición mediante calentamiento, se desprenden sustancias volátiles de bajo peso molecular como resultado de su degradación, con lo cual, se mide la variación de su masa respecto a la temperatura y al tiempo.

La termogravimetría posee gran utilidad en las siguientes áreas: composición de sistemas multicomponentes, estabilidad térmica y oxidativa de sólidos, estabilidad oxidativa, determinación de la vida útil de un polímero, cinética de descomposición térmica, contenido de humedad y volátiles, efecto de atmósferas reactivas y evaluación de superconductores. Estudios realizados con la utilización de este método en sistemas epoxi (DGEBA)- amina (ETDA) utilizando una relación molar 1:1.5, sin carga y cargado con metales (Zn, Cu, y Al), demostraron, que la descomposición térmica del sistema es acelerada debido a la incorporación de las partículas metálicas, y que dicho efecto degradativo esta relacionado con la conductividad del metal y ocurre en la etapa inicial de la descomposición<sup>(3)</sup>.

#### 2.4.1.1 Interpretación de las curvas de análisis de TG

Las curvas termogravimétricas son también llamadas curvas de termólisis, de pirolisis ó termograma. Estas curvas dan información sobre la estabilidad térmica y composición, tanto de la muestra original como de algún compuesto intermedio que pueda formarse; además de la composición del residuo.

El termograma característico para una reacción del tipo:



Sin formación de producto intermedio se ilustra en la figura N° 19. (Trayectoria “A”):

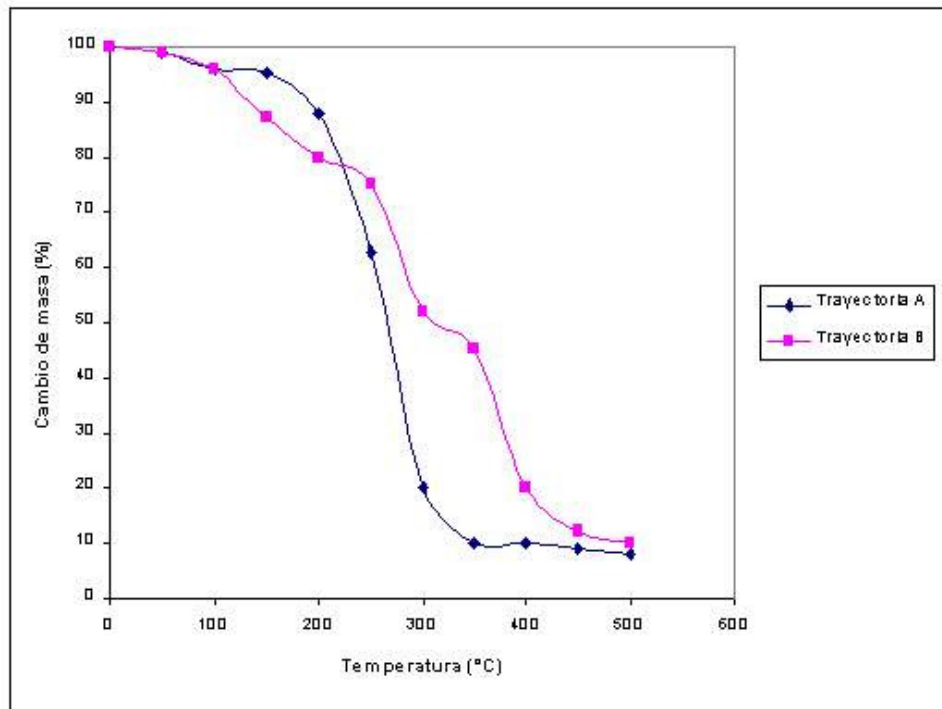
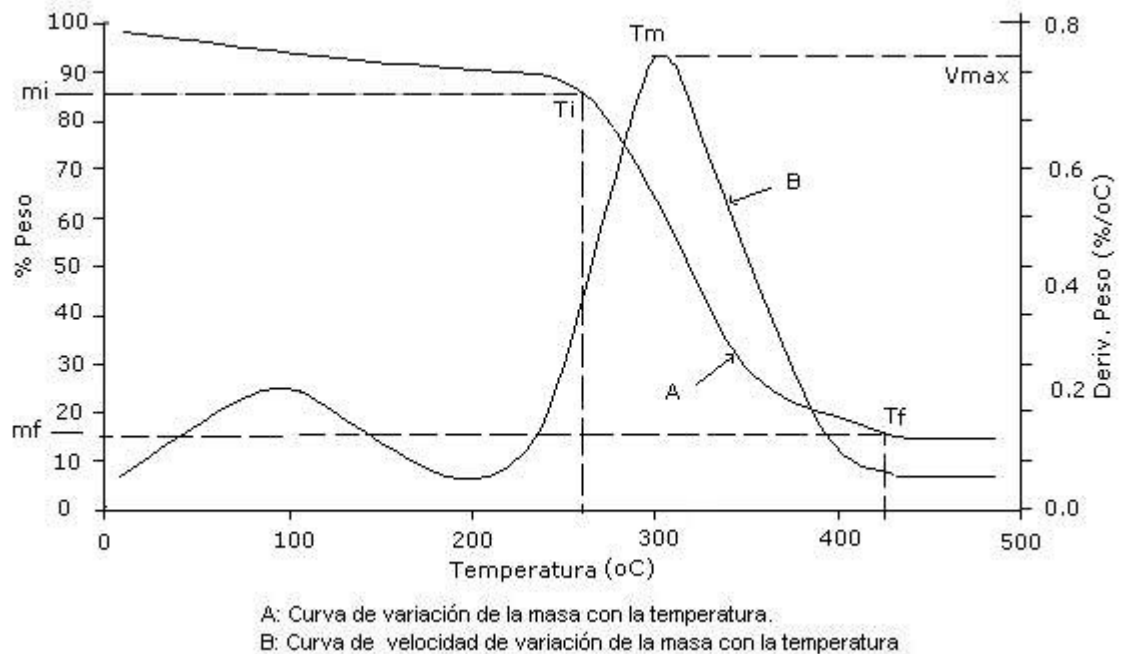


Figura 19: Curvas típicas de TGA.

Donde:  $T_i$  es la temperatura a la cual se inicia la degradación y  $T_f$  es la temperatura a la cual termina el proceso degenerativo.  $T_i - T_f$ , es el intervalo de temperatura en el que se lleva a cabo la reacción.

En el caso en que se formen productos intermedios durante la descomposición, el termograma representativo se muestra como el Trayectoria “B”.

En la figura N° 20, se presenta un termograma para una matriz polimérica de base epoxi, previamente curada con una amina y cargada con cobre metálico.



**Figura 20: Termograma típico de una matriz epoxídica.**

Los datos térmicos que caracterizan dicho material están definidos por las curvas “A” y “B”:

La curva A, representa el cambio de masa en función de la temperatura y los valores que se pueden determinar con esta curva son:

- Ti: Temperatura inicial de degradación (°C).
- Tf: Temperatura final de degradación (°C).
- Tm: Temperatura a la máxima velocidad de degradación (°C).
- Vcal: Velocidad a la que es calentada la muestra (°C/min).
- Rd: Residuo de la degradación (% peso).
- Mi: Masa inicial (% peso).
- Mt: Masa en un tiempo "t" (% peso).

La curva B, representa la velocidad a la cual se degrada la muestra analizada y viene dada por la derivada de la curva A, con lo cual se obtienen los siguientes parámetros.

- Vmáx: La velocidad máxima de degradación (% peso/min).
- Vt: Velocidad de degradación en un tiempo "t" (% peso/min).

La grafica mostrada en la figura N° 20 y sus respectivos valores numéricos son reportados automáticamente por el termo-analizador al realizar el ensayo de TG y dichos resultados son los que se utilizan para la determinación de los parámetros cinéticos del proceso degradativo del polímero.

#### ***2.4.1.2 Métodos para la determinación de parámetros cinéticos a partir de datos termogravimétricos.***

Existen numerosos métodos para la obtención de los parámetros cinéticos a partir de termogramas en condiciones dinámicas de temperaturas, dichos métodos han sido evaluados exitosamente en sistemas epoxi (DGEBA)- amina (ETDA) utilizando una relación molar 1:1.5, sin carga y cargado con metales (Zn, Cu, y Al)<sup>(3)</sup>, y demostrando que hay una alta correlación entre los parámetros cinéticos obtenidos mediante la utilización de métodos tales como el de Freeman-Carroll<sup>(20)</sup>, Coats-Redfern<sup>(21)</sup>, Horowitz-Metzger<sup>(22)</sup> y Criado-Dollimore<sup>(23)</sup>.

El fundamento teórico para el cálculo de los parámetros cinéticos a partir de una curva de TGA, está basado en la ecuación:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \cdot f(\alpha) \quad (17)$$

Donde: K, viene dada por la ecuación de Arrhenius:

$$K = A \cdot e^{-E_{ac}/(R \cdot T)} \quad (18)$$

A: Es el factor pre-exponencial

E<sub>ac</sub>: Energía de activación (Kcal/mol).

R: Constante de los gases (Kcal/(mol. °K)).

T: Temperatura (°K).

$\frac{d\alpha}{dt}$ : Variación de la masa con respecto al tiempo.

De sustituir los valores anteriores en la ecuación N° 17, se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{-E_{ac}/(R \cdot T)} \cdot f(\alpha) \quad (19)$$

La evaluación matemática de la ecuación N° 19 puede realizarse utilizando los métodos cinéticos: diferencial, integral o aproximado.

A continuación se describen algunos métodos utilizados para la evaluación cinética de la degradación de sólidos y que se basan en la ecuación N° 17.

#### 2.4.1.2.1 Método de Coats-Redfern.

Este es un método integral<sup>(21)</sup>, en el cual a partir del conocimiento previo del orden de reacción, se puede obtener la  $E_{ac}$  y el factor de frecuencia o parámetro pre-exponencial.

En este método, se parte de la ecuación N° 19, en la cual, se utilizan condiciones dinámicas de temperatura, lo que significa, que experimentalmente se utiliza una velocidad de calentamiento (Q) constante.

$$Q = \frac{dT}{dt} \quad (20)$$

De allí que la ecuación N° 19, se transforme en:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{Q} \cdot e^{-E_{ac}/(R \cdot T)} \cdot dT \quad (21)$$

Integrando la ecuación N° 21 y tomando logaritmo, se tiene para  $n \neq 1$ :

$$\log\left(\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2 \cdot (1-n)}\right) = \log\left(\frac{A \cdot R}{Q \cdot E_{ac}} \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot R \cdot T}{E_{ac}}\right)\right) - \frac{E_{ac}}{(2.3) \cdot R \cdot T} \quad (22)$$

Para  $n=1$ , la ecuación N° 21 se transforma en:

$$\log\left(-\log\left(\frac{(1-\alpha)}{T^2}\right)\right) = \log\left(\frac{A \cdot R}{Q \cdot Eac} \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot R \cdot T}{Eac}\right)\right) - \frac{Eac}{(2.3) \cdot R \cdot T} \quad (23)$$

Utilizando el valor correcto de "n" al graficar:

$$\log\left(\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{T^2 \cdot (1-n)}\right) \quad \text{Vs.} \quad \frac{1}{T}, \quad \text{para } n \neq 1;$$

$$\log\left(-\log\left(\frac{(1-\alpha)}{T^2}\right)\right) \quad \text{Vs.} \quad \frac{1}{T}, \quad \text{para } n=1;$$

Se obtiene una línea recta de pendiente  $-Eac/((2.3) \cdot R)$  e intercepto:

$$\log\left(\frac{A \cdot R}{Q \cdot Eac} \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot R \cdot T}{Eac}\right)\right) \quad (24)$$

Sánchez et al.<sup>(24)</sup>, estudió el comportamiento térmico de la resina epoxi (DGEBA) cargada con partículas de aluminio, óxido de aluminio y la mezcla de ambos, mediante la técnica de termogravimetría (TGA), usando el método isotérmico de Avrami y dos métodos dinámicos como el de Coats-Redfern y Horowitz-Metzger, a diferentes velocidades de calentamiento (5, 10 y 20 °C/min). Utilizaron para el estudio una relación epoxi/ETDA de 1:1,5 y porcentajes de carga del 10, 20 y 30 % para el aluminio, del 10, 20, 30, 40 y 50 % para el óxido de aluminio y para la mezcla de ambos evaluaron los mismos porcentajes de carga pero con relaciones entre el aluminio y su óxido del 50-50 %, 25-75 % y 75-25 %, respectivamente. Dicho estudio demostró que a medida que se aumenta la velocidad de calentamiento en los sistemas cargados con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el material presenta una ligera tendencia a ser más estable térmicamente, adicionalmente, la carga no afectó la estabilidad térmica de la mezcla DGEBA/ETDA, aunque encontraron que el aluminio propicia el proceso degradativo en mayor grado que el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por otra parte, determinaron que el mecanismo

que predominó durante el proceso degradativo en todas las mezclas estudiadas fue el de nucleación.

#### 2.4.1.2.2 *Método de Romero –García.*

La mayoría de los análisis termogravimétricos de sólidos, se realizan bajo condiciones no isotérmicas y la influencia de la temperatura sobre el desarrollo de la reacción es sumamente compleja. Los métodos clásicos utilizados en el análisis cinético de este tipo de reacciones estudian la influencia de la temperatura y de la conversión de forma simultánea. Sin embargo, la influencia de la temperatura puede enmascarar la de la conversión y viceversa <sup>(25)</sup>.

El método que se describe en este punto trata de separar ambas influencias, pero es necesario que se dispongan de datos experimentales a distintas velocidades de calentamiento. Cada experiencia que se realice a una velocidad de calentamiento determinada generan datos de conversión y temperatura, que al ser graficado forman una curva que representa el proceso de descomposición de la muestra a esa velocidad. Al graficar datos a diferentes velocidades lo que se obtiene es una serie de curvas que en conjunto describen una superficie en los ejes de coordenadas, las cuales se pueden interceptar con los planos “Temperatura constante” o con los planos “Conversión constante”. Cada corte de uno de estos planos sobre la superficie, genera una curva con la influencia de la temperatura o de la conversión del sólido aislada, según sea el caso.

Cabe destacar que la influencia de la conversión en los experimentos isotérmicos y no isotérmicos es la misma debido a que supone un modelo matemático de variables separables.

Para experimentos isotérmicos se integra la ecuación N° 19 y se obtiene:

$$\int_0^a \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = K \cdot t \quad (25)$$

Para experimentos no isotérmicos en los cuales se lleva la reacción a velocidad de calentamiento constante ( $Q = \text{constante}$ ), la temperatura en cada instante puede obtenerse mediante la ecuación:

$$T = T_0 + Q \cdot t \quad (26)$$

Tomando la ecuación N° 22 e integrándola como:

$$g(\alpha) = \int_{T_0}^T \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_{T_0}^T \frac{A}{Q} \cdot e^{(-E_{ac}/R \cdot T)} \cdot dT \quad (27)$$

De las ecuaciones N° 26 y 27, se puede obtener la ecuación correspondiente a la curva de temperatura constante sobre la superficie no isoterma:

$$g(\alpha) = \frac{\int_{T_0}^{T_1} \frac{A}{Q} \cdot e^{(-E_{ac}/R \cdot T)} \cdot dT}{T_1 - T_0} \cdot t \quad (28)$$

De esta ecuación y la N° 25, se puede obtener lo siguiente:

$$K_{T_1}^1 = \frac{\int_{T_0}^{T_1} \frac{A}{Q} \cdot e^{(-E_{ac}/R \cdot T)} \cdot dT}{T_1 - T_0} \quad (29)$$

$K_{T_1}^1$ , es una constante que tiene en cuenta la influencia de la temperatura sobre la curva a temperatura constante en la superficie de líneas no isotérmicas.

La función  $g(\alpha)$  que representa el sistema debe cumplir con la ecuación N° 28. Esto es, representando el verdadero  $g(\alpha)$  frente al tiempo para datos en régimen no isotérmico y a temperatura constante debe obtenerse una línea recta que pase por el origen de coordenadas, lo cual permite obtener el modelo cinético.

Integrando la ecuación N° 29, se obtiene la relación entre  $K_{T_1}^1$  y la constante cinética a esa temperatura (ecuación N° 18), la cual llamaremos  $K_{T_1}$ . Si se usa el método de Coats y Redfern<sup>(21)</sup> para integrar la ecuación N° 29, se obtiene:

$$K_{T_1}^1 = \frac{R \cdot T_1^2 \cdot A}{(T_1 - T_0) \cdot Eac} \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot R \cdot T_1}{Eac}\right) \cdot e^{(-Eac / R \cdot T_1)} \quad (30)$$

Teniendo en cuenta la ecuación N° 18:

$$K_{T_1}^1 = K_{T_1} \cdot \frac{R \cdot T_1^2}{(T_1 - T_0) \cdot Eac} \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot R \cdot T_1}{Eac}\right) \quad (31)$$

Para determinar la influencia de la temperatura puede llevarse a cabo un análisis a conversión constante, de esta forma, la influencia de la conversión es una constante. Para esto se utiliza el método de Coats y Redfern para integrar la ecuación N° 29, con lo que se obtiene:

$$g(\alpha) = \frac{A \cdot R \cdot T^2}{Q \cdot Eac} \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot R \cdot T}{Eac}\right) \cdot e^{(-Eac / R \cdot T)} \quad (32)$$

Suponiendo que:  $\left(1 - \frac{2 \cdot R \cdot T}{Eac}\right) \cong 1$ , de la ecuación anterior se obtiene:

$$\ln\left(\frac{Q}{R \cdot T^2}\right) = \ln\left(\frac{A}{Eac \cdot g(\alpha)}\right) - \frac{Eac}{R \cdot T} \quad (33)$$

Las líneas rectas obtenidas representando datos experimentales a diferentes conversiones tienen una pendiente igual a  $-Eac / R$ .

#### 2.4.1.2.3 Método de Van Krevelen.

El método de Van Krevelen <sup>(26)</sup> se deriva de la siguiente ecuación:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{Q} \cdot e^{-Eac / (R \cdot T)} \cdot dT \quad (34)$$

Integrando la ecuación anterior, se obtiene:

$$g(\alpha) = \int_{T_0}^T \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_{T_0}^T \frac{A}{Q} \cdot e^{(-Eac/R \cdot T)} \cdot dT \quad (35)$$

Una de las técnicas que comúnmente se usa para la ecuación anterior está basada en la expansión de la integral de Arrhenius, que según Van Krevelen es la siguiente:

$$g(\alpha) = \frac{A}{Q} \cdot \frac{e^{T \text{ máx}}}{(Eac/R \cdot T + 1)} \cdot \left( \frac{T}{e^{T \text{ máx}}} \right)^{-Eac/R \cdot T + 1} \quad (36)$$

De donde:

$$\log g(\alpha) = \log \beta + \left( \frac{Eac}{R \cdot T \text{ máx}} + 1 \right) \cdot \log T \quad (37)$$

$$\beta = \frac{A}{Q} \cdot \frac{e^{Tm}}{Eac/R \cdot T + 1} \cdot \left( \frac{T}{T \text{ máx}} \right) \quad (38)$$

Al graficar  $\log(\alpha)$  vs.  $\log(T)$ , debe dar una línea recta de cuya pendiente se obtiene la energía de activación y del intercepto el valor de  $\beta$ .

La escogencia de  $g(\alpha)$  depende del propósito del estudio cinético. En sistemas heterogéneos se pueden distinguir tres procesos elementales: difusión, nucleación y reacción interfacial. Las expresiones matemáticas que describen los posibles mecanismos que se dan en procesos de degradación de sólidos, se presenta en la tabla N° 2.

**Tabla N° 2: Ecuaciones utilizadas en simulaciones de reacciones de descomposición<sup>(25)</sup>.**

<b>Mecanismos</b>	$g(\alpha)$	<b>Proceso</b>
D1	$\alpha^2$	Difusión
D2	$(1-\alpha) \cdot \ln(1-\alpha) + a$	Difusión
D3	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	Difusión
D4	$(1-2/3 \cdot \alpha) - (1-\alpha)^{2/3}$	Difusión
D5	$[1/(1-\alpha)^{2/3} - 1]^2$	Difusión
F1	$-\ln(1-\alpha)$	Nucleación
A1	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	Nucleación
A2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Nucleación
A3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	Nucleación
A4	$[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	Nucleación
A5	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	Nucleación
R1	$\alpha$	Reacción interfacial
R2	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	Reacción interfacial
R3	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	Reacción interfacial

### **3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

En esta sección se describe en forma detallada el procedimiento experimental seguido para cumplir los objetivos de este trabajo. Este método experimental consistió en el estudio de las propiedades térmicas y mecánicas de una resina epoxi mezclada con partículas de cobre extrafino con el fin de caracterizarla. Las propiedades mecánicas se determinaron a través de ensayos de tracción y las propiedades térmicas Analizador Termogravimétrico (TGA).

#### **3.1. Materiales.**

Se empleo una resina epoxi llamada Diglicidiléter Bisfenol-A (DGEBA), manufacturada por Resimón-Corimón de Venezuela, cuyo peso molecular promedio es de 473 g/mol y viscosidad Brookfield de 9150 cp.

Como carga se utilizó cobre extrafino.

El solvente utilizado fue tolueno y como agente de curado se dispuso de una diamina primaria (etilendiamina o ETDA).

#### **3.2. Equipos.**

Los equipos empleados para la realización del presente trabajo son:

- Termoanalizador, TA Instrument 2950. Instituto Universitario de Tecnología de Valencia. (Laboratorio de caracterización de polímeros). Utilizado para evaluar el comportamiento térmico de las muestras.
- Máquina de ensayos universales, marca Instron, modelo TMI 1125. (I.V.I.C.). Utilizado para la realización de los ensayos mecánico de los compositos.

### 3.3. Descripción de los Equipos.

Seguidamente se presenta una descripción detallada de cada uno de los principales equipos que se utilizaron en la realización del presente trabajo.

- **Termoanalizador o Equipo para termogravimetría.**

Cuando un sólido es sometido a descomposición mediante calentamiento, se desprenden sustancias volátiles de bajo peso molecular como resultado de la degradación del polímero. En esta técnica se mide la variación de la masa respecto a la temperatura y al tiempo.

La Termobalanza o Termoanalizador es el instrumento utilizado para llevar a cabo el análisis de TG, El corazón de la Termobalanza es el horno; por cuanto allí, es donde se lleva a cabo el proceso degradativo. La muestra es colocada en portamuestras, los cuales pueden variar en forma y material. En la figura N° 23 se muestra un equipo para termogravimetría ubicado en el laboratorio de caracterización de polímeros del I.U.T.VAI.



Figura 21: Equipo para análisis termogravimétricos.

- **Máquina de ensayos universales.**

Esta máquina, consta básicamente de dos mordazas en donde se sujeta la probeta que se desea someter al ensayo, de un sistema que aplica el esfuerzo especificado a las

probetas, así como también, de diferentes controles de velocidad y un registrador gráfico que traza la curva esfuerzo-deformación con la cual se pueden calcular los siguientes parámetros: resistencia a la fluencia y a la ruptura, elongación a la fluencia y a la ruptura y el módulo de Young. La máquina típica para la realización de ensayos de tracción se muestra en la figura N° 24 el cual está ubicado en el laboratorio de polímeros del IVIC.



**Figura 22: Máquina para ensayos de tracción.**

### **3.4. Metodología Experimental**

A continuación se muestran detalladamente los pasos experimentales seguidos durante la investigación.

#### ***3.4.1. Tratamiento de la carga.***

Las partículas metálicas de cobre (Cu) utilizadas como cargas se sometieron a secado en una estufa por espacio de una hora a 110 °C para eliminarles las posibles trazas de agua.

### **3.4.2. Carga utilizada.**

Las muestras evaluadas se prepararon según las siguientes condiciones:

- a) Metal: Cu (ultrafino).
- c) Porcentajes de carga: 0, 10, 20 y 30 %.

### **3.4.3. Proceso de curado de la mezcla.**

El proceso de cura o endurecimiento de la resina epoxi, se produjo por la adición del endurecedor a dicha resina. En la evaluación se utilizó una relación molar epoxi/amina de 1:1,5.

En la preparación de la mezcla se procedió de la siguiente forma:

a.- Curado con amina (ETDA).

La mezcla ETDA/Tolueno se colocó previamente en una bureta de apreciación de 0.1 ml, encontrándose el tolueno en un 10 % respecto a la amina. Por otro lado se pesó la resina y se colocó en un reactor de vidrio de 300 ml, adicionándole posteriormente la carga; Esta mezcla se homogeneizó por espacio de 15 minutos y seguidamente se le agregó la mezcla que contiene el tolueno/ETDA gota a gota. Finalizada la adición, se controló la temperatura mediante una termocupla que estaba sumergida en la mezcla de reacción. Esto permitió conocer el aumento de la temperatura con el tiempo y así detener la agitación para luego proceder al vaciado en los moldes respectivos.

### **3.4.4 Ensayo de TGA.**

Para la realización de este ensayo se pulverizó de 8 a 10 mg. de la muestra ya curada y se introdujo en el termo-analizador, en donde se analizó, bajo atmósfera inerte de nitrógeno, en el intervalo de temperatura de 25 a 600 °C, con velocidades de calentamiento de 5, 10 15 y 20 °C/min. El termograma que se obtuvo, permitió la obtención de los parámetros cinéticos de la degradación del polímero bajo investigación.

### 3.4.5 Ensayos de tracción.

La evaluación se realizó bajo las condiciones de operación y dimensiones de probetas que se describen en la tabla N° 3 que se presenta a continuación, según las normas ASTM-638:

**Tabla No. 3. Dimensiones de la probeta y condiciones de operación para los ensayos de tracción.**

<b>Características</b>	<b>Valor</b>
Velocidad de Cruceta (mm/min).	10
Velocidad de 2da Cruceta (mm/min).	0
Humedad (%)	70
Temperatura (°C).	20
Ancho de cuello (mm)	$9.0 \pm 0.1$
Longitud (mm)	$18.0 \pm 0.1$
Espesor (mm)	$3 \pm 0.1$

## 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Siguiendo el procedimiento experimental anteriormente descrito, se obtuvieron los resultados y tendencias del sistema epoxi/amina/Cu estudiado, los cuales son presentados a continuación.

### 4.1 Análisis térmico

En la tabla N° 4 (ver apéndice I) se presentan los datos térmicos de la degradación del sistema estudiado, los cuales fueron extraídos de los correspondientes termograma.

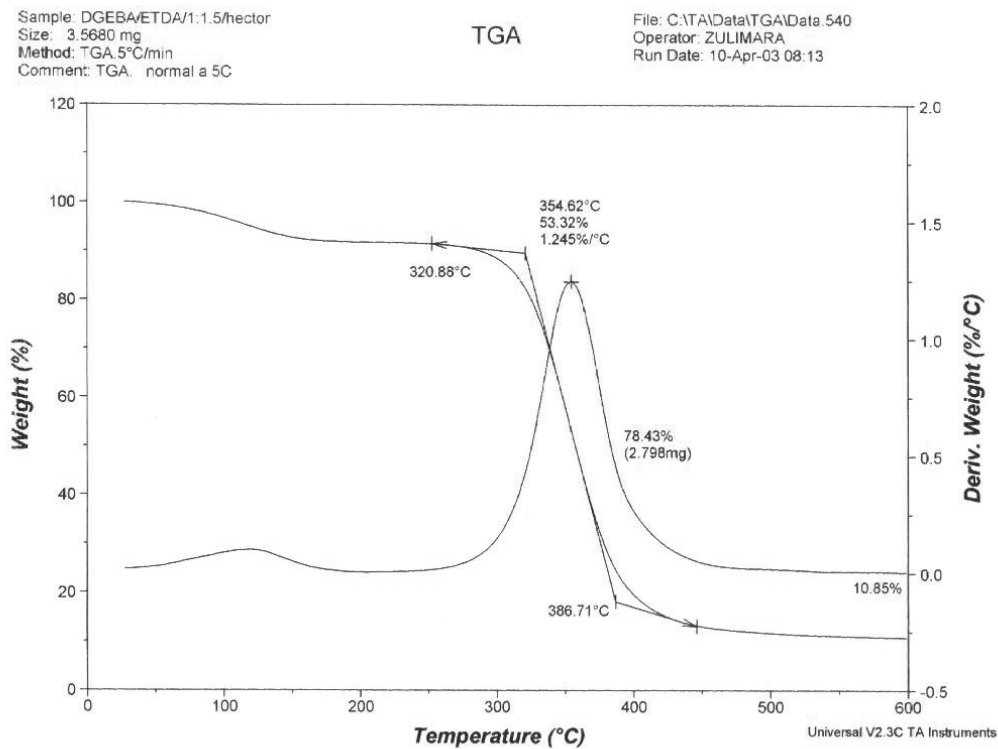
En la tabla mencionada se apreció que el intervalo de descomposición ( $T_i - T_f$ ) de la epoxi no sufrió cambios sustanciales al agregarle el cobre. La temperatura inicial de degradación para el sistema estudiado, estuvo alrededor de los 300 °C y la final cercana a los 400 °C. En cuanto a la velocidad máxima de degradación, los compositos cargados con cobre, presentaron valores de velocidad máxima inferiores a los del patrón; esto hace sospechar, la presencia de un efecto catalítico por parte del metal en la degradación del epoxi. Dicho efecto se pone en evidencia en las pérdidas de masa presentada por los compositos, en el intervalo de descomposición ( $T_i - T_f$ ). Así mismo, se evidencia esto, por la cantidad de residuo al final de la degradación.

Los materiales cargados con el metal tendieron a presentar un aumento en el residuo, similar al contenido de carga usado, lo cual indica que el contenido de resina que se degradó en los sistemas epoxi-Cu fue mayor que en el caso del patrón.

En cuanto a la velocidad de calentamiento, esta no afectó sustancialmente a las temperaturas de degradación; no obstante, la velocidad máxima de descomposición y las pérdidas de masa, si se vieron afectadas por ella.

En los termogramas (vea apéndice), se pudo apreciar que el patrón de degradación del sistema epoxi/amina estudiado, fue similar para todos los compositos. La degradación se llevó a cabo entre 300 y 400 °C, y se observaron pequeñas pérdidas de masa alrededor de los 100 °C. Estas fueron atribuidas a pérdidas de humedad, Tolueno (Pto ebullición; 111°C) y evaporación de etilendiamina (Pto de ebullición; 117 °C ). Aun cuando, los procesos de degradación de sólidos son procesos complejos que involucran procesos elementales, como ruptura de enlaces, difusión de productos gaseosos, ruptura y formación

de red cristalina, etc.; la forma de las curvas termogravimétricas obtenidas, evidencian un proceso en una sola etapa. A continuación se presenta en la figura N° 23, el termograma correspondiente al sistema epoxi/amina sin carga.



**Figura 23: Termograma del sistema epoxi/amina sin carga (patrón).**

En el mencionado termograma se evidencia el comportamiento térmico general, presentado por los sistemas epoxi evaluados.

De la tabla N° 6 a la N° 15 (ver apéndice I) se presenta el análisis realizado para seleccionar los parámetros cinéticos de la degradación de la resina bajo consideración. En el método de Coats-Redfern (tabla N° 5. Apéndice I) el orden de reacción obtenido fue diferente de uno; por otro lado, se obtuvo un factor de correlación cercano a la unidad, para cada uno de los casos analizados (ver tabla N° 6. Apéndice I).

La resina con 10, 20 y 30 % de carga presentaron órdenes de reacción similares; en cambio, en el patrón, el orden de reacción fue el menor (1,1) y para la resina con 30 % de

carga, el orden de reacción tendió a ser el mayor de todos. Se aprecia claramente, que el orden de reacción estuvo principalmente afectado por el % de carga, no así, por la velocidad de calentamiento.

Cabe resaltar, que el orden de reacción no posee significado físico en los métodos empleados; si no que viene a ser un orden aparente, que da una idea de la complejidad del proceso. A mayores porcentajes de carga el orden de reacción tendió a incrementarse.

Ahora bien, en todos los casos analizados se obtuvieron factores de correlación muy cercanos a la unidad. La linealidad es el criterio que permite obtener las energías de activación de acuerdo a los métodos de Coats-Redfern y Van Krevelen.

En la tabla N° 5 (Apéndice I), se presentan los valores de energías de activación y los mecanismos de reacción para las muestras epoxi/amina estudiadas. Dichos valores se desprenden de los presentados en las tablas de la N° 6 hasta la N° 15 (Apéndice I).

En la tabla N° 5 (Apéndice I), se aprecia que el mecanismo predominante para el caso de los compositos fue el D5. Este mecanismo esta referido a un modelo de difusión que sigue la ley de difusión tridimensional (transporte en tres direcciones). En cambio, en el material sin carga por el método de Romero-García presentó un mecanismo de degradación tipo D3, lo cual corresponde a una ley de difusión tridimensional (transporte en tres direcciones). En todos los casos hubo una correspondencia entre el mecanismo de reacción calculado por el método de Romero-García y Van Krevelen; excepto en el patrón. De acuerdo al método de Van Krevelen, en el patrón los mecanismos variaron de acuerdo con la velocidad de calentamiento y se acercaron a una difusión D2 (difusión en dos dimensiones con geometría cilíndrica) y a reacciones interfaciales R1 (reacción interfacial en una dirección y de orden cero) y R2 (reacción interfacial en dos direcciones con geometría cilíndrica). Las reacciones interfaciales se refieren a reacciones que ocurren en la interfase entre el sólido degradado y el sólido sin degradar y las que pueden adquirir importancia durante el proceso degradativo.

En cuanto a la energía de activación, en algunos de los casos se presentaron discrepancias apreciables entre los valores de energía de activación calculados por los métodos de Van Krevelen y Cotas-Redfern. Se observaron diferencias marcadas en los sistemas: Patrón, 10 y 20 %; sobre todo a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

Los valores de energía de activación calculados de acuerdo al método de Romero-García, están dentro de los obtenidos según los métodos de Van Krevelen y Cotas-Redfern. De lo anterior se deduce que el metal afecta significativamente el mecanismo de degradación, pues, este propicia procesos de difusión del tipo D5.

En la figura siguiente se aprecia la variación de la energía de activación en función del porcentaje de carga.

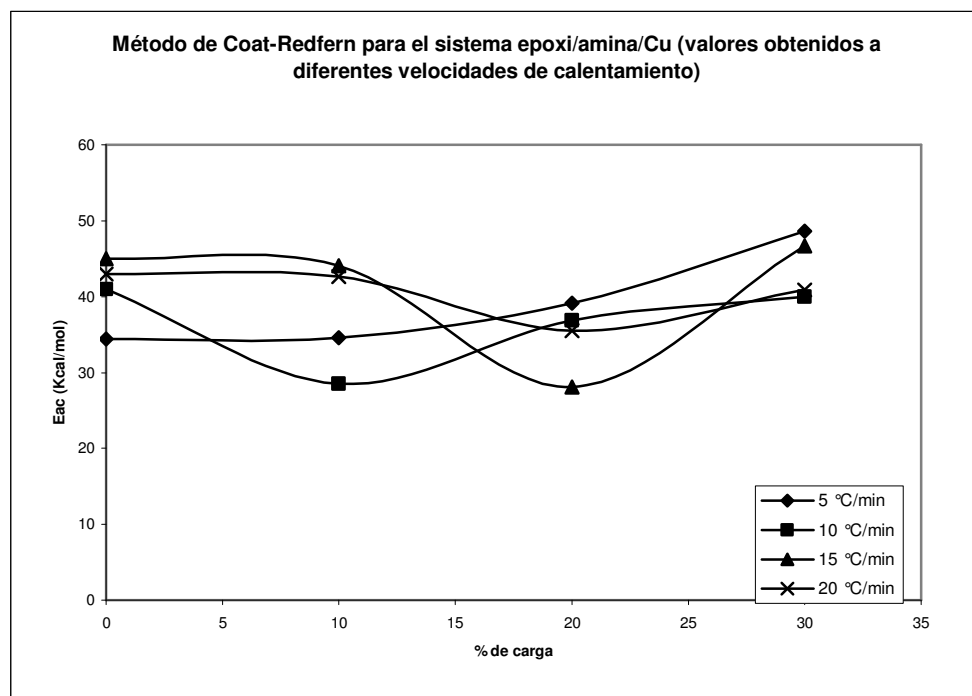
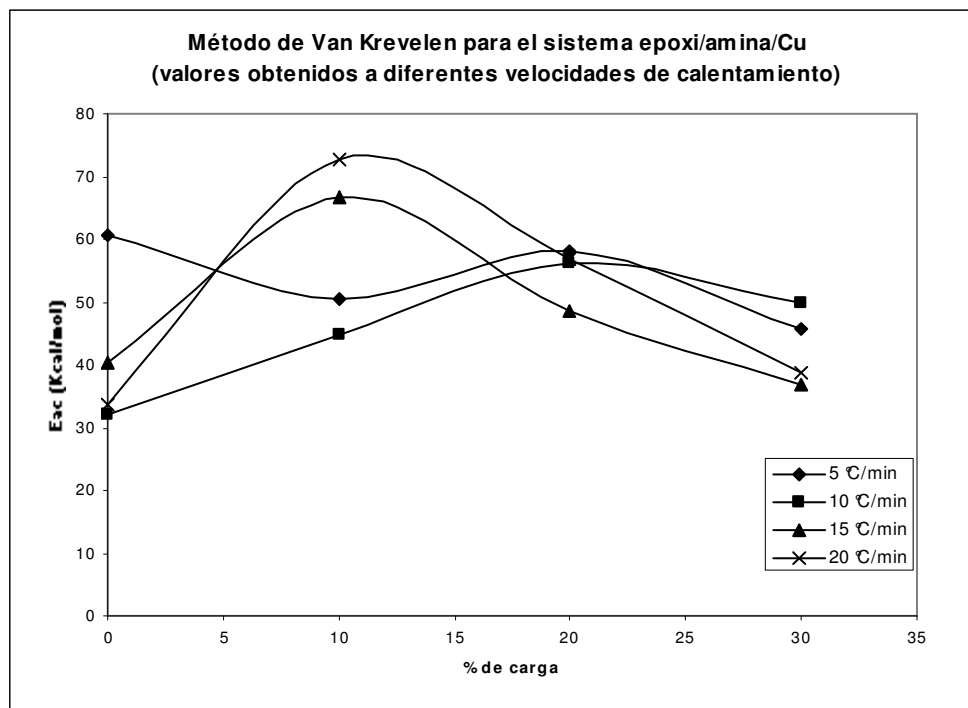


Figura 24: Energía de activación calculada según el método de Coats-Redfern.

En la misma, se observa claramente, que la variación de la energía de activación en función de la carga depende de la velocidad de calentamiento. Los cambios pronunciados se observaron a una velocidad de 15 °C/min, así mismo, estas fueron complejas e irregulares.



**Figura 25: Energía de activación calculada según el método de Van Krevelen.**

En relación al método de Van Krevelen (figura N° 25), la variación de la energía de activación en función del porcentaje de carga, presentó un comportamiento diferente al obtenido por Coats-Redfern (figura N° 24). En el caso de Van Krevelen, el estudio a 5 y 10 °C/min presentó un comportamiento similar en cuanto a los valores de energía de activación, excepto, en el patrón (muestra sin carga), en el cual se observó una variación brusca de la energía de activación. De manera análoga, a 15 y 20 °C/min se presentó una tendencia de energía de activación Vs el porcentaje similar.

En las figuras N° 26 y 27, se muestra la relación entre la energía de activación y el porcentaje de carga, según el método de Romero-García. En ambas figuras, se puede apreciar igual comportamiento de la energía de activación, al aislar el efecto de la temperatura y el efecto de la conversión sobre la degradación (los valores de energía de activación se encuentran en la tabla N° 5).

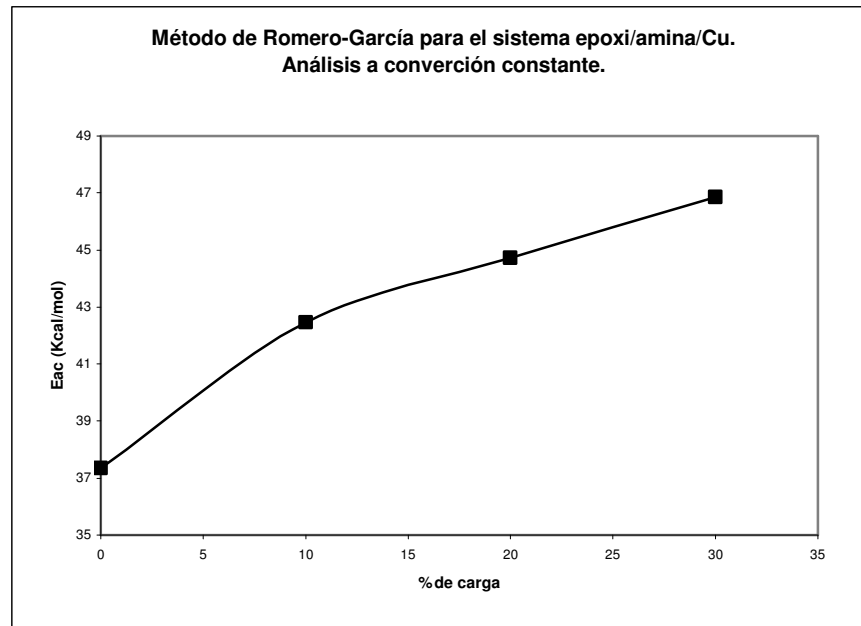


Figura 26: Energía de activación calculada según Romero-García a conversión constante.

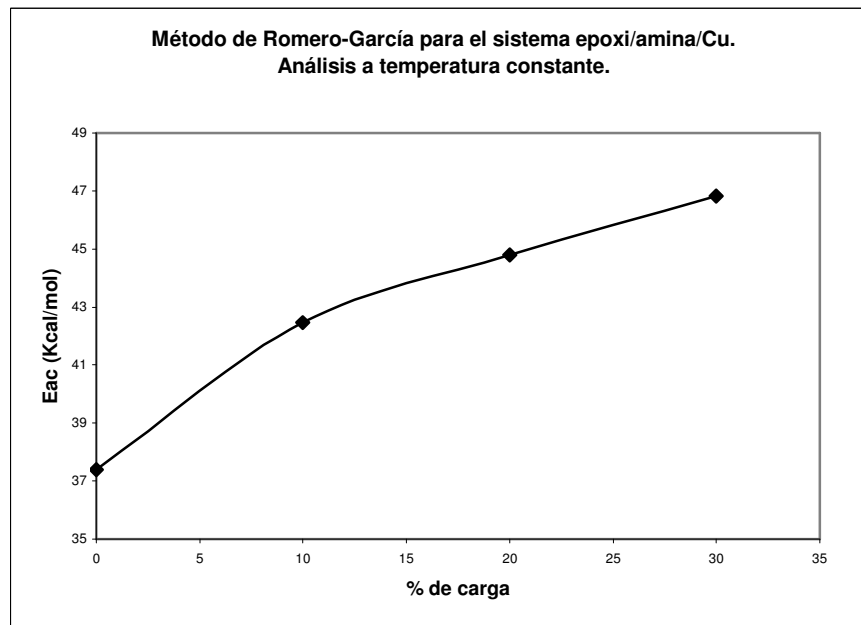


Figura 27: Energía de activación calculada según Romero-García a temperatura constante.

Cabe resaltar, que con los modelos cinéticos que rigen la descomposición térmica de las muestras analizadas, por el método de Romero-García, se logra obtener el ajuste

correspondiente a líneas rectas que pasan por el origen de coordenadas, durante un análisis a temperatura constante. Cualquier otro modelo, genera líneas que no pueden considerarse rectas. En la figura N° 28 y 29, aparecen las representaciones para la muestra epoxi/amina sin carga, bajo un análisis a temperatura constante y a conversión constante, respectivamente.

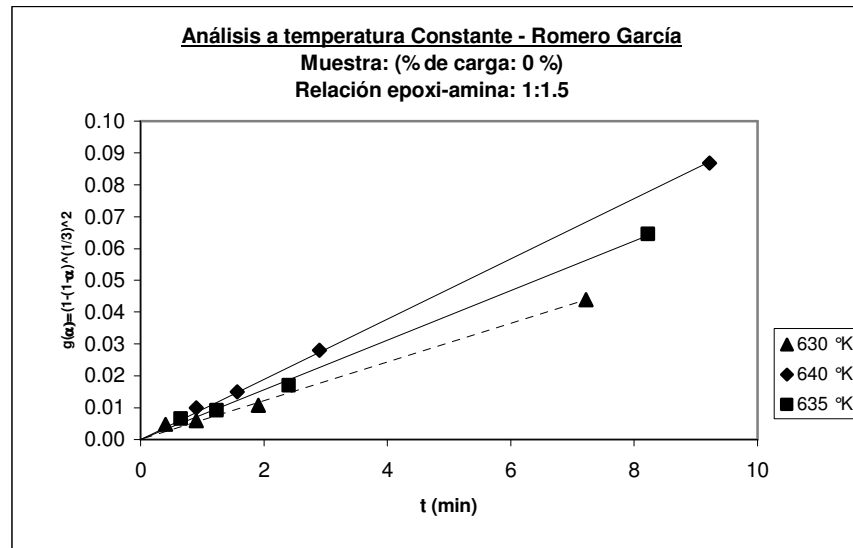


Figura 28: Representación de los valores obtenidos en el análisis a temperatura constante bajo el método de Romero-García.

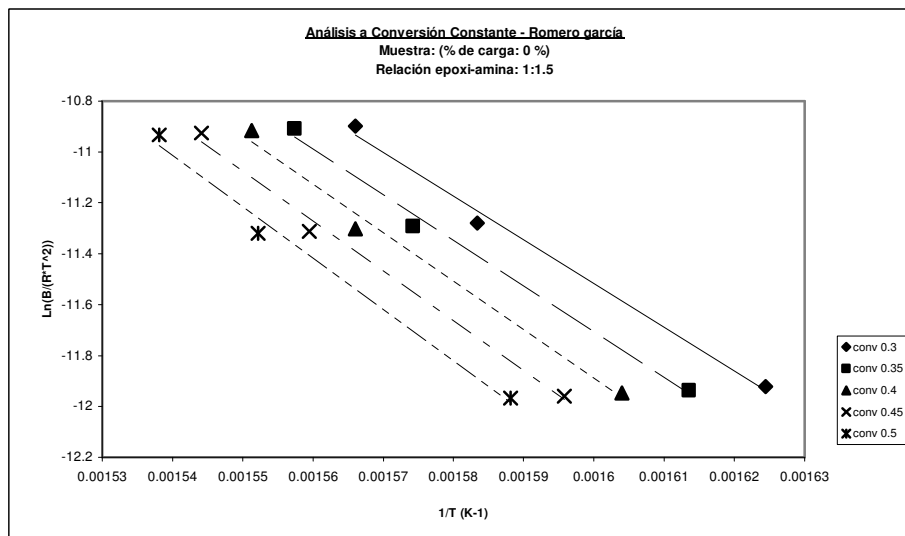
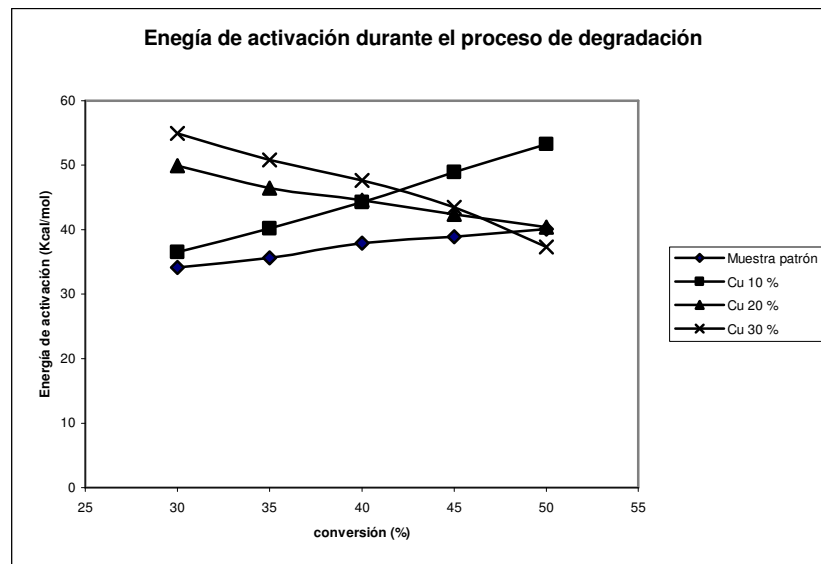


Figura 299: Representación de los valores obtenidos en el análisis a conversión constante bajo el método de Romero-García.

En la tabla N° 16 (Apéndice I), se encuentran los valores de energía de activación, obtenidos mediante la intercepción de las curvas termogravimétricas con los planos de conversión y temperatura constantes seleccionados. Las energías de activación encontradas mediante este proceso, se graficaron con la finalidad de monitorear este parámetro, a medida que el composito se degradaba. Dichos valores se presentan en la figura N° 30.



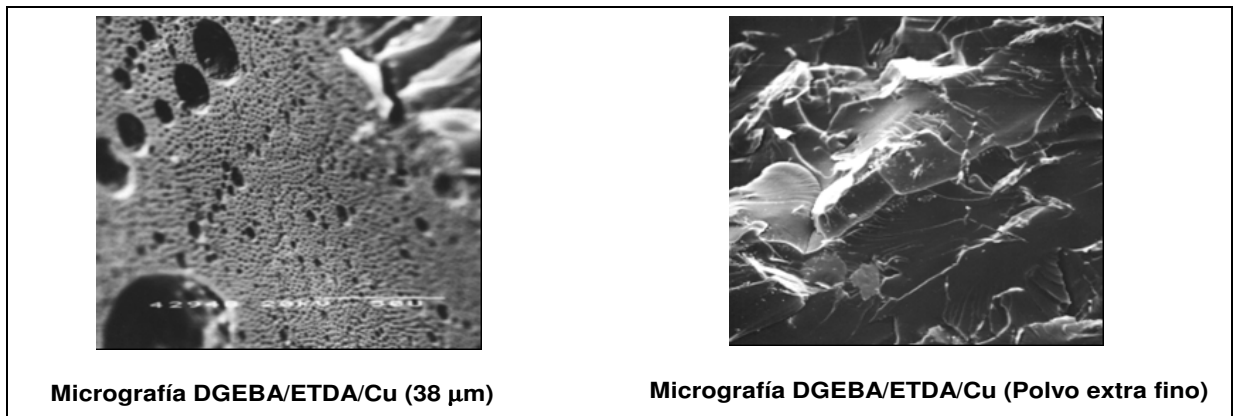
**Figura 30: Monitoreo de la evolución de la energía de activación durante el proceso degradativo.**

En dicha figura, se puede apreciar claramente que el porcentaje de carga en el composito, juega un papel importante en los valores de energía de activación obtenidos. Para el sistema en estudio, se pudo constatar, que en las muestras sin carga y con un 10 % de carga, la máxima energía de activación del proceso degradativo se encuentra al final del mismo, no siendo así, para las muestras con un 20 y 30 % de carga. En éstas, la máxima energía de activación del proceso, se encuentra al inicio del mismo. Con esto, se pone en evidencia, el papel que juega el porcentaje de carga en el comportamiento térmico del sistema en estudio.

Cabe resaltar, que el estudio de resinas epoxi cargadas con cobre, utilizando un tamaño de partícula de 250 msh y una relación molar epoxi/amina de 1:1.5, dio como resultado, una energía de activación de 43 Kcal/mol y un proceso de nucleación (F1), al aplicar el método de Van Krevelen a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y utilizando un porcentaje de carga del 30 % en peso con respecto a la resina<sup>(33)</sup>. Lo anterior

nos hace pensar, que a menor tamaño de partícula, los procesos de difusión tienden a predominar sobre los de nucleación, cuando el sistema epoxi/amina/Cu es sometido a degradación térmica.

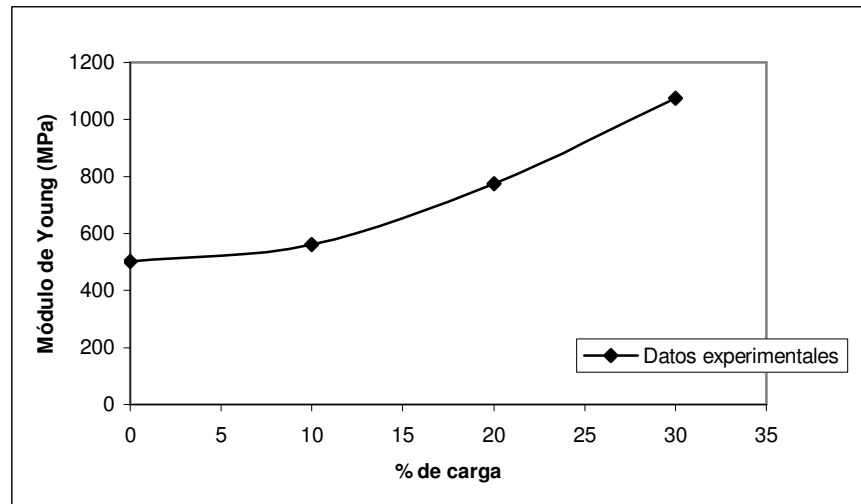
Por otro lado, se ha observado, que a nivel de micro estructura, se presenta una elevada adherencia y homogenización del cobre en la matriz epoxi, cuando se utilizan partículas ultrafinas de dicho metal. En el caso de mayores tamaños de partículas metálicas, tienden a formarse poros en la matriz epoxi, lo cual hace que se debilite el material y por ende, a disminuir las propiedades mecánicas<sup>(34)</sup>. Las micrografías tomadas en dicho estudio se presentan a continuación:



**Figura 31: Micrografía de resina epoxi (DGEBA) cargada con partículas de cobre.**

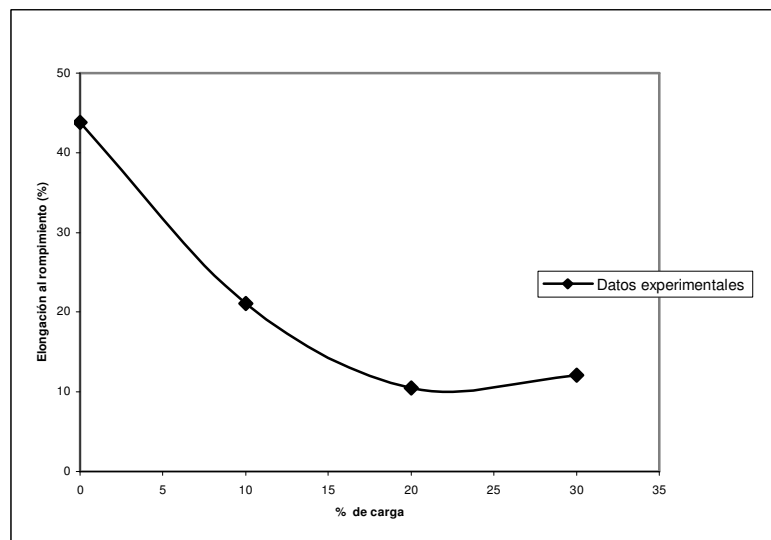
#### **4.2 Propiedades mecánicas**

En la tabla N° 17 (vease apéndice I), se presentan los resultados obtenidos mediante la realización de los ensayos mecánicos a las probetas del sistema epoxi/amina cargados con cobre al 0, 10, 20 y 30 % en peso de carga con respecto a la resina. En la misma se puede apreciar como hay un aumento del módulo de Young a medida que se aumenta el porcentaje de carga dentro de la matriz polimérica. (ver figura N° 32).



**Figura 32: Efecto del porcentaje de carga sobre el módulo de Young.**

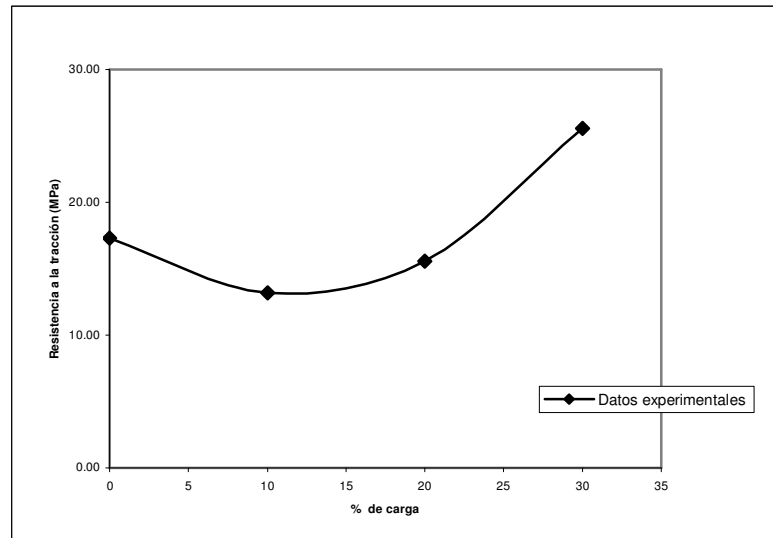
En la figura N° 33, se puede apreciar que el porcentaje de carga dentro de la matriz polimérica (epoxi), causa una disminución en los valores de elongación al rompimiento del sistema epoxi/amina, lo cual, es indicio de que la carga disminuye la elasticidad del compuesto, a pesar de que esta aumenta ligeramente al usar un 30 % de carga.



**Figura 33: Efecto del porcentaje de carga sobre la elongación del sistema epoxi/amina.**

El efecto del porcentaje de carga sobre la resistencia a la tracción del sistema estudiado se puede apreciar en la figura N° 34. En la gráfica se puede apreciar que la resistencia a la tracción del sistema epoxi/amina disminuye cuando se le agrega un 10 % de

cobre a la matriz epoxi, pero ésta aumenta al utilizar 20 y 30 % en peso de partículas de cobre.

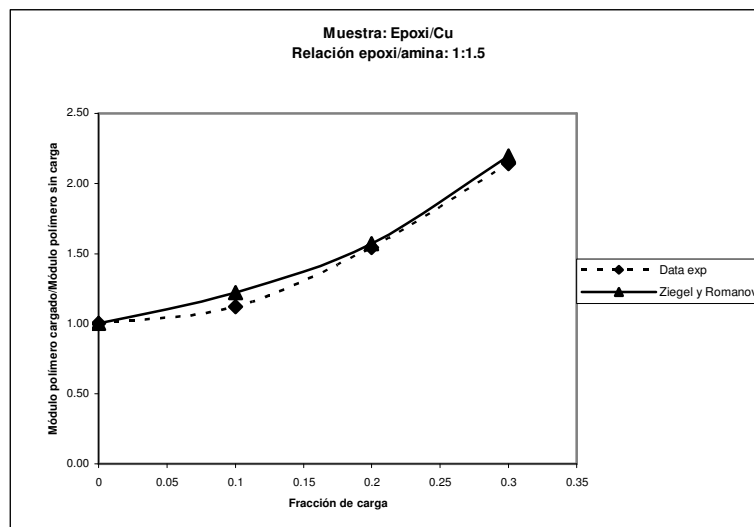


**Figura 34: Efecto del porcentaje de carga sobre la resistencia a la tracción del sistema epoxi/amina.**

Los valores obtenidos experimentalmente de módulo de Young, elongación y resistencia a la tracción, se adimensionalizaron mediante la división del valor experimental obtenido para el compuesto cargado, entre el valor experimental obtenido para la muestra patrón. Este proceso se realizó con la finalidad de comparar estos resultados, con los obtenidos mediante el uso de modelos matemáticos propuestos en la literatura.

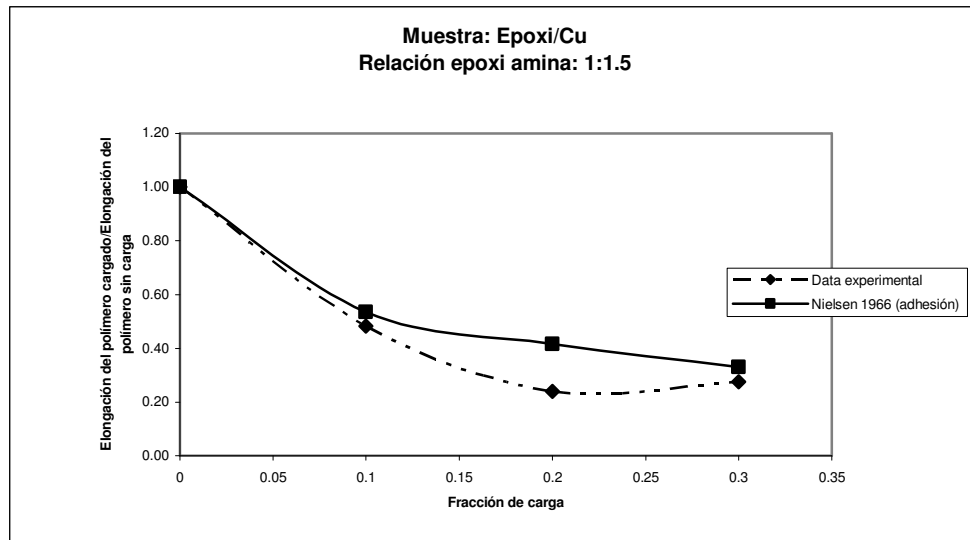
En el caso del módulo de Young, los valores experimentales y los obtenidos mediante los modelos matemáticos, se encuentran reflejados en la tabla N° 18 (Apéndice I). En dicha tabla, se puede apreciar que los valores adimensionales que más se asemejan a los valores experimentales, son los obtenidos mediante la ecuación de Ziegel-Romanov<sup>(32)</sup>, con  $\Delta R/R_0$  igual a 0.22. (ver figura N° 35). En esta ecuación, se considera que existe una fuerte adhesión entre el polímero y la carga, debida a la interacción físico-química entre los mismos, y además, que esta contribuye a la disipación de la energía aplicada al sistema, lo cual se convierte en un aumento del módulo de Young a medida que se aumenta la concentración de carga, con lo cual se puede decir que el polímero se hace menos elástico a medida que se aumenta la cantidad de partículas de cobre, como se puede apreciar en los

valores de elongación obtenidos experimentalmente (ver tabla N° 17. Apéndice I). Los datos adimensionalizados del módulo de Young, se cotejaron con las ecuaciones propuestas por Nielsen<sup>(14, 15)</sup>, Eilers Van Dicjk<sup>(17)</sup> y Zato-Furukawa<sup>(18)</sup> (ver anexos), pero éstas no arrojaron resultados satisfactorios, probablemente, porque toman consideraciones que no se aplican para este tipo de sistemas, como por ejemplo: El sistema debe cumplir con la ley de Hook, no debe existir fuerzas triaxiales dentro del sistema, no deben existir efectos de corte alrededor de las partículas, etc. Sin embargo, el comportamiento predicho por estos modelos para un sistema polímero/carga donde existe adhesión entre sus constituyentes es similar al obtenido en este trabajo, debido a que estos esperan un aumento en el módulo de Young al aumentar la cantidad de carga en la mezcla.



**Figura 35:** Comparación de datos experimentales con los obtenidos con la ecuación de Ziegel-Romanov.

En el caso de la elongación relativa al rompimiento, se cotejaron solo los datos experimentales con los propuestos por la ecuación de Nielsen<sup>(14, 15)</sup>, esto debido, a que actualmente no existen otros modelos propuestos para tal fin, sin embargo, a pesar de que el modelo de Nielsen no ajusta los datos de manera perfecta, la tendencia es muy similar, o sea, que para un sistema en el cual hay adhesión entre la carga y el polímero, se prevé una disminución de la elongación al rompimiento a medida que aumenta la fracción de carga dentro de la matriz epoxídica. En la figura N° 36, se puede apreciar lo antes mencionado.



**Figura 36: Comparación de datos experimentales con los obtenidos con la ecuación de Nielsen.**

En la tabla N° 20 (Apéndice I), se presentan los valores adimensionales de la resistencia a la tracción del sistema estudiado y los valores obtenidos mediante los modelos matemáticos propuestos por Nielsen<sup>(14, 15)</sup>, Eilers Van Dicjk<sup>(17)</sup> y Zato-Furukawa<sup>(18)</sup>. En dicha tabla se puede apreciar que ninguno de estos modelos se adapta a los valores obtenidos experimentalmente, siendo necesaria la evaluación de otros modelos más complejos que requieren de estudios aislados y más especializados.

## 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El análisis de los resultados obtenidos, concluyó a lo siguiente:

- Las partículas ultrafinas de cobre metálico en sistemas epoxi/amina, favorecen un proceso degradativo del tipo D5 (difusión en tres dimensiones), las mismas tienden a propiciar un efecto catalítico sobre la degradación térmica de la resina epoxi.
- En cuanto al comportamiento térmico, la carga no produjo cambios significativos en el intervalo de degradación ( $T_i - T_f$ ), ni en la forma de la curva masa Vs temperatura.
- Solo en el caso del patrón, no se obtuvo una correlación entre el mecanismo de reacción obtenido por el método de Van Krevelen y el obtenido por el método de Romero-García. En general, en los compositos, el proceso degradativo siguió un modelo de difusión D5.
- El método de Romero-García, a diferencia del de Coats-Redfern y Van Krevelen, permite obtener una energía de activación considerando un proceso global, en donde la velocidad de calentamiento juega un papel muy importante; así mismo, los efectos de la conversión y de la temperatura, los analiza por separado. Esto permite tener una idea mas cercana de lo que realmente esta ocurriendo a nivel de la degradación de un sólido.
- En el estudio bajo consideración, la energía de activación obtenida por el método de Romero-García, estuvo dentro de los valores de energía obtenidos por los métodos de Van Krevelen y Coats-Redfern.
- Al utilizar el método de Romero-García en la evaluación cinética bajo consideración, se observó que, el valor máximo de energía de activación en el patrón y el composito con 10 % de carga se encuentra a conversiones elevadas. No obstante, al aumentar el porcentaje de cobre al 20 o 30 %, la mayor energía de activación se encuentra a bajas conversiones.
- El porcentaje de cobre dentro de la matriz epoxídica afecta el orden de reacción de la descomposición térmica, no siendo así, con la variación de la velocidad de calentamiento.
- El cobre actúa como agente reforzante en las propiedades mecánicas del composito apoxi/amina/Cu, debido a que éste aumenta los valores del módulos de Young, disminuye la elongación del polímero al ser sometido a esfuerzo y aumenta su resistencia a la tracción de manera significativa.

- Se pueden predecir los valores de módulo de Young del sistema epoxi/amina/Cu mediante la utilización del modelo de Ziegel-Romanov<sup>(32)</sup>.

Para la realización de estudios posteriores se deben tomar en consideración las siguientes recomendaciones:

- Cuando se aplique el método de Romero-García, se deben seleccionar velocidades de calentamiento inferiores a las tomadas en este trabajo, debido a que con esto se lograría obtener más datos para la linealización durante el análisis a temperatura constante y a conversión constante. Además, se disminuiría el riesgo de obtener diferenciales de temperatura dentro de la muestra, durante el proceso degradativo.
- Se deben realizar estudios mas especializados para obtener modelos matemáticos que puedan predecir el comportamiento de las propiedades mecánicas del composito a medida que se aumenta la cantidad de carga en el mismo, debido a que el objetivo de este trabajo es el de solo tratar de utilizar dichos modelos de una forma empírica y así comparar los resultados obtenidos experimentalmente con las consideraciones tomadas en cada modelo.

**6. BIBLIOGRAFÍA**

1. **R. Houwink y G. Salomon.** Adherencia y adhesivos. Enciclopedia Industrial. Tomo 3. Ediciones URMO. España. 1.978. Pag.282.
2. **Z. Brito y G. Sánchez.** Influence of metallic filler on the thermal and mechanical behavior in composites of epoxy matrix. Elsevier Science Ltd. Composite Structures 48 (2000) 79-8, (2.000).
3. **Z. Brito y G. Sánchez.** Estudio térmico, cinético y estructural en compuestos DGEBA/ETDA. Información tecnológica (CIT). ISSN 0716-8756. Vol. 7, No. 4, (1.996).
4. **W. Fisch y W. Hofmann.** The hardening mechanism of epoxy resins. F. Polymer Sci. 12 (1.954). Pp. 497.
5. **Indra K. Varma y P. V. Satya Bhama.** Effect of amines on curing characteristics and properties. Journal of Composite Materials. Vol. 20 - September 1.986.
6. **J. A. Brydson.** Plastics materials. Sixth edition. Butlerworth. Heinemann. 1.995. Pp. 745.
7. **H. H. Levine.** Recent developments in high-temperature adhesives. 140th Meeting Am. Chem. Soc. Chicago. 1.961. Silver-epoxy solders bond sensitive parts without heat. Chem. & Eng. New. 40 (4) (1.962) 57.
8. **E. Janis.** Elevated temperature resistant metal to metal adhesives derivated from organic polymer systems. A.S.T.M. Symposium on adhesion and adhesive. San Francisco. 1.959.
9. Silver-epoxy solders bond sensitive parts without heat, Chem. & Eng. News, 40 (4) (1.962) 57.
10. **Yoshinobu Nakamura, Miho Yamaguchi, Masayoshi okubo y Tsunetaka Matsumoto.** Effect of Particle on Mechanicals properties of Epoxy Resin Filled With Angular - Shaped Silica. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 44, Pag. 151-152. 1.992.
11. **S. G. Hong and T. C. Wang.** Effect of copper oxides on the thermal oxidative degradation of epoxy resin. Journal Applied Polymer Science. Vol. 52, 1339-1351. 1994.

12. **Schmith, R. G. And Bell, J. A.** Epoxy adhesion to metals. Advances in polymer Science. Vol. 75. Springer-Verlag. Berlin. 1.986.
13. **Shackelford, J. F.,** Ciencia de los materiales para ingenieros. 4 ta. Edición. Prentice-Hall Hispanoamericana S. A. México. (1.998).
14. **Lawrence E. Nielsen.** Simple theory of Stress-Strain properties of filled polymers. Journal of applied polymer science. Vol. 10, Pp. 97-103. (1.966).
15. **L. E. Nielsen.** Mechanicals properties of polymers and composites. Marcel Dekker Inc., New York. (1.970).
16. **Kerner, E. H.** Process Physic Society (London). 69B, 808. (1.946).
17. **Eilers, H.** Kolloid-Z. 97, 313. (1.941).
18. **Sato, Y. And J. Furukawa, J.** Fac. Textile Sci. Tech. Shinshu Univ. (Japan), 35F, 1. (1.962); Rubber Chem. Technol., 36, 1081. (1.962).
19. **Wen-Yen C. And Wen-Der Y.** Polypropylene composites. II: Structure-Property relationships in two-and three-component polypropylene composites. Polymer Eng. And Sci., May, Vol. 32, N° 10. (1.992).
20. **Freeman, E., Carroll, B.,** Journal of Physic and Chemistry, 62,394 (1958).
21. **Coats, A. W. Y Redfern, J. P.,** Nature (London), January 4, 201 (1964).
22. **Horowitz, H. And Metzger, G.** Analytical Chemistry, 35, 1464. (1963).
23. **Criado, J. M., Dollimore, D. Y Heal, G. R.,** Thermochem. Acta, 54, 159 (1.982).
24. **Ester Vidal Sanchez, Myrna Clemente.** Comportamiento térmico de compuestos de base epoxi cargados con aluminio, óxido de aluminio y mezclas de ambos. Trabajo de Post-Grado. Intituto Universitario de Tecnología de Valencia. 2.001.
25. **A. Romero Salvador and E. García Calvo.** Kinetic análisis of thermogravimetric data; Discrimination of integral models. Elsevier Science Ltd. Thermochemica Acta, 73 (1.994) 101-108.
26. **Krevelen, D.; Hereden, C. & Huntjen, F.** Fuel. 30.253; 1.951.
27. **Angulo S. J.,** Caracterización Físico química de polímeros. 1ra. Adición. Limaza Noriega Editores. Mexico. (1.994).
28. **Martinez de Las Marias, P.** Química física de los altos polímeros y materiales plásticos. 1ra. Edición. Editorial Alambra. Madrid. (1.972).

29. **Dodd, G L. y Tonge K.** Analytical Chemistry by open learning thermal method. (1.987).
30. **Ureta, E.** Polímeros. Estructuras, propiedades y aplicaciones. Editorial Limusa. 1ra. Edición. (1.989).
31. **Shigeo Nakamura, Yasuo Saegusa, Hideo Yanagisawa, Masato Touse, Toshiyuki Shirai y Tadatomi Nishikubo.** Thermal analysis of epoxy curing using polyfunctional active esters as curing agents. Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam. Thermochemica Acta, 183 (1.991) 269-277. Pag. 269.
32. **K. D. Ziegel and Romanov.** Modulus in Elastomer composites (inorganic filler). Journal of applied polymer science. Vol. 17. PP. 1119-11131. (1.973).
33. **Z. Brito and V. Torrealba.** Automatic system for kinetic characterization in compound materials. Numerical methods in engineering simulation. Editor M. Cerrolaza. Computational mechanics publication. 1996.
34. **Z. Brito, F. Ocanto y C. Urbina.** Caracterización morfológica de una resina epoxi cargada con metales de transición. Acta del congreso CONAMET-Symposium. Materia 2.002. Noviembre. Santiago de Chile. PP 799-802. Vol. II.

## 7. APÉNDICES

### 7.1 Apéndice I

#### 7.1.1 Propiedades térmicas

La realización de los ensayos termogravimétricos al sistema epoxi/amina/Cu, dio como resultado los valores que se presentan en la tabla siguiente:

**Tabla N° 4. Datos térmico de la degradación del sistema epoxi/amina/Cu**

% de carga	Vcal	Ti (°C)	Tf (°C)	Tmáx	Vmáx	Pérdida de masa	Residuo (%)
	°C/min			°C	%/°C	Ti-Tf (mg)	
0	5	320.88	386.71	354.62	1.245	2.20	10.85
	10	337.98	403.93	370.06	1.341	0.72	7.23
	15	343.53	409.45	375.99	1.382	0.59	6.77
	20	348.88	415.55	380.74	1.331	0.78	5.99
10	5	307.91	383.71	346.31	0.829	1.62	23.00
	10	314.36	392.89	355.81	0.740	1.56	24.07
	15	330.98	403.01	366.50	0.993	1.22	20.26
	20	337.65	408.16	372.43	1.048	1.13	17.89
20	5	313.11	386.96	349.87	0.913	1.49	20.02
	10	322.97	397.20	359.37	0.882	1.18	21.97
	15	326.11	406.90	367.68	0.762	1.66	23.10
	20	330.88	407.24	368.87	0.866	1.25	22.70
30	5	309.56	382.86	346.31	0.775	1.64	26.20
	10	321.16	394.95	357.00	0.807	1.70	27.08
	15	319.50	401.42	362.93	0.639	1.94	30.64
	20	325.62	406.14	368.87	0.645	2.07	30.18

Vcal: Velocidad de calentamiento.

Ti: Temperatura inicial de la degradación.

Tf: Temperatura final de la degradación.

Vmáx: Velocidad máxima a la cual ocurre la degradación.

Tmáx: Temperatura a la máxima velocidad de degradación.

En la tabla N° 5, se pueden apreciar los parámetros cinéticos de la degradación del sistema DGEBA/amina/Cu obtenidos mediante los diferentes métodos empleados.

**Tabla N° 5. Parámetros cinéticos de la degradación del sistema DGEBA/AMINA/Cu**

% de carga	Vcal (°C/min)	Ti - Tf	Métodos									
			C-R		VK		R-G (Análisis a T=Cte)			R-G (Análisis a Conv= Cte)		
			Eac (Kcal/mol)	n	Eac (Kcal/mol)	m	Eac (Kcal/mol)	A (min <sup>-1</sup> )	m	Eac (Kcal/mol)	A (min <sup>-1</sup> )	m
0	5	321-387	34.44	1.1	60.52	D2	37.39	2.70E+11	D3	37.35	2.61E+11	D3
	10	338-404	41.02	1.1	32.09	R1						
	15	343-409	45.03	1.1	40.34	R2						
	20	349-415	42.98	1.1	33.75	R1						
10	5	308-34	34.57	2.9	50.33	D5	42.47	4.90E+14	D5	42.47	4.92E+14	D5
	10	314-393	28.53	2.6	44.91	D5						
	15	331-403	44.11	2.7	66.81	D5						
	20	338-408	42.66	2.2	72.65	D5						
20	5	313-387	39.14	2.8	58.19	D5	44.80	7.41E+14	D5	44.72	7.41E+14	D5
	10	323-397	36.89	2.7	56.19	D5						
	15	326-407	28.07	2.2	48.61	D5						
	20	331-407	35.55	2.5	56.84	D5						
30	5	310-383	48.63	5.0	45.79	D5	46.81	5.23E+16	D5	46.85	5.50E+16	D5
	10	321-395	39.96	3.6	49.95	D5						
	15	319-401	46.69	6.0	36.95	D5						
	20	325-406	40.92	5.0	38.70	D5						

Vcal: Velocidad de calentamiento.

Ti: Temperatura inicial de la degradación.

Tf: Temperatura final de la degradación.

Eac: Energía de activación.

m: Mecanismo de la degradación.

n: Orden cinético de la degradación.

C-R: Método de Coats-Redfern.

VK: Método de Van Krevelen.

R-G: Método de Romero-García.

A: Factor pre-exponencial.

A continuación se presentan los valores de pendiente (P), intercepto (I) y factor de correlación (C) que permitieron escoger la mejor línea recta; La cual, es el criterio utilizado para la determinación de la energía de activación y el mecanismo de reacción según los métodos de Coat-Redfern, Van Krevelen y Romero-García.

En la tabla N° 6 se presentan los valores de P, I y C de acuerdo con el método de Coats-Redfern.

**Tabla N° 6. Análisis para la selección del orden de reacción de acuerdo al método de Coats-Redfern**

% de carga	Vcal (°C/min)	P	I	C	n
0	5	-7536.40	6.22	0.99930	1.1
	10	-8977.06	8.17	0.99880	1.1
	15	-9853.25	9.38	0.99950	1.1
	20	-9405.35	8.57	0.99890	1.1
10	5	-7564.98	6.55	0.99980	2.9
	10	-6241.95	3.72	0.99960	2.6
	15	-9654.04	9.41	0.99980	2.7
	20	-9335.12	8.75	0.99980	2.2
20	5	-8565.08	8.10	0.99970	2.8
	10	-8072.89	7.09	0.99960	2.7
	15	-6143.98	3.82	0.99960	2.2
	20	-7779.76	6.41	0.99980	2.5
30	5	-10641.61	11.72	0.99950	5.0
	10	-8744.85	8.27	0.99900	3.6
	15	-10216.17	10.71	0.99866	6.0
	20	-8955.91	8.50	0.99880	5.0

Vcal: Velocidad de calentamiento.

n: Orden cinético de la degradación.

P: Pendiente.

I: Intercepto.

C: Factor de correlación lineal.

**Tabla N° 7. Análisis para la selección del mecanismo de reacción de acuerdo al método de Van Krevelen. (Relación epoxi/amina 1:1.5). Muestra patrón.**

Mecanismo	Modelo cinético	Vcal											
		5 °C/min			10 °C/min			15 °C/min			20 °C/min		
		P	I	C	P	I	C	P	I	C	P	I	C
D1	$\alpha^2$	45.41	-127.71	0.99990	52.23	-147.31	0.99984	56.46	-159.42	0.99970	53.96	-152.57	0.99960
D2	$(1-\alpha)*\ln(1-\alpha)+\alpha$	49.53	-139.46	0.999942*	56.98	-160.86	0.99980	61.61	-174.13	0.99980	58.84	-166.52	0.99960
D3	$(1-(1-\alpha)^{(1/3)})^2$	54.19	-153.05	0.99980	62.35	-176.51	0.99950	67.44	-191.08	0.99980	64.35	-182.52	0.99940
D4	$(1-2/3*\alpha)-(1-\alpha)^{(2/3)}$	51.08	-144.41	0.99990	58.76	-166.50	0.99970	63.55	-180.20	0.99984	60.67	-172.30	0.99960
D5	$(1/(1-a)^{(1/3)}-1)^2$	64.11	-180.62	0.99930	73.78	-208.43	0.99860	79.86	-225.81	0.99930	76.08	-215.45	0.99880
F1	$(-\ln(1-\alpha))$	29.50	-82.74	0.99960	33.95	-95.53	0.99910	36.73	-103.49	0.99960	35.02	-98.80	0.99920
A1	$(-\ln(1-\alpha))^{(1/4)}$	7.38	-20.69	0.99960	8.49	-23.88	0.99910	9.18	-25.87	0.99960	8.76	-24.70	0.99920
A2	$(-\ln(1-\alpha))^{(1/2)}$	14.75	-41.37	0.99960	16.98	-47.76	0.99910	18.37	-51.75	0.99960	17.51	-49.40	0.99920
A3	$(-\ln(1-\alpha))^{(1/3)}$	9.83	-27.58	0.99960	11.32	-31.84	0.99910	12.25	-34.50	0.99960	11.67	-32.93	0.99920
A4	$(-\ln(1-\alpha))^{(3/4)}$	22.13	-62.06	0.99960	25.46	-71.64	0.99910	27.55	-77.62	0.99960	26.27	-74.10	0.99920
A5	$(-\ln(1-\alpha))^{(2/3)}$	19.67	-55.16	0.99960	22.63	-63.68	0.99910	24.49	-69.00	0.99960	23.35	-65.87	0.99920
R1	$\alpha$	22.71	-63.85	0.99990	26.12	-73.66	0.999844*	28.23	-79.71	0.99970	26.98	-76.28	0.9996*
R2	$1-(1-\alpha)^{(1/2)}$	25.94	-73.15	0.99990	29.85	-84.38	0.99970	32.28	-91.34	0.99984*	30.81	-87.32	0.99950
R3	$1-(1-\alpha)^{(1/3)}$	27.10	-76.53	0.99980	31.17	-88.25	0.99950	33.72	-95.54	0.99980	32.17	-91.30	0.99940

P: Pendiente.

I: Intercepto.

C: Factor de correlación lineal.

Vcal: Velocidad de calentamiento.

\* : Modelo seleccionado

**Tabla N° 8. Análisis para la selección del mecanismo de reacción de acuerdo al método de Van Krevelen. (Relación epoxi/amina 1:1.5). Carga: Cu (10 %).**

Mecanismo	Modelo cinético	Vcal											
		5 °C/min			10 °C/min			15 °C/min			20 °C/min		
		P	I	C	P	I	C	P	I	C	P	I	C
<b>D1</b>	$\alpha^2$	29.61	-83.49	0.99480	26.13	-73.94	0.99550	37.91	-107.15	0.99540	40.74	-115.21	0.99620
<b>D2</b>	$(1-\alpha)*\ln(1-\alpha)+\alpha$	32.31	-91.28	0.99600	28.51	-80.84	0.99650	41.36	-117.07	0.99650	44.46	-125.90	0.99730
<b>D3</b>	$(1-(1-\alpha)^{(1/3)})^2$	35.38	-100.41	0.99710	31.20	-88.96	0.99750	45.26	-128.60	0.99750	48.67	-138.31	0.99820
<b>D4</b>	$(1-2/3*\alpha)-(1-\alpha)^{(2/3)}$	33.33	-94.75	0.99640	29.40	-83.98	0.99690	42.66	-121.34	0.99680	45.86	-130.46	0.99760
<b>D5</b>	$(1/(1-\alpha)^{(1/3)}-1)^2$	41.90	-118.49	0.9985*	36.94	-104.88	0.9988*	53.58	-151.78	0.9988*	57.65	-163.37	0.9993*
<b>F1</b>	$(-\ln(1-\alpha))$	19.27	-54.12	0.99790	16.99	-47.87	0.99820	24.65	-69.45	0.99820	26.52	-74.76	0.99880
<b>A1</b>	$(-\ln(1-\alpha))^{(1/4)}$	4.82	-13.53	0.99790	4.25	-11.97	0.99820	6.16	-17.36	0.99820	6.63	-18.69	0.99880
<b>A2</b>	$(-\ln(1-\alpha))^{(1/2)}$	9.64	-27.06	0.99790	8.50	-23.93	0.99820	12.33	-34.73	0.99820	13.26	-37.38	0.99880
<b>A3</b>	$(-\ln(1-\alpha))^{(1/3)}$	6.42	-18.04	0.99790	5.66	-15.96	0.99820	8.22	-23.15	0.99820	8.84	-24.92	0.99880
<b>A4</b>	$(-\ln(1-\alpha))^{(3/4)}$	14.45	-40.59	0.99790	12.75	-35.90	0.99820	18.49	-52.09	0.99820	19.89	-56.07	0.99880
<b>A5</b>	$(-\ln(1-\alpha))^{(2/3)}$	12.85	-36.08	0.99790	11.33	-31.91	0.99820	16.43	-46.30	0.99820	17.68	-49.84	0.99880
<b>R1</b>	$\alpha$	14.80	-41.74	0.99480	13.06	-36.97	0.99550	18.95	-53.58	0.99540	20.37	-57.61	0.99620
<b>R2</b>	$1-(1-\alpha)^{(1/2)}$	16.93	-47.94	0.99660	14.94	-42.46	0.99710	21.67	-61.44	0.99700	23.30	-66.07	0.99780
<b>R3</b>	$1-(1-\alpha)^{(1/3)}$	17.69	-50.21	0.99710	15.60	-44.48	0.99750	22.63	-64.30	0.99750	24.34	-69.15	0.99820

P: Pendiente.

I: Intercepto.

C: Factor de correlación lineal.

Vcal: Velocidad de calentamiento.

\* : Modelo seleccionado

**Tabla N° 9. Análisis para la selección del mecanismo de reacción de acuerdo al método de Van Krevelen . (Relación epoxi/amina 1:1.5). Carga: Cu (20 %).**

Mecanismo	Modelo cinético	Vcal											
		5 °C/min			10 °C/min			15 °C/min			20 °C/min		
		P	I	C	P	I	C	P	I	C	P	I	C
<b>D1</b>	$\alpha^2$	33.96	-95.67	0.99520	32.31	-91.30	0.99750	27.72	-78.60	0.99630	32.22	-91.23	0.99570
<b>D2</b>	$(1-\alpha)*\ln(1-\alpha)+\alpha$	37.05	-104.56	0.99630	35.27	-99.81	0.99830	30.25	-85.94	0.99720	35.16	-99.71	0.99670
<b>D3</b>	$(1-(1-\alpha)^{(1/3)})^2$	40.55	-114.92	0.99740	38.61	-109.74	0.99900	33.11	-94.55	0.99800	38.48	-109.63	0.99770
<b>D4</b>	$(1-2/3*\alpha)-(1-\alpha)^{(2/3)}$	38.22	-108.44	0.99670	36.38	-103.54	0.99860	31.20	-89.23	0.99750	36.26	-103.44	0.99710
<b>D5</b>	$(1/(1-\alpha)^{(1/3)-1})^2$	48.01	-135.61	0.9987*	45.73	-129.53	0.9998*	39.21	-111.51	0.9991*	45.57	-129.36	0.9989*
<b>F1</b>	$(-\ln(1-\alpha))$	22.09	-62.01	0.99810	21.03	-59.20	0.99950	4.51	-12.73	0.99870	20.96	-59.13	0.99840
<b>A1</b>	$(-\ln(1-\alpha))^{(1/4)}$	5.52	-15.50	0.99810	5.26	-14.80	0.99950	18.04	-50.91	0.99870	5.24	-14.78	0.99840
<b>A2</b>	$(-\ln(1-\alpha))^{(1/2)}$	11.04	-31.00	0.99810	10.52	-29.60	0.99950	9.02	-25.46	0.99870	10.48	-29.56	0.99840
<b>A3</b>	$(-\ln(1-\alpha))^{(1/3)}$	7.36	-20.67	0.99810	7.01	-19.73	0.99950	6.01	-16.97	0.99870	6.99	-19.71	0.99840
<b>A4</b>	$(-\ln(1-\alpha))^{(3/4)}$	16.57	-46.51	0.99810	15.77	-44.40	0.99950	13.53	-38.19	0.99870	15.72	-44.34	0.99840
<b>A5</b>	$(-\ln(1-\alpha))^{(2/3)}$	14.73	-41.34	0.99810	14.02	-39.47	0.99950	12.02	-33.94	0.99870	13.97	-39.42	0.99840
<b>R1</b>	$\alpha$	16.98	-47.84	0.99520	16.16	-45.65	0.99750	13.86	-39.30	0.99630	16.11	-45.61	0.99570
<b>R2</b>	$1-(1-\alpha)^{(1/2)}$	19.41	-54.89	0.99690	18.48	-52.40	0.99870	15.85	-45.13	0.99770	18.42	-52.35	0.99730
<b>R3</b>	$1-(1-\alpha)^{(1/3)}$	20.28	-57.46	0.99740	19.30	-54.87	0.99900	16.56	-47.27	0.99800	19.24	-54.81	0.99770

P: Pendiente.

I: Intercepto.

C: Factor de correlación lineal.

Vcal: Velocidad de calentamiento.

\* : Modelo seleccionado

**Tabla N° 10. Análisis para la selección del mecanismo de reacción de acuerdo al método de Van Krevelen. (Relación epoxi/amina 1:1.5). Carga: Cu (30 %)**

Mecanismo	Modelo cinético	Vcal											
		5 °C/min			10 °C/min			15 °C/min			20 °C/min		
		P	I	C	P	I	C	P	I	C	P	I	C
D1	$\alpha^2$	26.97	-76.17	0.98810	28.87	-81.65	0.98900	21.32	-60.64	0.98370	22.09	-62.88	0.98600
D2	$(1-\alpha)*\ln(1-\alpha)+\alpha$	29.44	-83.32	0.98990	31.51	-89.30	0.99070	23.28	-66.39	0.98570	24.13	-68.83	0.98790
D3	$(1-(1-\alpha)^{(1/3)})^2$	32.24	-91.72	0.99170	34.51	-98.28	0.99240	25.50	-73.21	0.98780	26.43	-75.88	0.98970
D4	$(1-2/3*\alpha)-(1-\alpha)^{(2/3)}$	30.37	-86.55	0.99050	32.51	-92.72	0.99130	24.02	-69.09	0.98650	24.89	-71.61	0.98850
D5	$(1/(1-\alpha)^{(1/3)}-1)^2$	38.21	-108.25	0.9943*	40.90	-116.03	0.9949*	30.24	-86.36	0.990953*	31.34	-89.53	0.9926*
F1	$(-\ln(1-\alpha))$	17.57	-49.40	0.99310	18.81	-52.97	0.99370	13.90	-39.32	0.98950	14.41	-40.78	0.99130
A1	$(-\ln(1-\alpha))^{(1/4)}$	4.39	-12.35	0.99310	4.70	-13.24	0.99370	3.48	-9.83	0.98950	3.60	-10.19	0.99130
A2	$(-\ln(1-\alpha))^{(1/2)}$	8.78	-24.70	0.99310	9.40	-26.48	0.99370	6.95	-19.66	0.98950	7.20	-20.39	0.99130
A3	$(-\ln(1-\alpha))^{(1/3)}$	5.86	-16.47	0.99310	6.27	-17.66	0.99370	4.63	-13.11	0.98950	4.80	-13.59	0.99130
A4	$(-\ln(1-\alpha))^{(3/4)}$	13.18	-37.05	0.99310	14.11	-39.73	0.99370	10.43	-29.49	0.98950	10.81	-30.58	0.99130
A5	$(-\ln(1-\alpha))^{(2/3)}$	11.71	-32.93	0.99310	12.54	-35.31	0.99370	9.27	-26.21	0.98950	9.61	-27.18	0.99130
R1	$\alpha$	13.48	-38.09	0.98810	14.43	-40.82	0.98900	10.66	-30.32	0.98370	11.05	-31.44	0.98600
R2	$1-(1-\alpha)^{(1/2)}$	15.43	-43.77	0.99090	16.52	-46.91	0.99160	12.20	-34.90	0.98680	12.65	-36.19	0.98890
R3	$1-(1-\alpha)^{(1/3)}$	16.12	-45.86	0.99170	17.26	-49.14	0.99240	12.75	-36.60	0.98780	13.22	-37.94	0.98970

P: Pendiente.

I: Intercepto.

C: Factor de correlación lineal.

Vcal: Velocidad de calentamiento.

\* : Modelo seleccionado

**Tabla N° 11. Análisis para la selección del mecanismo de reacción de acuerdo al método de Romero-García (análisis a temperatura constante). (Relación epoxi/amina 1:1.5). Muestra patrón.**

Mecanismo	Modelo cinético	Temperatura (°K)								
		630			635			640		
		P	I	C	P	I	C	P	I	C
D1	$\alpha^2$	0.03270	0.01970	0.99910	0.03900	0.02200	0.99980	0.04030	0.05110	0.99610
D2	$(1-\alpha)*\ln(1-\alpha)+\alpha$	0.02060	0.00790	0.99800	0.02580	0.00720	0.99930	0.02880	0.01650	0.99880
D3 *	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	0.00610	0.00000	0.9942	0.00940	0.00000	0.99930	0.00780	0.00000	0.99770
D4	$(1-2/3*\alpha)-(1-\alpha)^{2/3}$	0.00500	0.00150	0.99750	0.00640	0.00110	0.99890	0.00730	0.00300	0.99940
D5	$(1/(1-\alpha)^{1/3}-1)^2$	0.00980	0.00150	0.99220	0.01470	0.00670	0.99210	0.01990	0.01110	0.99600
F1	$(-\ln(1-\alpha))$	0.07230	0.18500	0.99930	0.08220	0.20660	0.99860	0.08600	0.26240	0.99320
A1	$(-\ln(1-\alpha))^{1/4}$	0.01810	0.04630	0.99930	0.02050	0.05160	0.99860	0.02150	0.06560	0.99320
A2	$(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$	0.03610	0.09250	0.99930	0.04110	0.10330	0.99860	0.04300	0.13120	0.99320
A3	$(-\ln(1-\alpha))^{1/3}$	0.02410	0.06170	0.99930	0.02740	0.06890	0.99860	0.02870	0.08750	0.99320
A4	$(-\ln(1-\alpha))^{3/4}$	0.06630	0.29390	0.99730	0.07160	0.32460	0.99520	0.07130	0.38720	0.98630
A5	$(-\ln(1-\alpha))^{2/3}$	0.03200	0.34000	0.99620	0.06700	0.37270	0.99350	0.06570	0.43580	0.98340
R1	$\alpha$	0.04550	0.18060	0.99530	0.04740	0.26860	0.96900	0.04330	0.25880	0.97200
R2	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	0.02860	0.09190	0.99780	0.03080	0.10470	0.99530	0.03030	0.13230	0.98470
R3	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	0.02060	0.06150	0.99840	0.02260	0.06970	0.99670	0.02270	0.08830	0.98800

\* Modelo seleccionado.

I: Intercepto.

C: Factor de correlación lineal.

P: Pendiente.

**Tabla N° 12. Análisis para la selección del mecanismo de reacción de acuerdo al método de Romero-García (análisis a temperatura constante). (Relación epoxi/amina 1:1.5). Carga: Cu (10 %).**

Mecanismo	Modelo cinético	Temperatura (°K)								
		625			630			635		
		P	I	C	P	I	C	P	I	C
<b>D1</b>	$\alpha^2$	0.01850	0.04180	0.96930	0.01970	0.05700	0.96690	0.01890	0.08550	0.96050
<b>D2</b>	$(1-\alpha)*\text{Ln}(1-\alpha)+\alpha$	0.01140	0.02140	0.97560	0.01250	0.02950	0.97440	0.01240	0.04580	0.96900
<b>D3</b>	$(1-(1-\alpha)^{(1/3)})^2$	0.00320	0.00480	0.9817	0.00360	0.00660	0.98160	0.00370	0.01070	0.97730
<b>D4</b>	$(1-2/3*\alpha)-(1-\alpha)^{(2/3)}$	0.00270	0.00480	0.97780	0.00300	0.00660	0.97700	0.00300	0.01040	0.97200
<b>D5 *</b>	$(1/(1-\alpha)^{(1/3)}-1)^2$	0.00500	0.00440	0.99090	0.00610	0.00600	0.99210	0.00670	0.01100	0.98980
<b>F1</b>	$(-\text{Ln}(1-\alpha))$	0.04170	0.23970	0.95440	0.04210	0.28340	0.95520	0.03900	0.35260	0.95310
<b>A1</b>	$(-\text{Ln}(1-\alpha))^{(1/4)}$	0.01040	0.05990	0.95440	0.01050	0.07090	0.95520	0.00970	0.08810	0.95310
<b>A2</b>	$(-\text{Ln}(1-\alpha))^{(1/2)}$	0.02090	0.11990	0.95440	0.02110	0.14170	0.95520	0.01950	0.17630	0.95310
<b>A3</b>	$(-\text{Ln}(1-\alpha))^{(1/3)}$	0.01390	0.07990	0.95440	0.01400	0.09450	0.95520	0.01300	0.11750	0.95310
<b>A4</b>	$(-\text{Ln}(1-\alpha))^{(3/4)}$	0.03130	0.17980	0.95440	0.03160	0.21260	0.95520	0.02920	0.26440	0.95310
<b>A5</b>	$(-\text{Ln}(1-\alpha))^{(2/3)}$	0.02760	0.15980	0.95440	0.02810	0.18890	0.95520	0.02600	0.23500	0.95310
<b>R1</b>	$\alpha$	0.02740	0.21830	0.93510	0.02580	0.25370	0.93250	0.02210	0.30450	0.92870
<b>R2</b>	$1-(1-\alpha)^{(1/2)}$	0.01690	0.11450	0.94510	0.01650	0.13430	0.94440	0.01470	0.16400	0.94150
<b>R3</b>	$1-(1-\alpha)^{(1/3)}$	0.01210	0.07750	0.94830	0.01190	0.09120	0.94810	0.01070	0.11200	0.94550

\* Modelo seleccionado.

I: Intercepto.

C: Factor de correlación lineal.

P: Pendiente.

**Tabla N° 13. Análisis para la selección del mecanismo de reacción de acuerdo al método de Romero-García (análisis a temperatura constante). (Relación epoxi/amina 1:1.5). Carga: Cu (20 %).**

Mecanismo	Modelo cinético	Temperatura (°K)								
		620			625			630		
		P	I	C	P	I	C	P	I	C
D1	$\alpha^2$	0.01490	0.04160	0.98940	0.01810	0.04910	0.98990	0.02020	0.06230	0.98010
D2	$(1-\alpha)*\ln(1-\alpha)+\alpha$	0.00890	0.02180	0.99150	0.01120	0.02530	..9921	0.01300	0.03210	0.98410
D3	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	0.00240	0.00500	0.9935	0.00310	0.00570	0.99410	0.00380	0.00720	0.98790
D4	$(1-2/3*\alpha)-(1-\alpha)^{2/3}$	0.00210	0.00490	0.99220	0.00270	0.00570	0.99280	0.00310	0.00720	0.98550
D5 *	$(1/(1-a)^{1/3}-1)^2$	0.00350	0.00530	0.99650	0.00500	0.00500	0.99610	0.00650	0.00570	0.99130
F1	$(-\ln(1-\alpha))$	0.03510	0.23740	0.98130	0.03990	0.26350	0.98420	0.04260	0.30020	0.97420
A1	$(-\ln(1-\alpha))^{1/4}$	0.00880	0.05940	0.98130	0.01000	0.06590	0.98420	0.01700	0.07510	0.97420
A2	$(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$	0.01760	0.11870	0.98130	0.01990	0.13180	0.98420	0.02130	0.15010	0.97420
A3	$(-\ln(1-\alpha))^{1/3}$	0.01170	0.07910	0.98130	0.01330	0.08780	0.98420	0.01420	0.10010	0.97420
A4	$(-\ln(1-\alpha))^{3/4}$	0.02630	0.17810	0.98130	0.02990	0.19760	0.98420	0.03200	0.22520	0.97420
A5	$(-\ln(1-\alpha))^{2/3}$	0.02340	0.15830	0.98130	0.02660	0.15570	0.98420	0.02840	0.20010	0.97420
R1	$\alpha$	0.02430	0.21490	0.97350	0.02570	0.23800	0.97570	0.02560	0.26820	0.96120
R2	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	0.01460	0.11300	0.97760	0.01600	0.12540	0.98020	0.01650	0.14220	0.96810
R3	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	0.01030	0.07660	0.97880	0.01150	0.08500	0.98160	0.01200	0.09660	0.97020

\* Modelo seleccionado.

I: Intercepto.

C: Factor de correlación lineal.

P: Pendiente.

**Tabla N° 14. Análisis para la selección del mecanismo de reacción de acuerdo al método de Romero-García (análisis a temperatura constante). (Relación epoxi/amina 1:1.5). Carga: Cu (30 %).**

Mecanismo	Modelo cinético	Temperatura (°K)								
		610			620			625		
		P	I	C	P	I	C	P	I	C
D1	$\alpha^2$	0.00840	0.03610	0.99840	0.01240	0.04830	0.98340	0.01410	0.05830	0.96460
D2	$(1-\alpha)*\ln(1-\alpha)+\alpha$	0.00480	0.01920	0.99870	0.00750	0.02550	0.98580	0.00870	0.03090	0.98580
D3	$(1-(1-\alpha)^{(1/3)})^2$	0.00120	0.00450	0.99910	0.00200	0.00600	0.98810	0.00240	0.00720	0.97380
D4	$(1-2/3*\alpha)-(1-\alpha)^{(2/3)}$	0.00110	0.00430	0.99890	0.00180	0.00580	0.98660	0.00210	0.00700	0.97080
D5 *	$(1/(1-a)^{(1/3)}-1)^2$	0.00170	0.00510	0.99950	0.00300	0.00650	0.99170	0.00380	0.00770	0.98150
F1	$(-\ln(1-\alpha))$	0.02260	0.21420	0.99570	0.02890	0.25600	0.97570	0.03110	0.28520	0.95410
A1	$(-\ln(1-\alpha))^{(1/4)}$	0.00560	0.05360	0.99570	0.00720	0.06400	0.97570	0.00780	0.07130	0.95410
A2	$(-\ln(1-\alpha))^{(1/2)}$	0.01130	0.10710	0.99570	0.01440	0.12800	0.97570	0.01560	0.14260	0.95410
A3	$(-\ln(1-\alpha))^{(1/3)}$	0.00750	0.07140	0.99570	0.00960	0.08530	0.97570	0.01040	0.09510	0.95410
A4	$(-\ln(1-\alpha))^{(3/4)}$	0.01690	0.99570	0.16700	0.02160	0.19200	0.97570	0.02330	0.21390	0.95410
A5	$(-\ln(1-\alpha))^{(2/3)}$	0.01510	0.14280	0.99570	0.01920	0.17070	0.97570	0.02070	0.19010	0.95410
R1	$\alpha$	0.01700	0.19390	0.99410	0.01970	0.22910	0.96820	0.02020	0.25270	0.94080
R2	$1-(1-\alpha)^{(1/2)}$	0.00980	0.10190	0.99500	0.01190	0.12110	0.97210	0.01250	0.01343	0.94770
R3	$1-(1-\alpha)^{(1/3)}$	0.00680	0.06910	0.99520	0.00850	0.08230	0.97330	0.00900	0.09130	0.94990

\* Modelo seleccionado.

I: Intercepto.

C: Factor de correlación lineal.

P: Pendiente.

**Tabla N° 15. Análisis para la obtención de parámetros cinéticos de acuerdo al método de Romero-García (análisis a conversión constante). (Relación epoxi/amina 1:1.5).**

% de carga	Conversión (%)	P	I	C
0%	30	-17205.00	16.01	0.9926
	35	-17958.00	17.03	0.9933
	40	-19071.00	18.62	0.989
	45	-19592.00	19.29	0.993
	50	-20170.00	20.05	0.9898
10%	30	-18409.00	18.41	0.9508
	35	-20209.00	21.01	0.9736
	40	-22263.00	23.99	0.99
	45	-24624.00	27.42	0.9971
	50	-26814.00	30.49	0.9931
20%	30	-25113.00	29.10	0.9933
	35	-23356.00	25.91	0.9868
	40	-22407.00	24.10	0.9867
	45	-21316.00	22.10	0.9826
	50	-20349.00	20.30	0.9754
30%	30	-27679.00	33.35	0.9998
	35	-25585.00	29.53	0.9915
	40	-23977.00	26.60	0.9737
	45	-21854.00	22.88	0.9501
	50	-18786.00	17.70	0.8995

I: Intercepto.

C: Factor de correlación lineal.

P: Pendiente.

En la tabla N° 16 se presentan los valores de energía de activación del sistema epoxi/amina/Cu, obtenidos al aplicar el método de Romero-García. En la misma se presentan las energías de activación obtenidas en el análisis a conversión y temperatura respectivamente.

**Tabla N° 16. Energía de activación durante el proceso degradativo del composito. (Método de Romero-García).**

Análisis a conversión constante			Análisis a temperatura constante		
% de carga	Conversión (%)	Eac (Kcal/mol)	% de carga	Temperatura (°K)	Eac (Kcal/mol)
0%	30	34.19	0%	630	34.19
	35	35.68		635	37.89
	40	37.89		640	40.08
	45	38.93	10%	625	36.18
	50	40.08		630	42.03
10%	30	36.58	635	49.20	
	35	40.16	20%	620	49.88
	40	44.24		625	44.52
	45	48.93		630	40.00
	50	53.28	30%	610	55.30
20%	30	49.90		620	47.64
	35	46.41		625	37.50
	40	44.52	30%	30	55.00
	45	42.35		35	50.84
	50	40.43		40	47.64
30%	30	55.00		45	43.42
	35	50.84		50	37.33
	40	47.64			
	45	43.42			
	50	37.33			

Eac: Energía de activación

### 7.1.2 Propiedades mecánicas

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la realización de los ensayos mecánicos. En la tabla N° 17 se encuentran especificados dichos resultados.

**Tabla N° 17. Datos obtenidos de los ensayos mecánicos realizado al sistema epoxi/amina/Cu.**

% de carga	Módulo de Young Mpa	Elongación a la ruptura %	Resistencia a la tracción Mpa
0	501.70	43.83	17.31
10	561.28	21.09	13.17
20	773.59	10.51	15.57
30	1074.16	12.06	25.56

#### 7.1.2.1 Módulo de Young

En la tabla N° 18, se presenta el módulo de Young en forma adimensional (módulo de Young del polímero cargado/módulo de Young del polímero sin carga) utilizando para ello, los modelos propuestos por Eiler-Van Dicjk<sup>(17)</sup>, Nielsen<sup>(15)</sup>, Sato Furukawa<sup>(18)</sup> y Ziegel-Romanov<sup>(32)</sup>.

**Tabla N° 18. Evaluación de modelos matemáticos para la predicción del módulo de Young. Sistema epoxi/amina/Cu.**

% de carga	Resultado experimental	Modelos matemáticos				
		Eilers Van Dicjk	Nielsen 1970 no adhesión	Sato Furukawa		Ziegel Romanov
				adhesión	no adhesión	
$E/E'$	$E/E'$	$E/E'$	$E/E'$	$E/E'$	$E/E'$	
0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
10	1.12	1.29	1.27	1.20	1.13	1.22
20	1.54	1.66	1.61	1.41	1.24	1.57
30	2.14	2.15	2.13	1.68	1.35	2.20

$E/E'$  : Módulo de Young del polímero cargado/Módulo del polímero sin carga

A continuación se presentan las ecuaciones y sus respectivos parámetros utilizados en la obtención de los datos presentados en la tabla anterior.

La ecuación de Eilers-Van Dijck es la siguiente:

$$\frac{E}{E'} = [1 + (1,25 \cdot \varphi_F / (1 - V \cdot \varphi_F))]^2$$

$$V = 0.65$$

La ecuación de Nielsen (1.970) (adhesión)<sup>(15)</sup>.

$$\frac{E}{E'} = [1 + (k - 1) \cdot B \cdot \varphi_F] / (1 - B \cdot \psi \cdot \varphi_F)$$

$$\varphi_m = 0.4$$

Siendo,  $\psi$ , una función que depende la máxima fracción de empaquetamiento,  $\varphi_m$  y de la fracción de carga en el polímero  $\varphi_F$ , según la ecuación:

$$\psi = 1 + [(1 - \varphi_m) / \varphi_m^2] \cdot \varphi_F$$

$$B = 0.907$$

$$k = 3.81,$$

La ecuación presentada por Sato-Furukawa<sup>(18)</sup> esta dada por:

$$\frac{E}{E'} = \left[ 1 + \frac{y^2}{2 \cdot (1 - y)} \right] \cdot (1 - \psi \cdot \zeta) - [y^2 \cdot \psi \cdot \zeta / (1 - y) \cdot y^3]$$

Donde:

$$\varphi_F = y^3$$

$$\psi = (y^3 / 3) \cdot (1 + y - y^2) / (1 - y + y^2)$$

$\zeta$  = Parámetro de adhesión;  $\zeta = 1$  para no adhesión y  $\zeta = 0$ , para perfecta adhesión.

Y, por ultimo la ecuación de Ziegel-Romanov<sup>(32)</sup>:

$$\frac{E}{E'} = 1 / [1 - \varphi_F \cdot (1 + \Delta R / Ro)^3]$$

$(1 + \Delta R / Ro)^3$  : Parámetro de disipación de energía.

$$\Delta R / Ro = 0.22$$

Los parámetros definidos para cada ecuación son los que mas acercaron los valores teóricos a los experimentales luego de sucesivas iteraciones.

### 7.1.2.2 Elongación

A continuación, se presentan en la tabla N° 19 los resultados experimentales y calculados de la elongación relativa al rompimiento para el sistema epoxi/amina/Cu evaluado.

**Tabla N° 19. Evaluación de modelos matemático para la predicción de la elongación relativa a la ruptura.**

	Resultado experimental	Nielsen 1966 adhesión
% de carga	$\varepsilon / \varepsilon'$	$\varepsilon / \varepsilon'$
0	1.00	1.00
10	0.48	0.54
20	0.24	0.42
30	0.28	0.33

$\varepsilon$  : Elongación del polímero con carga.

$\varepsilon'$  : Elongación del polímero sin carga.

La ecuación utilizada para obtención de la elongación relativa al rompimiento, según Nielsen (1.966)<sup>(14)</sup>, es la siguiente:

$$\varepsilon / \varepsilon' = (1 - \varphi_F^{1/3})$$

### 7.1.2.3 Resistencia a la tracción

En la tabla N° 20, se presenta los valores adimensionales de la resistencia a la tracción experimental y los valores obtenidos mediante el empleo de modelos matemáticos propuestos para la predicción de dicho valor.

**Tabla N° 20. Evaluación de modelo matemático para la predicción de la resistencia relativa a la tracción.**

	Resultado Experimental	Nielsen 1970 (adhesión)	Nielsen (no adhesión)	Eilers-Van Dicjk (adhesión)	Sato Furukawa (no adhesión)
% de carga	$\sigma_B / \sigma_B'$	$\sigma_B / \sigma_B'$	$\sigma_B / \sigma_B'$	$\sigma_B / \sigma_B'$	$\sigma_B / \sigma_B'$
0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
10	0.76	0.68	0.78	0.69	0.61
20	0.90	0.67	0.66	0.69	0.51
30	1.48	0.71	0.55	0.71	0.45

$\sigma_B$  : Resistencia a la tracción del polímero con carga

$\sigma_B'$  : Resistencia a la tracción del polímero sin carga.

Nielsen<sup>(14)</sup>, considero que si el módulo de Young del polímero cargado es igual al módulo de Young del polímero sin carga (no adhesión), la resistencia a la tracción relativa se podía determinar como:

$$\sigma_B / \sigma_B' \cong (1 - \varphi_F^{2/3}) \cdot S$$

Donde:  $S=1$  para el caso de no adhesión.

Esta ecuación se encuentra representada en la tabla N° 20 como Nielsen (no adhesión).

Nielsen<sup>(14)</sup>, también presento una ecuación general para la ecuación de resistencia a la tracción. Dicha ecuación se presenta a continuación:

$$\sigma_B = E \cdot \varepsilon_B$$

Esta ecuación se utilizó de la siguiente forma para la obtención de la resistencia a la tracción relativa de sistemas:

$$\sigma_B / \sigma_B' \cong \frac{E}{E'} \cdot \frac{\varepsilon}{\varepsilon'}$$

Siendo:  $\frac{\varepsilon}{\varepsilon'} = (1 - \varphi_F^{1/3})$ , asumiendo que el sistema evaluado cumple con la ley de

hook.

$E/E'$ , esta definido por cada uno de los valores de módulo de Young relativo, obtenidos mediante cada uno de los modelos propuestos (ver tabla N° 20).

Con estos valores se determinó la resistencia a la tracción relativa ( $\sigma_B / \sigma_B'$ ). Dichos datos se presentan en la tabla N° 20.

Este procedimiento fue utilizado por Nielsen<sup>(14)</sup>, para comparar sus modelos con otros propuesto en aquel momento.

7.2 Apéndice II (Termogramas)

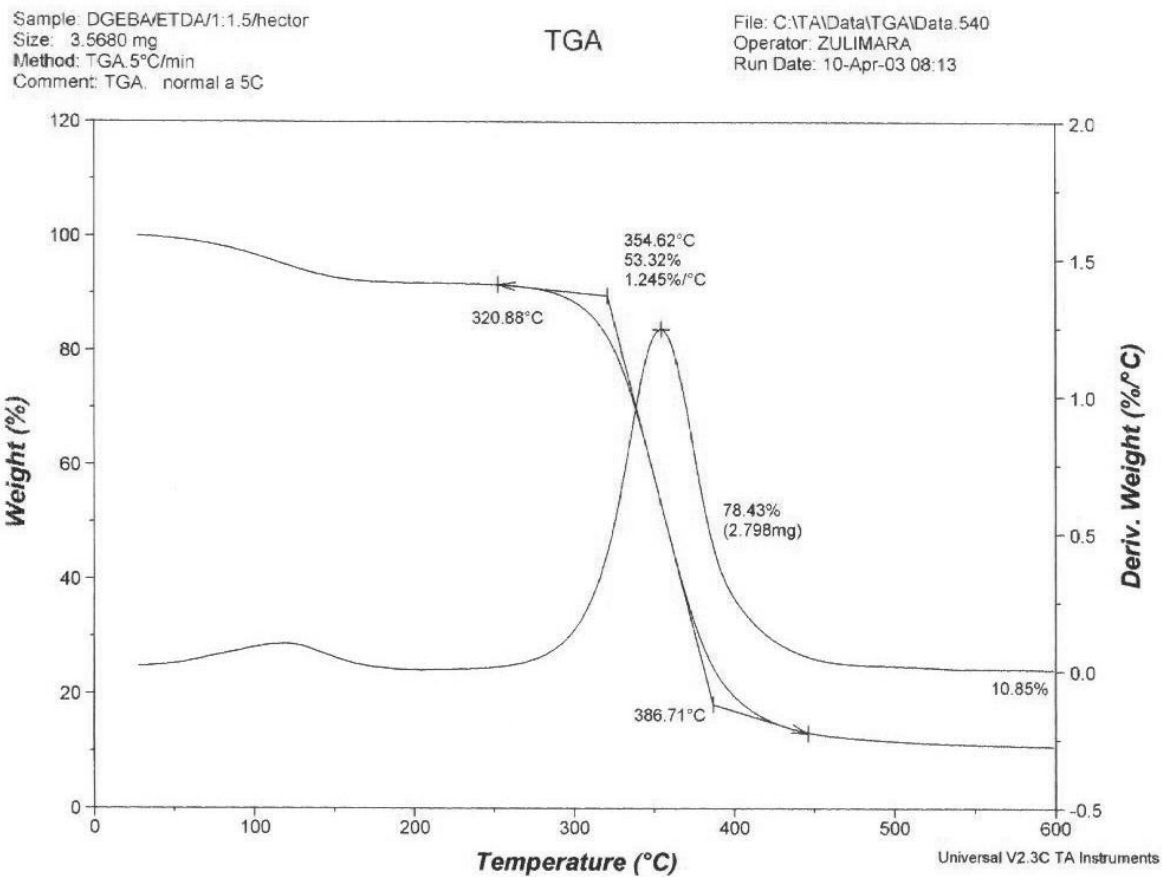


Figura 37: Termograma del sistema Epoxi/Edta sin carga evaluado a 5°C/min

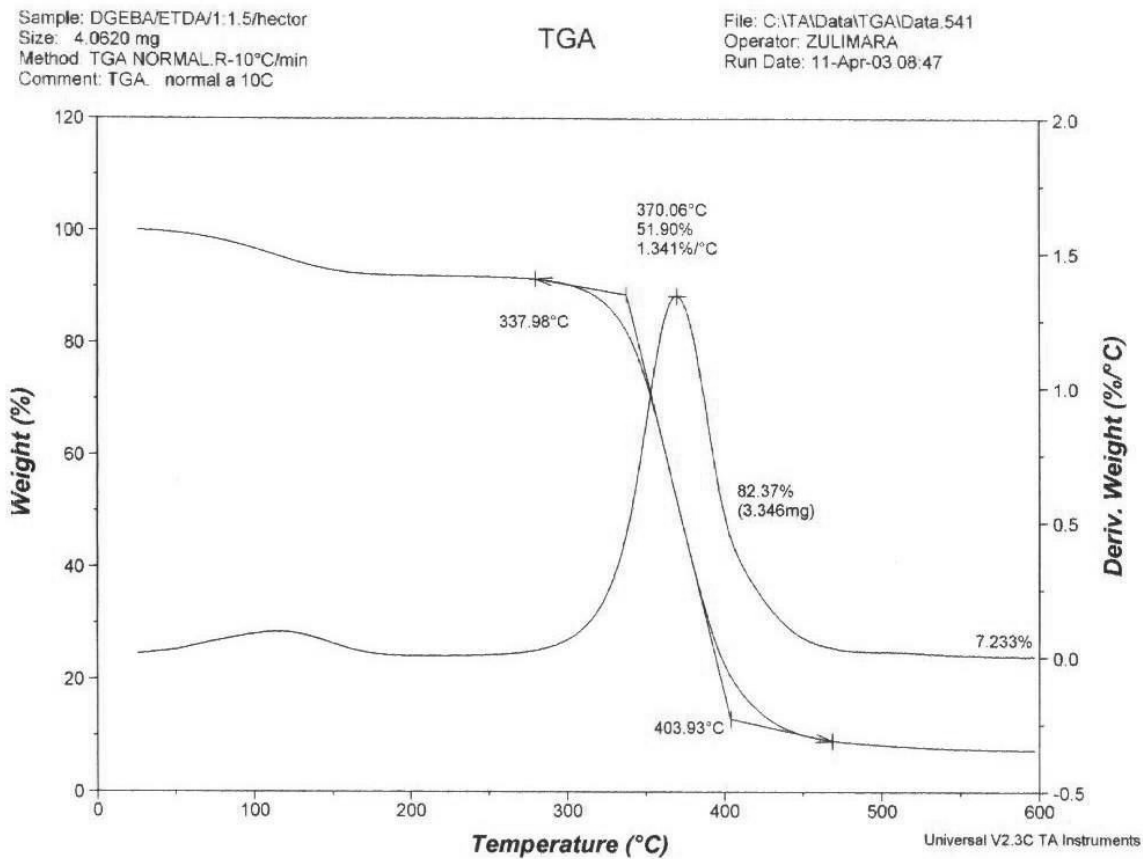


Figura 38: Termograma del sistema Epoxi/Edta sin carga evaluado a 10°C/min

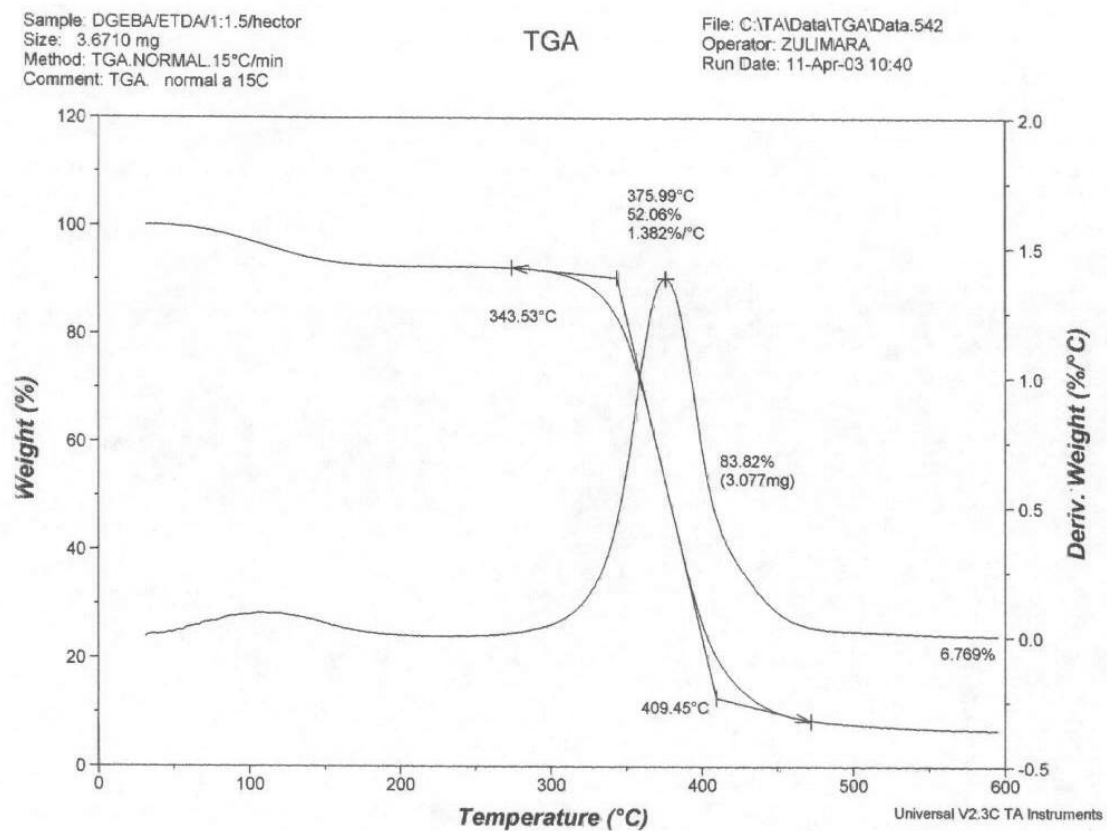


Figura 39: Termograma del sistema Epoxi/Edta sin carga evaluado a 15°C/min

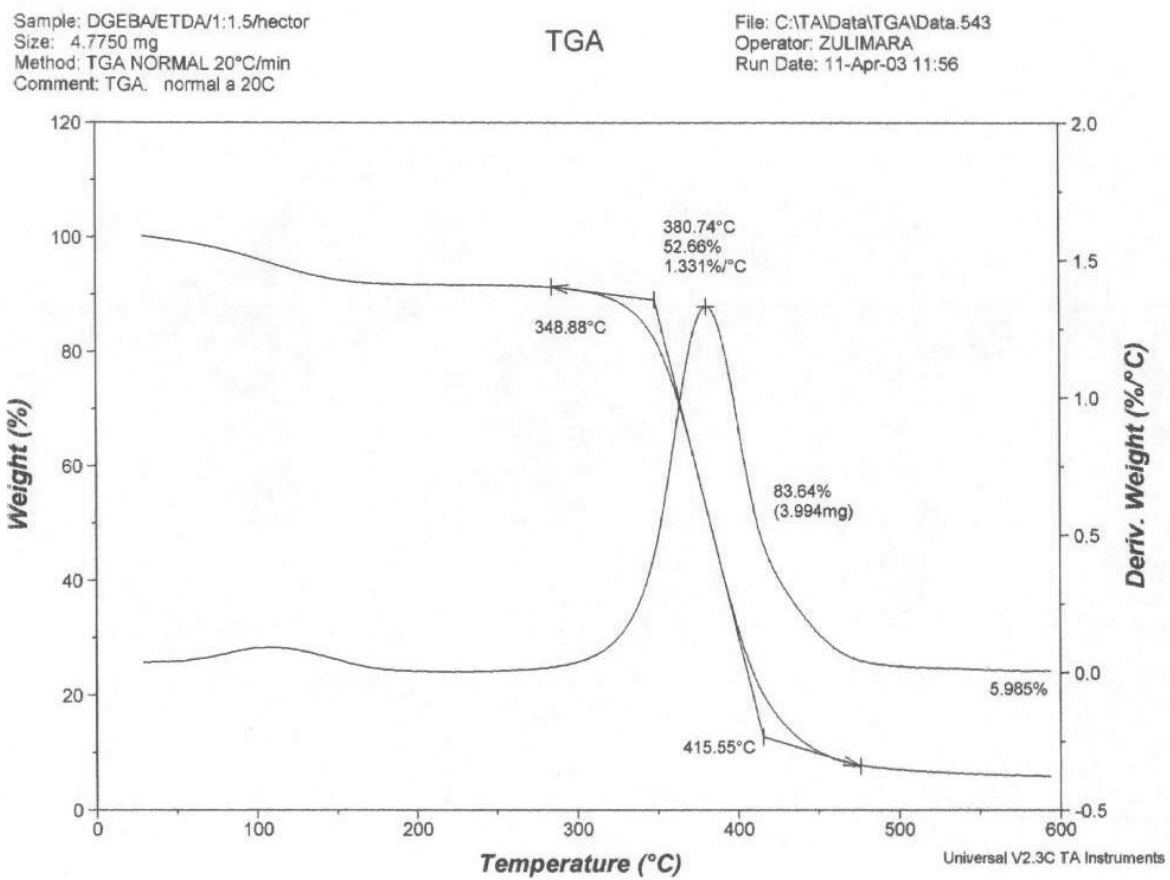


Figura 40: Termograma del sistema Epoxi/Edta sin carga evaluado a 20°C/min

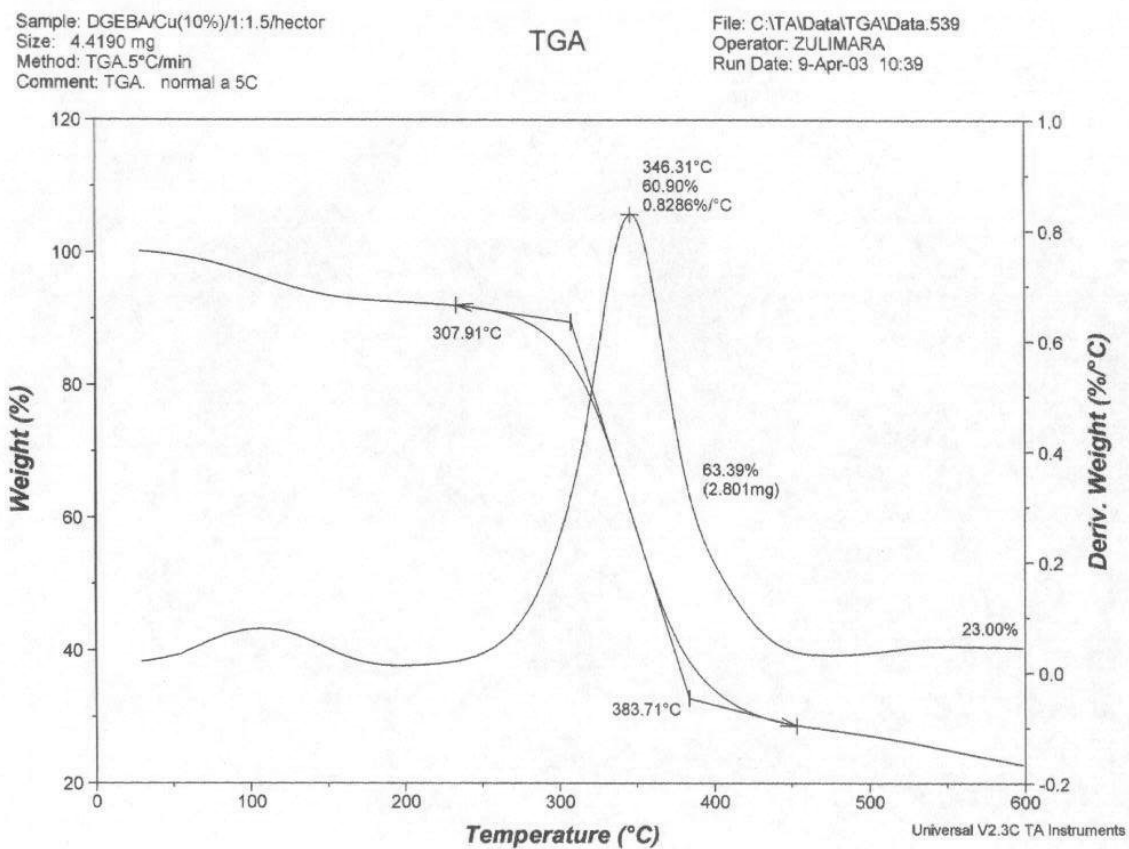


Figura 41: Termograma del sistema Epoxi/Edta con 10 % de cobre ultrafino evaluado a 5°C/min

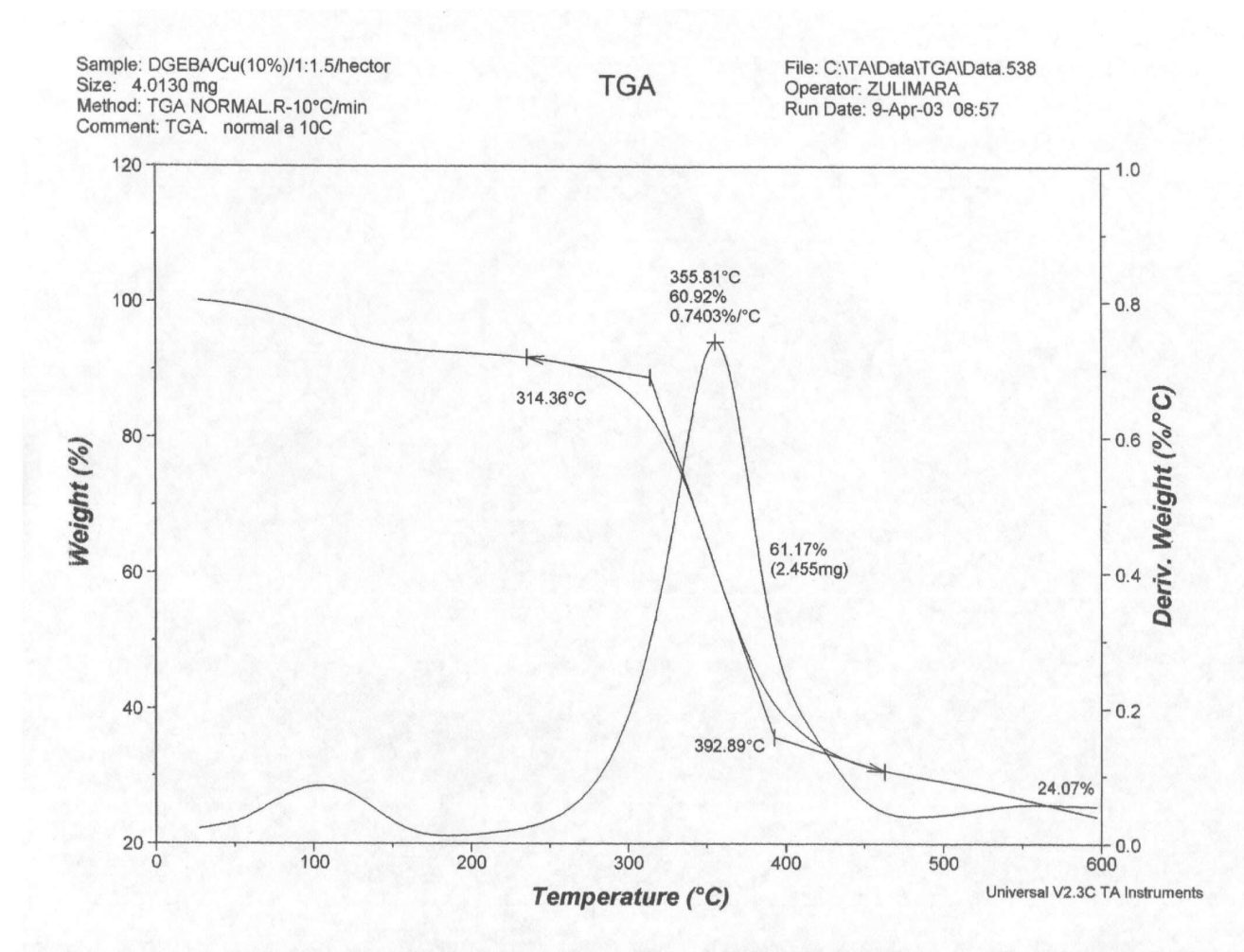


Figura 42: Termograma del sistema Epoxi/Edta con 10 % de cobre ultrafino evaluado a 10°C/min

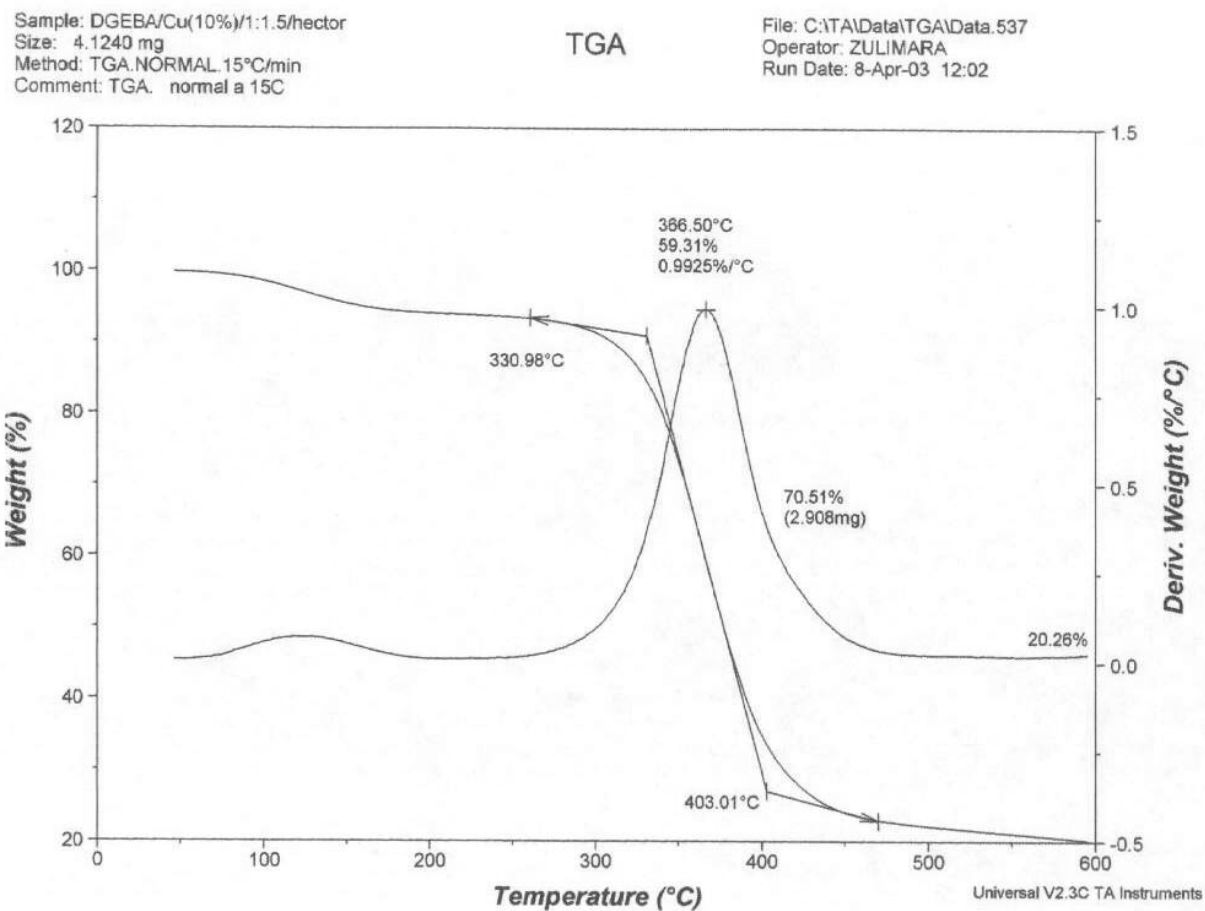


Figura 43: Termograma del sistema Epoxi/Edta con 10 % de cobre ultrafino evaluado a 15 °C/min

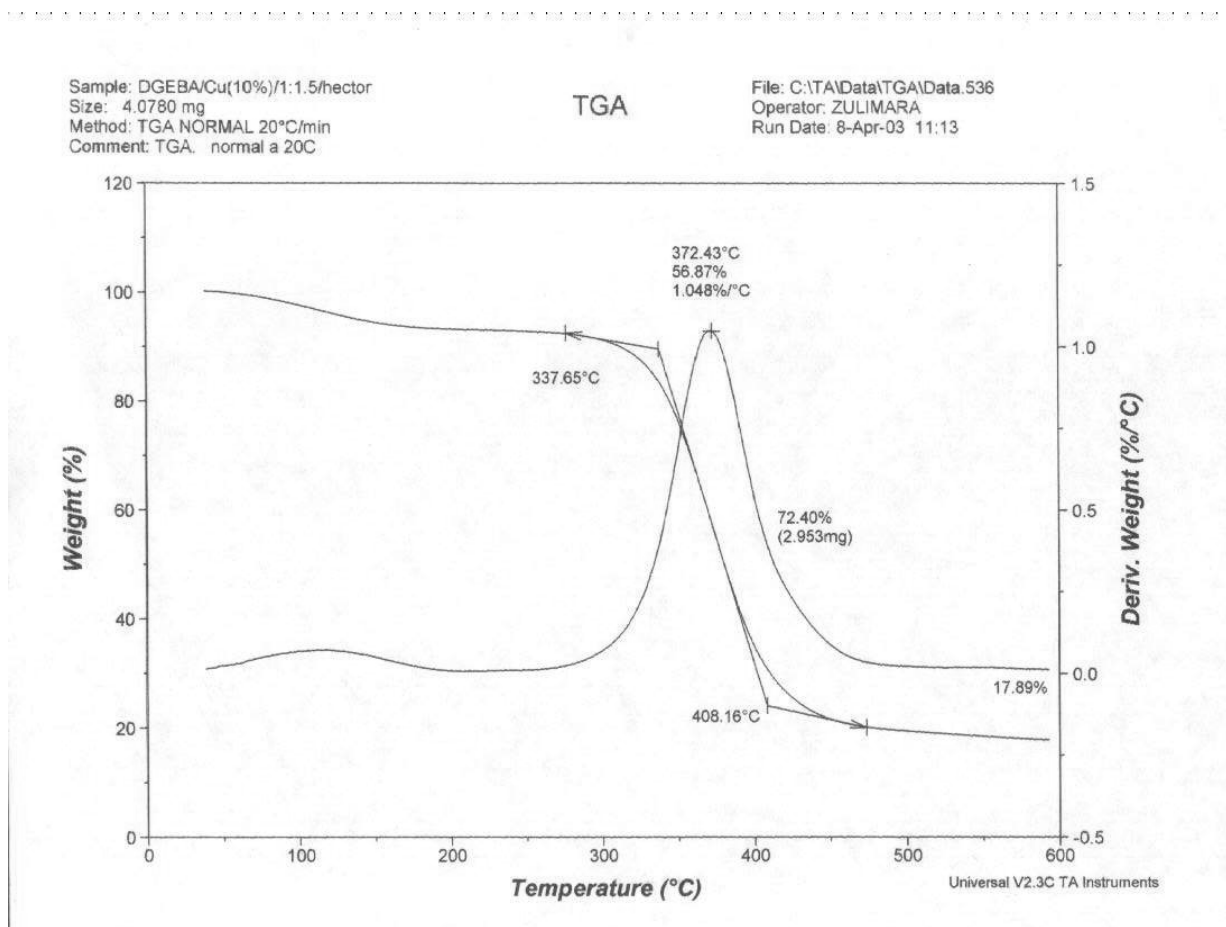


Figura 44: Termograma del sistema Epoxi/Edta con 10 % de cobre ultrafino evaluado a 20 °C/min

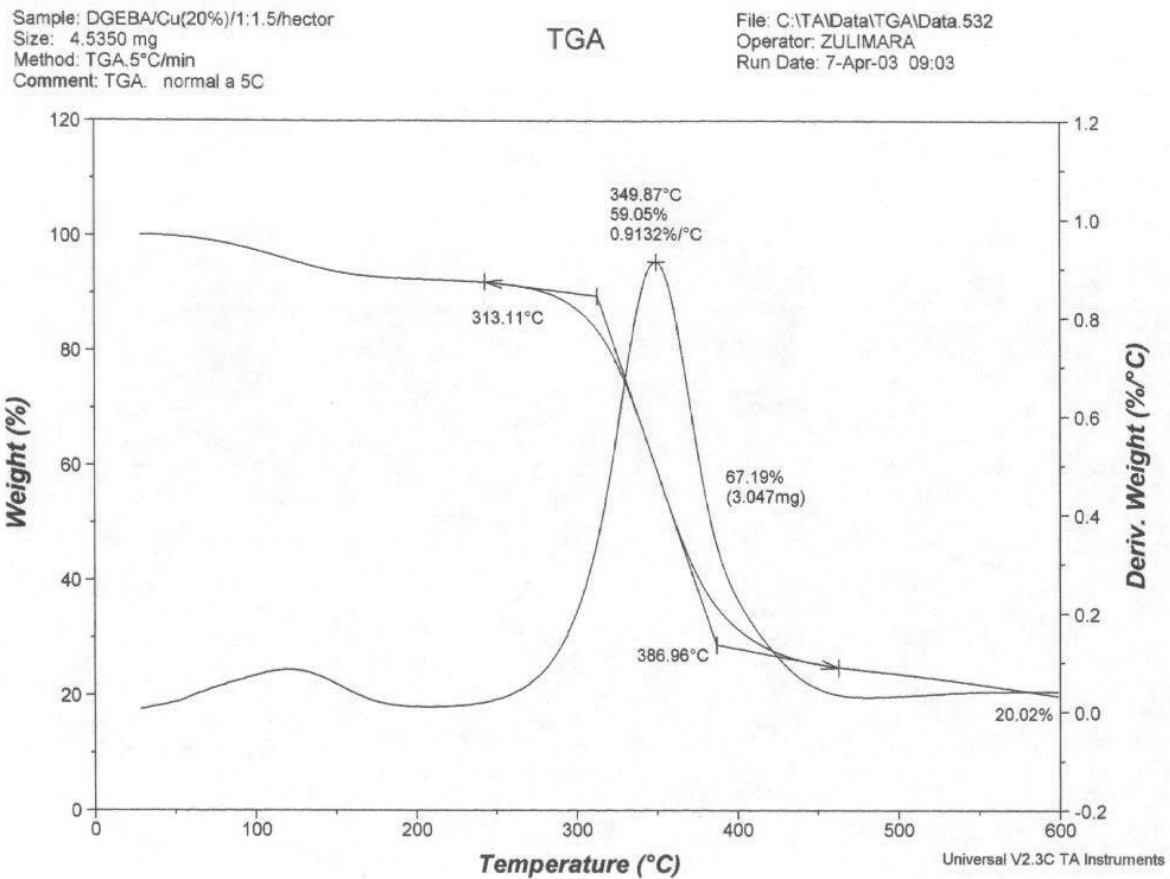


Figura 45: Termograma del sistema Epoxi/Edta con 20 % de cobre ultrafino evaluado a 5 °C/min

File: C:\TA\Data\TGA\Data.533  
 Operator: ZULIMARA  
 Run Date: 7-Apr-03 11:43

Sample: DGEBA/Cu(20%)/1:1.5/hector  
 Size: 3.4200 mg  
 Method: TGA NORMAL.R-10°C/min  
 Comment: TGA. normal a 10C

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\Data.533  
 Operator: ZULIMARA  
 Run Date: 7-Apr-03 11:43

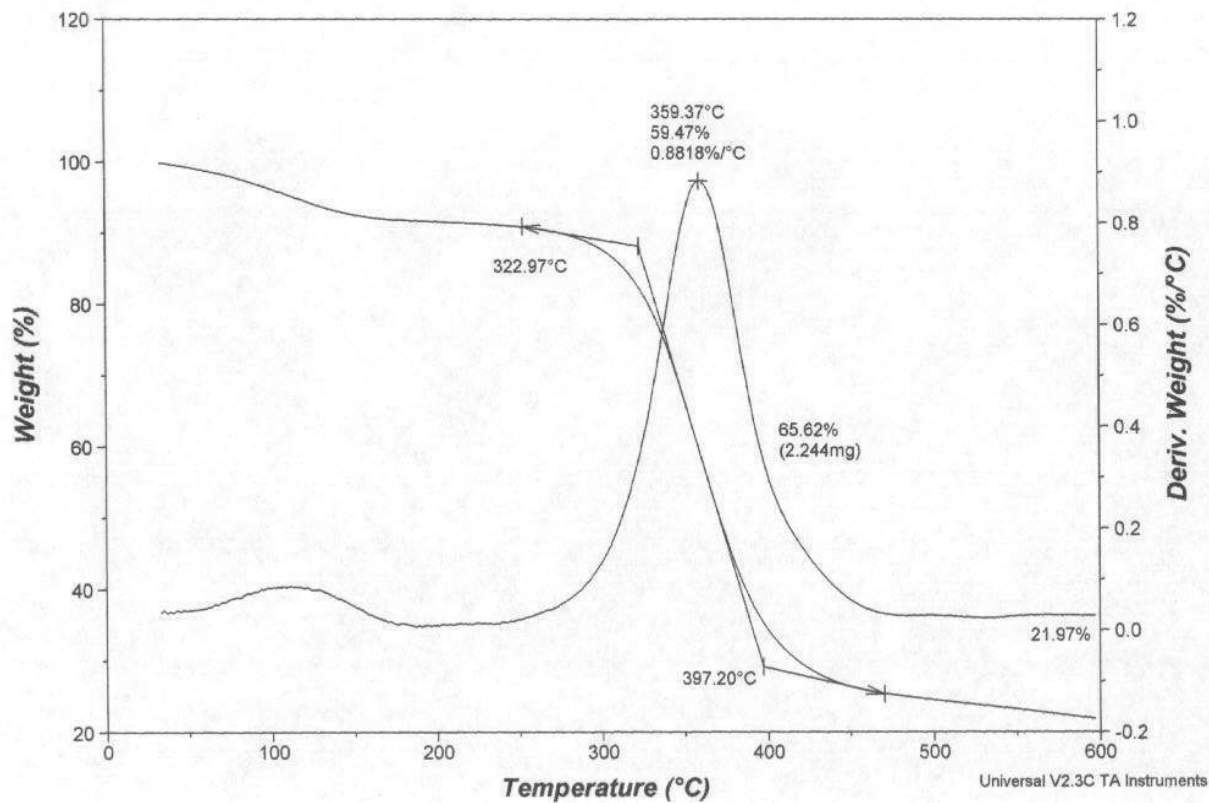


Figura 46: Termograma del sistema Epoxi/Edta con 20 % de cobre ultrafino evaluado a 10 °C/min

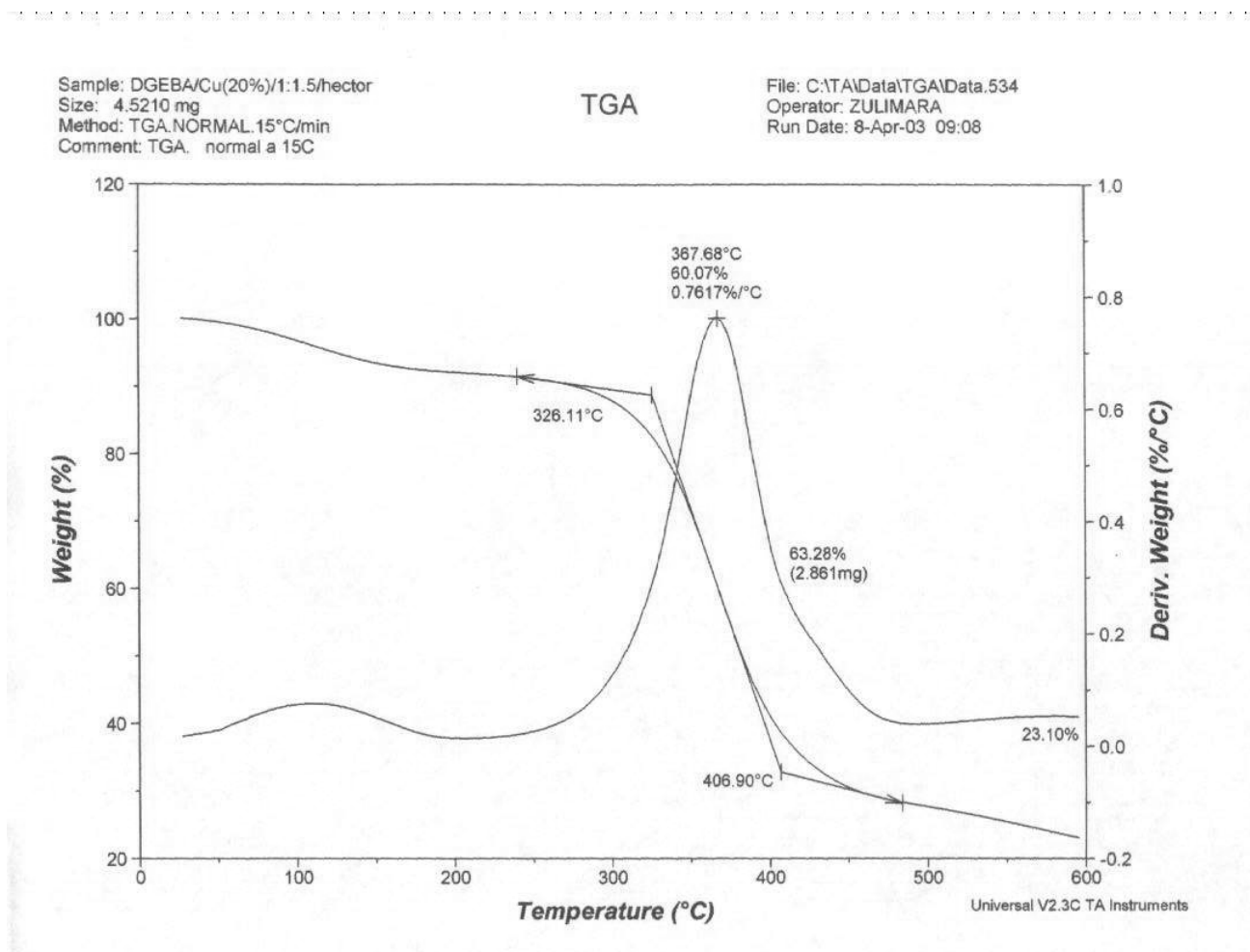


Figura 47: Termograma del sistema Epoxi/Edta con 20 % de cobre ultrafino evaluado a 15 °C/min

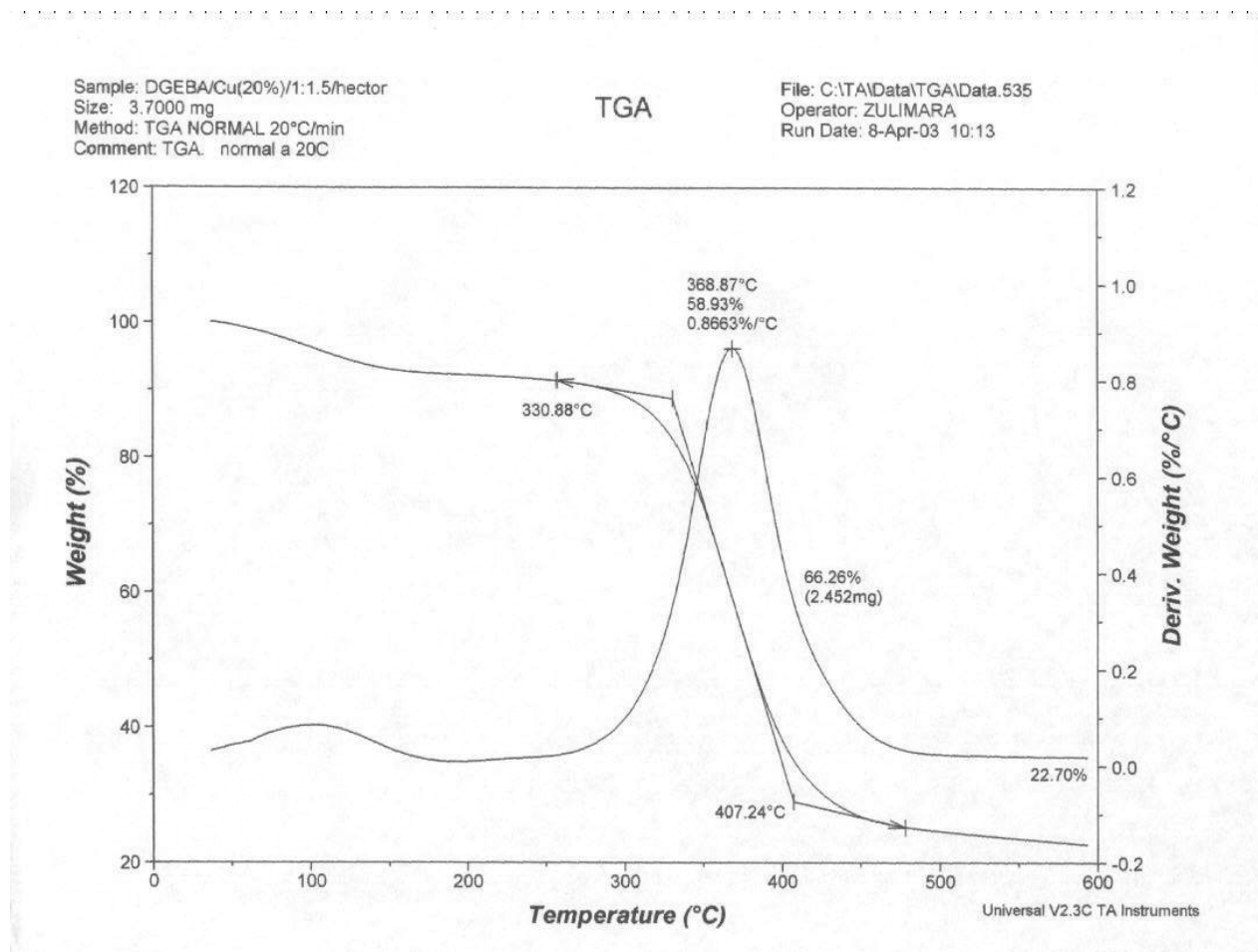


Figura 48: Termograma del sistema Epoxi/Edta con 20 % de cobre ultrafino evaluado a 20 °C/min

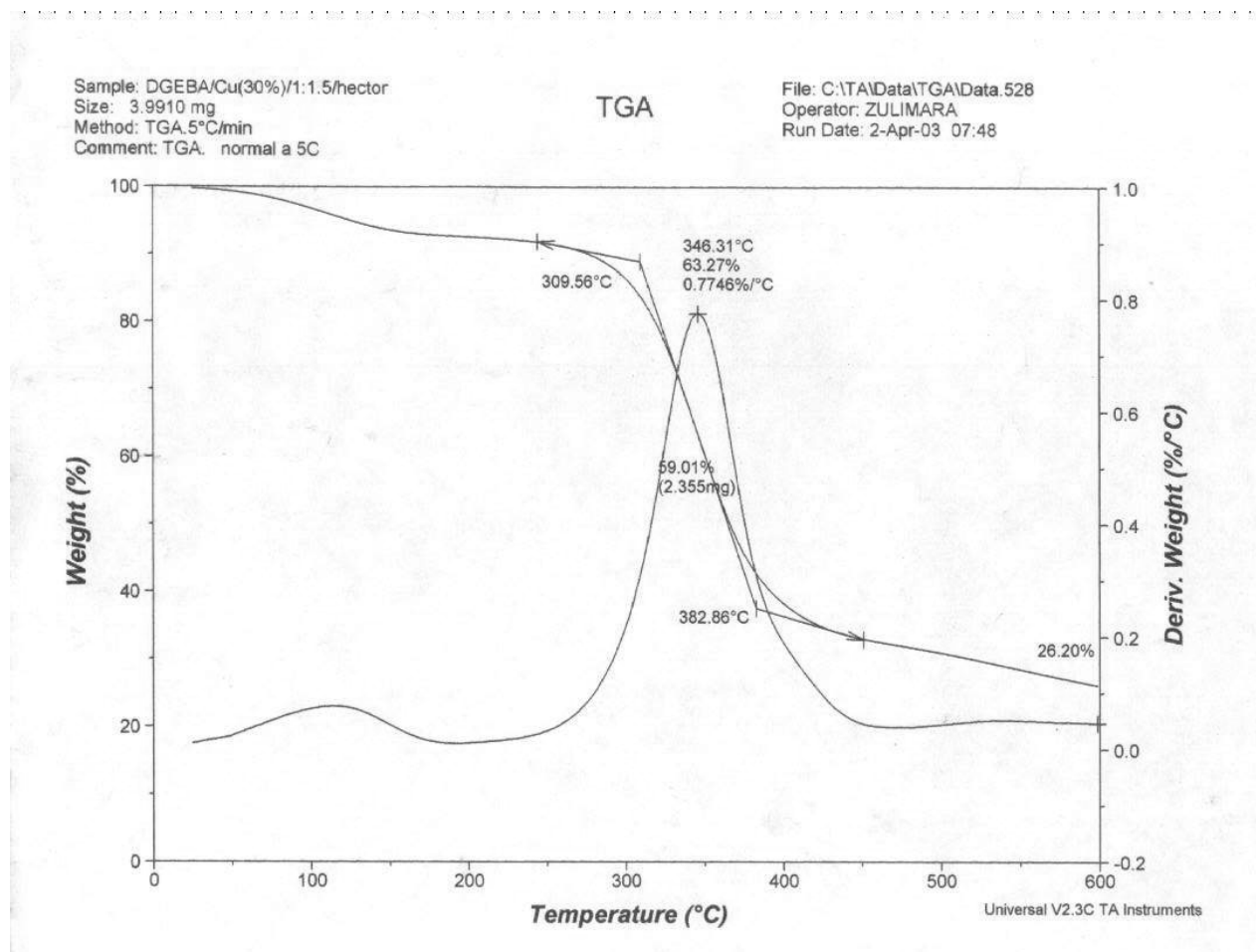


Figura 49: Termograma del sistema Epoxi/Edta con 30 % de cobre ultrafino evaluado a 5 °C/min

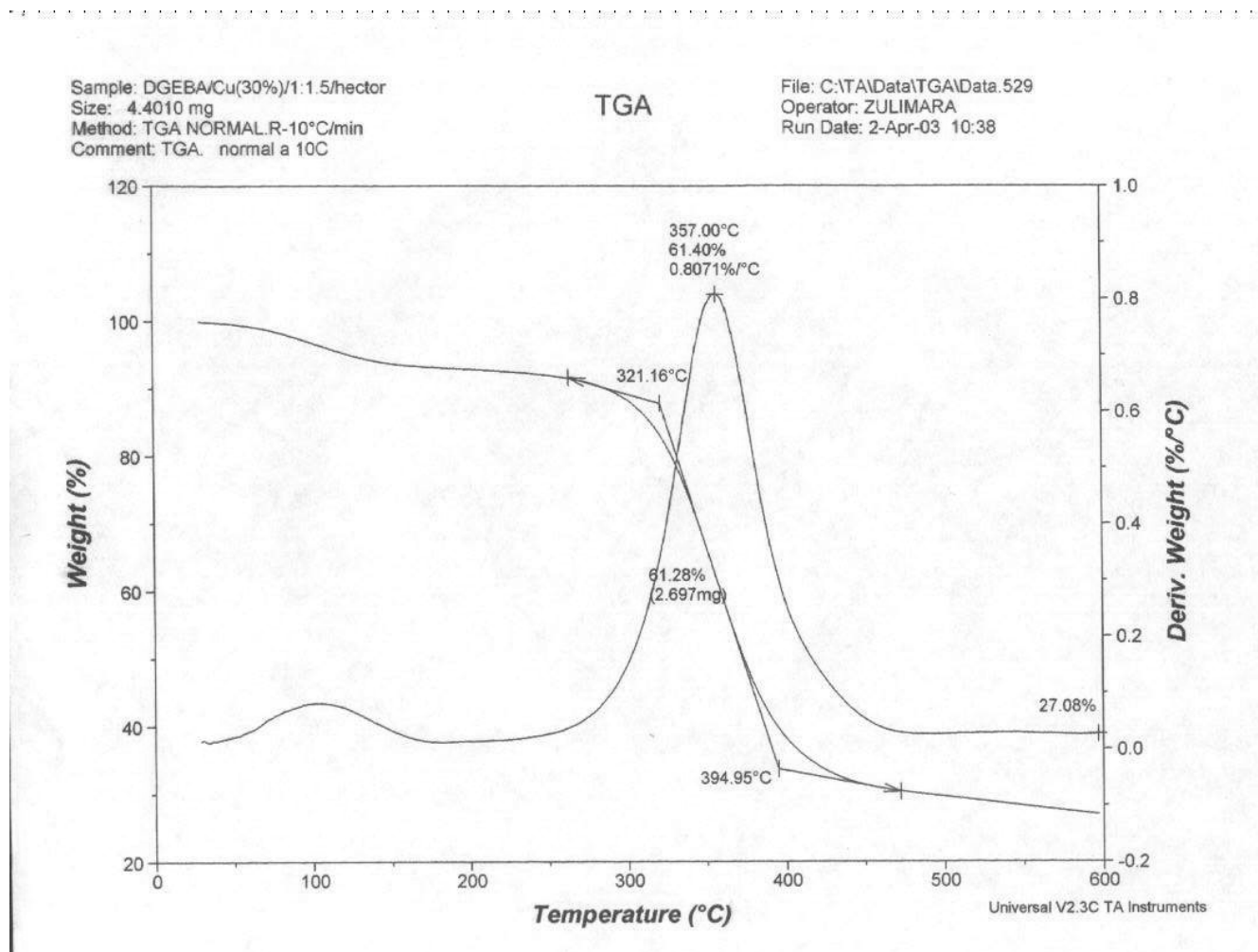


Figura 50: Termograma del sistema Epoxi/Edta con 30 % de cobre ultrafino evaluado a 10 °C/min

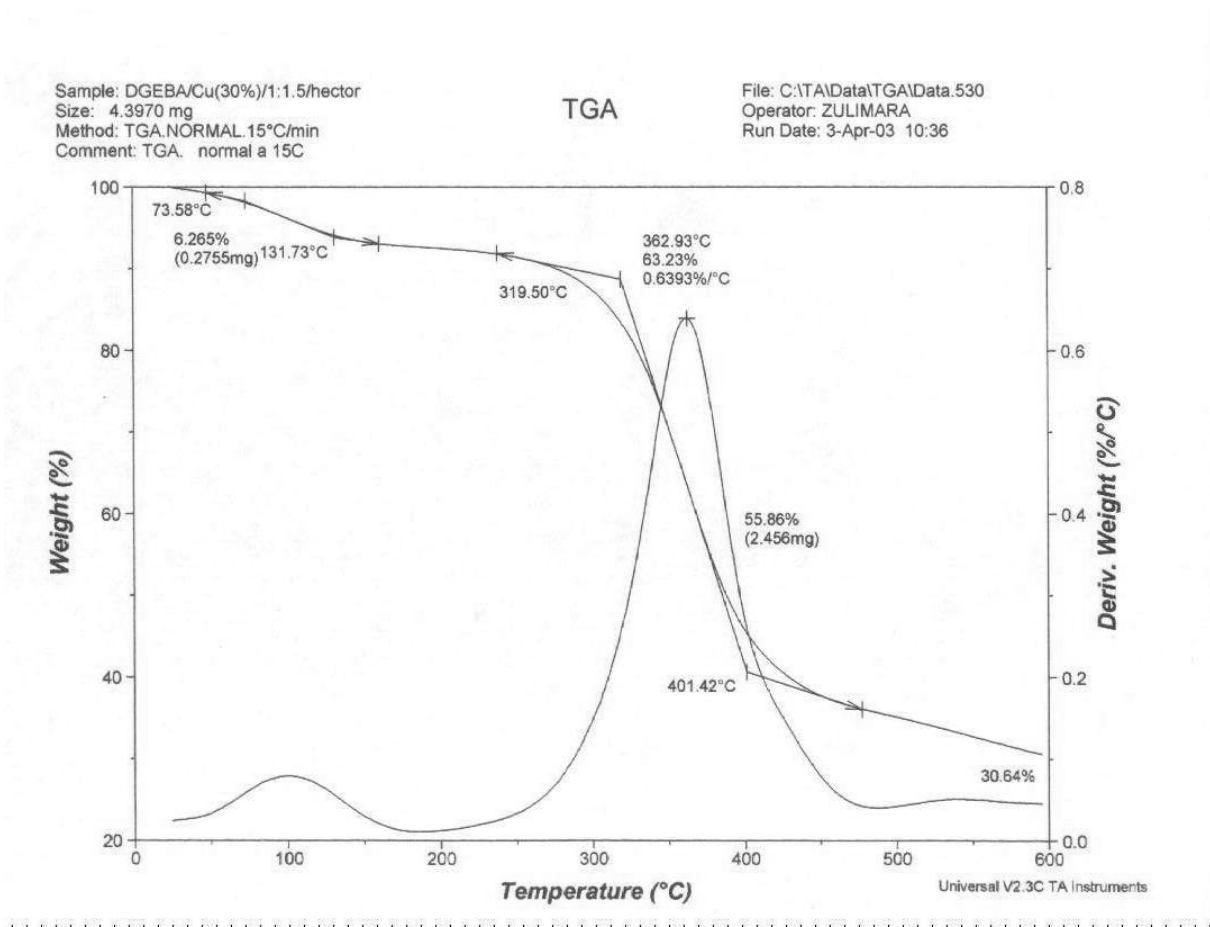


Figura 51: Termograma del sistema Epoxi/Edta con 30 % de cobre ultrafino evaluado a 15 °C/min

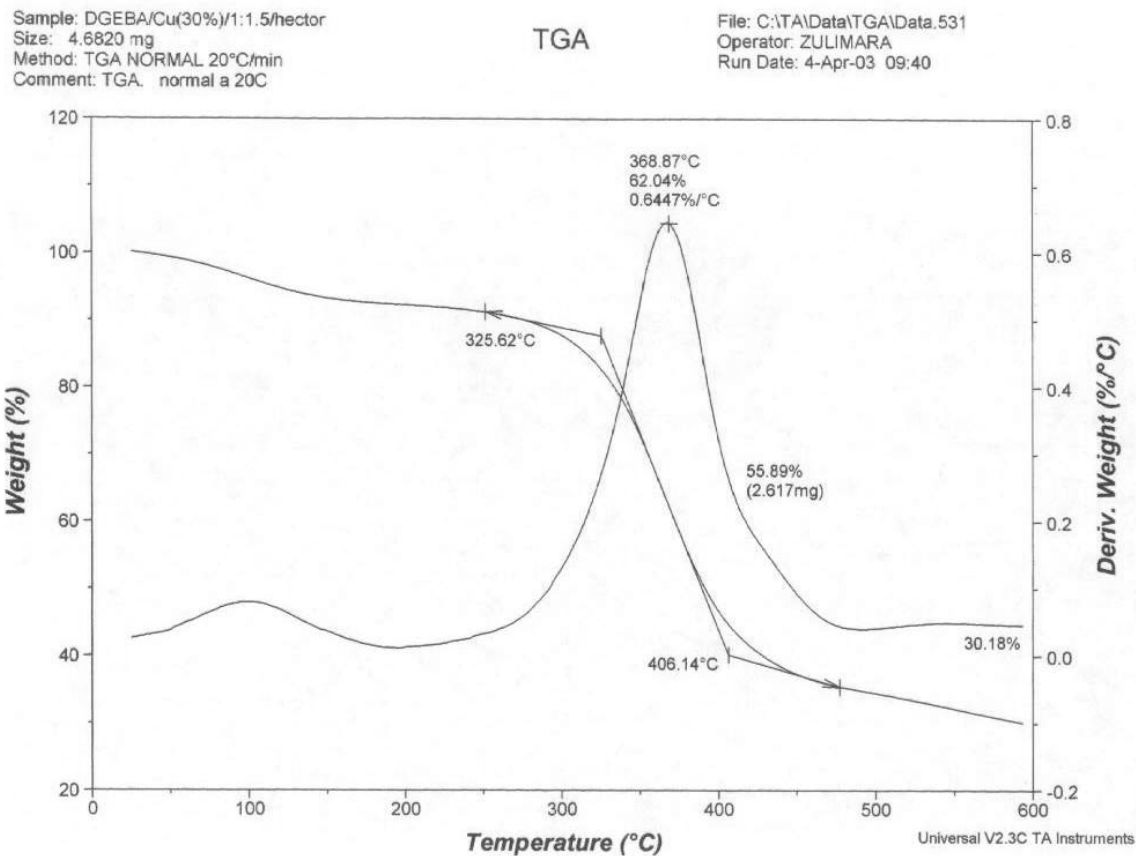


Figura 52: Termograma del sistema Epoxi/Edta con 30 % de cobre ultrafino evaluado a 20 °C/min