

ENSAYOS DE RESISTENCIA MECÁNICA SOBRE UN NUEVO POLÍMERO TERMOESTABLE

**Francisco Fraga^{a,*}, J.M^a Lago Lestón^a, Victor Hugo Soto Tellini^c, E. Rodríguez-Núñez^a,
J. Miragaya^a, J.M. Martínez-Ageitos^b**

^{a)} Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Santiago de Compostela, Campus Universitario, 27002 Lugo, España. Correo electrónico: *francisco.fraga@usc.es*

^{b)} Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Santiago de Compostela, Campus Universitario, 27002 Lugo, España

^{c)} CIPRONA. Escuela de Química. Universidad de Costa Rica. Costa Rica.

Recibido: Octubre de 2008; Aceptado: Noviembre 2008

RESUMEN

El objetivo principal de este trabajo se centra en estudiar las propiedades dinamomecánicas del sistema formado por la resina epoxídica, diglicidil éter de bisfenol A (*BADGE*) y el agente de curado, Isoforona - Diamina (*IPD*) para su uso en condiciones extremas como pueden ser el recubrimiento de vertederos, hornos, etc. y como material impermeabilizante. También se realizará un estudio morfológico del sistema mediante microscopia electrónica de barrido (*SEM*).

Palabras clave: *BADGE* (diglicidil éter de bisfenol A), isoforona diamina, propiedades dinamo-mecánicas, SEM.

ABSTRACT

The main objective of this work is centered in studying the dynamic mechanical properties of the system formed by the epoxy resin, diglycidyl ether of bisphenol A (*BADGE*) and the curing agent, isophorone diamine (*IPD*) for its use under extreme conditions as they can be overcoating of dump, ovens and as waterproofing material. It will also be carried out a morphological study of the system by means of scanning electronic microscopy (*SEM*).

Key words: *BADGE* (diglycidyl ether of bisphenol A), isophorone diamine, dynamic-mechanical properties, SEM.

1. INTRODUCCIÓN

Las resinas epoxídicas necesitan reaccionar con otras moléculas capaces de producir una estructura entrecruzada [1, 2] que será la responsable de las propiedades finales de esta. Estos productos se llaman endurecedores o agentes de entrecruzamiento o curado, como por ejemplo las aminas, amidas, ácidos, fenoles, mercaptanos, etc., y que van a reaccionar con las partes más activas de las resinas, los anillos epoxídicos para dar lugar a polímeros termoestables (véase la Figura 1).

En cuanto a las características físicas de la resina epoxídica utilizada en este trabajo cabe destacar su estado y su color. Es transparente y muy viscosa (similar a la miel), además es susceptible de endurecerse sobre todo a bajas temperaturas.

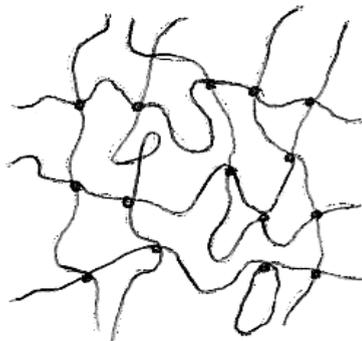


Figura 1. Topología de un polímero termoestable.

Como agente de curado para este estudio se ha escogido, una amina cicloalifática primaria, la isoforona diamina (IPD), ya que como ha sido demostrado en estudios anteriores [3-5] es un buen endurecedor para la resina epoxídica diglicidil éter de bisfenol A. De la isoforona diamina también conocida como la 3-amino-3,5,5-trimetil-ciclohexilamina de fórmula molecular $C_{10}H_{22}N_2$ y peso molecular 170,3 g/mol, podemos destacar algunas de sus propiedades fisicoquímicas [6] como son color amarillo muy pálido, punto de fusión $10^{\circ}C$, punto de ebullición $247^{\circ}C$ a presión atmosférica y densidad 924 kg/m^3 , la isoforona diamina es un producto estable que no suele producir polimerizaciones peligrosas salvo con agentes extremadamente oxidantes.

La reología es la disciplina científica [7] que se ocupa del estudio de la deformación y el flujo de los materiales bajo la acción de fuerzas, es decir, se encarga del estudio de las propiedades mecánicas de los sólidos y los fluidos. Esta disciplina científica se apoya en la reometría que son el conjunto de técnicas que se utilizan para llevar a cabo los ensayos reológicos. Los ensayos de esfuerzo-deformación [8] son una guía aproximada de como se comportará el material y proporcionan información sobre la rigidez, la resistencia y la tenacidad de los polímeros. Dicha información se recoge en las curvas de esfuerzo-deformación.

El objetivo principal de este trabajo se centra en estudiar las propiedades dinamo-mecánicas del sistema formado por la resina epoxídica, diglicidil éter de bisfenol A (BADGE) y el agente de curado, isoforona - diamina (véase la Figura 2), para su uso en condiciones

extremas como pueden ser el recubrimiento de vertederos, hornos entre otros y como material impermeabilizante.

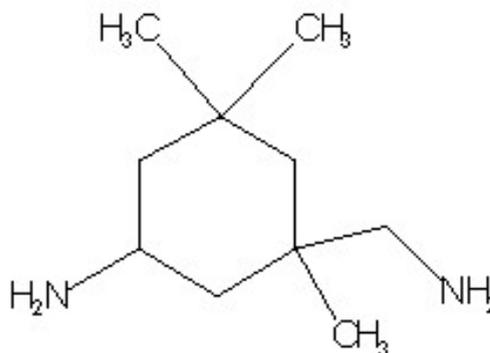


Figura 2. Isoforona diamina.

También se ha realizado un estudio morfológico del sistema mediante microscopía electrónica de barrido (*SEM*), para así completar la caracterización del material polimérico utilizado del que ya se han realizado previamente diferentes estudios cinéticos [9-13].

En las curvas de esfuerzo deformación se representa [14] en el eje de ordenadas el esfuerzo, es decir, la fuerza aplicada por unidad de superficie (F/S) en Pascales y en el de abscisas la deformación unitaria de la probeta ($\Delta l/l$), donde Δl es la longitud de la probeta deformada en mm y l la longitud inicial de la probeta también en mm (véase la Figura 3). En las curvas esfuerzo-deformación se pueden visualizar diferentes zonas [15] que son: el límite proporcional (L_p), el límite de elasticidad (L_e), región elástica y región plástica.

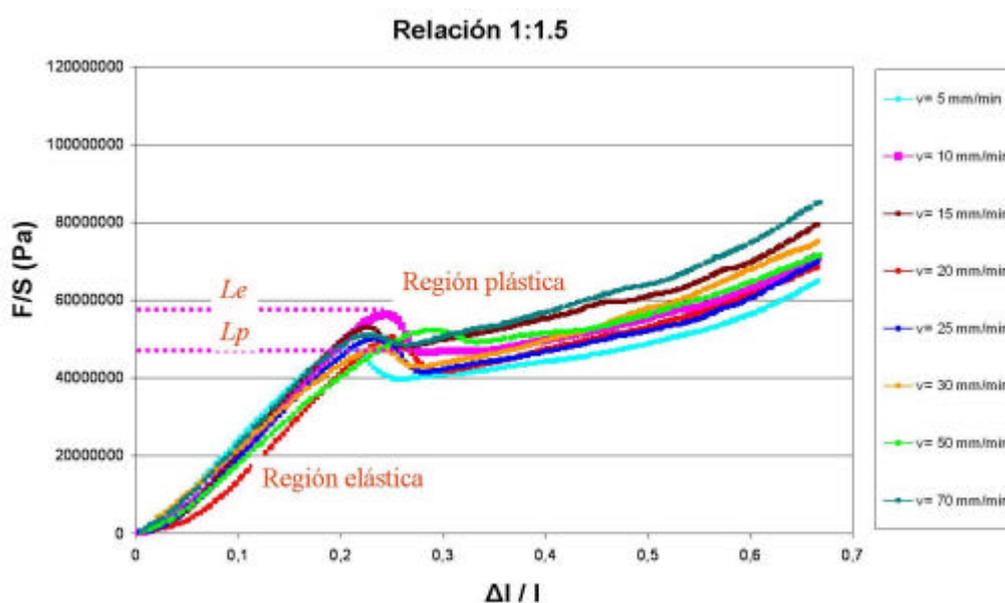


Figura 3. Zonas de una curva de esfuerzo-deformación.

La curva, en su primer tramo, es una línea recta hasta un punto llamado límite proporcional, que es la zona donde es válida la ley de *Hooke*, es decir, la deformación es proporcional al esfuerzo ejercido sobre el material, o dicho de otro modo, en los límites de validez de dicha ley [2], la relación entre el esfuerzo (F/S) y la deformación unitaria ($\Delta l/l$), es una constante característica del material que se denomina módulo de *Young*, o de elasticidad (E):

$$E = \frac{(F/S)}{(\Delta l/l)} \quad (1)$$

Más allá de este punto, la deformación aumenta más rápidamente hasta llegar al límite de elasticidad. Si el esfuerzo se elimina en este punto, el material recuperará su longitud original. La región comprendida desde el origen hasta el límite elástico se denomina región elástica [16]. Si la deformación del material continua más allá del límite elástico, se llega a la región plástica, es decir, la deformación será permanente, hasta que el material queda completamente roto.

Para conocer la rigidez [10] de un material se calcula su módulo elástico, que nos da una idea de cual es la resistencia del material al ser deformado cuando se le aplican fuerzas externas. Por lo tanto, los módulos de *Young* de nuestro material nos van a dar una idea de la resistencia de este al ser deformado.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales de partida. Los materiales de partida utilizados han sido la resina epoxídica, diglicidil éter de bisfenol A (BADGE), de la casa *Sigma-Aldrich* Química S.A. y el agente de curado isoforona diamina (IPD) también de la casa *Sigma-Aldrich* Química S.A.

2.2. Preparación de las muestras. La preparación de las muestras para la prensa *Hounsfield* se realiza de la siguiente forma: Se mezcla de manera homogénea la resina y el endurecedor en las diferentes proporciones de resina/agente de curado adecuadas, mediante agitación continua durante aproximadamente 5 minutos. Las proporciones utilizadas fueron 1:1, 1:1.5, 1:2.

Seguidamente se inyecta la mezcla en el molde de acero de geometría cilíndrica, que previamente ha sido encerado para evitar que la mezcla se adhiera a las paredes del mismo y así facilitar la extracción del plástico una vez transcurrido el tiempo de curado.

El curado de la resina consta de dos etapas: una primera etapa a temperatura ambiente durante 24 horas y una segunda etapa, 16 horas en una estufa a 70°C. Una vez finalizado este proceso, se deja enfriar el molde y se desmolda, obteniendo unas barras cilíndricas del material plástico, llamadas probetas, de unos 7 mm de diámetro. A continuación se corta cada probeta en cilindros de 9 mm de espesor.

Para la preparación de las muestras para los análisis mediante microscopía electrónica de barrido se parte de las muestras procedentes de la prensa Hounsfield. Se utilizaron tres muestras patrón, sin romper. Todas las muestras, las procedentes de la prensa y las de referencia se pegaron en unos portamuestras para muestreo, cilindros de aluminio de 1 cm de diámetro, utilizando una cinta adhesiva de doble cara, para a continuación, pasar a su metalizado con una aleación de oro/paladio en el equipo SCD 005 *sputter coater* de la casa BAL-TEC. El metalizado de aproximadamente 22 nm se lleva a cabo a 80 mA durante más o menos un minuto.

2.3. Técnicas experimentales.

2.3.1. Prensa para ensayos reológicos Hounsfield METROTEC. Para el estudio de las propiedades mecánicas se empleó la prensa *Hounsfield METROTEC* modelo H – 10 KM de la serie T02000. Con este equipo se pueden realizar ensayos de tensión, de corte, de compresión, de flexión, de perforación, de desgarre, de aplastamiento, en materiales como el metal, polímeros, tejidos, gomas, adhesivos, comida, etc. El intervalo de velocidades a las que opera esta máquina oscila entre 0,5 y 500 mm/min. La prensa recoge información sobre la resistencia que ofrecen los materiales, en unidades de fuerza. Asociada a la prensa hay un ordenador de sobremesa en el que se monitorizan los resultados.

En este estudio se han realizado ensayos de compresión de muestras a diferentes velocidades de ensayo, desde 5 a 70 mm/min. De cada velocidad se hicieron tres ensayos, uno con cada una de las proporciones objeto de estudio.

2.3.2. Microscopio electrónico de barrido. El equipo utilizado en la caracterización morfológica del material fue un microscopio electrónico de barrido LEO-435VP con microanálisis (EDX) en el modo de operación de presión variable, a un voltaje de 20 kV y empleando el detector de electrones retrodispersados.

El funcionamiento del microscopio se basa en la incidencia de un haz de electrones sobre una muestra conductora. Este haz se enfoca en un punto y se escanea la superficie. Se produce la emisión de señales como resultado de la interacción del haz electrónico con la muestra: electrones retrodispersados, electrones secundarios o rayos-X entre otras. Estas

señales son captadas por unos detectores que las procesan amplificándolas y transformándolas en señales eléctricas como píxeles a un monitor.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Curvas esfuerzo-deformación. Para cada una de las muestras sometidas a la rotura mediante compresión en la prensa se obtiene una curva de esfuerzo-deformación. Al determinar para cada una de las curvas obtenidas los valores de los máximos en el límite de elasticidad, hemos comprobado que dichos valores, para una proporción determinada, no siguen ninguna secuencia de orden lógica, es decir, no aumentan ni disminuyen al aumentar la velocidad de ensayo.

Lo que si hemos observado es que para una misma velocidad de ensayo al ir aumentando la proporción de resina/endurecedor los valores de los máximos disminuyen (véase la Tabla 1).

Tabla 1. Comparación proporciones-máximos.

| Velocidades | Proporciones | F/S (Pa) |
|---------------|--------------|----------|
| v = 5 mm/min | 1:1 | 5,27E+07 |
| | 1:1,5 | 4,73E+07 |
| | 1:2 | 5,27E+07 |
| v = 10 mm/min | 1:1 | 5,63E+07 |
| | 1:1,5 | 5,63E+07 |
| | 1:2 | 4,58E+07 |
| v = 15 mm/min | 1:1 | 5,99E+07 |
| | 1:1,5 | 5,31E+07 |
| | 1:2 | 5,23E+07 |
| v = 20 mm/min | 1:1 | 5,63E+07 |
| | 1:1,5 | 5,05E+07 |
| | 1:2 | 4,84E+07 |
| v = 25 mm/min | 1:1 | 6,21E+07 |
| | 1:1,5 | 5,02E+07 |
| | 1:2 | 4,29E+07 |
| v = 30 mm/min | 1:1 | 5,02E+07 |
| | 1:1,5 | 4,76E+07 |
| | 1:2 | 4,33E+07 |
| v = 50 mm/min | 1:1 | 5,45E+07 |
| | 1:1,5 | 5,23E+07 |
| | 1:2 | 5,16E+07 |
| v = 70 mm/min | 1:1 | 5,52E+07 |
| | 1:1,5 | 5,09E+07 |
| | 1:2 | 4,22E+07 |

Esto puede ser debido a que al ir aumentando la cantidad de endurecedor aumenta la competencia de este por la resina; es decir, existen más impedimentos estéricos con lo que la reticulación del sistema BADGE/IPD es peor y esto provoca que el polímero sea más fácil de romper.

También se han calculado para cada una de las curvas los módulos de *Young* (véase la Figura 4), que se calculan determinando las pendientes de los primeros tramos de las curvas de tensión-deformación mediante regresiones lineales. En la Tabla 2 se muestran todos los módulos de *Young*, en la que se puede observar que éstos no varían con la velocidad de ensayo, aunque si se puede ver que, a igual velocidad y a medida que va aumentando la proporción resina/endurecedor, el valor del módulo de *Young* disminuye esto significa que el material se hace menos elástico.

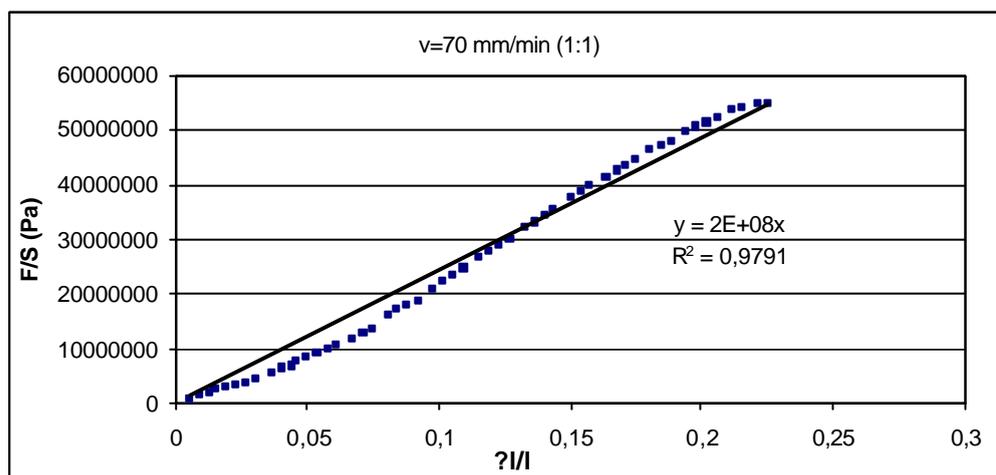


Figura 4. Determinación de los módulos de *Young*.

También se observa que a velocidades elevadas, 50 y 70 mm/min para la proporción estequiométrica (1:1) el módulo de *Young* también es menor que para el resto de velocidades a esa misma proporción, lo que nos indica que a velocidades elevadas aunque se cumpla la proporción estequiométrica el material es menos elástico, por lo tanto menos resistente a la compresión.

En cuanto a los coeficientes de regresión cabe destacar que para la proporción estequiométrica (1:1), son superiores al 0,99, lo que quiere decir que los módulos de *Young* obtenidos con esta técnica son fiables. De hecho si comparamos nuestro sistema con otros similares, en uno de ellos se utiliza la misma epoxi curado con anhídrido de hexahidro-4-

metileftálico (HMPA) y en el otro la resina 1,1-bis(4-glicidilesterfenil)-1-(3'-trifluorometilfenil)-2,2,2-trifluoretano (BGTF)) curada con el mismo endurecedor, sus módulos de elásticos [17] se encuentran en el intervalo $2,17 \cdot 10^9$ y $2,88 \cdot 10^9$ Pa, respectivamente. Existe una pequeña diferencia con respecto a nuestros valores que es debido a que las resinas curadas con diaminas presentan unos módulos más pequeños que las curadas con HMPA.

Tabla 2. Módulos de *Young*.

| Velocidades | Proporciones | $E(\text{Pa})$ | R^2 |
|---------------|--------------|----------------|--------|
| v = 5 mm/min | 1:1 | 3E + 08 | 0,9964 |
| | 1:1,5 | 2E + 08 | 0,9901 |
| | 1:2 | 2E + 08 | 0,9824 |
| V =10 mm/min | 1:1 | 3E + 08 | 0,9918 |
| | 1:1,5 | 2E + 08 | 0,9751 |
| | 1:2 | 2E + 08 | 0,9667 |
| v = 15 mm/min | 1:1 | 3E + 08 | 0,9951 |
| | 1:1,5 | 2E + 08 | 0,9664 |
| | 1:2 | 2E + 08 | 0,9488 |
| v = 20 mm/min | 1:1 | 3E + 08 | 0,9957 |
| | 1:1,5 | 2E + 08 | 0,9377 |
| | 1:2 | 2E + 08 | 0,9812 |
| v = 25 mm/min | 1:1 | 3E + 08 | 0,9906 |
| | 1:1,5 | 2E + 08 | 0,9727 |
| | 1:2 | 2E + 08 | 0,9948 |
| v = 30 mm/min | 1:1 | 3E + 08 | 0,9951 |
| | 1:1,5 | 2E + 08 | 0,9955 |
| | 1:2 | 2E + 08 | 0,9769 |
| v = 50 mm/min | 1:1 | 2E + 08 | 0,9907 |
| | 1:1,5 | 2E + 08 | 0,9896 |
| | 1:2 | 2E + 08 | 0,9926 |
| v = 70 mm/min | 1:1 | 2E + 08 | 0,9791 |
| | 1:1,5 | 2E + 08 | 0,9909 |
| | 1:2 | 2E + 08 | 0,977 |

Para las otras dos proporciones los coeficientes de correlación vemos que son menores del 0,99, con lo que los módulos de *Young* obtenidos serán simplemente orientativos.

3.2. Análisis de las fracturas del sistema BADGE/IPD mediante SEM. En cuanto al tipo de fractura que se observa una vez realizado el análisis morfológico de todas las probetas así como de las tres muestras patrón, se puede decir que la estructura del sistema BADGE/IPD sin someter a ningún tipo de esfuerzo es una estructura que contiene en su mayor parte tiene una estructura amorfa pero con zonas de forma laminar.

En cuanto a las imágenes obtenidas para las probetas fracturadas, podemos observar que para la misma proporción resina/endurecedor al ir aumentando la velocidad de ensayo (clasificación por proporciones), la forma de la fractura es similar y el grado de rotura es mayor. En estos casos las probetas presentan una estructura más o menos laminar.

Por otro lado vemos que para la misma velocidad de ensayo al ir aumentando la cantidad de agente de curado en el sistema (clasificación por velocidades), la fractura es diferente. Se observa que para la proporción estequiométrica la fractura es laminar mientras que para las proporciones 1:1,5 y 1,2, sobre todo para esta última, la rotura tiende a ser más granular y la probeta tiene mayor superficie fracturada.

Esto nos confirma que el polímero está peor reticulado cuando en el sistema existe más cantidad de isoforona diamina y por lo tanto es más fácil de romper.

4. CONCLUSIONES

Se ha comprobado que la velocidad de ensayo de las pruebas de compresión no tiene una relación directa con el límite elástico (máximo de las curvas esfuerzo-deformación). Al aumentar la cantidad de diamina presente en las muestras se ha observado un valor menor del límite elástico, provocado por la aparición de impedimentos estéricos que dificultan la reticulación del sistema BADGE/IPD.

Se ha comprobado que ni la velocidad de ensayo ni la diferente proporción epoxi/amina afecta significativamente a la determinación de los módulos de *Young*.

Desde el punto de vista morfológico el aumento de la compresión introduce un pequeño cambio en la estructura del material, pasando de superficies pseudolaminares a granulares. También se ha demostrado que la fractura del material se asemeja bastante a una fractura de tipo dúctil.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Martínez de las Marías P “*Química y física de los altos polímeros y materias plásticas*”. Editorial Alhambra, Madrid, 1972
- 2) Paz Abuín S “*Herramientas químicas: resinas epoxídicas. Incidencia de los materiales en la ingeniería industrial*”. Fraga F, Martínez Ageitos JM (editores), Lugo, 2003, p. 81-86
- 3) Núñez L, Fraga F, Núñez M R, Villanueva M, *J. Appl. Polym. Sci.*, 70, 1931 (1998)
- 4) Núñez L, Fraga F, Fraga L, Castro A, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 635 (1997)
- 5) Núñez L, Fraga F, Núñez M R, Castro A, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2997 (1999)
- 6) Versiones 1.4 de los reglamentos: 91/155/CEE y (CE) N 776/ 2006. Hojas de datos de seguridad de reactivos, *Sigma-Aldrich*, Febrero 2006
- 7) Seymour RB; Carraher CE “*Introducción a la Química de los polímeros*”, Editorial Reverté S.A. Barcelona, 1995

- 8) Núñez Pardo de Vera MR “*Estudio mecánico, termogravimétrico e infrarrojo de la influencia de lixiviados y de ácido clorhídrico sobre el sistema epoxídico BADGE (n = 0) /1,2 DCH*”. Tesis Doctoral. Santiago de Compostela, España. Universidad de Santiago de Compostela, 1999.
- 9) Penas Pérez M “*Estudio de la cinética de curado del sistema epoxídico BADGE (n = 0)/IPD mediante Calorimetría Diferencial de Barrido*”. Proyecto fin de carrera de Ingeniería Técnica Industrial esp. Química Industrial. Lugo, España. Universidad de Santiago de Compostela, 2005.
- 10) Vázquez Puga I “*Estudio de la cinética de curado del sistema epoxídico BADGE (n = 0)/IPD/ CaCO₃*”. Proyecto fin de carrera de Ingeniería Técnica Industrial esp. Química Industrial. Lugo, España. Universidad de Santiago de Compostela, 2005.
- 11) González Romero M “*Estudio cinético del sistema epoxídico BADGE (n = 0)/ IPD fuera de la estequiometría*”. Proyecto fin de carrera de Ingeniería Técnica Industrial esp. Química Industrial. Lugo, España. Universidad de Santiago de Compostela 2005
- 12) Vázquez Barreiro EC “*Estudio cinético de curado del sistema epoxídico Diglicidil Éter de Bisfenol A (BADGE n=0)/Isofrona Diamina (IPD) mediante espectroscopia infrarroja*”. Proyecto fin de carrera de Ingeniería Técnica Industrial esp. Química Industrial. Lugo, España. Universidad de Santiago de Compostela 2006.
- 13) López Arias L “*Estudio cinético del sistema epoxídico BADGE n=0/ IPD/ ABS*”. Proyecto fin de carrera de Ingeniería Técnica Industrial esp. Química Industrial. Lugo, España. Universidad de Santiago de Compostela 2006
- 14) Katime I, Cesteros I “*Química Física Macromolecular*”. Volumen 2. Servicio Editorial Universidad del País Vasco, Bilbao 2003; Ramos Carpio MA, De María Ruiz MR “*Ingeniería de los materiales plásticos*”. Editorial Díaz de Santos, Madrid, 1988
- 15) Wilson J D, Buffa AJ “*Física*”. Editorial Prentice Hall, México, 2003
- 16) Giancoli DC “*Física para universitarios*” Editorial Prentice Hall, México, 2002, volumen 1.
- 17) Tao Z, Yang S, Ge Z, Chen J, Fan L, *Eur. Polym. J.*, 43, 550, (2007)