

CINÉTICA DE CURADO DE UN CAUCHO EPDM Y UNA RESINA EPOXÍDICA ALIFÁTICA. MODELAMIENTO Y ANÁLISIS SIN Y CON DIFUSIÓN

Nora Catalina Restrepo Zapata¹, Tim A. Osswald², Juan Pablo Hernández Ortiz^{1*}

1) Facultad Minas, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Colombia. Correo electrónico: ncrestre@unal.edu.co; jphernandez@unal.edu.co

2) Polymer Engineering Center, University of Wisconsin–Madison, Madison, WI, USA. Correo electrónico: osswald@engr.wisc.edu

Recibido: Marzo 2012; Aceptado:

RESUMEN

La cinética de curado de un compuesto de EPDM y una resina epoxídica alifática fue estudiada usando el método de calorimetría diferencia de barrido (DSC). Esta investigación uso la metodología propuesta por *Hernández–Ortiz* y *Osswald* la cual incluye además una nueva técnica que usa una velocidad de calentamiento moderada para llegar a la temperatura isotérmica deseada en el experimento (ensayo cuasi–isotérmico); todo esto para obtener la parte difusiva de la reacción de curado. Los DSC dinámicos son usados para obtener el calor total de la reacción. La modelación se representa usando el modelo de *Kamal–Sourour* y un modelo modificado que incluye la difusión y está basado en la ecuación de *DiBenedetto* y fue extraída usando el método de regresión lineal.

Palabras claves: Elastómeros, termoestables, curado, modelado, DSC

ABSTRACT

Curing kinetics of EPDM rubber compound and aliphatic epoxy resin were studied by an approach using differential scanning calorimetry (DSC) method. This research uses modified *Hernandez–Ortiz* and *Osswald* methodology which include a new novel technique that uses a moderate temperature until desire temperature (quasi–isothermal test) to obtain the diffusion part of the curing reaction; the dynamic DSC is used to obtain the total heat of reaction. The modeling is represented using *Kamal–Sourour* model and a modified model which includes the diffusion and is based on *DiBenedetto*'s equation and was extracted using a non–linear regression method.

Key words: Elastomers, thermosets, curing, modeling, DSC

INTRODUCCIÓN

Los elastómeros son polímeros similares a los termoestables. Ellos se solidifican por un proceso de curado químico (o vulcanización). Durante el curado de ambos materiales, las macromoléculas se unen por enlaces químicos (covalentes y/o iónico). La estructura resultante no puede fluir incluso cuando se recalientan. Los termofijos presentan alta densidad de entrecruzamiento y por esta razón son duros y frágiles. Los elastómeros tienen baja densidad de entrecruzamiento y son elásticos y blandos [1–4].

El proceso de vulcanización es una reacción exotérmica e irreversible [3] y el resultado es una estructura entrecruzada. Los elastómeros normalmente son mezclados con agentes de vulcanización y aceleradores y la reacción de curado se activa por calor; por ejemplo, la temperatura de curado del EPDM está entre 180 y 200°C [5]. La reacción de vulcanización o curado puede ser descrita con la reacción entre dos grupos químicos denotados por *A* y *B*. El grado de vulcanización (curado) se define usando la ecuación:

$$c = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad (1)$$

donde c es el grado de vulcanización o curado, C_A es la concentración de A , C_{A0} es la concentración inicial de A . Esta concentración es difícil de monitorear pero la reacción con el calor puede usarse.

Metodología numérica y de ajuste. La producción de elastómeros consiste en tres pasos principales: mezclado de las materias primas, extrusión y curado del perfil al interior de una unidad de curado (en este caso, un túnel de vulcanización calentados con quemadores de gas) [6]. El calor de reacción se usa normalmente usando el DSC a diferentes condiciones de temperatura o velocidades de calentamiento [1, 7–11]. El calor total de la reacción, Q_T , es independiente de la velocidad de la reacción [3]. Usando la relación entre el calor y el grado de curado, la reacción es monitoreada usando

$$c = \frac{Q}{Q_T} \quad (2)$$

y

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\dot{Q}}{Q_T} \quad (3)$$

donde dc/dt es el cambio de la cura con el tiempo y \dot{Q} es el calor instantáneo.

Para modelar el proceso de cura es necesario obtener la caracterización cinética, térmica y reológica durante la reacción porque las propiedades térmicas y reológicas dependen del grado de curado. En esta investigación, el modelo desarrollado por *Kamal y Sourour* [9] fue usado para calcular la velocidad de curado en sistemas elastoméricos y de termoestables, usando la siguiente ecuación:

$$\dot{c} = \frac{dc}{dt} = (k_1 + k_2 c^m) \cdot (1 - c)^n \quad (4)$$

donde \dot{c} es la tasa de curado, k_1 y k_2 son las constantes de velocidad y m y n son los órdenes de la reacción. k_1 y k_2 corresponden a una ecuación tipo *Arrhenius*

$$k_i = a_i \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad (5)$$

donde a_i ($i = 1,2$) son constante de reacción, E_i son la energías de activación, R es la constante universal de gases y T es la temperatura en grados *Kelvin*.

El ajuste de los datos obtenidos por DSC con el modelo se hace con un algoritmo de mínimos cuadrados. Algunos autores [2, 9, 11–12] han usado este método de ajuste con buenos resultados. Los datos experimentales se convierten tres vectores: temperatura, curado y velocidad de curado. El código desarrollado en esta investigación modificó la metodología propuesta por *Hernández–Ortiz* y *Osswald* [1] agregándole el cálculo de la energía de activación (E_I) como parámetros y ajustando datos dinámicos e isotérmicos al mismo tiempo. Este cambio permite un mejor ajuste de la curva. Sin embargo, de acuerdo con las condiciones de proceso y el tipo de resina, es posible que la reacción de *Kamal–Souroor* [9] debe modificarse para incluir la reacción cinética por difusión; esto se hace reemplazando la constante de velocidad (Ecuación 5) por una constante de reacción difusiva modificada k_D [1, 3, 7, 11]:

$$\frac{1}{k_D^i} = \frac{1}{k_i} + \frac{1}{k_D} \quad (6)$$

donde k_D es la constante de la velocidad de reacción difusiva definida por

$$k_D = a_D \cdot \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{b}{f}\right) \quad (7)$$

En esta relación a_D y b son constantes de la velocidad de reacción difusivas, E_D es la energía de activación difusiva y $f(T_g)$ es la fracción de volumen libre definida por

$$f = 0,00048 \cdot (T - T_g) + 0,025 \quad (8)$$

es la temperatura de transición vítrea instantánea para un grado de cura dado, el cual puede ser modelado por la ecuación de *DiBenedetto* [5]:

$$T_g = T_g^0 + \frac{(T_g^1 - T_g^0) \lambda c}{1 - (1 - \lambda) c} \quad (9)$$

Aquí T_g^0 y T_g^1 son las temperaturas de transición vítrea de la resina sin cura y completamente curada, respectivamente; y λ es un parámetro estructural, el cual está definido teóricamente por

$$\lambda = \frac{\Delta C_p^1}{\Delta C_p^0} \quad (10)$$

where ΔC_p es definido por la diferencia entre la capacidad térmica del estado vítreo y el estado elástico para cada estado de curado.

Para usar este modelo autocatalítico, los experimentos dinámicos e isotérmicos proporcionan la información necesaria, por ejemplo, los dinámicos dan el calor total de cura, las energías de activación y la velocidad de cura con el tiempo, mientras que los experimentos isotérmicos proporcionan parámetros obtenidos de la ecuación de *DiBenedetto* [5] y las constantes de velocidad de difusión.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales. La presente investigación está enfocada en el entendimiento del curado del EPDM y una resina epoxídica alifática con diferentes concentraciones de acelerador. Un compuesto de EPDM fabricado por DSM[®] se mezcla con acelerantes, materiales reforzantes y aceleradores usando un mezclador de molino en laboratorio. Primero el caucho es mezclado solo para disminuir su viscosidad y mejorar el mezclado con los otros materiales, luego los materiales reforzantes y los ayudantes de procesos agregados. La mezcla se almacena por cinco días, a partir de los cuales el sistema de vulcanización (azufre más aceleradores) se agrega. Después de esto, la mezcla se estabiliza durante 20 horas, antes de realizar los ensayos. La resina epoxídica alifática fabricada por *IF Technologies LLC*, es mezclada con un acelerador de curado de alta temperatura. Dos muestras son hechas para esta resina: 3,02 y 4,96%.

Ensayos. El calor de curado (vulcanización) es medido usando un calorímetro *Netzsch* DSC 200 PC usando muestras con masa entre 9 y 12 mg para el EPDM y entre 15 y 20 mg para la resina epoxídica. Los ensayos dinámicos usaron cuatro velocidades de calentamiento (1, 2,5, 5 y 10 K/min) para ambos materiales. Los ensayos isotérmicos fueron realizados sólo para la resina epoxídica (con ambas concentraciones) siguiendo el siguiente protocolo:

- Calentar desde 25°C a 5 grados/min hasta la temperatura isotérmica deseada
- Mantener esta temperatura por tres horas
- Calentar a 5 grados/min hasta 260°C para asegurar el curado completo de esta resina
- Enfriar hasta 25°C
- Repetir nuevamente los pasos de calentamiento y sostenimiento para obtener una

línea base y por tanto, los valores reales de los picos de curado.

El procedimiento de ajuste fue realizado usando un código escrito en *Fortran*[®] junto con librerías matemáticas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra los datos de ajuste para la velocidad de cura del EPDM y la cura usando diferentes velocidad de curado. La Tabla 1 muestra los parámetros de ajuste obtenidos. El calor

total de vulcanización (curado) encontrado fue de 18,77 J/g. Puede observarse que existe un pico más bajo antes del pico de reacción máxima, esto significa que otro evento exotérmico está ocurriendo, el cual puede ser explicado por: Los dos tipos de EPDM usados en la mezcla (uno cristalino y otro amorfo) y/o el uso de un acelerador con contenido de azufre que genera enlaces de entrecruzamiento adicionales durante el proceso. La reacción de vulcanización como puede verse comienza antes de 180°C (valor reportado en la literatura); y en bajas velocidad de calentamiento, a esta misma temperatura el caucho está completamente curado. En el ajuste, una diferenciación entre los datos reales y estimados puede observarse.

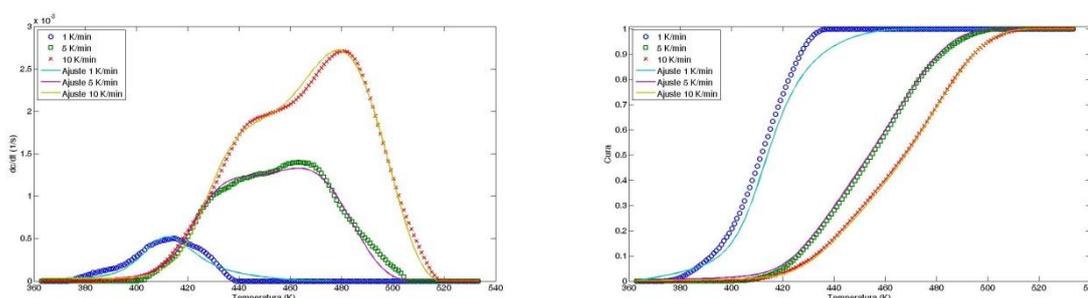


Figura 1. Ajuste de velocidad de cura y cura para el caucho EPDM.

Tabla 1. Parámetros de ajuste para el caucho EPDM.

Parámetro	Valor	Unidades
a_1	$-1,1 \cdot 10^4 - 1,2 \cdot 10^{-2} T + 1,9 \cdot 10^{-1} T^2$	s^{-1}
E_1	$4,90 \cdot 10^4$	kJ/mol
a_2	$9,3 \cdot 10^{-1} - 4,1 \cdot 10^{-3} T + 4,36 T^2$	s^{-1}
E_2	$4,24 \cdot 10^3$	kJ/mol
M	$-1,09 \cdot 10^2 + 5,4 \cdot 10^{-1} T - 6 \cdot 10^{-4} T^2$	—
N	$-4,3 \cdot 10^1 + 1,9 \cdot 10^{-1} T - 2,0 \cdot 10^{-4} T^2$	—
Error	$1,60 \cdot 10^{-6}$	—

La Figura 2 muestra los datos de ajuste para la resina epoxídica alifática con un 3,02% de acelerador. La Tabla 2 a su vez, muestra los parámetros obtenidos del ajuste. En comparación con el EPDM, el calor de curado es mayor, confirmando la presencia de mayor densidad de entrecruzamiento. El calor total de la reacción de curado fue 246,71 J/g. El pico de reacción es más intenso al aumentar la velocidad de calentamiento pero su área (calor de reacción) permanece constante. El ajuste de estos experimentos es bueno con algunos cambios cerca del final de la curva.

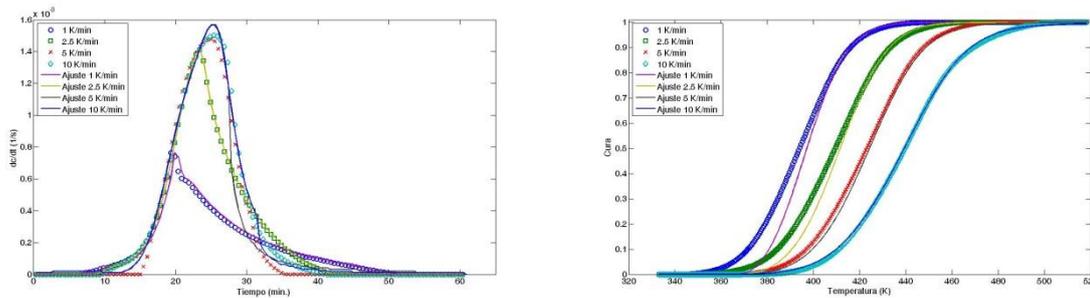


Figura 2. Ajuste de velocidad de cura y cura para la resina epoxídica alifática con 3% wt. de acelerador.

Tabla 2. Parámetros de ajuste para la resina epoxídica alifática con 3% wt de acelerador.

Parámetro	Valor	Unidades
a_1	$3,11 \cdot 10^5 - 1,64 \cdot 10^3 T + 2,19 T^2$	s^{-1}
E_1	$6,00 \cdot 10^4$	kJ/mol
a_2	$3,52 \cdot 10^{-2} - 1,91 \cdot 10^{-4} T + 2,60 \cdot 10^{-7} T^2$	s^{-1}
E_2	$-2,75 \cdot 10^3$	kJ/mol
m	$1,65 \cdot 10^1 - 7,86 \cdot 10^{-2} \cdot T - 9,56 \cdot 10^{-5} T^2$	—
n	$3,67 \cdot 10^1 - 1,59 \cdot 10^{-1} T - 1,78 \cdot 10^{-4} T^2$	—
Error	$1,21 \cdot 10^{-6}$	—

La Figura 3 muestra el ajuste de datos para una resina epoxídica con 4,96% de acelerador. La Tabla 3 muestra los parámetros de ajuste obtenidos. En comparación con el 3,02% de concentración, el calor de reacción es 253,93 J/g. Como en 3,02% de concentración, el área con diferentes velocidades de calentamiento permanecen constante y la reacción de calor es mayor; aunque no hay diferencia en la temperatura inicial de la reacción el pico es más angosto y la reacción finaliza antes. El ajuste de datos es más preciso que siempre está presente una pequeña desviación a los datos reales. La energía de activación (E_1) es mayor que en la menor concentración, confirmando la teoría química de concentración.

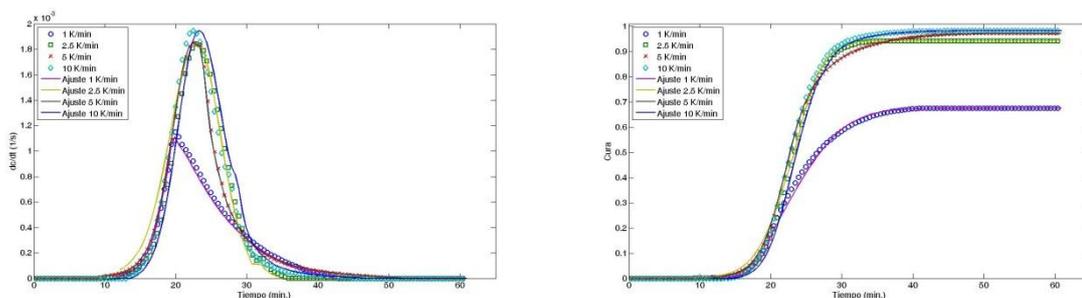


Figura 3. Ajuste de la velocidad de cura y cura para la resina epoxídica alifática con 5% wt. de acelerador.

Tabla 3. Parámetros de ajuste para la resina epoxídica alifática con 5% wt de acelerador.

Parámetro	Valor	Unidades
a_1	$3,68 \cdot 10^8 - 1,93 \cdot 10^6 T + 2,54 \cdot 10^3 T^2$	s^{-1}
E_1	$7,55 \cdot 10^4$	kJ/mol
a_2	$8,66 \cdot 10^3 - 2,07 \cdot 10^1 T + 2,11 \cdot 10^{-1} T^2$	s^{-1}
E_2	$5,31 \cdot 10^4$	kJ/mol
m	$1,42 \cdot 10^1 - 6,69 \cdot 10^{-2} T - 8,15 \cdot 10^{-5} T^2$	—
n	$2,91 - 5,56 \cdot 10^{-3} T + 6,12 \cdot 10^{-6} T^2$	—
Error	$7,07 \cdot 10^{-7}$	—

La Figura 4 muestra la velocidad de cura y el curado de la resina epoxídica para las dos diferentes concentraciones para los experimentos isotérmicos. En ellos se observa una estabilización de la cura por debajo del 100% a temperaturas por debajo de la temperatura máxima de curado. Esto demuestra la presencia de mecanismos de difusión en el proceso de curado; esta situación ocurre porque la temperatura de transición vítrea comienza a aumentar hasta igualarse a la temperatura de procesamiento generando un estado tipo gel en el material, evitando que este pueda terminar de curarse a esa temperatura seleccionada. Con el cambio de régimen, la forma de las curvas cambia rápidamente como se aprecia en la Figura; la razón es que es que la velocidad de reacción cinética es mayor que la velocidad de reacción difusiva.

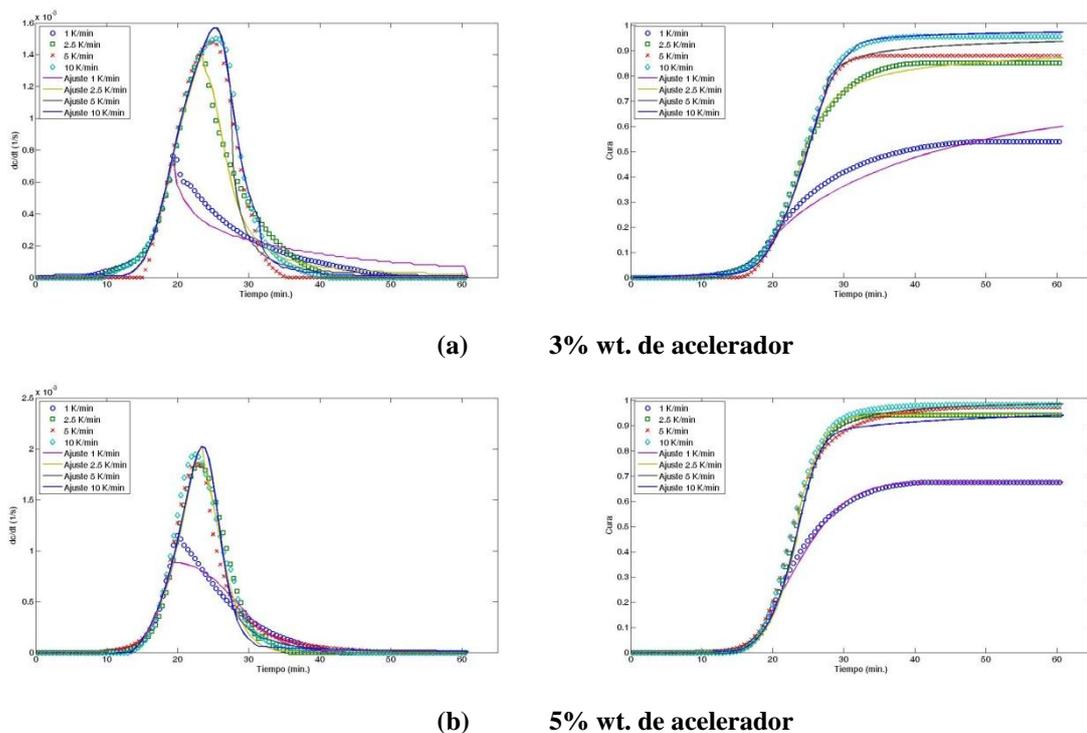


Figura 4. Ajuste de la velocidad de cura isotérmica y cura para una resina epoxídica alifática.

La predicción de velocidad y el grado de cura, incluyendo el efecto difusivo dentro del modelo cinético de curado se presenta en la Figura 5. Comparada con la Figura 4, es evidente que la incorporación de los efectos difusivos, hacen que el ajuste de los resultados experimentales sea más preciso. La Tabla 4 y Tabla 5 muestran las variables difusivas de reacción para 5% de acelerador.

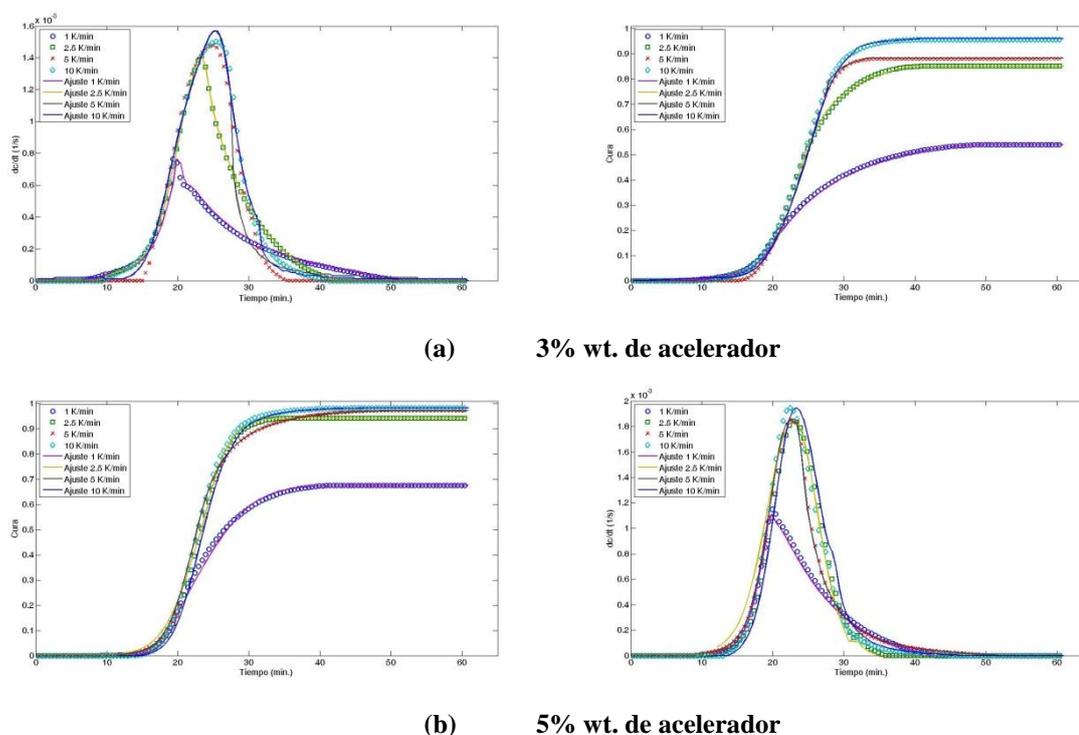


Figura 5. Ajuste de la velocidad de cura isotérmica y cura con difusión para la resina epoxídica alifática.

Tabla 4. Parámetros de ajuste para la resina alifática epoxídica con 3% wt. de acelerador.

Parámetros	Valores	Unidades
a_1	$1,14 \cdot 10^7 - 6,41 \cdot 10^4 T + 8,98 \cdot 10^1 T^2$	s^{-1}
E_1	$7,55 \cdot 10^4$	kJ/mol
a_2	$-3,09 \cdot 10^6 - 3,69 \cdot 10^3 T + 2,96 \cdot 10^1 T^2$	s^{-1}
E_2	$6,02 \cdot 10^4$	kJ/mol
m	$1,19 \cdot 10^2 - 6,5 \cdot 10^{-2} T + 9,21 \cdot 10^{-4} T^2$	—
n	$5,82 + 2,14 \cdot 10^{-2} T - 5,63 \cdot 10^{-5} T^2$	—
λ	0,42	—
b	$-1,93 \cdot 10^{-1} + 8,72 \cdot 10^{-4} T - 1,94 \cdot 10^{-6} T^2$	—
a_d	$1,76 \cdot 10^2 - 7,93 \cdot 10^{-1} T + 8,94 \cdot 10^{-4} T^2$	s^{-1}
E_d	$-8,83 \cdot 10^{-17}$	kJ/mol
Error	$2,67 \cdot 10^{-6}$	—

Tabla 5. Parámetros de ajuste para la resina alifática epoxídica con 5% wt. de acelerador.

<i>Parámetros</i>	<i>Valores</i>	<i>Unidades</i>
a ₁	$-4,01 \cdot 10^6 + 2,25 \cdot 10^4 T - 3,16 \cdot 10^{-1} T^2$	s ⁻¹
E ₁	$7,55 \cdot 10^4$	kJ/mol
a ₂	$1,28 - 6,68 \cdot 10^{-3} T + 8,74 \cdot 10^{-6} T^2$	s ⁻¹
E ₂	$-1,62 \cdot 10^{-13}$	kJ/mol
m	$1,08 \cdot 10^2 - 5,41 \cdot 10^{-1} T + 6,80 \cdot 10^{-4} T^2$	–
n	$1,82 \cdot 10^1 - 7,37 \cdot 10^{-2} T + 7,93 \cdot 10^{-5} T^2$	–
λ	0,42	–
b	$5,84 \cdot 10^{-2} + 3,26 \cdot 10^{-5} T + 2,92 \cdot 10^{-5} T^2$	–
a _d	$-1,35 - 5,90 \cdot 10^{-3} T - 7,24 \cdot 10^{-4} T^2$	s ⁻¹
E _d	$8,86 \cdot 10^4$	kJ/mol
Error	$7,07 \cdot 10^{-7}$	–

Los datos resultantes ajustan mejor comparados a un modelo sin difusión. La cinética de cura de la resina epoxídica alifática se describe satisfactoriamente por el modelo cinético autocatalítico controlado por difusión.

CONCLUSIONES

Experimentos isotérmicos modificados en el DSC fueron usados para encontrar el comportamiento de curado del EPDM y la resina epoxídica alifática. Una reacción controlada por la difusión fue encontrada para ambos materiales y tiene que ser incluida para mejores ajustes.

El comportamiento del EPDM muestra bajas velocidades de reacción al comienzo de la misma. Este puede ser útil porque puede prevenir pérdida de materiales pre-procesados debido a una vulcanización durante el almacenamiento previo al formado. Además, con los intervalos de temperatura usados puede calcularse la velocidad óptima de producción en el túnel de vulcanización, incrementando la productividad de una planta sin perder la calidad del producto.

La resina epoxídica alifática genera más energía durante la reacción de curado que el EPDM debido a la presencia de más entrecruzamiento de cadenas. Los cambios en la concentración aumentan además la cantidad de energía generada y la temperatura final de la reacción pero la temperatura inicial de la reacción permanece constante. La estabilización del grado de cura a una temperatura específica demuestra el efecto del proceso de difusión en el curado.

La precisión en el grado de cura predicho es importante en la modelación de material relacionado con el grado de cura y puede predecir propiedades mecánicas del producto final.

Agradecimientos. Los autores agradecen al *Polymer Engineering Center* de la *Universidad de Wisconsin–Madison* por el uso de sus equipos y locaciones; a *IF Technologies* por la donación de la resina epoxídica usada y a *Colciencias, Extrusiones S.A.* por el apoyo económico dado al proyecto CT–102–2009, 111845422036.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Hernández–Ortiz JP, Osswald TA, *J. Polym. Eng.*, **36**, 24 (2005)
- [2] Osswald TA, Menges G. *Materials Science of Polymers for Engineers*, 1ª edición. Munich (Alemania): Hanser, 1999
- [3] Osswald TA, Hernández–Ortiz JP. *Polymer Processing: Modeling and Simulation*, 1ª edición, Munich (Alemania): Hanser, 2006
- [4] Young RJ, Loweel PA “*Introduction to Polymers*”, 1ª edición, Boca Ratón (EE.UU.), 2000
- [5] DiBenedetto E, *Indiana U. Math. J.*, **32**, 83 (1983)
- [6] Habestroh E, Kremmers A “*A matching of vulcanization with blowing reaction in sponge rubber compounds*” en Proceedings de *Annual SPE Technical Conference (ANTEC) 2003*. Nashville (EE.UU.): Society of Plastics Engineers, 2003
- [7] Hadiprajitno S, Hernández–Ortiz JP, Osswald TA “*Developing time–temperature–transformation diagrams for unsaturated polyesters using DSC data*”, en Proceedings en *Annual SPE Technical Conference (ANTEC) 2003*. Nashville (EE.UU.): Society of Plastics Engineers, 2003.
- [8] Hernández–Ortiz JP, Chandra A, Winardi A, Turng LS, Osswald TA “*Modelling cell nucleation during microcellular injection molding*”, en Proceedings en *Annual SPE Technical Conference (ANTEC) 2003*. Nashville (EE.UU.): Society of Plastics Engineers, 2003
- [9] Kamal MR, Sourour S, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 59 (1973)
- [10] López LM, Cosgrove AB, Hernández–Ortiz JP, Osswald TA, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 675 (2007)
- [11] López LM, Wilichowski PA, Osswald TA “*Numerical simulation of the curing reaction during pultrusion process with a diffusion controlled model*” en Proceedings en *Annual SPE Technical Conference (ANTEC) 2003*. Nashville (EE.UU.). Society of Plastics Engineers, 2003.
- [12] Osorio A, Turng LS, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 2274 (2004)