



Sinergia de la Aplicación Combinada de Análisis Térmico y Reología en el Monitoreo y Caracterización de Procesos y Materiales

por A. Franck, W. Kunze, TA Instruments Alemania

Keywords: sinergia, termoestables, curado, DSC, MDSC, reómetro, viscosidad, punto de gel, transición vítrea.

ENFOQUE

La reología y el análisis térmico son tecnologías importantes empleadas en la caracterización de materiales que se aplican para la solución de problemas de procesamiento y desempeño de los mismos. Ambas técnicas han sido ampliamente usadas en el desarrollo y formulación de productos, nuevos o modificados, de manera independiente en el pasado en la mayoría de las veces.

Sin embargo, para muchas aplicaciones y, en especial, para el monitoreo y la caracterización de los cambios físicos y químicos de la estructura de los materiales, el uso combinado y enfocado de estas dos metodologías también proporcionan ventajas sinérgicas.

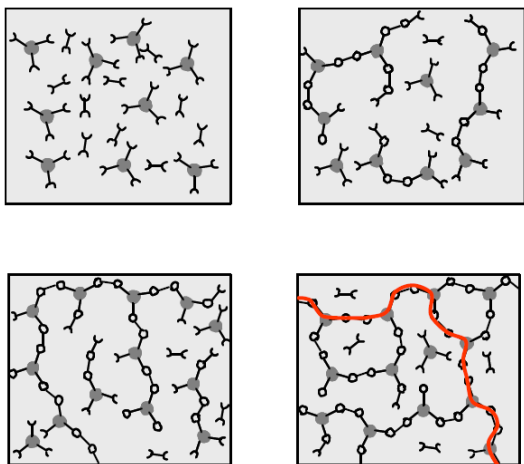


Figura 1: Representación esquemática de una red entrecruzada.

INTRODUCCIÓN

Los procesos químicos y físicos en los materiales a menudo ocurren junto con los

cambios más significativos en la estructura molecular y/o microscópica de los materiales. Ejemplos típicos de estos procesos químicos son el curado de materiales termoestables y la gelificación del almidón. Ejemplos de procesos físicos, usualmente reversibles, son la formación de geles con gelatina o la formación de estructuras en sistemas de fluidos complejos como las pinturas, productos cosméticos, etc.

La calidad del producto y su desempeño durante el procesamiento o en el uso final no sólo dependen de la estructura actual o final del material, sino de los cambios que sufre en el tiempo y de las condiciones externas. El análisis térmico y la reología se han convertido en 2 de las técnicas más importantes, debido a su sensibilidad a pequeños cambios en la estructura y la facilidad de seguir estos cambios estructurales. Desarrollos recientes de TA han ampliado considerablemente estas fronteras en velocidad y reproducibilidad de estas técnicas [1].

EJEMPLO DE APLICACION: MATERIALES TERMOESTABLES

Los termoestables son materiales que resultan del entrecruzamiento de unidades de monómeros multifuncionales. Los ejemplos típicos son las resinas epoxídicas, fenólicas y uretánicas. La funcionalidad del monómero determina en gran medida la estructura del entrecruzamiento. Los monómeros no sólo deben de formar cadenas poliméricas lineales, sino que al menos uno de los monómeros debe de ser trifuncional. El poliuretano curado, ejemplo, se desarrolla a partir de un por diisocianato y un triol.

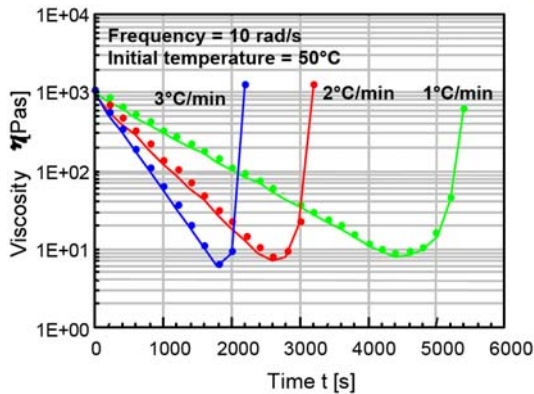


Figura 2. Perfil de viscosidad durante el curado a diferentes tasas de calentamiento.

La figura 1 muestra esquemáticamente la reacción de entrecruzamiento de un dímero y un trímero. Un parámetro físico importante es el tiempo en el cual existe en la muestra una ruta marcada sobre los enlaces covalentes por toda la muestra. En este tiempo la viscosidad estacionaria se convierte en infinita. Este tiempo es comúnmente llamado el punto de gel, y depende fundamentalmente de la estructura del entramado químico.

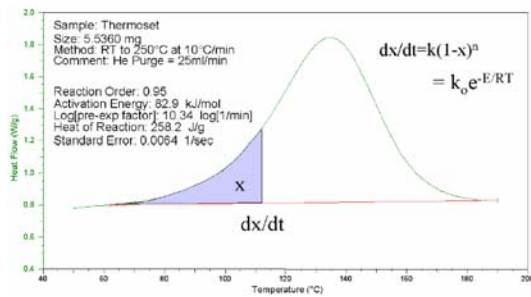


Figura 3. Ensayo DSC para determinar la cinética de la reacción.

Una reacción de entrecruzamiento se monitorea típicamente a temperatura constante (isotérmica) o con un incremento de temperatura desde un valor de inicio a uno final mientras se registran los parámetros reológicos o térmicos. De esta forma, la viscosidad primero disminuye con el incremento en temperatura, hasta alcanzar un valor mínimo; después, y a medida que el tiempo y la temperatura avanzan, la viscosidad se incrementa de nuevo debido a la extensión de la reacción de entrecruzamiento. La viscosidad de la resina durante la reacción es un parámetro importante, por ejemplo, en la manufactura

de materiales compuestos reforzados con fibra de carbono. La viscosidad debe ser lo suficientemente baja para permitir una buena cobertura de las fibras y, en consecuencia, proporcionar una buena adhesión entre ellas en el producto final.

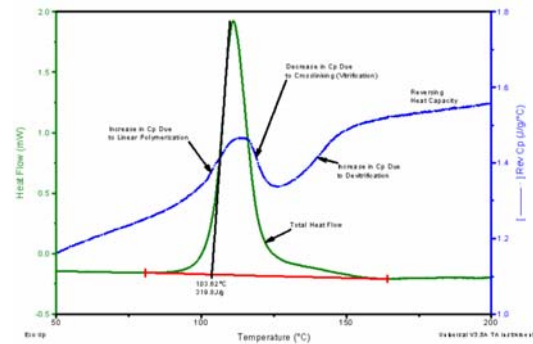


Figura 4: Ensayo MDSC obtenido durante la reacción de resina epoxídica.

La determinación del valor de viscosidad mínima en el tiempo es importante, y controla los parámetros de manufactura, tales como los ajustes en el equipo de procesamiento. El flujo de calor medido en el calorímetro diferencial de barrido DSC, bajo las mismas condiciones térmicas, representa principalmente el calor de reacción del proceso de entrecruzamiento. Este calor de reacción es un parámetro termodinámico y se relaciona con el grado de conversión de los productos resultantes. Por lo tanto, el flujo de calor medido representa la extensión de la reacción, o cuantas unidades monoméricas han reaccionado bajo ciertas condiciones de temperatura (Figura 3).

Un resultado directo de la reacción de entrecruzamiento en los materiales termoestables, tales como las resinas fenólicas y epoxídicas, es un fuerte incremento en la temperatura de transición vítrea. Inicialmente, la temperatura de transición vítrea de los productos está por debajo de la temperatura de reacción, y dependiendo de la rampa de temperatura impuesta, ésta puede incrementarse más rápidamente que la temperatura del ensayo; así, a medida que la temperatura de transición vítrea se aproxima a la de la prueba, la movilidad de la red creciente se reduce muy rápidamente.

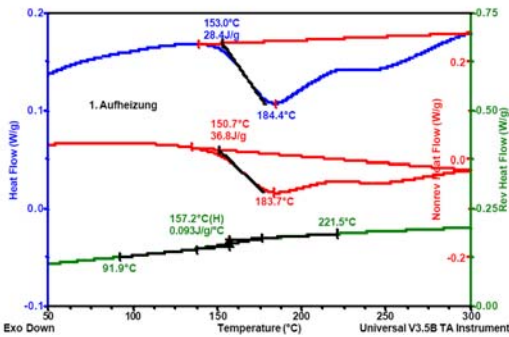


Figura 5: Postcurado de resina epoxídica (tasa de calentamiento: 10 K/min, amplitud 1K, Periodo 60s)

En estas condiciones, la reacción está ahora controlada por la difusión de los grupos terminales reactivos y eventualmente se detiene. La medición clásica por DSC no puede determinar el cambio en la capacidad calorífica, debido a que la señal de la prueba es dominada por el calor de reacción. Sin embargo, el DSC Modulado (MDSC) puede detectar pequeños cambios en la capacidad calorífica. El MDSC modula la rampa de temperatura con una oscilación senoidal de pequeña amplitud. Estas pequeñas variaciones en temperatura inducen pequeñas variaciones periódicas en el flujo de calor medido.

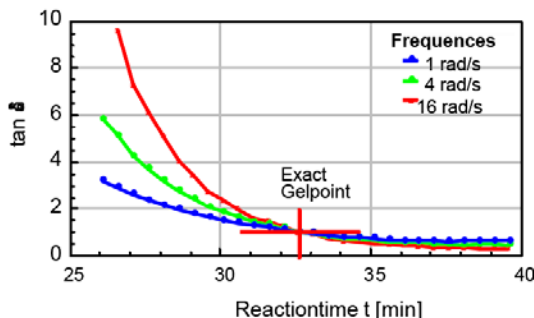


Figura 6: Determinación del punto de gel

La correlación de la temperatura y el flujo de calor resultantes genera dos señales de flujo de calor: el flujo de calor reversible, que representa los cambios en la capacidad calorífica durante la reacción, y el flujo de calor no reversible, que mide todos los efectos cinéticos, como se muestra en la figura 4. La transición vítrea es un evento reversible y, por lo tanto, aparece como un cambio de la capacidad calorífica. El calor de

reacción es no reversible y, por lo tanto, no tiene influencia sobre la C_p .

Con el incremento de temperatura, la señal de la capacidad calorífica se incrementa como resultado de la creciente reacción de entrecruzamiento. Después de alcanzar un máximo en el flujo de calor, la señal de la capacidad calorífica disminuye hasta un valor en el que la temperatura de transición vítrea se aproxima a la temperatura de la prueba. En este punto, la muestra cambia de un estado ahulado a un estado vítreo, y la reacción

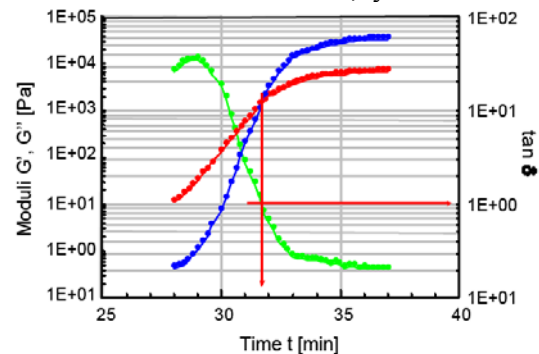


Figura 7: Determinación del punto de gel por el cruce de G' & G''

ahora es controlada por la difusión. Debido a que la temperatura de la prueba se incrementa continuamente, la muestra se desvitrifica, la capacidad calorífica se incrementa de nuevo y la reacción continúa. La prueba de ello es una pequeña caída asintótica del calor de reacción. En la preparación de materiales compuestos de alto desempeño se debe de aplicar rampa de temperatura bien definida para alcanzar el grado de conversión deseado y obtener la fortaleza requerida. Para determinar la extensión de la reacción, la muestra curada se somete a una nueva corrida DSC. La reacción postcurado oculta el efecto de la transición vítrea (Figura 5). Sólo el MDSC es capaz de proporcionar la temperatura de transición vítrea y la extensión de la reacción de postcurado.

La medición del flujo de calor o de la capacidad calorífica proporciona información importante sobre la reacción, su cinética y el grado de conversión. Sin embargo, el

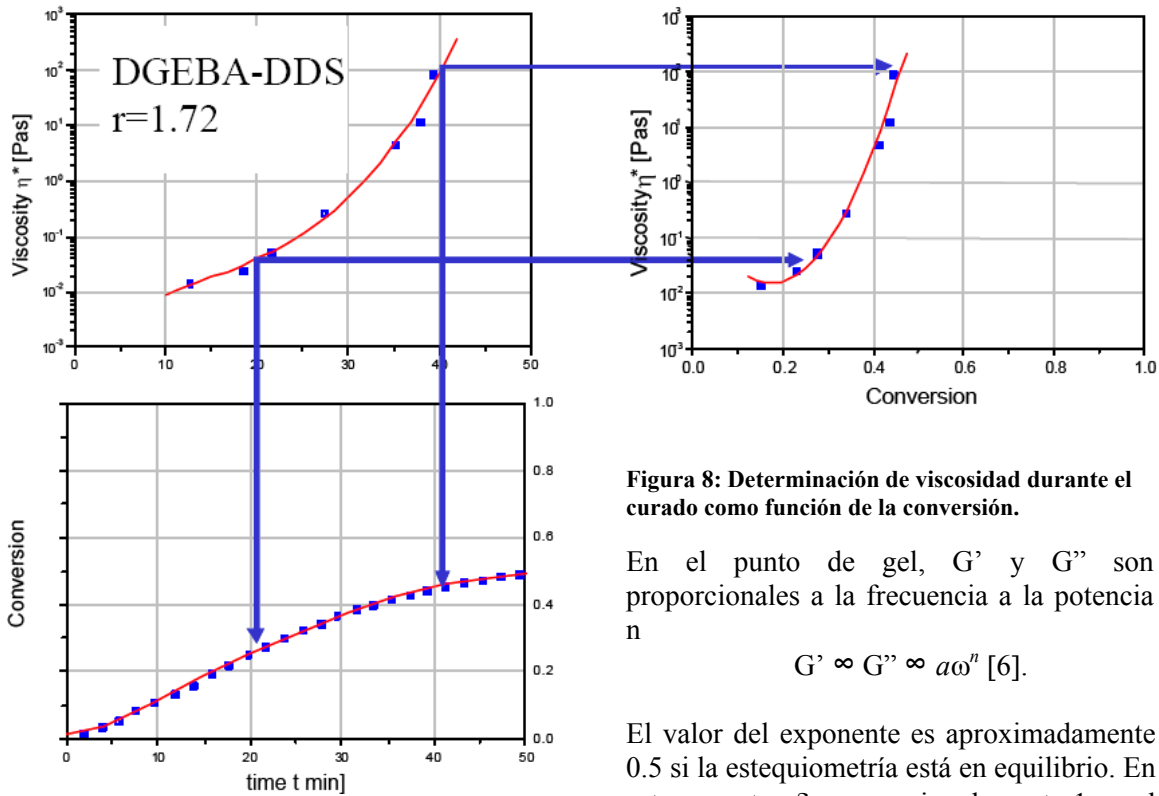


Figura 8: Determinación de viscosidad durante el curado como función de la conversión.

En el punto de gel, G' y G'' son proporcionales a la frecuencia a la potencia n

$$G' \propto G'' \propto a\omega^n [6].$$

El valor del exponente es aproximadamente 0.5 si la estequiometría está en equilibrio. En este caso, $\tan \delta$ es aproximadamente 1 en el punto de gel. Por esta razón el punto de cruce de G' y G'' puede emplearse para determinar el punto de gel según la figura 7.

La reología y el análisis térmico se complementan uno al otro extremadamente bien para medir cambios químicos en los materiales, tales como el curado de materiales termoestables. El DSC proporciona información sobre la extensión de la reacción y el grado de conversión en función del tiempo, y la reología proporciona información sobre los cambios estructurales en el punto de gel y también sobre los parámetros de procesamiento en términos de viscosidad en función del tiempo. Si los análisis térmicos y mecánicos se han realizado con el mismo perfil de temperatura, entonces fácilmente puede calcularse la viscosidad en función de la conversión por una transformada variable, como se muestra en la figura 8 y así determinar la conversión en el punto de gel. Este es un ejemplo de la sinergia de una

análisis térmico no proporciona información alguna sobre los cambios estructurales a nivel molecular. Al realizar un ensayo en una muestra con una pequeña deformación senoidal, el torque medido se correlaciona con la deformación introducida para proporcionar dos cantidades, el modulo de almacenamiento G' , o la energía mecánica almacenada (recuperable) y el modulo de perdida G'' , o la energía mecánica disipada (no recuperable). El modulo de almacenamiento y el factor de perdida mecánica $\tan \delta$ (la relación G''/G') son característicos para los cambios en la estructura del material durante el curado [2]. Según Winter et al. [3], G' & G'' siguen un comportamiento de Ley de la Potencia en función de la frecuencia hasta el punto de gel; en otras palabras, las curvas de $\tan \delta$ deben cruzar en el mismo punto en todas las frecuencias (Figura 6).



aplicación combinada del análisis térmico y reología para la caracterización y monitoreo de los procesos químicos en los materiales.

CONCLUSIÓN

El Análisis Térmico y la Reología son técnicas analíticas complementarias para la caracterización de procesos químicos en los materiales, como se mostró para el entrecruzamiento de los termoestables. La combinación de estas dos técnicas es sinérgica por lo tanto proporciona información adicional sobre los cambios estructurales y el grado de conversión durante la reacción de entrecruzamiento.

REFERENCIAS

- [1] G. Höhne & W. Kunze: Ein Quantensprung in der Dynamischen Differenz Kalorimetrie, LaborPraxis 12 (2001) 38-42
- [2] A. Franck: TA Application Note: Thermosets and Structural Adhesives
- [3] H. Henning Winter & F. Chambon: Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point, J. of Rheology, (1986) 30(2), 367-382