

SISTEMAS EPOXÍDICOS TIPO SEMI-IPN CON DIAMINAS ALIFÁTICA Y AROMÁTICA: EFECTO DEL CONTENIDO DE POLIFENILSULFONA SOBRE LA CINÉTICA DE REACCIÓN Y SUS PROPIEDADES TÉRMICAS

H. Vázquez Torres^{1*} y A.J. Cedeño^{1,2}

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Física, Área de Polímeros, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, México, D.F., 09340 México – hvto@xanum.uam.mx; ²Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Cumaná, Venezuela – asjece@yahoo.com

Abstract – Las resinas epoxídicas son redes entrecruzadas termofijas, muy valiosas por sus propiedades adhesivas, dieléctricas, su inercia química y su resistencia térmica; propiedades que dependen de la estructura química de sus reactivos precursores y de su grado de reacción o entrecruzamiento; no obstante, cuanto más entrecruzadas, son más frágiles. Esta fragilidad se puede reducir mediante la adición de un termoplástico, que sea compatible con las resinas, sin que las otras propiedades resulten afectadas. En este trabajo se compara el efecto de la adición de la polifenilsulfona y la estructura química del agente de curado sobre la cinética de reacción y las propiedades térmicas de dos resinas epoxídicas preparadas con diaminodifenilsulfona y diaminodifenilmetano. El estudio cinético y la caracterización se realizaron mediante calorimetría diferencial de barrido, DSC estándar y modulado, y análisis dinámico mecánico, DMA. Se discuten las propiedades resultantes en función de la posible miscibilidad parcial entre las resinas epoxídicas resultantes y la polifenilsulfona contenida en éstas.

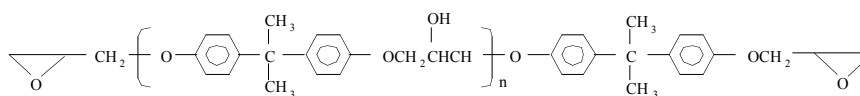
Introducción

Las redes poliméricas interpenetradas (IPN) son una clase de polimezclas únicas en su tipo debido a su estructura topológica particular; se sintetizan mediante el hinchamiento de un polímero entrecruzado (I) con un segundo monómero (II), y la posterior polimerización con entrecruzamiento *in situ* del monómero (II). Una subclase importante de los sistemas IPN son las redes poliméricas semi-interpenetradas (Semi-IPN), formadas por un polímero o copolímero entrecruzado y un segundo polímero generalmente lineal. Los Semi-IPN se preparan disolviendo un polímero lineal en los monómeros precursores del primero, los cuales se polimerizan y entrecruzan *in situ*.

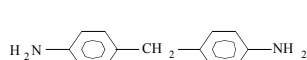
Las resinas epoxídicas constituyen un caso de polímero entrecruzado y, por ende, termofijo que suele tener muy buenas propiedades aislantes, una inercia química importante y una alta estabilidad térmica. Sin embargo, su alto grado de entrecruzamiento les confiere fragilidad, la cual se puede reducir mezclándolas con un polímero termoplástico resistente al impacto, o con un polímero elastomérico, con los cuales exhiba al menos miscibilidad parcial.^{1,2} Cuando la interacción del polímero lineal no favorece la miscibilidad entre éste y la resina ya formada, ocurren dos procesos cinéticos que gobiernan el grado de separación de fases del sistema resultante: la cinética de curado y la cinética de separación de fases. En el presente trabajo se prepararon dos resinas epoxídicas tipo Semi-IPN formadas por un mismo precursor epoxídico, diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA), dos distintos agentes de curado: diaminodifenilsulfona (DDS) y diaminodifenilmetano (DDM), y la polifenilsulfona (PPSU) como polímero termoplástico lineal. De ambos sistemas se estudió la cinética mediante DSC estándar y modulado, y sus propiedades dinámico mecánicas.

Sección Experimental

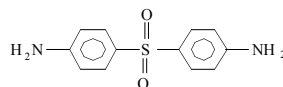
Preparación de los sistemas Semi-IPN. Para sistema DGEBA/DDM/PPSU (Sistema 1) se calentó el DGEBA a 100 °C; se añadió, estequiométricamente (con base en el equivalente químico de los reactivos), el agente endurecedor DDM con agitación mecánica durante 5 min. Posteriormente, la mezcla se agregó, por separado y con agitación mecánica continua, a la PPSU previamente disuelta en 50 ml de diclorometano a temperatura ambiente; el disolvente se eliminó calentando a 80 °C por 24 h en vacío. Las cantidades de PPSU, cuyo peso molecular M_n está entre 21,000 y 23,000 g/mol, fueron las necesarias para obtener 5, 10 y 15 phr de PPSU en las respectivas mezclas; phr significa partes por cien partes de la resina DGEBA/agente endurecedor. Para el sistema DGEBA/DDS/PPSU (Sistema 2), se mezclaron el DGEBA y la PPSU a 100 °C; luego esta mezcla y el DDS se calentaron por separado a 135 °C, y se mezclaron con agitación mecánica durante 5 min. Las mezclas resultantes fueron rápidamente puestas en refrigeración a 0 °C para evitar cualquier reacción química antes de su uso. Todos los materiales se adquirieron de Aldrich Chemical Co (St. Louis, MO, U.S.A), y sus estructuras químicas se muestran en el Esquema 1.



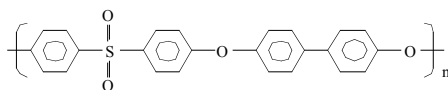
Diglicidil éter de bisfenol -A



Diaminodifenilmetano



Diaminodifenilsulfona



Polifenilsulfona

Esquema 1. Estructura química de los materiales usados.

Caracterización de materiales. Se usó un DSC 2920 calibrado con zafiro, y un DMA 2980 (ambos de *TA Instruments*, New Castle, DE, USA), controlados con el programa *Thermal Advantage*, y los resultados fueron analizados con el programa *Universal Analysis*.

Los experimentos isotérmicos y no isotérmicos (dinámicas) se realizaron con muestras de aprox. 10 mg en charolas herméticas de aluminio y en flujo de N_2 de 50 mL/min. En las mediciones dinámicas (DSC convencional) se realizaron corridas a 2.5, 5, 10, 15 y 20 °C /min desde 30 hasta 300 °C para los sistemas con DDM, y hasta 350 °C para los sistemas con DDS. En las mediciones isotérmicas moduladas (TMDSC) las corridas se efectuaron a 80, 100, 120 y 140 °C para el sistema con DDM, y a 140, 160, 180 y 200 °C para el sistema con DDS. La amplitud de la oscilación de temperatura fue de 1 °C y el periodo de 60 s. Los experimentos dinámico mecánicos se efectuaron con las muestras de 5.00x1.00x0.25 cm completamente curadas, y la mordaza *dual cantilever*, con calentamiento de 3 °C /min, amplitud de la deformación senoidal de 15 μ m y frecuencia de 1.0 Hz.

Resultados y Discusión

En la Fig. 1 se muestra la conversión de la resina epoxídica contra el tiempo calculada a partir de los respectivos termogramas de DSC estándar. En ambos sistemas disminuye el valor de la conversión final debido a la presencia de la PPSU, pero su efecto es más notorio en el Sistema 1, y dicha conversión final se logra en menor tiempo en el Sistema 1 que en el Sistema 2. Esto puede deberse a una posible mayor contribución viscosa del PPSU en el sistema 2, y a que la temperatura de reacción del Sistema 1 es más baja que T_g que en Sistema 2. El tiempo de reacción en el que el sistema se vitrifica puede medirse mediante DSC de temperatura modulada, dado que con esta técnica se puede obtener el cambio del módulo de la capacidad calorífica compleja, $|C_p^*|$, de los sistemas de reacción (Fig. 2). Como en otros sistemas similares,^{3,4} el $|C_p^*|$ aumenta inicialmente, luego permanece constante y después disminuye y se nivela. El punto de inflexión en la zona de disminución de las curvas de la Fig. 2 corresponde al tiempo de vitrificación del sistema que se está polimerizando; es decir que, en ese tiempo, el sistema logra una temperatura de transición vítrea, T_g , superior a la temperatura de polimerización que se aplica al sistema. El efecto del contenido de PPSU sobre el tiempo de vitrificación, t_v , es más notorio en el Sistema 2 que en el Sistema 1 (Fig. 2), como se muestra también en la Tabla 1.

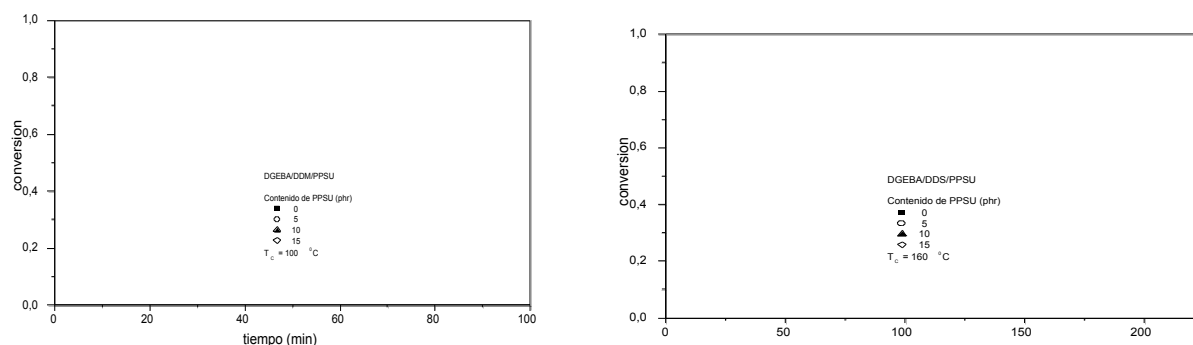


Fig. 1. Conversión, α , contra el tiempo: *Sistema 1* a 100 °C (izquierda) y *Sistema 2* a 160 °C (derecha).

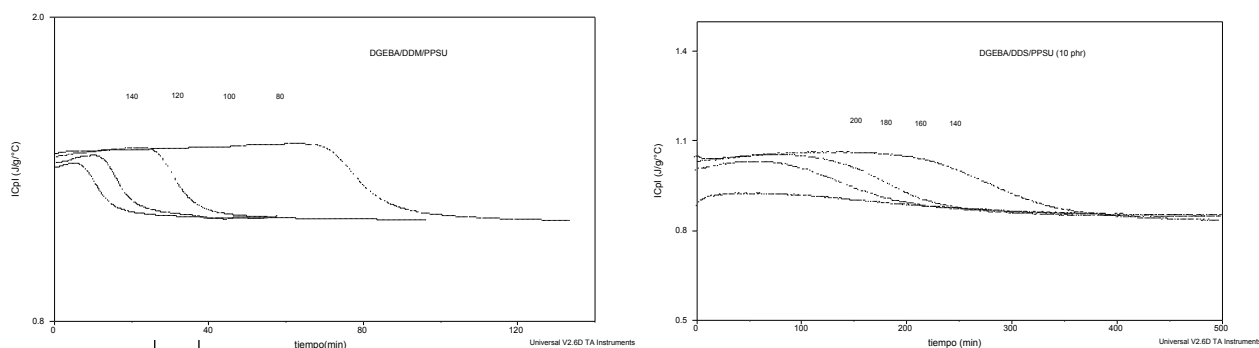


Fig. 2. $|C_p^*|$ durante el curado isotérmico: *Sistema 1* (izquierda) y *Sistema 2* (derecha), con 10 phr de PPSU.

Tabla 1. Tiempo de vitrificación calculados para los *sistemas 1* y *2* a diferente temperatura de curado.

Tiempo de Vitrificación, t_v (min)									
		Sistema 1				Sistema 2			
T_{Curado} (°C)		80	100	120	140	140	160	180	200
PPSU (phr)									
0		102.55	49.47	29.64	18.92	298.26	184.08	125.64	115.03

5	101.61	45.43	24.03	18.58	292.88	181.84	121.66	110.35
10	83.19	39.00	22.04	17.31	287.45	176.44	119.82	107.05
15	82.98	37.69	22.00	17.02	280.21	174.93	115.71	105.65

El análisis cinético del proceso de curado de ambos sistemas Semi-IPN se realizó con el modelo de Kissinger y el de Flynn-Wall-Ozawa, expresados en las ecuaciones (1) y (2) respectivamente, los cuales no requieren del conocimiento previo del mecanismo de reacción.⁵

$$\frac{d[\ln(q/T_m^2)]}{d(1/T_m)} = -\frac{E_a}{R} \quad (1); \quad \log(q) = \log\left[\frac{AE_a}{g(\alpha)R}\right] - 2.315 - \frac{0.457E_a}{RT} \quad (2)$$

En la ecn. (1), T_m es la temperatura a la máxima rapidez de conversión y q es la rapidez de calentamiento constante. Por lo tanto, un gráfico de $\ln(q/T_m^2)$ contra $1/T_m$ da la energía de activación, E_a , sin ninguna suposición específica acerca de la función dependiente de la conversión. En la ecn. 2, A es una constante y $g(\alpha)$ es una función de la conversión α . En ambas ecuaciones T es la temperatura en escala Kelvin y R la constante universal de los gases.

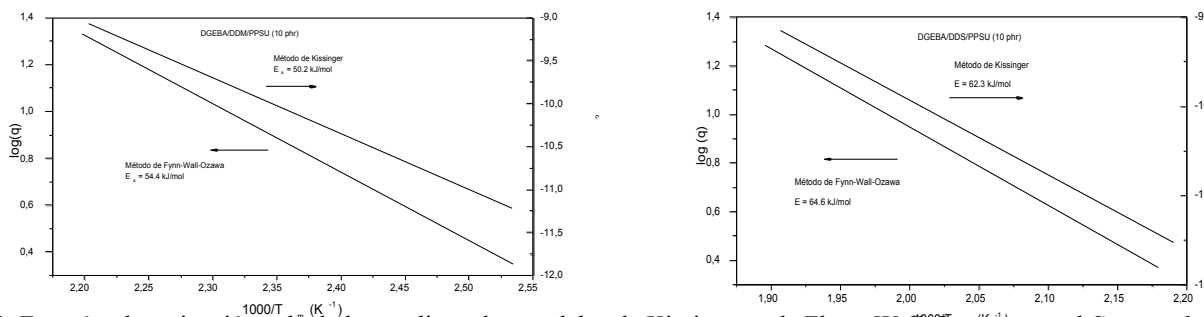


Fig. 3. Energías de activación calculadas mediante los modelos de Kissinger y de Flynn-Wall-Ozawa para el Sistema 1 (izquierda) y el Sistema 2 (derecha).

Tabla 2. Energías de activación para todos los sistemas analizados usando el método de Kissinger (E_1) y el método de Flynn-Wall-Ozawa (E_2).

	Sistema 1		Sistema 2	
PPSU (phr)	E_1 (kJ/mol)	E_2 (kJ/mol)	E_1 (kJ/mol)	E_2 (kJ/mol)
0	47.7	52.1	57.3	60.9
5	48.1	52.4	59.9	61.7
10	50.2	54.4	62.3	64.5
15	51.5	55.3	64.1	66.9

Una descripción más detallada para la reacción epoxi/amina fue desarrollada por Kamal,⁶ quien consideró explícitamente las reacciones de los grupos epoxídicos con aminas primarias y secundarias en su modelo, así como los efectos autocatalíticos que sobre estas reacciones tienen los grupos hidroxilos generados durante las mismas. Kamal supone igual reactividad de todos los hidrógenos de cada diamina, y la rapidez de la conversión de una mezcla estequiométrica (e.q. 1:1)

de epoxi y amina se puede expresar como la siguiente ecuación (3): $\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n$.

Los exponentes cinéticos m y n son los órdenes de la reacción autocatalizada y normal respectivamente, y $m + n$ es el orden total de la reacción. k_1 es la constante de rapidez asociada a la reacción química sin catálisis y k_2 es la constante de rapidez asociada a la reacción química con autocatálisis. En la Tabla 3 se pueden apreciar algunas diferencias cinéticas entre ambos sistemas. La diferencia más notoria está en los valores de k_1 y k_2 . Así, k_2 aumenta 5.7 y 9.6 veces, sin y con PPSU respectivamente, en el Sistema 1 con la temperatura desde 80 hasta 140 °C; mientras que en el

sistema 2, k_2 aumenta 29 y 32 veces su valor desde 140 a 200 °C, sin y con PPSU, respectivamente. Es decir que la reacción autocatalizada es más rápida en el sistema 2 que en el sistema 1, cuando no contienen PPSU; pero la presencia de PPSU incrementa casi al doble la reactividad autocatalítica del Sistema 1. Respecto a k_1 , vemos que prácticamente sufre el mismo aumento en su valor -entre 18 y 19 veces- con el incremento de la temperatura en el Sistema 1, sin y con PPSU, y en el Sistema 2 sin PPSU; sin embargo, en este último sistema, el aumento de k_1 con la temperatura se contrarresta drásticamente con la PPSU, pues sólo aumenta 4 veces su valor desde 140 hasta 200 °C; lo cual indica que la PPSU interactúa con la DDS durante el proceso de curado de la resina, disminuyendo, de esta forma, su reactividad no catalizada con el precursor epoxídico DGEBA. Los resultados obtenidos por DMA (Fig. 4) muestran que el Sistema 1 sufre una mayor disminución en el valor del módulo elástico que el Sistema 2; lo cual podría deberse a una menor interacción de la PPSU con la resina curada del Sistema 1, en concordancia cualitativa con la discusión relacionada con los valores de k_1 del párrafo anterior. Esto podría indicar también que la PPSU reduciría la fragilidad de ambos sistemas, puesto baja el módulo elástico, pero la T_α permanece prácticamente constante en ambos sistemas: 193 °C (Sistema 1) y 219 °C (Sistema).

Tabla 3. Parámetros cinéticos k_1 , k_2 , m y n , determinados de experimentos isotérmicos mediante el modelo de Kamal, para los *Sistemas 1 y 2* con 0 y 10 phr de PPSU.⁷

<i>Sistema 1</i>	T (°C)	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	m	n	$m+n$
0 phr	80	0.0057	0.093	1.54	1.84	3.38
	100	0.0177	0.148	1.38	1.41	2.79
	120	0.0469	0.215	1.19	1.38	2.57
	140	0.1125	0.532	1.21	1.71	2.92
		(19.7)	(5.7)			
10 phr	80	0.0061	0.131	1.72	2.24	3.96
	100	0.0152	0.286	1.65	2.24	3.89
	120	0.0451	0.488	1.56	2.10	3.66
	140	0.1083	1.259	1.59	2.69	4.28
<i>Sistema 2</i>						
0 phr	140	0.0078	0.013	0.51	1.15	1.66
	160	0.0082	0.039	0.36	1.85	2.21
	180	0.0144	0.085	0.39	2.05	2.44
10 phr	200	0.0014	0.378	0.89	2.30	3.19
	140	0.0072	0.029	0.96	1.75	2.71
	160	0.0162	0.136	1.24	2.98	4.22
	180	0.0352	0.235	1.28	2.85	4.13
	200	0.0312	0.925	1.61	3.04	4.65

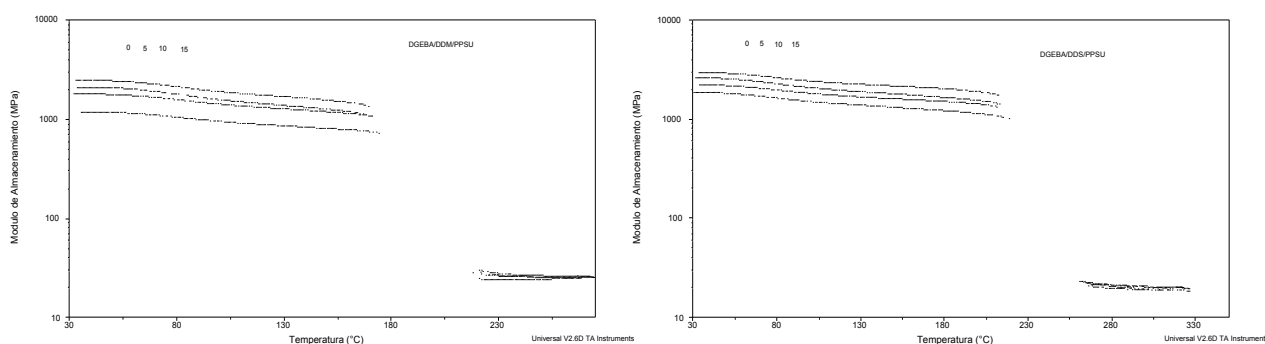


Fig. 4. Módulo de almacenamiento, G' , para el *sistema 1* (izquierda) y para el *sistema 2* (derecha) en función de la temperatura. Se indica el contenido de PPSU (en phr) en cada una de las mezclas de ambos sistemas.

Conclusiones

La reacción autocatalizada es más rápida en el sistema DGEBA/DDS/PPSU que en el sistema DGEBA/DDM/PPSU, cuando no contienen PPSU; pero la presencia de PPSU incrementa casi al doble la reactividad autocatalítica del sistema DGEBA/DDM/PPSU. La PPSU interactúa con la DDS durante el proceso de curado de la resina, disminuyendo, de esta forma, su reactividad no catalizada con el precursor epoxídico DGEBA; y la separación de fases, si ocurre, sería probablemente incipiente en el sistema DGEBA/DDS/PPSU.

Agradecimientos

El presente trabajo se ha realizado con financiamiento del CONACyT a través del Proyecto núm. 44816.

Referencias

1. C.B. Bucknall; A.H Gilbert, *Polymer* 1989, *30*, 213.
2. I. Martínez; M.D. Martín; A. Eceiza; P. Oyanguren; I. Mondragón, *Polymer* 2000, *41*, 1027.
3. S. Monserrat; F. Roman; P. Colomer, *Polymer* 2003, *44*, 101.
4. S. Monserrat ; G.J. Martín, *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, *85*, 1263.
5. K.C. Horie; H. Hiura; M. Sawada ; I. Mita; H. Kambe, *J. Polym. Sci. Part A-1* 1970, *8*,1357.
6. S. Sourour; M.R. Kamal, *Thermochim. Acta* 1976, *14*, 41.
7. A.J. Cedeño; H. Vázquez-Torres, *Polym. International* 2005, *54*, 1141.