

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**Análisis y evaluación de propiedades térmicas y
mecánicas de materiales resínicos del tipo
Epoxi/Amina**

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

**ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
OPCIÓN: ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE POLÍMEROS**

PRESENTA:

ESDRAS DAVID JUAREZ ALONZO


CENTRO DE INFORMACIÓN

30 AGO 2012

RECIBIDO

SALTILLO, COAHUILA

AGOSTO 2012

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**Análisis y evaluación de propiedades térmicas y
mecánicas de materiales resínicos del tipo
Epoxi/Amina**

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE POLÍMEROS

PRESENTA:

ESDRAS DAVID JUAREZ ALONZO

ASESOR:

M.C. AIDA ÉSMERALDA GARCÍA

CENTRO DE INFORMACIÓN

30 AGO 2012

RECIBIDO

SALTILLO, COAHUILA

AGOSTO 2012

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**Análisis y evaluación de propiedades térmicas y
mecánicas de materiales resínicos del tipo
Epoxi/Amina**

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

**ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
OPCIÓN: ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE POLÍMEROS**

PRESENTA:

ESDRAS DAVID JUAREZ ALONZO

EVALUADORES:



M.C. GLADYS DE LOS SANTOS



DRA. GRACIELA ARIAS

SALTILLO, COAHUILA

AGOSTO 2012

Índice general

1.-Introducción:.....	1
2.-Objetivo.....	2
3.-Justificación.....	2
4.-Revisión bibliográfica	3
4.1Resinas termoestables	3
4.1.2 Características de las resinas termoestables	4
4.1.3 Tipos de resinas termoestables.....	4
4.1.4 Resinas epóxicas.....	4
4.1.5 Clasificación de resinas epoxi.....	6
4.1.5.1 Resina epoxi a base de bisfenol A (DGEBA)	6
4.1.5.2 Resinas epoxi a base de Dianilina Tetraglicidil Metileno (TGMDA)	7
4.1.5.3Resinas Novolac	8
4.1.5.4 Resinas epoxi a base de bisfenol F.....	8
4.2 Curado de resinas epoxi	9
4.2.1 Curado de resinas epoxi mediante proceso químico	9
4.2.1.1Agentes catalíticos	9
4.2.1.2 Endurecedores	10
4.2.1.2.1 Endurecedores amínicos	10
4.2.2 Mecanismo químico de curado de resinas epoxi.....	11
4.2.3 Técnicas usadas para el monitoreo del curado de resinas epoxi.....	13
4.3 Propiedades mecánicas de los polímeros	14
4.3.1 Propiedades mecánicas de las resinas epoxi	14
4.3.2 Evaluación de propiedades mecánicas	15
4.3.2.1Prueba de Tensión-elongación.....	15
4.3.2.2 Ensayo de flexión:	20
4.3.2.3 Prueba de impacto	21
4.3.2.4 Dureza	22
4.3.2.5 Desgaste	22
4.3.2.6 Adherencia	23
4.4 Propiedades térmicas.....	23

4.4.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	23
4.4.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)	24
4.4.3 Análisis térmico dinámico mecánico (DMTA)	25
5.-Estado actual del arte	27
6.-Áreas de oportunidad	32
7.-Conclusiones	34
8.-Referencias bibliográficas	35

Índice de figuras

Figura 1. Grupo Epoxi.....	5
Figura 2. Esquema de la reacción de bisfenol A con epiclorohidrina para la formación de DGEBA.....	6
Figura 3. Estructura molecular de TGMDA.....	7
Figura 4. Poliglicidil Éter de Fenol-Formaldehido Novolac.....	8
Figura 5. Molécula del Diglicidil Éter de Bisfenol F.....	8
Figura 6. Diaminodifenilsulfona (DDS).....	10
Figura 7. Mecanismo de curado de la resina.....	11
Figura 8. Esquema de las etapas del curado de una resina Epoxi.....	13
Figura 9. Especificaciones de medidas de probetas para el ensayo de tensión <i>ASTM D638</i>	16
Figura 10. Esquema del extensómetro.....	17
Figura 11. Grafica del ensayo de tensión-elongación.....	19
Figura 12. Deformaciones que sufre un material en el ensayo Tension-Deformacion. 1) Modulo de elasticidad, 2) Limite elástico, 3) Resistencia a la tracción, 4) Ductilidad, 5) Tenacidad.	20
Figura 13. Ensayo de flexión.....	21
Figura 14. Representación del flujo de calor en las graficas de DSC	24
Figura 15. Fundamento del DSC.....	24

1.-Introducción:

Las resinas epóxicas se caracterizan por ser materiales ampliamente utilizados en la formación de materiales compuestos. Estos últimos constituyen sistemas heterogéneos que resultan de la combinación de una matriz con un compuesto orgánico, cargas y/o rellenos.

Las resinas epóxicas termoestables son conocidas, generalmente, como materiales frágiles que fueron endurecidos o entrecruzados adicionándoles hules reactivos ó termoplásticos dúctiles de alto rendimiento antes del proceso de curado. Esto con la finalidad de mejorar su dureza sin sacrificar otras propiedades útiles, tales como la temperatura de transición vítrea y la rigidez.

El balance adecuado de las propiedades térmicas ó mecánicas de dichos materiales es de suma importancia en diversas aplicaciones industriales, principalmente en el área de recubrimientos en la industria electrónica, eléctrica, mecánica y metal-mecánica. Las propiedades térmicas y mecánicas pueden verse modificadas dependiendo de la naturaleza, concentración y distribución del material adicionado a la resina epóxica.

Las resinas epóxicas por si solas no poseen propiedades de dureza y rigidez, por lo que es necesario adicionarles un agente entrecruzante (endurecedor) para el mejoramiento de sus propiedades. Este agente entrecruzante puede ser una amina, una amida, un anhídrido o un ácido. Dentro del área de resinas epóxicas, las entrecruzadas con compuestos amínicos han tenido gran auge en los últimos tiempos principalmente con aplicación en recubrimientos a nivel industrial.

La presente investigación, se encuentra orientada hacia la identificación de las principales técnicas empleadas para la evaluación de las propiedades térmicas y mecánicas de sistemas epoxi/aminas, seleccionando la metodología comúnmente utilizada para evaluar estos materiales.

2.-Objetivo

Conocer las técnicas de caracterización y evaluación de propiedades térmicas y mecánicas de materiales resinicos del tipo epoxi-aminas.

3.-Justificación

En los últimos años, ha existido un especial 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 compuestos combinados (polímero-carga) con propiedades totalmente diferentes a las que poseen los compuestos por si solos. La diversidad de cargas (orgánicas ó inorgánicas) que pueden ser adicionadas en dichas resinas es muy variada y de allí dependen las múltiples aplicaciones que pueden ser logradas a nivel práctico.

El análisis de documentos que contengan información sobre técnicas de evaluación de propiedades térmicas y mecánicas de sistemas resinicos epoxi/aminas es nuestro principal tema de estudio, tratando de identificar áreas de oportunidad para futuras investigaciones en áreas no exploradas. Los resultados de éste estudio (técnicas de evaluación y valores referencia) pretenden ser empleados de forma inmediata como referencia ó punto de partida en la caracterización y evaluación de propiedades térmicas y mecánicas de materiales obtenidos en investigaciones realizadas en el departamento de síntesis de polímeros.

4.-Revisión bibliográfica

4.1 Resinas termoestables

Las resinas epóxicas se encuentran dentro del área de las resinas termoestables cuya característica principal es ser polímeros infusibles e insolubles. La razón de éste comportamiento estriba en que las cadenas de estos materiales forman una red tridimensional espacial, entrelazándose con fuertes enlaces covalentes.

La formación de esta red polimérica tiene lugar mediante una reacción química llamada reacción de curado en la que el sistema forma una estructura molecular de forma reticular tridimensional. El curado de una resina líquida termoestables, parte de una serie de precursores líquidos ó semilíquidos que deben entrecruzarse (curarse) para alcanzar el estado sólido, esto se puede llevar a cabo tanto por medios químicos (catalizadores ó endurecedores), térmicos (altas temperaturas) ó por medio de radiaciones (UV, gamma, electrones ó microondas). Una vez entrecruzados ó curados los materiales tienen gran cantidad de enlaces cruzados, que no pueden volver a fundir sin sufrir una grave degradación como sucede con las resinas epoxi; las cuales son consideradas como resinas termoestables. [1]

El proceso de polimerización para los materiales denominados termoestables tiene generalmente lugar en dos etapas, la primera en el laboratorio químico, donde ocurre una pre-polimerización y las moléculas se polimerizan parcialmente formando cadenas lineales de bajo peso molecular y la segunda en la planta de producción de piezas donde el entrecruzamiento se completa bajo el calor y la presión del moldeo.

El curado es importante para alcanzar las propiedades óptimas del polímero. Cabe mencionar que para que una resina tenga una variedad de aplicaciones es necesario que ésta sea curada con endurecedores apropiados.

4.1.2 Características de las resinas termoestables

Las resinas termoestables poseen una mayor resistencia a los solventes, a la permeación de gases y a las temperaturas extremas. Sin embargo presentan dificultad de procesamiento, generalmente son materiales frágiles, requieren de proceso de curado, y no presentan reforzamiento al someterlo a la tensión.

4.1.3 Tipos de resinas termoestables

Las resinas de caucho natural, resinas insaturadas de poliéster, poliuretano, siliconas, alquídicas, resinas fenólicas y resinas epóxicas son algunas de las resinas termoestables de mayor aplicación comercial utilizadas generalmente como adhesivos, aislantes, recubrimientos ó plásticos reforzados.

4.1.4 Resinas epóxicas

Una resina epoxi ó poliepóxido es un polímero termoestable que se endurece cuando se mezcla con un catalizador ó endurecedor.

Las resinas epoxi constituyen una de las clases más importantes de termoestables y son ampliamente utilizadas en materiales compuestos reforzados con fibras, adhesivos y revestimientos de superficies entre otras aplicaciones.

Según el origen de los grupos oxiranos, la familia de las resinas epoxicas se dividen en 4 grupos fundamentales:

- Éteres glicéricos
- Ésteres glicéricos
- Alifáticos lineales
- Cicloalifáticos

Comercialmente los éteres son los más importantes ya que el 95% de las resinas utilizadas son glicidil-éteres, obtenidos por reacción de la epiclrorhidrina con el bisfenol A.

Existen, básicamente, cuatro grandes usos estructurales para los sistemas de resinas epoxídicas: 1) uniones, adhesivos y recubrimientos; 2) “polvos” para moldeados e

instrumentación; 3) fondos, pavimentos y agregados; y 4) plásticos reforzados o compuestos (laminados eléctricos y filamentos).[2]

Las resinas epoxídicas se produjeron por primera vez en 1947, constituidas por moléculas de mayor o menor peso molecular que contienen en su estructura grupos reactivos epoxis susceptibles de reaccionar con hidrógenos activos de otras moléculas (figura 1), polimerizando con ellas y formando estructuras reticulares tridimensionales de propiedades muy estimables en el área de las pinturas o recubrimientos orgánicos.

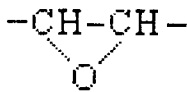


Figura 1. Grupo Epoxi

Las resinas epoxi, o epoxídicas, son productos derivados del petróleo que se presentan en forma de sólidos o de líquidos más o menos viscosos, ésta resina sin la presencia de un endurecedor es soluble y puede llegar a fundir, debido a esto no posee ninguna propiedad mecánica reseñable. Las resinas epóxicas son capaces de reaccionar con endurecedores o agentes de curado para originar estructuras muy reticuladas, con excelente resistencia a ácidos, bases y disolventes con buenas propiedades mecánicas, de manera que se clasifican dentro de los polímeros termoestables. [3]

La mayoría de las resinas epoxi contienen grupos ---OH susceptibles de tomar parte en las reacciones de polimerización formando enlaces cruzados que refuerzan la redícula.

Según el tipo de agente de curado empleado, la reacción puede producirse a temperatura ambiente o bien a temperatura del orden de $170\text{--}200^\circ\text{C}$. En estos últimos casos, obviamente, el curado debe realizarse en el interior de hornos adecuados.

4.1.5 Clasificación de resinas epoxi

Las resinas epoxi se pueden reagrupar en dos grandes grupos: glicídicas y cicloalifáticas. Las primeras se obtienen de la reacción de bisfenol A y epiclorohidrina en presencia de hidróxido de sodio para formar diglicidiléter de bisfenol A. Este tipo de resinas de peso molecular alto, no presentan toxicidad alguna ni son irritantes, sin embargo las resinas cicloalifáticas se obtienen por oxidación de dienos alifáticos y presentan una mayor estabilidad térmica, suelen ser agresivas y tóxicas al contacto con el ser humano.

4.1.5.1 Resina epoxi a base de bisfenol A (DGEBA)

La resina epoxi diglicidil éter de bisfenol A es la resina de uso más difundido, se prepara por condensación de epiclorohidrina con bisfenol A (Figura 2). Se usa un exceso de epiclorohidrina para dejar grupos epoxi en cada extremo del polímero de bajo peso molecular (900-3000). [4]

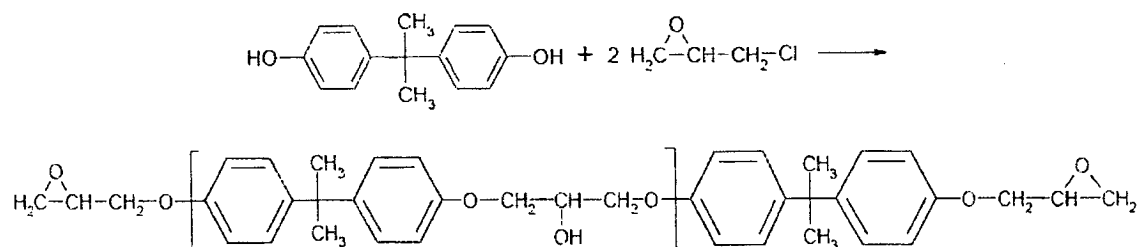


Figura 2. Esquema de la reacción de bisfenol A con epiclorohidrina para la formación de DGEBA

Comercialmente sin duda la resina Diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) es la que constituye el 95% de las resinas más utilizadas de los diglicil-éteres obtenidos por reacción de la epiclorohidrina con el bisfenol A. La razón del uso de estas materias primas es por una

parte, la alta reactividad de la epiclohidrina que permite su combinación con cualquier molécula portadora de hidrógenos activos, así como su fácil obtención. El bisfenol A es comparativamente barato ya que los productos de partida para su síntesis son la acetona y el fenol. [5]

4.1.5.2 Resinas epoxi a base de Dianilina Tetraglicidil Metileno (TGMDA)

Este tipo de resinas constituye la parte más importante de las formulaciones de resinas epoxi para aplicaciones de alta tecnología. Su alta densidad de entrecruzamiento da a esta resina un alto valor de módulo de Young y una alta temperatura de uso. Se ha demostrado que la resistencia de compresión de los laminados carbono/ epoxi es proporcional al módulo de Young de la matriz.

Sin embargo existen algunos inconvenientes a la alta densidad de entrecruzamiento de las resinas a base de TGMDA. La principal desventaja es que la deformación a ruptura es baja, apenas 1.5%, y además baja resistencia a compresión después de un impacto. Esta molécula presenta una gran absorción de agua, hasta un 6% del peso de la resina, lo cual pudiera provocar una reducción del valor de Tg en más de 55°C.

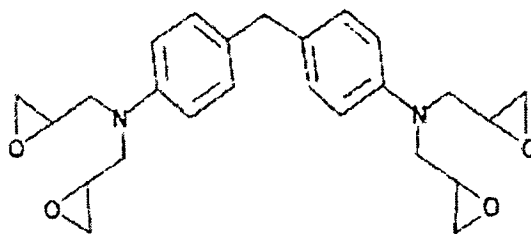


Figura 3. Estructura molecular de TGMDA

La resina epoxi bisfenol A (DGEBA) cura a menor densidad de entrecruzamiento que la tetrafuncional (TGMDA), esto implica que el módulo y la Tg de esta resina son más bajos. Además las propiedades mecánicas se ven reducidas. Sin embargo el curado de la resina epoxi bisfenol A tiene una mayor deformación a ruptura, además de que presenta menor absorción de agua.

4.1.5.3 Resinas Novolac

En la industria se usan otros tipos de resinas epoxi además de la DGEBA y de la TGMDA, las cuales se denominan como resinas epoxi Novolac.

Su principal característica es que curan a mayor densidad de entrecruzamiento que TGMDA. La adición de Novolac a la formulación de la resina incrementa la Tg de la resina, pero disminuye la deformación de ruptura.

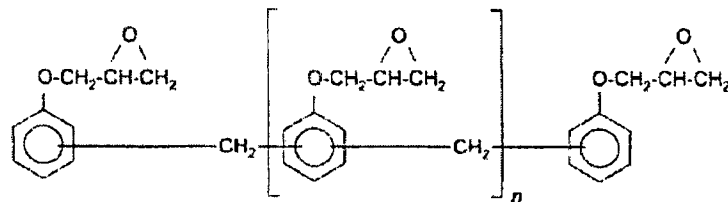


Figura 4. Poliglicidil Éter de Fenol-Formaldehído Novolac.

4.1.5.4 Resinas epoxi a base de bisfenol F

Son similares a la Bisfenol A, la ventaja de esta resina es que presenta menor viscosidad en torno a 2000-4000 cps y además necesita menor cantidad de diluyente epoxi alifático en formulaciones que requieren una baja viscosidad. [6]

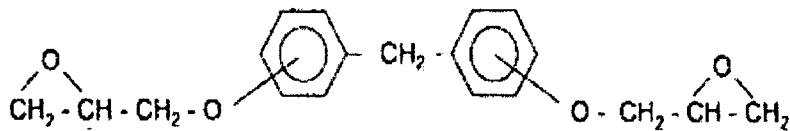


Figura 5. Molécula del Diglicidil Éter de Bisfenol F

4.2 Curado de resinas epoxi

En resumen el curado de una resina epóxica se puede llevar a cabo mediante un proceso térmico, ó bien mediante el empleo de radiación ultravioleta ó mediante proceso químico adicionando un catalizador ó un endurecedor. Específicamente este caso de estudio ha sido enfocado a los sistemas resinicos endurecidos químicamente mediante el empleo de aminas.

4.2.1 Curado de resinas epoxi mediante proceso químico

Las resinas o formulaciones en base a epoxi son muy versátiles debido a las posibilidades de reacción de estos grupos funcionales con una gran variedad de endurecedores tales como aminas, amidas, ácidos orgánicos, anhídridos, resinas fenólicas, etc. [7,8]

La reacción de reticulación química se lleva a cabo mediante diferentes tipos de materiales:

- Agentes catalíticos
- Endurecedores

El proceso consiste en convertir las resinas en polímeros reticulados de elevada masa molecular lo que se consigue mediante productos capaces de reaccionar con el grupo epoxi de la resina y/o con grupos que tengan hidrógenos activos.

4.2.1.1 Agentes catalíticos

Los agentes catalíticos son bases fuertes como las aminas terciarias, o materiales fuertemente aceptores de protones como el trifloruro de boro. Las resinas epoxi pueden homopolimerizar mediante el uso de iniciadores, de tipo aniónico (como por ejemplo aminas terciarias) o de tipo catiónico, ácidos de Lewis como por ejemplo los triflatos de tierras raras o sistemas fotoiniciados con sales de triarilsulfonio o diariliodonio.

4.2.1.2 Endurecedores

Como ya se mencionó anteriormente existen una gran variedad de endurecedores o agentes de curado de resinas epoxi sin embargo nuestro principal interés se enfocó a los agentes de curado del tipo amínico, los cuales pueden dividirse básicamente en tres tipos: aminas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas.

4.2.1.2.1 Endurecedores amínicos

Aminas alifáticas. Curan la resina epoxi a temperatura ambiente, poseen baja temperatura de servicio puesto que su Tg está solamente sobre los 60-120°C.

Aminas cicloalifáticas. Éstas pueden gelificar una resina epóxica a temperatura ambiente, pero con un post curado la Tg de la resina se aproxima a valores correspondientes a aminas aromáticas.

Aminas aromáticas. Las resinas curadas con este tipo de aminas presentan las mejores propiedades mecánicas, y requieren temperaturas de curado de 120-175°C. Generalmente se utilizan dos aminas aromáticas, la diaminodifenilsulfona (DDS) (Figura 6) y la dietiltoluendiamina (DETDA). [9]

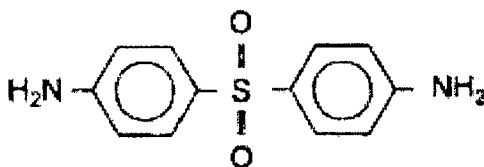


Figura 6. Diaminodifenilsulfona (DDS)

Cabe mencionar que también se emplean algunas aminas de uso comercial como lo son la Etilendiamina, la m-Fenilendiamina, Dietilendiamina y la trietilendiamina.

4.2.2 Mecanismo químico de curado de resinas epoxi

El mecanismo de curado o endurecimiento con aminas consiste en el paso de un hidrógeno del grupo amino al grupo epóxido, formándose un grupo hidroxilo y un grupo amino secundario. El cual reacciona con otro grupo amino terciario, produciéndose así la reticulación de la resina. (Figura 7)

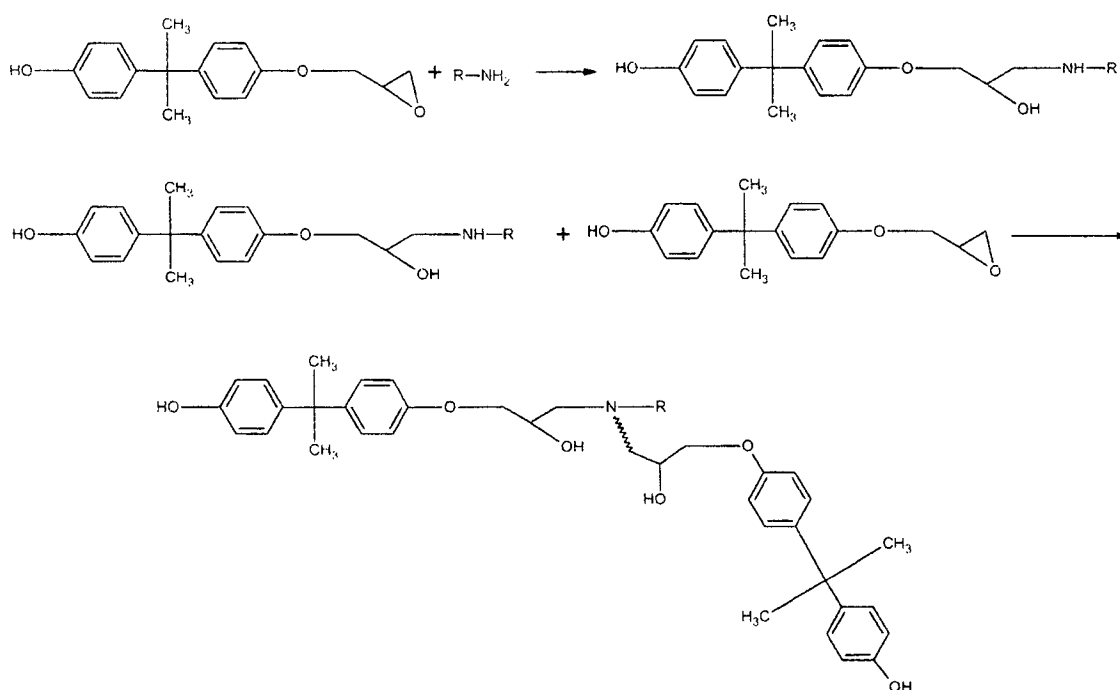


Figura 7. Mecanismo de curado de la resina epóxica

Una vez que aumenta el grado de entrecruzamiento, los cambios en las propiedades de las resinas epoxídicas son cada vez mayores. En un primer momento, la mezcla de la resina y el endurecedor es fluida pero, poco a poco, se va haciendo más viscosa hasta que se acaba formando un sólido elástico. A este punto crítico se denomina gelificación y se produce una vez alcanzada una temperatura característica denominada temperatura de transición

vítrea T_g . Este punto supone la transformación repentina e irreversible de un líquido viscoso a un gel elástico, con lo que el polímero pierde su fluidez. [10]

La gelificación desde el punto de vista del procesado y uso del material, es característica de los materiales termoestables, ya que antes del punto de gelificación el material es soluble, pero después deja de serlo. Tras este punto, coexisten una fracción soluble (sol) y una fracción insoluble (gel). A medida que avanza la reacción, la fracción gel crece a expensas de la fracción sol y así continúa hasta que esta última es prácticamente cero en muchos de los productos epoxídicos curados. La gelificación no inhibe el proceso de curado, es decir, la velocidad de reacción no cambia, pero depende de la funcionalidad, reactividad y estequiometría de los componentes utilizados.

A medida que avanza la reacción, no sólo aumenta el peso molecular del polímero, sino que también se ve afectada la temperatura de transición vítrea T_g , ya que aumenta a medida que aumenta el grado de entrecruzamiento. [11]

Durante el proceso de curado tiene lugar el punto de vitrificación, que se produce cuando la temperatura de transición vítrea T_g alcanza el valor de la temperatura de curado isoterma, lo que supone la solidificación del material, es decir, el paso de líquido viscoso o gel elástico a un sólido vítreo, como consecuencia de un incremento del peso molecular y la densidad de entrecruzamiento. Puede ocurrir en cualquier etapa del curado, aunque, normalmente, es posterior a la gelificación.

En la vitrificación, a diferencia de la gelificación, la velocidad de curado se hace extremadamente lenta, de modo que cuando se necesita una reacción completa de todos los grupos epoxi se aconseja realizar un postcurado de las resinas a una temperatura elevada.

En la Figura 8 se muestra un esquema que resume cada una de las etapas por las que transcurre el curado de una resina epoxi. En ella, X_e representa la medida de la extensión de la reacción, siendo E_0 la concentración inicial de grupos epoxi y $E(t_c)$ su concentración para un tiempo de curado t_c . T_c es la temperatura de curado. W_s representa la fracción soluble, es decir, la relación entre el peso de las moléculas solubles y el peso total de la

muestra. W_g representa la fracción gel, es decir, el cociente entre el peso de la red entrecruzada y el peso total de la muestra. [12]

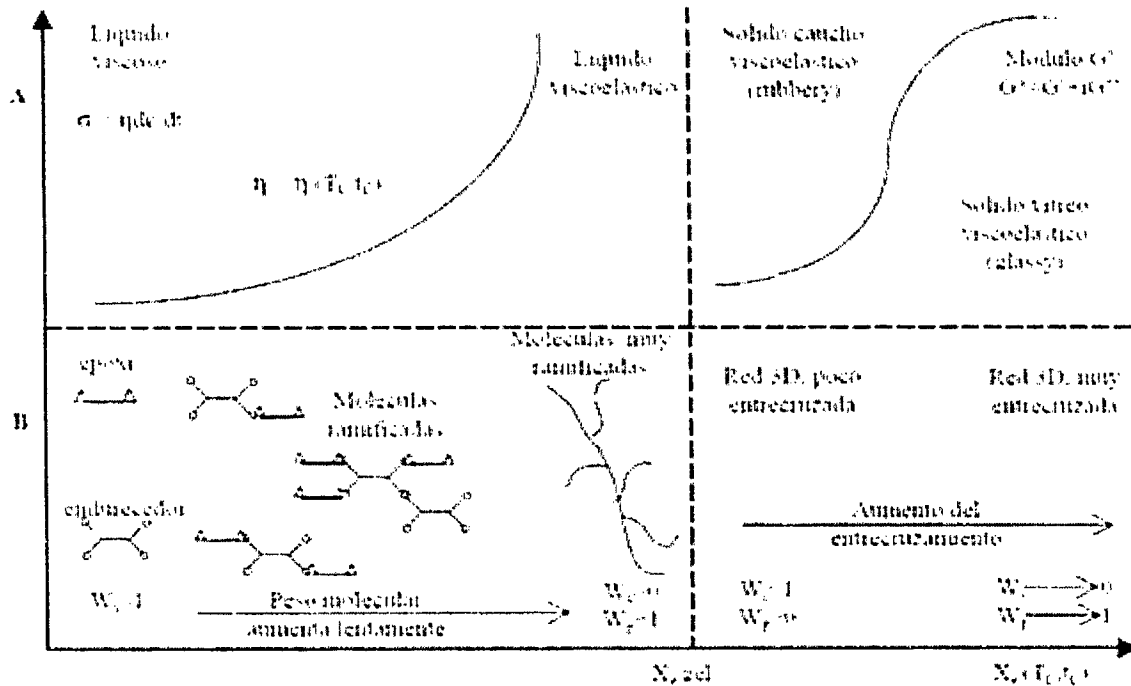


Figura 8. Esquema de las etapas del curado de una resina Epoxi

4.2.3 Técnicas usadas para el monitoreo del curado de resinas epoxi

El claro conocimiento de los mecanismos y reacciones que se llevan a cabo durante el curado permiten establecer modelos cinéticos y simular la reacción con el propósito de predecir y controlar las propiedades finales del material reticulado.

Existen diferentes técnicas que permiten monitorear el desarrollo del curado las cuales se suelen dividir en métodos directos e indirectos. Entre los directos se encuentran: la cromatografía tipo gel (GPC), la resonancia magnética nuclear (RMN), la resonancia electrónica paramagnética, la espectroscopia Raman y la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier. Algunos de los métodos indirectos son la calorimetría diferencial de barrido (DSC), diversas técnicas reológicas y la espectroscopia dieléctrica. [13]

4.3 Propiedades mecánicas de los polímeros

Las propiedades mecánicas de los polímeros dependen en gran medida de la temperatura de trabajo o uso, ya que su rigidez varía considerablemente cuando se aproximan a la temperatura de transición vítrea (T_g). Así pues si un polímero amorfo se calienta por encima de su temperatura de transición vítrea, su resistencia disminuye notablemente, mientras que uno totalmente cristalino en teoría revelaría la existencia de un punto de fusión (T_m) antes de mostrar transición vítrea. Los polímeros con cristalinidad parcial tienen curvas de resistencia/temperatura con dos descensos súbitos en la resistencia mecánica, uno al alcanzar la T_g y el otro al alcanzar el punto de fusión.

Otra propiedad importante de los polímeros, que también depende fuertemente de sus temperaturas, es su respuesta a la aplicación de una fuerza, como se indica en sus dos tipos principales de comportamiento: elástico y plástico. Un material elástico retornará a su estado inicial, una vez que haya sido retirada la fuerza que lo sacó del mismo, mientras que un material plástico no lo recobraría. En los materiales plásticos la fluencia es tan elevada, como en los líquidos altamente viscosos. La mayor parte de los materiales evidencian una combinación de los comportamientos elástico y plástico, exhibiendo el comportamiento plástico después que el límite elástico ha sido excedido.

4.3.1 Propiedades mecánicas de las resinas epoxi

Cuando algún sistema epoxi/amina es modificado es necesario realizar su caracterización mecánica y la obtención de valores numéricos para determinar su comportamiento, estabilidad y resistencia mecánica ante diferentes esfuerzos. Y así determinar sus futuras aplicaciones.

Las resinas epóxicas tienen la característica de ser demasiado rígidas, lo cual da como consecuencia la desventaja que sean demasiado frágiles, por lo que sería deseable disponer de un sistema polimérico que, mantenga entre otras propiedades la rigidez, y se encuentre dotado de cierta tenacidad, de manera que sea necesaria una elevada cantidad de energía para producir una fractura.

Los ensayos mecánicos que sirven para la evaluación de las propiedades mecánicas que posee un material se basan en las características estructurales así como en las propiedades físicas y químicas que tiene un material. [14]

La incorporación de refuerzos de dimensiones nanométricas en matrices poliméricas es, en la actualidad, una de las líneas de investigación de mayor producción científica en el campo de los materiales. Gran parte de estos trabajos se centran en la mejora de propiedades mecánicas de las matrices poliméricas, gracias a las excelentes propiedades que los nanorefuerzos generan en el material al ser adicionados.

4.3.2 Evaluación de propiedades mecánicas

Usualmente para la evaluación de las propiedades mecánicas de materiales se utilizan ensayos estandarizados bajo normas ASTM, ISO, etc, las cuales proporcionan condiciones y medidas estandarizadas autorizadas para la obtención de resultados óptimos y confiables.

4.3.2.1 Prueba de Tensión-elongación

El ensayo de tensión es el más usado para estudiar la relación esfuerzo-deformación de materiales como lo son los plásticos y los metales. En este ensayo se aplica una fuerza que jala ó estira el material tendiendo a elongarlo y a reducir su diámetro. Las normas ASTM (American Society for Testing and Materials) especifican la preparación de muestras y el procedimiento para la realización de la prueba.

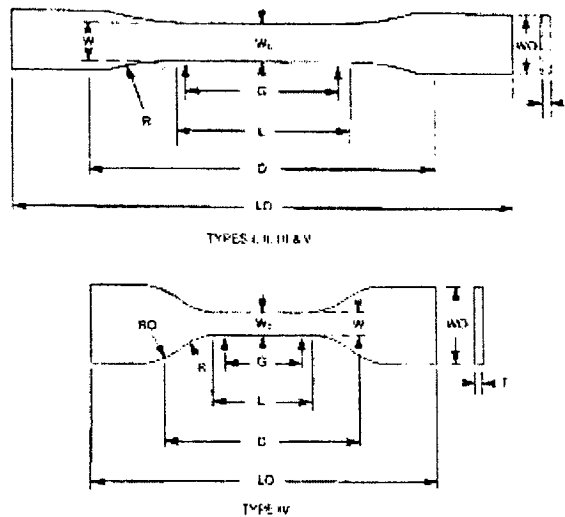
Los ensayos mecánicos de tensión realizados a los plásticos se basan en la norma ASTM D638 que señalan específicamente la forma y medidas que deberá tener la probeta para su ensayo.

Este método de ensayo de tracción cubre la determinación de las propiedades de los plásticos reforzados. Las probetas deberán tener una forma estándar, “tipo corbata” al momento de la prueba, en condiciones definidas de tratamiento previo, temperatura, humedad y velocidades de la máquina.

El método D638 puede ser utilizado para probar los materiales de un espesor de hasta 14 mm [0,55 pulgadas]. Esta prueba incluye la opción de determinar la relación de Poisson a temperatura ambiente.

Para materiales plásticos rígidos y semirrígidos es necesario cumplir con las diferentes medidas de los tipos de probetas que mayor se adapten al tipo de material.

En la figura 9 se muestran los tipos de probetas y sus medidas.



Dimensiones	Medida menor a 7 mm.		Medida de 7 a 14 mm.	Medida menor a 4 mm.	
	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV	Tipo V
Ancho de sección estrecha (W)	13	6	19	6	3.18
Longitud sección estrecha (L)	57	57	57	33	9.53
Ancho total mínimo (W0)	19	19	29	19	9.53
Longitud total (LO)	165	183	246	115	63.5
Longitud de marcas (G)	50	50	50	25	7.62
Distancia entre mordazas (D)	115	135	115	65	25.4
Radio (R)	76	76	76	14	12.7

Figura 9. Especificaciones de medidas de probetas para el ensayo de tensión.

ASTM D638.

Cabe mencionar que los valores del módulo elástico (E) de materiales termoestables suelen estar próximos a los 10 GPa, por encima de los correspondientes a los polímeros termoplásticos. La deformación total que puede llegar a desarrollar los polímeros termoestables no suelen superar el 2% bajo condiciones de temperatura ambiente y por debajo de su Tg. Los valores de resistencia a la tracción se localizan entre los mayores valores de los termoplásticos (entre 30 y 70 MPa). [15]

Extensómetro

El ensayo se lleva a cabo en una máquina llamada extensómetro que tiene un control servomecánico que sirve para mantener la velocidad del ensayo constante. La probeta se coloca entre dos mordazas que lo mantienen sujeto. El objetivo del ensayo es trazar las curvas tensión-deformación de las cuales posteriormente se obtendrán datos de interés (Figura 10).

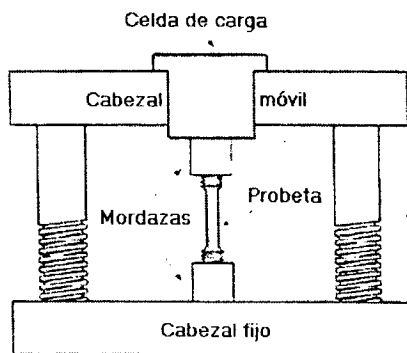


Figura 10. Esquema del extensómetro.

Cálculos del ensayo

La probeta de prueba inicial deberá tener una longitud original L_0 y un área A_0 . La longitud se mide por la distancia entre las marcas de calibración; y el área, por la superficie de la sección transversal del espécimen. Durante el ensayo, el material sufre diferentes etapas, primero se estira, luego se forma una estricción (cuello) y finalmente se fractura. La carga y el cambio de longitud de la probeta se registran conforme avanza el ensayo, ambos datos son necesarios para determinar las relaciones esfuerzo-deformación. [16]

Al normalizar 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 (σ), como:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Donde “ F ” es la carga en la muestra con un área transversal inicial (correspondiente a un valor de tensión nulo), “ A ” 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, “ ϵ ”, se define como:

$$\epsilon = \frac{L_f - L_0}{L_0}$$

Donde “ L_f ” es la longitud final 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 11 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 si se recupera una pequeña cantidad de deformación elástica. [17]

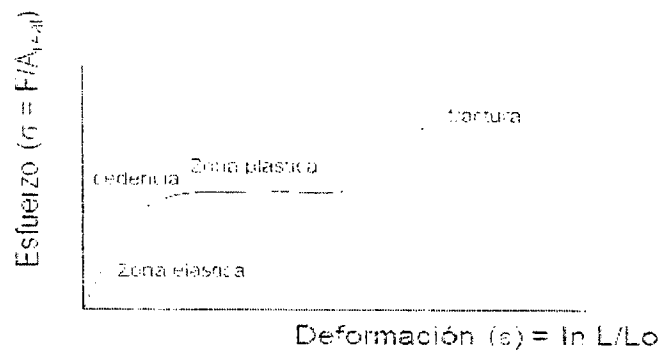


Figura 11. Grafica del ensayo de tensión-elongación.

Modulo de Young

El modulo 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.

Se denomina módulo de elasticidad a la razón entre el incremento de esfuerzo y el cambio correspondiente a la deformación unitaria. Si el esfuerzo es una tensión o una compresión, el módulo se denomina módulo de Young y tiene el mismo valor para una tensión que para una compresión, siendo una constante independiente del esfuerzo siempre que no exceda de un valor máximo denominado límite elástico. Tanto el módulo de Young como el límite elástico, son naturalmente distintos para las diversas sustancias. El hecho de que la variación de deformación unitaria sea directamente proporcional a la variación de esfuerzo, siempre que no se sobrepase el límite elástico, se conoce como ley de Hooke. [18]

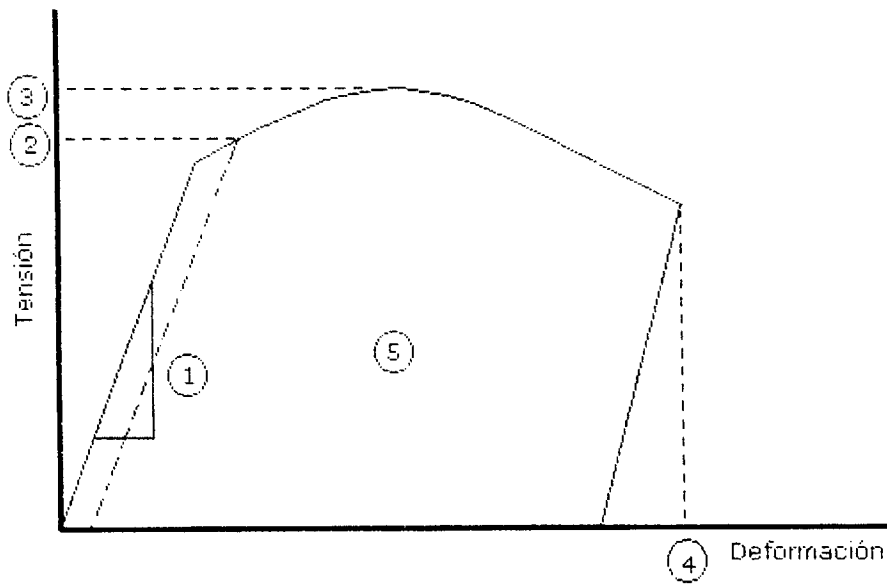


Figura 12. Deformaciones que sufre un material en el ensayo Tension-Deformacion.1) Modulo de elasticidad, 2) Limite elástico, 3) Resistencia a la tracción, 4) Ductilidad, 5) Tenacidad.

4.3.2.2 Ensayo de flexión:

Es un método de ensayo comúnmente usado para los materiales frágiles como lo son las resinas epóxicas, que por lo general involucra una muestra en presentación de probeta de 6.4 mm de espesor x 12.8 mm de ancho, que tiene una sección transversal rectangular y está soportado en sus extremos según se describe en norma ASTM D790. La carga es aplicada verticalmente, ya sea en un punto o en dos; estos ensayos se conocen como flexión en tres puntos o en cuatro puntos, respectivamente (figura 13).

Los esfuerzos longitudinales en estas muestras son: tensión en sus superficies inferiores y compresión en sus superficies superiores. Los esfuerzos a la fractura en flexión se conoce como módulo de ruptura o resistencia a la ruptura transversal. [19]

El cálculo de la resistencia a la flexión cuando el material presenta un comportamiento elástico y la ruptura ocurre en esta zona de la curva esfuerzo-deformación o se presenta la cedencia dentro del 5% de deformación, se determina por la siguiente ecuación:

$$S = \frac{3PL}{2bd} = \frac{lbf}{pulg^2}$$

Donde:

S = resistencia a la flexión

L = separación de soportes

P = fuerza o carga aplicada

d = espesor de la barra de prueba

b = ancho de la barra de prueba

La determinación del módulo de elasticidad en flexión utiliza el diagrama de fuerza-deformación obtenido durante la prueba, determinando la pendiente de la parte recta (m), empleando la siguiente ecuación:

$$E_B = \frac{L^3 m}{4bd^3} = \frac{Lbf}{pulg^2}$$

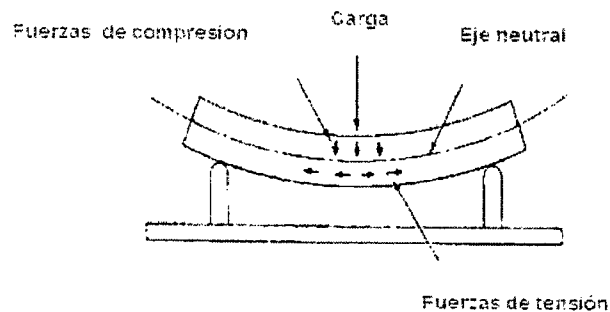


Figura 13. Ensayo de flexión

4.3.2.3 Prueba de impacto

Las resinas epoxi se caracterizan por ser polímeros que poseen una buena estabilidad térmica y un amplio intervalo de rigidez, lo que las hace ser muy útiles en aplicaciones estructurales para la industria aeronáutica. No obstante, presentan una baja tolerancia al daño, ya sea por impacto o por cargas estáticas aplicadas a un defecto en el seno del

material. Estas escasas contribuciones se centran en la determinación de dicho comportamiento a partir de la evaluación de la energía de fractura mediante ensayos de impacto, tales como el péndulo Charpy ó Izod.[20]

Esta prueba se realiza a materiales plásticos bajo la norma ASTM D6110, la cual describe que este es un método de ensayo que se utiliza para determinar la resistencia a la flexión por un choque aplicando una energía, utilizando un péndulo estandarizado. Las muestras requieren de una preparación específica que incluye medidas apropiadas de espesor longitud y anchura, además la realización de una muesca a la probeta según esta norma. Los resultados de este ensayo se presentan en términos de energía absorbida por unidad de ancho de la muestra.

4.3.2.4 Dureza

La dureza es una característica por la que un material se opone a ser rayado o a ser penetrado. Se suele medir por el valor del esfuerzo aplicado a una bola o a un punzón para imprimir una deformación dada en la superficie del material por medio de un indentor.

En el caso de los plásticos, estos tienen la dureza mas baja en comparación a otros materiales como los son los metales o los cerámicos, el tipo de dureza medida en los polímeros dependiendo de su naturaleza puede ser medida en la escala de la dureza Brinell, Rockwell y/o Shore; sin embargo este tipo de ensayo solo permite hacer una comparación con la dureza de los metales. [21]

4.3.2.5 Desgaste

Se puede definir como el resultado del desprendimiento de partículas solidas de las superficies rozantes. Si una de las superficies es más dura y rugosa cabe considerarlo más bien como abrasión. En cualquier caso, se mide por la pérdida de peso de la probeta en unas condiciones de rozamiento dadas. [22]

4.3.2.6 Adherencia

Indica la posibilidad de reacción o interacción de un material en contacto con otro (aspecto químico) o por acción electrostática (aspecto eléctrico)

Para todos materiales epóxicos usados para recubrimientos protectores y/o decorativos, la adhesión al sustrato es una de las propiedades más frecuentemente especificadas durante su elaboración. El debilitamiento de la adherencia entre el recubrimiento y el sustrato a menudo se produce debido a la absorción de grandes cantidades de agua y los resultados son la invalidación del revestimiento. [23]

4.4 Propiedades térmicas

Las propiedades físicas de los materiales dependen de la temperatura. El aumento de la movilidad molecular con incremento de temperatura induce a cambios en las propiedades tales como la densidad, capacidad de calor, propiedades eléctricas, conductividad térmica, propiedades ópticas o mecánicas/ comportamiento reológico

Los análisis térmicos como la calorimetría diferencial de barrido, los análisis termogravimétricos y los análisis térmicos dinámicos son una herramienta poderosa para caracterizar a los materiales poliméricos, los cuales ayudan a temas como la selección adecuada de materiales, procesos, control de calidad y predicción del desempeño del material en servicio. [24]

4.4.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Esta técnica mide las diferencias en la cantidad de calor aportado a una muestra y una sustancia de referencia en función de la temperatura de la muestra estando las dos sometidas a un programa de temperatura controlado. En las curvas obtenidas por un equipo de DSC se representan el flujo de calor frente a la temperatura, representándose dicho flujo con picos de procesos exotérmicos de desprendimiento de calor y procesos endotérmicos de absorción de calor. [25]

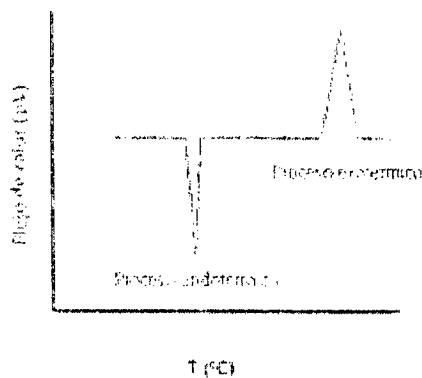


Figura 14. Representación del flujo de calor en las graficas de DSC

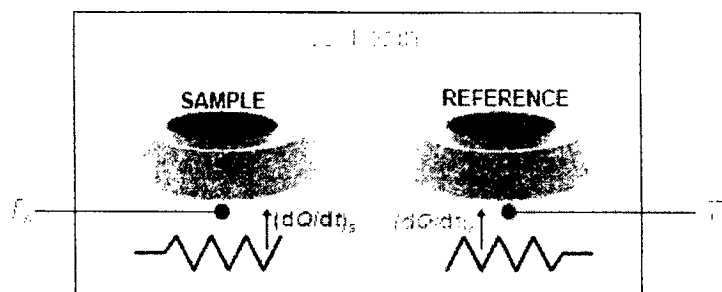


Figura 15. Fundamento del DSC

4.4.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Al análisis termogravimétrico mide la variación porcentual en el peso de un material al ser sometido a un calentamiento, variación, que es producto de las eventuales descomposiciones que experimenta dicho material como consecuencia del desprendimiento de compuestos gaseosos.

Dependiendo de la sustancia sometida al calentamiento, se puede observar en el gráfico un número característico de peldaños con diferentes longitudes e inclinaciones, que constituyen, en definitiva, un perfil gracias al cual se puede llegar de manera univoca y por comparación a la identidad de la sustancia.

El calentamiento, oportunamente programado a velocidad constante, se produce dentro de un pequeño horno, dentro del cual se coloca el porta muestras, conectado a una balanza que mide y registra gráficamente las variaciones de peso a diversas temperaturas. [26, 27]

4.4.3 Análisis térmico dinámico mecánico (DMTA).

El comportamiento de un polímero bajo condiciones dinámicas puede conducir a la determinación de diversas propiedades características, debido a que estos materiales pueden mostrar todas las etapas de comportamiento, desde viscoso a elástico, dependiendo de la temperatura y de la frecuencia de la prueba. A altas temperaturas y bajas frecuencias los polímeros muestran un comportamiento viscoso mientras que el comportamiento elástico domina a bajas temperaturas y altas frecuencias. Pueden ocurrir rápidos cambios en las propiedades de un polímero si las resonancias o las relajaciones son estimuladas a frecuencias y temperaturas particulares, estos cambios incluyen la transición vítrea.

Existen métodos de prueba no destructivos que son particularmente útiles para la evaluación de las propiedades físicas de materiales poliméricos, cuando lo que interesa es el entendimiento de su desempeño a nivel molecular. Las técnicas precedentes para la medición de las propiedades mecánicas son métodos transitorios es decir no periódicos. Para la información relacionada con tiempos cortos, se ha usado ampliamente el análisis térmico mecánico dinámico (DMTA).

Este método es un tipo particular de espectroscopia de relajación en la cual la muestra es perturbada por una fuerza sinusoidal mecánica y se mide la respuesta del material sobre un intervalo de temperatura y a diferentes frecuencias del estímulo aplicado.

Del análisis de la respuesta del material es posible extraer información acerca de los movimientos moleculares en la muestra y la manera en que estos pueden afectar al módulo, a las características del amortiguamiento y a las transiciones conformacionales. Esta técnica se puede usar para investigar los movimientos moleculares en polímeros líquidos o sólidos.

El resultado de este análisis nos arroja valores correspondientes al modulo de almacenamiento (E'), modulo de perdida (E'') y la $\text{Tan } \delta$. [28]

5.-Estado actual del arte

Investigaciones recientes en torno a la preparación de resinas epóxicas curadas con materiales amínicos han generado resultados que han propuesto la innovación y mejoramiento de propiedades mecánicas y térmicas de las resinas epoxi/amina, a su vez al adicionarles a éstos sistemas diferentes aditivos han generado nuevos materiales compuestos reforzados que permiten nuevas aplicaciones. Los materiales reforzados ó compuestos son aquellos formados por dos o más materiales distintos sin que se produzca reacción química entre ellos, la incorporación de un material reforzante es con la finalidad de mejorar propiedades térmicas, físicas o mecánicas específicas para una determinada aplicación. En un material compuesto se distinguen dos componentes: una llamada “matriz” que es el componente que se presenta en fase continua actuando como ligante y el “refuerzo” que se presenta en fase discontinua y que es el elemento que provee a la matriz un cambio en sus propiedades.

En resumen la búsqueda de datos reportados en la literatura referente al análisis y evaluación de propiedades térmicas y mecánicas de sistemas resínicos epoxi/amina, mostró un número reducido de documentos donde se evaluaron compuestos cuya matriz polimérica es una resina epóxica curada con un agente amínico, en los cuales el objetivo principal fue la evaluación de las propiedades térmicas y físico mecánicas de los materiales sintetizados.

En este apartado se muestra el estado del arte de los sistemas epoxi/amina reforzados para un mejoramiento de sus propiedades térmicas y mecánicas, reportados en la literatura en los últimos años.

Héctor Paredes en el 2003, estudió las resinas epoxi-amina cargadas con metales, 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 estos.

La síntesis de sistemas epoxi, del tipo diglicidileter de bisfenol A (DGEBA), cargados con cargas monometálicas y curados con EDTA, realizada en el año 2003 por H. Paredes han indicado 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.

Mediante esta investigación se evaluaron las propiedades térmicas y mecánicas de sistemas epoxi/amina (DGEBA-EDTA) cargados con partículas ultra finas de cobre metálico. Que se llevo a cabo mediante la realización de ensayos mecánicos y de TGA.

Dichos ensayos, se evaluaron usando modelos matemáticos propuestos en la literatura. Los resultados revelaron que en el intervalo de descomposición la resina epoxi no sufrió cambios sustanciales al agregarle las partículas metálicas. La temperatura inicial de degradación para el sistema estudiado, estuvo alrededor de los 300 °C y la final cercana a los 400 °C.

El estudio de las propiedades mecánicas en este trabajo mostró que en las probetas del sistema epoxi/amina cargados con cobre al 0, 10, 20 y 30 % en peso de carga con respecto a la resina, se observa como hay un aumento del modulo de Young a medida que se aumenta el porcentaje de carga dentro de la matriz polimérica. Además se observó 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 composito, a pesar de que ésta aumenta ligeramente al usar un 30 % de carga.

El efecto del porcentaje de carga sobre la resistencia a la tracción en el sistema epoxi/amina disminuye cuando se le agrega un 10 % de cobre a la matriz epoxi, pero esta aumenta al utilizar 20 y 30 % en peso de partículas metálicas. [29]

Chaos-Morán y colaboradores en el 2008 reportaron la incorporación de refuerzos de dimensiones nanométricas en matrices poliméricas esto, en la actualidad, es una de las líneas de investigación de mayor producción científica en el campo de los materiales. Gran

parte de estos trabajos se centran en la mejora de propiedades mecánicas de las matrices, aprovechando las excelentes propiedades de los nanorefuerzos.

En la síntesis de materiales epóxicos nanoreforzados realizada en el año 2008 se utilizó nanofibras de carbono de diámetro medio de 20 a 80nm, la resina epoxi diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA) fue entrecruzada con 4-4'-diaminodifenilmetano (DDM), y reforzada aplicando diferentes tiempos de curado.

Los resultados de la resistencia al impacto obtenidos principalmente dependieron del porcentaje de refuerzo del material y del ciclo de curado al que es sometido el material. Los materiales con un ciclo de curado tipo simple presentan una disminución de su resistencia al impacto con la incorporación del nanorefuerzo, hasta porcentajes de refuerzo del 0,5 %. Por el contrario, los materiales sometidos a un ciclo de postcurado adicional presentan un importante incremento de su resistencia al impacto con la adición del mismo contenido de nanorefuerzo (0,5 %). En ambos casos, se aprecia que el incremento de nanofibras hasta el 1 % aproxima la energía de fractura del material compuesto a las que posee la resina sin reforzar. [30]

Las resinas también pueden ser disfuncionales o poli funcionales en términos del grupo epoxídico, y pueden estar basadas en estructuras alifáticas o estructuras aromáticas, pero algunas veces mezcladas con material alifático. Las resinas basadas en material alifático son frecuentemente la base de los adhesivos ó los sistemas de recubrimiento, donde su flexibilidad mejorada constituye una ventaja.

Por otra parte, los materiales cerámicos son muy resistentes a la abrasión, corrosión y a la acción ultravioleta, por lo tanto, su uso está muy extendido como recubrimientos de una larga lista de materiales. Como una forma de obtener materiales que presenten las bondades de los materiales poliméricos (resinas epóxicas) y los materiales cerámicos, se ha propuesto el desarrollo de materiales híbridos.

En una investigación realizada por Osuna en el año del 2009 se utilizó una resina epóxica del tipo DGEBA curada con la amina 1,6-diaminohexano y óxidos de silicio (tetraetilortosilicato TEOS) y titanio (isopropóxido de titanio). En la cual la evaluación de propiedades térmicas de este tipo de materiales híbridos mostró un mejoramiento con respecto a la temperatura de descomposición. Observándose que la temperatura de descomposición de resina epoxi por si sola se presentó en un rango de 220 °C a 480 °C, mientras que en los materiales híbridos se obtuvo un rango de temperatura de descomposición en 260 °C a 500 °C.

Estos resultados revelan el rango de temperatura de uso en diferentes aplicaciones de este tipo de resinas híbridas con óxidos de silicio y titanio, antes de que la degradación del material comience. [31]

Los plásticos reforzados con partículas tienen un número de ventajas sobre plásticos reforzados con fibra tales como la facilidad de procesamiento, bajo costo de la carga, la baja contracción del molde y la versatilidad de la forma de los productos, la desventaja de este tipo de materiales es la limitada fuerza de tracción que presentan.

En un estudio realizado por Inubushi y su grupo de trabajo en el año 1988, en donde se presentó una síntesis de materiales termoplásticos que fueron reforzados con placas de una resina epóxica con el fin de aumentar la resistencia a la tracción que por si solos estos materiales presentaban. Utilizando como material termoplástico Polipropileno (PP) y el copolimero ABS, y como material de refuerzo la resina DGEBA con un complejo de curado a base de aminas. Presentándose como resultado que la resistencia a la tracción de los materiales compuestos aumentó en un 20% aproximadamente. [32]

En una investigación realizada por Cedeño en el año 2010 se reportó el efecto de la adición del termoplástico lineal polifenilsulfona (PPSU), sobre la cinética de reacción y las propiedades térmicas de una resina epoxidica basada en diglicidil éter de bisfenol – A (DGEBA), curada con diaminodifenilsulfona (DDS).

El estudio cinético y la caracterización se realizaron mediante calorimetría diferencial de barrido, DSC estándar y modulado, bajo condiciones isotérmicas y dinámicas. La cinética

del curado se discutió en el marco de tres modelos cinéticos: Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa y el modelo cinético de orden n . El mecanismo de curado, para todos los sistemas, se ajustó a una cinética de orden n , a pesar del contenido de PPSU, y se observó que éste se hace muy controlado por la difusión conforme aumenta el contenido de PPSU y conforme la temperatura de curado disminuye. El tiempo de vitrificación de los sistemas exhibió una fuerte dependencia con el contenido de PPSU.

Los resultados obtenidos muestran que la entalpia de los sistemas DGEBA/DDS/PPSU con 0, 5, 10 y 15 phr, disminuye ligeramente con el contenido de PPSU para las temperaturas de curado de 160 y 180 °C, y disminuye más notoriamente cuando el curado se efectúa a 200 °C. El mecanismo de curado, para todos los sistemas, se ajustó a una cinética de orden n , a pesar del contenido de PPSU, y se observó que éste se hace muy controlado por la difusión conforme aumenta el contenido de PPSU y conforme la temperatura de curado disminuye. El tiempo de vitrificación de los sistemas exhibió una fuerte dependencia con el contenido de PPSU. [33]

6.-Áreas de oportunidad

La síntesis de resinas epóxicas endurecidas con compuestos amínicos se ha llevado a cabo mediante diferentes métodos y bajo diferentes condiciones, obteniendo así materiales de tipo sólido de alta rigidez. Este tipo de materiales obtenidos se han empleado en múltiples y diferentes aplicaciones.

La primera desventaja de este tipo de materiales fue, que debido a su alta rigidez el material epoxi/amina tenía un comportamiento muy frágil, el cual sufría fracturas rápidamente. Ésta situación creó una amplia línea de investigación enfocada al mejoramiento de diferentes propiedades térmicas y mecánicas mediante la modificación o incorporación de diferentes compuestos que proporcionaran una mejoría a sus propiedades.

Una vez que las resinas epóxicas fueron modificadas con diferentes materiales tanto como compuestos orgánicos, inorgánicos, nanofibras, nanopartículas, etc., fue necesario hacer uso de los ensayos de caracterización mecánica y térmica de los polímeros para la evaluación de las propiedades mecánicas y térmicas de estos sistemas epóxicos modificados.

Los ensayos de caracterización mecánica utilizados más comúnmente reportados en la literatura son los ensayos de tensión – elongación, ensayos de flexión y la prueba de impacto con péndulo; dejando así como área de oportunidad, la caracterización de las propiedades mecánicas por medio del ensayo de temperatura Vicat la cual proporcionaría la temperatura a la cual un material del tipo epoxi es penetrado por una aguja, y el ensayo de temperatura de flexión bajo carga (HDT), cuyo resultado proporcionaría la temperatura a la cual el material se flexiona bajo una carga determinada.

En cuanto a la evaluación de las propiedades térmicas se describe en la literatura la utilización más común de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis termogravimétrico (TGA), dejando como área de oportunidad para una investigación del

comportamiento térmico de sistemas epoxi/amín más amplia y de resultados más precisos, la utilización de la técnica de análisis dinámico mecánico (DMA) y el análisis térmico dinámico mecánico (TDMA) así como la técnica de termogravimetría diferencial (DTGA).

7.-Conclusiones

Los materiales resínicos epoxi amina poseen una alta rigidez y a su vez una elevada fragilidad, lo cual ha llevado a la necesidad de proponer modificaciones de las resinas para el mejoramiento de las propiedades.

Una vez que se ha logrado realizar cambios en las resinas a base de epoxi/amina es necesario la evaluación y caracterización de sus propiedades físico-mecánicas y térmicas, para la deducción positiva o negativa del cambio realizado a la resina.

Los ensayos físico-mecánicos reportados en la literatura son generalmente, la prueba de resistencia a la tensión, resistencia a la flexión y resistencia al impacto. Estos ensayos proporcionaran información del comportamiento de dicho material ante la aplicación de diferentes fuerzas o cargas a la cual será sometido el material en su aplicación, así también la resistencia que poseerá ante impactos u otras situaciones de estrés que será sometida la resina.

Los análisis térmicos DSC y TGA usualmente empleados para la determinación de las propiedades térmicas de las resinas epóxicas reportados en la literatura proporcionaron información sobre el comportamiento a nivel molecular de la resina frente a la temperatura, lo cual es muy importante para su futura aplicación.

Las técnicas de evaluación de propiedades térmicas y mecánicas de materiales del tipo epoxi/amina suelen ser ensayos simples, comunes y estandarizados que proporcionan información muy útil para la caracterización de éste tipo de materiales.

8.-Referencias bibliográficas

- 1) Pascault, J.P., et al., *Thermosetting polymers*, New York, Marcel Dekker (2002)
- 2) SeyhanEge. "Química Orgánica" 2º Tomo Tema 27.4 "Polimerización De Crecimiento Por Etapas" pág. 128,(1997)
- 3) J. A. Brydson, "Plastic Materials", Ed. Butter Worth-Heinemann, 5th Ed (1989).
- 4) Fred W Billmeyer "Ciencia de los polímeros", Ed Reverté, Cap 16, Resinas Termoestables, pág. 481, (2004)
- 5) Ma Teresa Rdz B. "Formulación y evaluación de imprimaciones de epoxis anticorrosivas, curables a temperatura ambiente" Tesis Doctoral Universitat Jaume I Depto. De tecnología y Ciencias Experimentales (2004).
- 6) Antonio Miravete "Materiales Compuestos I" Ed. Reverté, Capitulo 1, Tema 1.2 Matrices pág. 47, (2007).
- 7) Heise, M.S. and G.C. Martin, "Analysis of the cure kinetics of epoxy/imidazole resin systems". Journal of Applied Polymer Science, 39(3), pág. 721-738, (1990).
- 8) Crivello, J.V., T.P. Lockhart, and J.L. Lee, "Diaryliodonium salts as Thermal Initiators of Cationic Polymerization" Journal of polymer science. Part A-1, Polymer chemistry, 21(1), pág 97-109, (1983).
- 9) A. Miravete "Materiales Compuestos I" Capitulo 1, Tema 1.2 Matrices, Ed. Reverté pág. 47, (2007).
- 10) J. K. Gillham. "Polym. Eng. Sci", 26, pág 1429, (1986).
- 11) C. A. Turi, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, Inc.San Diego, (1981).
- 12) Libertad Fraga Grueiro "Estudio cinético, dinamomecánico y termogravimétrico del sistema BADGE (n=0)/m-XDA mediante las técnicas de análisis térmico: DSC, DMA y TGA. construcción de un diagrama TTT". Tesis Doctoral. Universidad Santiago de Compostela, (2001).
- 13) Jaramillo I. Morales C. Betancur A. "Estudio del curado de resinas epóxicas empleando espectroscopia infrarroja" Universidad Nacional de Colombia Vol 71 No. 143 pág. 67-80, (2004).
- 14) Valea, A.; Mondragón, I.; Miguez, J.C.; González, M.L. "Propiedades mecánicas y térmicas de resinas epoxidicas modificadas con partículas elastoméricas" Anales de la Mecánica de Fractura, Vol. 1 pág. 205, (2007).
- 15) Maria N. Saln B. "Tecnología de proceso y transformación de materiales" Editorial UPC, Cap 5.2, pág. 128, (2005).
- 16) Mikell P. Groover "Fundamentos de Manufactura Moderna".1º Ed. Ed. Pearson Cap 3 Propiedades mecánicas, pág. 43. (1997).
- 17) Shackelford, J. F., "Ciencia de los materiales para ingenieros". 4 ta. Edición. Prentice-Hall Hispanoamericana S. A. México, (1998).

- 18) P. Martínez, M. Azuaga “*Medición del módulo de elasticidad de Young*”. Depto. De Física UBA, (1997).
- 19) Kalpakjian, Schmid. “*Manufactura Ingeniería y Tecnología*” 4° Ed. Ed. Prentice Hall. Cap. 2 pág. 68, (2002).
- 20) R. Chaos-Morán, M.R. Gude, M.D. Escalera, A. Ureña “*Comportamiento Mecánico De Materiales Compuestos Nanoreforzados Epoxi/Nanofibras De Carbono*” Anales de Mecánica de la Fractura 25, Vol. 1, (2008).
- 21) Mikell P. Groover “*Fundamentos de manufactura moderna*” Materiales, Procesos y Sistemas. Ed. Pearson. 1° ed. Cap 3, pág. 61, (1997).
- 22) Maria Vincent V. Silvia Álvarez B. José Zaragoza C “*Ciencia y Tecnología de Polímeros*”. Ed. Universidad Politécnica de Valencia Cap7, pág. 61, (2006).
- 23) Fujun, BA Hengjingl, GAO Xiaojian “*The Durability of Epoxy Resin Coating*” ZHAO Vol.23 No.2 ZHJO Fujun et al. The Durability of Epoxy Resin Coating “*Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci*”, (2008).
- 24) Joao F. Mano. “*Propiedades térmicas de los polímeros en la enseñanza de la ciencia de materiales e ingeniería-estudios DSC sobre poli tereftalato de etileno*” Journal of materials Education. Vol 25, pág. 155-170, (2003).
- 25) I. Sierra D. Pérez “*Análisis instrumental*” Ed. Netbiblo S.L. Cap 7, Análisis Térmico: Fundamento teórico y aplicaciones, pág. 211, (2010).
- 26) M. T. Ramírez-Palma J. Gutiérrez-Ramírez, J. Mojica-Gómez G. Hernández-Padrón “*Evaluación anticorrosiva de una resina epóxica funcionalizada y depositada sobre placas de cobre*” Superficies y Vacío 23(S) pág. 176-182, (2010).
- 27) Matteini M. Moles A “*Ciencia y Restauración; Método de investigación*”. Ed. Nardini Cap. 15 Análisis Termogravimétrico, pág. 151, (2001).
- 28) A. Cedeño “*Sistemas Poliméricos Epoxidicos Semiinterpenetrados con Polifenilsulfona: estudio cinético y caracterización*”. Universidad Autónoma Metropolitana Tesis, Cap 4, pág. 54, (2006).
- 29) Héctor E. Paredes C. “*Estabilidad térmica y propiedades mecánicas en compositos de base epoxidica cargados con partículas metálicas*” Br. Tesis (2003).
- 30) R. Chaos-Morán, M.R. Gude, M.D. Escalera, A. Ureña “*Comportamiento mecánico de materiales compuestos nanoreforzados epoxi/nanofibras de carbono*” Anales de Mecánica de la Fractura 25, Vol 1, (2008).
- 31) Amanda Carrillo, Juan G. Osuna y Victoria Valdés “*Síntesis y caracterización de materiales híbridos de resinas epóxicas-óxido de silicio y resinas epóxicas-óxido de titanio por el proceso sol-gel*” Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila Bol. Soc. Quím. Méx, Vol 3(2), pág 79-84, (2009).
- 32) S. Inubushi, T. Ikeda, S. Tazuke T. Sato H Y. Kumagai, “*Aminimide-cured epoxy resins as surface modifiers for mica flakes in particle-reinforced thermoplastics*” Journal of Materials Science 23, pág. 535-540, (1988).
- 33) Asdrúbal J. Cedeño, Humberto Vázquez-Torres “*Estudio Cinético del Efecto de Polifenilsulfona Sobre el Curado de una Resina Epoxi/Amina Mediante*

Calorimetría Diferencial de Barrido Convencional y Modulada con Temperatura.
Parte II” Revista Polímeros, vol. 20, nº 4, pág. 287-294, (2010).