

PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS DE SISTEMAS BICOMPONENTES

Amaia Butrón Janices¹, Issa Katime²

1. Centro Tecnológico de Investigación e Innovación (TECNALIA Research & Innovation). San Sebastián. (España). Correo electrónico: amaia.butron@tecnalia.com
2. Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopia Supramolecular (GNM). Facultad de Ciencia y Tecnología. Campus de Lejona, Vizcaya (España). Correo electrónico: issa.katime@gmail.com

Recibido: Julio 2014; Aceptado: Septiembre 2014

RESUMEN

Los polímeros termoestables se preparan a partir de resinas de bajo peso molecular que son polimerizadas por condensación o adición empleando agentes reticulantes. El polímero que se obtiene está muy entrecruzado formando una red tridimensional, convirtiéndolos en polímeros insolubles e infusibles. Por este motivo es necesario conocer la evolución y condiciones de la reacción de curado con el fin de obtener el polímero con las propiedades físicas y mecánicas en cada caso. El objetivo de este trabajo consiste en el estudio de las propiedades mecánicas de sistemas bicomponentes mediante técnicas como el dinamómetro mecano-dinámico (DMTA) o el microduruómetro de alta precisión para recubrimientos, pinturas, barnices y adhesivos constituidos por sistemas poliéster, sistemas epoxi y sistemas poliuretano. El estudio presente versa sobre la optimización de las propiedades de dichos materiales en su vida de servicio, para lo cual se requiere controlar la estequiometría de la mezcla reactiva y naturaleza del catalizador e iniciador utilizados durante el proceso. El estudio de las proporciones estequiométricas óptimas garantizan una buena calidad del producto final en lo referido a sus propiedades físicas, químicas y mecánicas.

Palabras claves: Propiedades físico mecánicas, DMTA, microduruómetro *Vickers*, resinas termoestables, resinas poliéster, resinas epoxi y resinas poliuretano.

ABSTRACT

Thermosetting polymers are prepared from low molecular weight resins which are polymerized by condensation or addition using crosslinking agents. The resulting polymer is highly crosslinked network, making it insoluble and infusible polymer. It is therefore necessary to know the evolution and conditions of the curing reaction in order to obtain the polymer with the physical and mechanical properties in each case. The aim of this work is the study of the mechanical properties of two-component systems using techniques such as mechano-dynamic dynamometer (DMTA) or high precision microhardness for coatings, paints, varnishes and adhesives systems consisting of polyester, epoxy and polyurethane systems. This study deals with the optimization of the properties of these materials in their service life, for which it is required to control the stoichiometry of the reaction mixture and the catalyst nature used during the process. The study of optimal proportions stoichiometries ensure good product quality regarding to their physical, chemical and mechanical properties.

Key words: Physical and mechanical properties, DMTA, *Vickers* microhardness, thermosetting resins, polyester resins, epoxy resins and polyurethane resins.

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, el crecimiento de las actividades industriales ha creado una demanda continua de nuevos materiales con el propósito de satisfacer sus necesidades. En este sentido los materiales tradicionales, metales, madera, vidrio, etc. son cada vez más frecuentemente sustituidos por materiales cerámicos y poliméricos. Los plásticos son materiales ligeros, flexibles, duraderos, comercialmente baratos y tecnológicamente muy versátiles, que pueden sustituir en muchos casos los materiales más convencionales e incluso pueden tener propiedades sensiblemente mejoradas respecto a éstos [1]. Las ventajas que cada día se ponen más de manifiesto en la aplicación de los nuevos

materiales plásticos en todo tipo de industria bien por sus particulares características de comportamiento, bien por la productividad de sus técnicas de transformación o procesado, obligan a los ingenieros relacionados con el diseño, cálculo y fabricación de artículos y productos en estos materiales a actualizar profundamente sus conocimientos científicos y tecnológicos al respecto.

Los polímeros orgánicos con estructura muy reticulada, que por ello no se ablandan ni funden por efecto de la temperatura ni se disuelven en ningún tipo de sustancia química, se denominan duroplásticos o termoendurecibles (*"thermosets"*) [2].

Su comportamiento mecánico difiere marcadamente de los termoplásticos por su mayor resistencia a la fluencia viscosa a temperaturas elevadas y por su mayor estabilidad dimensional. Son más compactos, duros, resistentes a la abrasión e impermeables a gases y vapores, por lo que resultan muy convenientes en aplicaciones de protección de todo tipo de superficies [3 – 6]. Por el contrario, la flexibilidad y resistencia al impacto están en desventaja con respecto a la mayoría de los termoplásticos. Sin embargo, la posibilidad de combinarlas con cargas y materiales fibrilares de todo tipo, orgánicos e inorgánicos, ha potenciado su uso en la construcción de elementos soportes y resistentes, con magníficas propiedades mecánicas y eléctricas [7–9].

Se han medido las propiedades físico-mecánicas de estos recubrimientos mediante técnicas como el dinamómetro mecano-dinámico o el microdurómetro de alta precisión.

El desarrollo técnico versa sobre la optimización de las propiedades de dichos materiales en su vida de servicio, para lo cual se requiere controlar variables específicas de reacción como son la estequiometría de la mezcla reactiva, temperatura y tiempo de curado, naturaleza del catalizador e iniciador utilizados durante el proceso. La determinación del efecto de tales variables sobre el sistema reaccionante en cuestión posibilita la obtención de grados de conversión adecuados.

El estudio de las condiciones de curado óptimas garantizan una buena calidad del producto final respecto a sus propiedades físicas, químicas y mecánicas, además de una sustancial disminución del tiempo de procesado, todo lo cual conllevará una disminución en los costes totales de producción desglosados según: i) disminución de los costes mediante ahorro energético, ii) disminución del tiempo de producción, y iii) disminución del coste por tiempo de operario.

PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Estudio de las propiedades físico-mecánicas. Se han utilizado dos técnicas analíticas distintas con el fin de determinar cuáles son las propiedades mecánicas de los recubrimientos que se han estudiado cinéticamente:

a) *Analizador mecano-dinámico.* Se ha determinado los valores de temperatura de transición vítreo que con el DSC no se han podido definir con claridad. Las muestras analizadas deben estar en

estado sólido en forma de una probeta rectangular de dimensiones aproximadas 0,5·10·40 mm. Para conseguir esta probeta se ha empleado la técnica de moldeo por compresión, que nos ha permitido obtener probetas lisas, homogéneas y sin burbujas. Para ello, se han utilizado unos moldes de latón recubiertos de teflón y por medio de una prensa de platos calentados con un controlador automático de temperatura marca *Graseby/Specac*, se han aplicado presiones de 5–10 toneladas y temperaturas de curado específicas (ya estudiadas por DSC) dependiendo del sistema a la cual la resina tenga un mayor rendimiento, para posteriormente dejarlas enfriar a temperatura ambiente (60 minutos) y proceder a su ensayo.

Por otra parte, ha sido necesario el empleo de agentes desmoldeantes, ya que la presencia de grupos hidroxilo en el sistema hace que las muestras se adhieran en el molde que no está cubierto por el teflón durante el prensado, formando prácticamente un material compuesto. En los análisis mecano-dinámicos el empleo de desmoldeantes no influye en gran medida en las propiedades del material, ya que este no llega a penetrar en el interior de la probeta sino que se queda en la superficie; por tanto, no actúa como un plastificante del material y es eliminado del mismo por una simple frotación.

b) Curado de las resinas de poliéster. Se trata de una resina insaturada formada por un alcohol, el neopentilglicol y un ácido, el maleico. Los compuestos químicos secantes utilizados para acelerar la reacción son el naftenato de manganeso, que es una sal de manganeso de ácido carboxílico y el octoato de cobalto, que es una sal de carboxilato de cobalto. Los peróxidos utilizados como iniciadores de la reacción han sido el peróxido de butano y el peróxido de ciclohexanona.

Las variables acelerante–iniciador utilizadas se han dividido de la siguiente forma:

Sistema A: Poliéster insaturado, acelerante: Octoato de cobalto, e iniciador: Peróxido de ciclohexanona.

Sistema B: Poliéster insaturado, acelerante: Octoato de cobalto, e iniciador: Peróxido de butano.

Sistema C: Poliéster insaturado, acelerante: Naftenato de manganeso, e iniciador: Peróxido de butano.

En la Tabla 1 pueden verse los resultados obtenidos para los sistemas estudiados. Como puede observarse en esta tabla existe una tendencia clara de aumento de la temperatura de transición vítrea a medida que lo hace la concentración de acelerante, siendo este incremento más evidente cuando aumentamos la concentración de acelerante del 0,5 al 1%.

El sistema con temperatura de transición vítrea más alta es el formado por el octoato de cobalto y peróxido de butano (sistema B). El sistema C estaría formado por el acelerante naftenato de manganeso y peróxido de butano. De lo cual se deduce, que el peróxido de butano forma

estructuras más ordenadas y organizadas que el peróxido de ciclohexanona (sistema A) probablemente debido a su menor volumen molecular.

Tabla 1. Valores de la temperatura de transición vítreo, obtenidos del análisis mecano-dinámico para las diferentes mezclas bicomponentes del sistema poliéster.

| Sistema | Concentración acelerante % | T _g °C |
|---------|----------------------------|-------------------|
| A | 0,5 | 71,2 |
| | 1 | 76,4 |
| | 2 | 79,3 |
| B | 0,5 | 86,2 |
| | 1 | 87,7 |
| | 2 | 87,9 |
| C | 0,5 | 80,9 |
| | 1 | 84,2 |
| | 2 | 84,7 |

Curado de las resinas de epoxi. Los sistemas estudiados en este trabajo han sido los siguientes: i) Epoxi 0,5/Amina 1: Bisfenol A–Epiclorhidrina 0,5 y Poliimidazolina 1, ii) Epoxi 1/Amina 1: Bisfenol A–Epiclorhidrina 1 y Poliimidazolina 1, iii) Epoxi 1,5/Amina 1: Bisfenol A–Epiclorhidrina 1,5 y Poliimidazolina 1, y iv) Epoxi 2/Amina 1: Bisfenol A–Epiclorhidrina 2 y Poliimidazolina 1. Como puede verse, se han variado las composiciones de la base epoxi (componente A), manteniendo constante la composición de endurecedor empleada (componente B).

Tabla 2. Temperatura de transición vítreo, obtenidas del análisis mecano-dinámico para las diferentes mezclas bicomponentes estudiadas del sistema epoxi.

| Sistema | Sistema bicomponente | T _g °C |
|---------|----------------------|-------------------|
| 1 | 0,5/1 | 23,3 |
| 2 | 1/1 | 56,3 |
| 3 | 1,5/1 | 87,3 |
| 4 | 2/1 | 87,2 |

Se observan valores de temperatura de transición vítreo parecidos para los sistemas 3 y 4, los cuales presentan valores de T_g muy superiores a los sistemas restantes (1 y 2). Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta que en estos dos sistemas es donde ocurre un mayor grado de entrecruzamiento. Por un lado entre los grupos funcionales del componente A con los del

componente B, y, por otro lado, entre los grupos funcionales del componente A, que son los grupos hidroxilo del bisfenol con los grupos funcionales de la epiclorhidrina.

En el sistema 2 existe una equivalencia de unión entre los grupos A y B, por ello, la temperatura de transición vítreo es algo menor, ya que la probabilidad de unión entre los grupos funcionales del mismo componente es menor.

En el sistema 1 hay un exceso de grupos amino que no se entrecruzan, por hallarse en exceso, los cuales dan un carácter plastificante al sistema, por ello, es lógico que la temperatura de transición vítreo sea menor.

Curado de las resinas de poliuretano. Al igual que en el sistema anterior, estas resinas se forman mezclando dos componentes en una proporción adecuada. Este tipo de resinas está formada por un componente A, que es un poliéster que posee muchos grupos alcohol y un componente B que es un poliisocianato alifático. Cuando se mezclan los dos componentes antes de aplicarlos, los grupos hidroxilos reaccionan con los grupos isocianato induciéndose la reacción de polimerización, que posteriormente comienzan a entrecruzar. Hemos modificado la cantidad de poliol manteniendo constante la de isocianato para estudiar cómo afectan estas diferentes combinaciones las propiedades mecánicas del producto acabado. Los sistemas estudiados han sido los siguientes: i) Poliol 0,5/Isocianato 1, ii) Poliol 1/Isocianato 1, iii) Poliol 1,5/Isocianato 1, y iv) Poliol 2/Isocianato 1. En la Tabla 3 se muestran los valores de temperatura de transición vítreo en función de la composición del sistema estudiado.

Tabla 3. Valores de temperatura de transición vítreo, obtenidos por medidas de DMTA para las diferentes mezclas bicomponentes del sistema poliuretano.

| <i>Sistema</i> | <i>Sistema bicomponente</i> | <i>T_g °C</i> |
|----------------|-----------------------------|-------------------------|
| 1 | 0,5/1 | 12,7 |
| 2 | 1/1 | 14,0 |
| 3 | 1,5/1 | 9,0 |
| 4 | 2/1 | 5,4 |

Si analizamos los valores obtenidos de la temperatura de transición se observan valores mayores para los sistemas i) e ii). En el sistema i) pese a que existe un exceso de isocianato, puede endurecer entrecruzándose consigo mismo. En el sistema ii) existe una relación estequiométrica por ello se alcanza el mayor valor de temperatura de transición vítreo.

Para los otros dos sistemas, iii) e iv), la temperatura de transición vítreo va disminuyendo a medida que aumenta la desproporción del componente poliol.

Medidor de dureza universal o microdurómetro. Con este instrumento hemos determinado el gradiente de dureza en el interior de una capa de pintura, lo cual es interesante para conocer la transformación de la capa superficial debido a las influencias atmosféricas o el grado de curado en función de la profundidad.

En este trabajo se ha utilizado un programa básico de medida, el cual se basa en una aplicación progresiva de la carga hasta un máximo prefijado, pudiéndose programar un mantenimiento de esa carga, una descarga, etc. Los resultados obtenidos son los valores de dureza, recuperación elástica y su evolución durante la aplicación de la carga.

DEFINICIÓN DE LOS PARÁMETROS DE ENSAYO.

Tipos de probetas. Las probetas se han preparado realizando una extensión del barniz o pintura a ensayar sobre el cristal. Paralelamente al cristal se realizaron extensiones sobre chapa metálicas, para comparar los resultados obtenidos entre ambos. La dificultad fundamental encontrada en estas extensiones sobre chapa fue que su superficie no era perfectamente lisa, sino que debido a su pequeño espesor se ondulaba fácilmente, provocando que no hubiera una uniformidad en el espesor del recubrimiento aplicado y, por lo tanto, errores y variabilidad en las mediciones. Por todo, ello se decidió utilizar el cristal como soporte o base para la extensión del recubrimiento.

Gramaje aplicado. Los estudios realizados para la determinación de la microdureza señalan que la penetración en la película no debe ser superior al 10% del espesor total del recubrimiento. A partir de este 10%, la dureza del soporte influiría en la medida, pudiendo influir también en la precisión del resultado.

Previo a la determinación de la dureza de los recubrimientos se midió el espesor medio de los mismos, realizando la media aritmética de diez reiteraciones de medida a través del elemento conocido como “*pig universal*”. El *pig universal* es un aparato que está equipado con diferentes herramientas de corte para la medición de capas. Estas herramientas son sostenidas en la parte posterior del revólver mediante unos tornillos cilíndricos. Se ejecuta el corte sobre el recubrimiento en forma de V a través de la capa de resina hasta el fondo y se analiza la anchura del corte. Para medir esta anchura se coloca el *pig universal* sobre dicho corte colocando la escala de medición hacia el corte transversal que se encuentra en el trazo de marcación. Se ensayaron inicialmente probetas de 50, 75, 100, 150, 200, y 400 micras en húmedo, y se midió su dureza a las 24 horas de realizar la extensión, tras haberlo dejado secar a temperatura ambiente (20°C).

Se ha observado que para las extensiones de 50 y 75 micras, si no se quería sobrepasar ese 10% de penetración, la carga de ensayo que había que aplicar debía ser muy pequeña, lo cual, dada la rugosidad superficial, algunos barnices pueden dar lugar a grandes variaciones en las distintas

determinaciones realizadas para una misma probeta. Este comportamiento es debido a que a menor carga aplicada hay una menor penetración y cualquier alteración superficial como, por ejemplo, la rugosidad de la película, afectará en mayor medida la determinación de su dureza. Por lo tanto, el micraje que fue seleccionado, por norma general, fue el de 100 micras.

Tipos de secado de los materiales. Por tratarse de tres tipos de recubrimientos de distinta naturaleza, se han realizado diferentes métodos de secado. Cada uno de ellos se ha adecuado al tipo de sistema para obtener así un mejor grado de curado. En nuestro caso, las condiciones utilizadas han sido las siguientes: i) *Resina poliéster*: Secado a 23°C y 55% de humedad durante 7 días, ii) *Resina epoxi*: Secado a 23°C y 55% de humedad durante 7 días y posterior curado durante 24 horas a 100°C, y iii) *Resina poliuretánica*: Secado a 23°C y 55% de humedad durante 7 días.

Para estos tres diferentes tipos de secado, finalizado el ciclo de curado, descrito anteriormente, se han realizado las mediciones de la dureza siguiendo los siguientes períodos: i) a las 24 horas, ii) transcurrida una semana, e iii) transcurridas dos semanas.

Medida de la microdureza con aplicación de carga variable. El programa de carga aplicado depende del micraje de cada recubrimiento y ha sido el siguiente:

*Sistema poliéster: Espesor medio 125 micras y carga máxima aplicada: 320 mN

*Sistema epoxi: Espesor medio 40–60 micras, y carga máxima aplicada: 0,5/1: 4 mN, 1/1: 200 mN, 1,5/1: 200 mN, y 2/1: 200 mN

*Sistema poliuretano: Espesor medio 60–80 micras, carga máxima aplicada: 200 mN, Intervalo de aplicación de carga: 0,5 segundos, y el número de datos a tomar en cada medida han sido 30.

Curado de las resinas de poliéster. Los sistemas en este caso están formados por dos iniciadores y dos acelerantes, a diferentes proporciones, los cuales se hallan más claramente indicados en la Tabla 4.

Tabla 4. Combinaciones de acelerante en los recubrimientos poliéster estudiados.

| <i>Sistema</i> | <i>Resina acelerante Iniciador</i> | <i>% Concentración acelerante</i> |
|----------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| A | Poliéster insaturado | 0,5 |
| | Octoato de cobalto | 1 |
| | Peróxido de ciclohexanona | 2 |
| B | Poliéster insaturado | 0,5 |
| | Octoato de cobalto | 1 |
| | Peróxido de butano | 2 |
| C | Poliéster insaturado | 0,5 |
| | Naftenato de manganeso | 1 |
| | Peróxido de butano | 2 |

Un recubrimiento poseerá mejores propiedades mecánicas cuanto mayor sea el valor de su dureza. Los valores que se muestran en la Tabla 5 se han obtenido a partir de las condiciones de curado antes descritas, es decir, las probetas han estado secando durante 7 días. A continuación se midieron los valores de la dureza, así como las recuperaciones elásticas a las 24 horas, 7 y 14 días, respectivamente. Los valores obtenidos eran los mismos, de lo cual se dedujo que la resina, transcurridos los 7 días, ya había alcanzado el grado de curado máximo.

Otro factor a tomar en cuenta en el proceso de medición es la temperatura a la que se ha llevado a cabo el ensayo. Dependiendo de la temperatura de ensayo, los valores de la dureza pueden llegar a ser muy distintos, llevándonos a conclusiones erróneas sobre la naturaleza del material. Este hecho puede darse en el caso que discrepe de la temperatura nominal de 23°C (2 – 3 grados). Lo que siempre puede ocurrir en una sala de ensayos no acondicionada, la dureza puede sufrir variaciones importantes (incluso del 15%). En este caso no tomaremos en cuenta la influencia de la temperatura en los resultados finales de las propiedades mecánicas de los tres sistemas poliéster puesto que no varían, en el caso más desfavorable en más de 0,9°C.

Tabla 5. Valores de microdureza, recuperación elástica y temperatura a la que se ha realizado el ensayo para el recubrimiento formado por la resina poliéster con todas las variables estudiadas para los dos acelerantes e iniciadores utilizados.

| Sistema | %Concentración acelerante | Dureza N/mm ² | % Recuperación elástica | Temperatura ensayo/°C |
|---------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------|
| A | 0,5 | 73,4 | 37,0 | 24,1 |
| | 1 | 121,6 | 42,9 | 24,0 |
| | 2 | 143,6 | 44,9 | 23,2 |
| | 0,5 | 106,1 | 30,2 | 23,6 |
| B | 1 | 131,7 | 41,8 | 23,7 |
| | 2 | 160,3 | 43,1 | 24,0 |
| | 0,5 | 66,2 | 13,9 | 23,8 |
| C | 1 | 92,4 | 20,2 | 23,8 |
| | 2 | 104,7 | 20,6 | 23,9 |

Además, estos valores se han representado, tal como se puede ver en las Figuras 1 y 2, con el fin de ver con mayor claridad la tendencia que siguen tanto la dureza, como el comportamiento elástico, cuando se aumenta la concentración del acelerante.

Como puede observarse en la Figura 1, el sistema que mejor dureza alcanza es el que está formado por el acelerante octoato de cobalto y peróxido de butano. A continuación, de los dos sistemas restantes posee mejores valores de la dureza, el sistema formado por el acelerante octoato de cobalto y peróxido de ciclohexanona. El sistema C da claramente valores inferiores a los sistemas B y A. El sistema B da valores mayores que el A siendo más apreciable la diferencia

especialmente a menores concentraciones (0,5%). Con proporciones en el sistema A y B del 1% se obtienen durezas mayores que con el sistema C a la concentración del 2%.

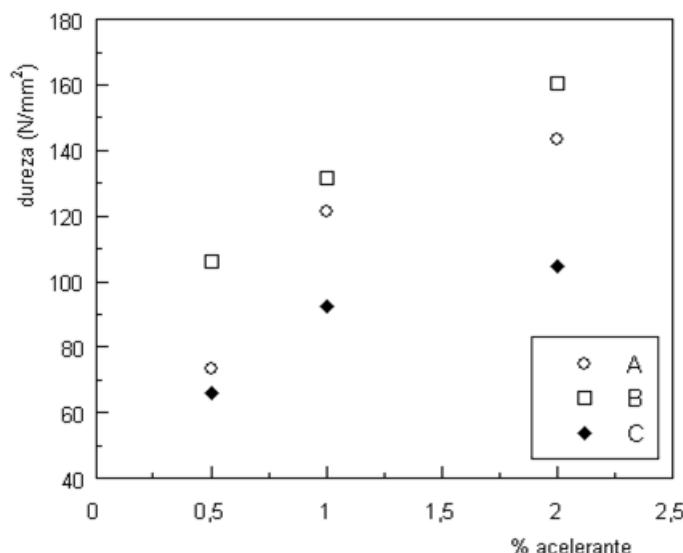


Figura 1. Variación de la microdureza frente a la concentración de acelerante empleada para los sistemas A, B y C, respectivamente.

Por otro lado, se observa que para un mismo sistema se obtienen valores de dureza más elevados según se aumenta la concentración de acelerante, este hecho se confirma si se comparan los valores de la temperatura de transición vítrea que obteníamos con el DMTA. Además, se observa una clara influencia en los tres sistemas del aumento del porcentaje, especialmente en el sistema A, que da un comportamiento muy parecido al C a bajas proporciones (0,5%) y marca la diferencia haciéndose más similar al sistema B a porcentajes 1 y 2%.

Así mismo, se han representado los valores de recuperación elástica del material en función de la concentración de acelerante para los sistemas A, B y C, por ser éste un parámetro de gran interés. Se observa que cuanto mayor es el grado de reticulación de un recubrimiento más alto es su valor de recuperación elástica. En este caso, también es el sistema B el que da mejores valores de recuperación. Por lo tanto, el comportamiento de los valores de recuperación elástica obtenidos sigue el mismo hábito que los de la dureza, como era de esperar. A la vista de estos resultados, podemos concluir que el mejor curado se produce con el sistema B ($B > A > C$).

Los valores de la dureza obtenidos para los sistemas formados por el acelerante octoato de cobalto e iniciadores peróxido de butano y peróxido de ciclohexanona (sistema A y B), se pueden considerar como medios-altos, siendo las recuperaciones similares.

Los valores de la dureza obtenidos para el sistema formado por el acelerante naftenato de manganeso y peróxido de butano (sistema C), se pueden considerar como medios-bajos, siendo las recuperaciones también bajas.

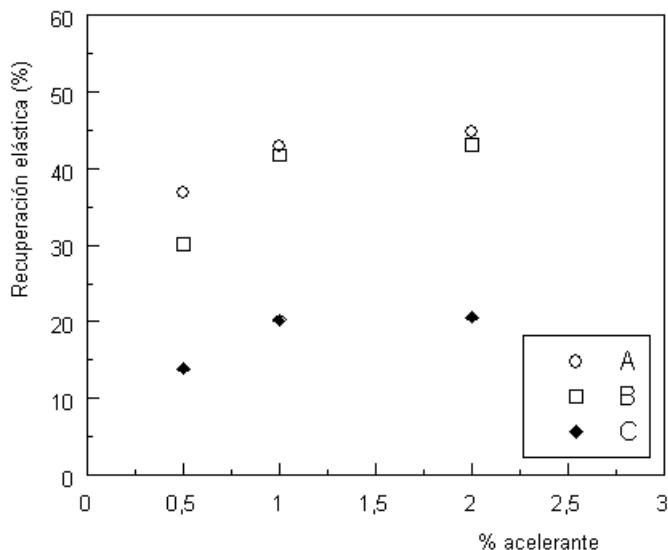


Figura 2. Representación de la recuperación elástica frente a la concentración de acelerante para los sistemas A, B y C, respectivamente.

Para un mismo sistema se obtienen mejores resultados a medida que se aumenta la concentración del acelerante. La concentración con mayor recuperación elástica es la del 2%. En las Figuras 3 y 4 puede verse como influye la composición del acelerante en el comportamiento de la dureza para los tres sistemas estudiados.

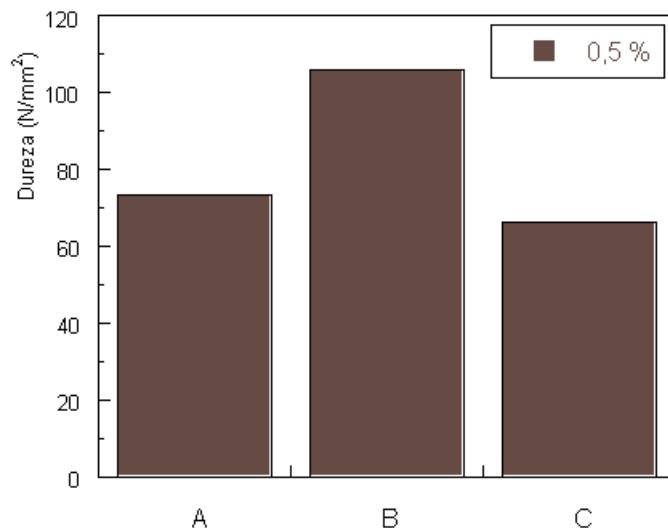


Figura 3. Representación de la microdureza de los tres sistemas poliéster para la concentración del acelerante del 0,5 y 1%, respectivamente.

En los tres casos se observa la misma tendencia. El acelerante octoato de cobalto contribuye a formar recubrimientos con mejores propiedades mecánicas frente al naftenato de manganeso. De la misma forma, de los resultados obtenidos, también se puede deducir que el peróxido de butano es mejor iniciador que el peróxido de ciclohexanona.

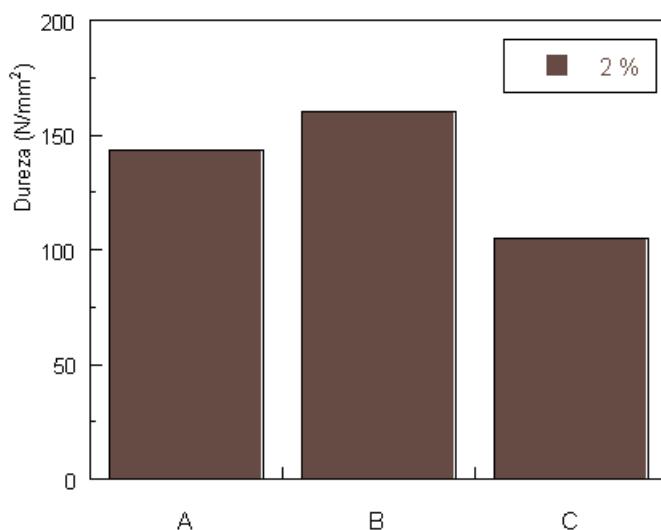


Figura 4. Representación de la microdureza de los tres sistemas poliéster para la concentración de acelerante del 2%.

Curado de las resinas de epoxi. Tal como se ha descrito previamente, estos sistemas están formados por una base epoxi; bisfenol A–epiclorhidrina y un endurecedor; poliimidazolina. Las proporciones a las que se han realizado las mezclas son las siguientes: i) Epoxi 0,5/Amina 1, ii) Epoxi 1/Amina 1, iii) Epoxi 1,5/Amina 1, y iv) Epoxi 2/Amina 1

Los valores que se muestran en la Tabla 6 se han obtenido a partir de las siguientes condiciones de curado; las probetas se han secado durante 7 días y posteriormente se han mantenido durante 24 horas a 100°C. Estas condiciones han sido seleccionadas debido a que algunas de las mezclas, concretamente la de composición 0,5/1, no curaba a temperatura ambiente siendo imposible dar valores de dureza por tratarse de una sustancia pegajosa. Los valores obtenidos no eran reales. Por todo ello, se mantuvieron dichas mezclas en una estufa de aire forzado a una temperatura de 100°C, por un período de un día, con el fin de favorecer el endurecimiento de la resina. A continuación se midieron los valores de la dureza, así como las recuperaciones elásticas a las 24 horas, 7 y 14 días, respectivamente. Los valores obtenidos no variaban, por lo cual se consideró que la resina estaba totalmente curada.

Tabla 6. Valores de la microdureza, recuperación elástica y temperatura a la que se ha realizado el ensayo para el recubrimiento formado por la resina epoxi con las diferentes proporciones de mezcla estudiadas.

| Sistema | Dureza/(N/mm ²) | % Recuperación elástica | Temperatura ensayo/°C |
|---------|-----------------------------|-------------------------|-----------------------|
| 0,5/1 | 3,5 | 16,8 | 20,9 |
| 1/1 | 160 | 47,1 | 20,6 |
| 1,5/1 | 152,8 | 44,6 | 19,6 |
| 2/1 | 174,6 | 48,5 | 20,3 |

Se observa claramente una gran diferencia entre el sistema 0,5/1 y los restantes (véase Figura 5). Los valores para este sistema son próximos a cero, por lo que se puede considerar una falta total de curado. Este hecho se confirma si se analizan los valores de recuperación elástica; que son muy bajos. Este recubrimiento no se comporta como un sólido, no es ni duro, ni elástico, sino pegajoso. De estos valores se deduce que existe un gran exceso de componente B o endurecedor y lo que se logra es una plastificación del sistema, no un curado propiamente dicho.

Si analizamos los sistemas formados por las mezclas 1/1 y 1,5/1 vemos que se obtienen valores de microdureza muy parecidos. Estos valores son casi idénticos y elevados. Un comportamiento similar se observa con la recuperación elástica, ya que los valores son muy parecidos, aunque mucho mejores a los del sistema 0,5/1. Este comportamiento es similar al que se observaba al analizar los valores de la T_g obtenidos previamente mediante medidas de DMTA.

Para el sistema formado por la mezcla 2/1 se obtienen valores muy parecidos aunque algo mayores. Este sistema está ligeramente más reticulado que los dos anteriores: 1/1 y 1,5/1. De todas formas, la diferencia que se observa es mínima aunque lógica, puesto que este sistema al tener exceso de base epoxi los grupo funcionales además de entrecruzarse con los grupos del endurecedor, lo pueden hacer entre ellos, es decir, la epiclorhidrina se entrecruza además de con la poliamida lo hace con los grupos terminales hidroxilos del bisfenol A. Esta tendencia también se apreciaba en los resultados de la temperatura de transición antes explicada.

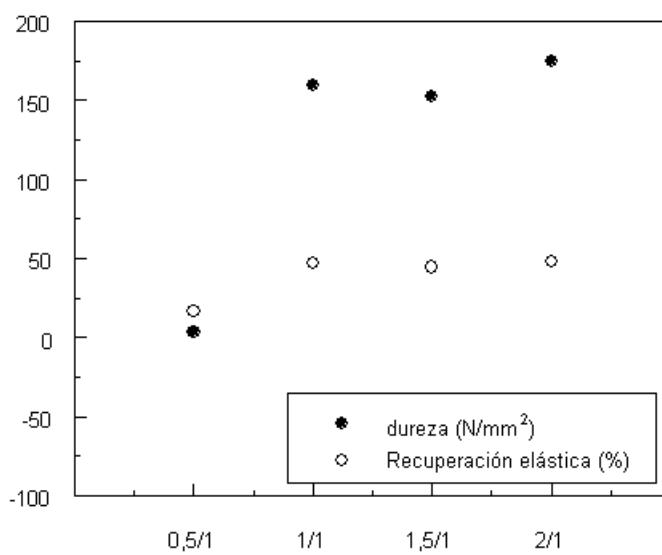


Figura 5. Representación de la microdureza y recuperación elástica frente a la variación de base epoxi, manteniendo constante la cantidad de endurecedor.

Como conclusión podríamos decir que no existen grandes diferencias entre los tres últimos sistemas, por lo que se deduce que a partir de un mínimo no es muy importante mantener la relación

estequiométrica. El sistema 2/1 da una microdureza algo mayor, por lo que a menores tiempos de curado daría mejores propiedades que los demás sistemas.

Curado de las resinas de poliuretano. Este tipo de resinas están formadas por un componente A, que es un poliéster con muchos grupos hidroxilos y un componente B que es un poliisocianato alifático. Tal como se ha explicado anteriormente, en nuestro caso hemos modificado la cantidad de poliol manteniendo constante la cantidad de isocianato para ver como afectan estas diferentes combinaciones a las propiedades mecánicas del producto acabado. Los sistemas estudiados han sido los siguientes: i) Poliol 0,5/Isocianato 1, ii) Poliol 1/Isocianato 1, iii) Poliol 1,5/ Isocianato 1, e iv) Poliol 2/Isocianato 1.

Los valores que se muestran en la Tabla 7 se han obtenido a partir de las siguientes condiciones de curado; las probetas se han secado durante 7 días a temperatura ambiente (23°C y 55% de humedad) en una sala de estabilización. A continuación se midieron los valores de la dureza transcurridas 24 horas, 7 y 14 días, respectivamente. A diferencia de las resinas poliéster, éstas alcanzan el grado de curado máximo tras 2 semanas de curado.

Si nos fijamos en la columna correspondiente a los valores de dureza durante las primeras 24 horas, se observa que: i) Valores altos de la dureza para el sistema formado por la mezcla 0,5/1, aunque inferiores a la relación estequiométrica 1/1. Pese a que existe un déficit en el componente A, el exceso de componente B lo consigue. Es decir, el isocianato puede endurecer sin la presencia de poliol. El sistema consigue dureza aunque seguramente carecerá de otras propiedades, como flexibilidad, etc. Por ser una relación estequiométrica el sistema 1/1 consigue los mayores valores de dureza

Tabla 7. Valores de microdureza y recuperación elástica a la que se ha realizado el ensayo para el recubrimiento formado por la resina poliuretano a las diferentes proporciones de mezcla estudiadas.

| <i>Sistema</i> | <i>Dureza/(N/mm²) 24 horas</i> | <i>Dureza/(N/mm²) 7 días</i> | <i>Dureza/(N/mm²) 14 días</i> |
|----------------|---|---|--|
| 0,5/1 | 167 | 164 | 173 |
| 1/1 | 185 | 170 | 180 |
| 1,5/1 | 8 | 150 | 179 |
| 2/1 | 18 | 70 | 110 |

| <i>Sistema</i> | <i>Recuperación elástica (%) 24 horas</i> | <i>Recuperación elástica (%) 7 días</i> | <i>Recuperación elástica (%) 14 días</i> |
|----------------|---|---|--|
| 0,5/1 | 40,6 | 39,2 | 40,6 |
| 1/1 | 39,9 | 37,0 | 40,7 |
| 1,5/1 | -5,0 | 32,4 | 39,7 |
| 2/1 | 9,2 | 12,6 | 26,0 |

ii) Para los sistemas 1,5/1 y 2/1 se obtienen unos pésimos valores de dureza. El sistema apenas está curado. Se halla muy por encima de la relación estequiométrica.

En la Figura 6 se han representado los valores de la dureza y la recuperación elástica obtenidos hasta alcanzar un grado de curado óptimo.

Después de transcurridos los 14 días de curado se observa que: i) Las proporciones 0,5/1 y 1/1, ya habían alcanzado curados adecuados, luego prácticamente no varían ya en el tiempo,

ii) Las proporciones 1,5/1 y 2/1 que inicialmente no consiguen curado, van reticulando con el tiempo. Aumenta mucho más la proporción 1,5/1 que todavía se encuentra más cerca de la relación estequiométrica ya que se va produciendo la reacción y llega a valores de dureza y elasticidad parecidos que los sistemas 0,5/1 y 1/1, y

iii) La proporción 2/1, muy alejada de la proporción estequiométrica aumenta, aunque mucho menos por la mayor carencia de isocianato.

Estos mismos hechos ocurren en los valores de la recuperación elástica.

Propiedades físico-mecánicas. Tal como se ha explicado en la parte experimental, se han utilizado dos técnicas analíticas distintas con el fin de determinar cuales son las propiedades mecánicas finales de los recubrimientos que se han estudiado cinéticamente.

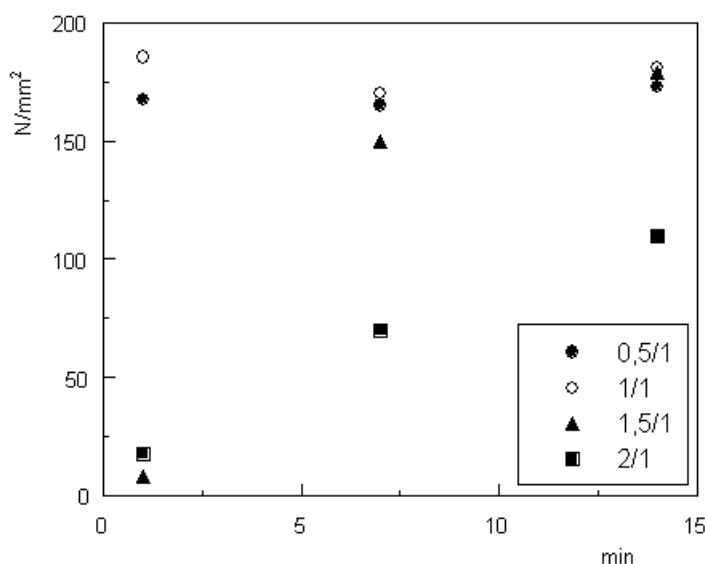


Figura 96. Representación de la microdureza y recuperación elástica frente a la variación del componente poliol, manteniendo constante la cantidad de endurecedor.

El analizador mecanodinámico, DMTA *Mark II* de *Polymer Laboratories* 163, con el cual se han determinado los valores de temperatura de transición vítrea que con el DSC no se habían podido definir con claridad. Las muestras a analizar deben estar en estado sólido, en forma de una probeta rectangular de dimensiones aproximadas $0,5 \cdot 10 \cdot 40 \text{ mm}^3$. Para conseguir esta probeta se ha

empleado la técnica de moldeo por compresión, que nos ha permitido obtener probetas lisas, homogéneas y sin burbujas. Para ello, se han utilizado unos moldes de latón recubiertos de teflón y por medio de una prensa de platos calentados con un controlador automático de temperatura marca *Graseby/Specac*, se han aplicado presiones de 5–10 ton a temperaturas de curado específicas (ya estudiadas por DSC) dependiendo del sistema, para posteriormente dejarlas enfriar a temperatura ambiente (60 minutos) y proceder a su posterior ensayo.

El modo de ensayo mecano-dinámico elegido para el estudio de las mezclas ha sido el de flexión (“*bending*”), dadas las características de las muestras. Los barridos de temperaturas se han realizado desde –60 hasta 150° C, para la observación de todo tipo de relajaciones, por lo que ha sido necesario la utilización del sistema criogenerador con nitrógeno líquido. La frecuencia empleada ha sido de 0,3 Hz y la elongación máxima ha sido de 23 micras ($n = 1$) para evitar la fractura de la probeta.

La velocidad de calentamiento en todos los ensayos ha sido de 2°C/min y la toma de datos se realizaba cada 4 segundos. La bancada utilizada en todos los casos ha sido la pequeña, junto con la abrazadera central estrecha de cuchillo fino (C).

El viscoanalizador controla la elongación y la frecuencia ejercida así como el desplazamiento resultante. Los analiza, los compara, y teniendo en cuenta la geometría de la muestra (constante K) y las constantes de calibrado calcula y monitoriza la tangente de pérdidas, $\tan \delta$, el módulo de almacenamiento, E' , y el módulo de pérdidas, E'' , según las siguientes expresiones:

$$E' = \frac{24L^3}{\pi^4 w b^3} (K \cdot \cos \delta + 2w^2 \cdot \rho \cdot L \cdot \omega \cdot n)$$
$$E'' = \frac{24L^3}{\pi^4 w b^3} (K \cdot \sin \delta)$$
$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

donde K es el módulo de rigidez, δ el desfase, ω la frecuencia, π la densidad, L la distancia entre soportes, w la anchura de la probeta y b el espesor de ésta.

Propiedades físico-mecánicas, analizador dinamomecánico. La temperatura de transición vítreo del sistema curado, T_g , se ha determinado a partir del valor de la temperatura a la cual se observa el máximo del pico de la tangente de pérdidas, $\tan \delta$.

Curado de las resinas de poliéster. Se trata de una resina insaturada formada por un alcohol, el neopentil glicol y un ácido, el maleico. Los secantes utilizados para acelerar la reacción son el naftenato de manganeso, que es una sal de manganeso de ácido carboxílico y el octoato de cobalto,

que es una sal de carboxilato de cobalto. Los peróxidos utilizados como iniciadores de la reacción han sido el peróxido de metil etil cetona y el peróxido de ciclohexanona.

Diversos autores han estudiado las propiedades mecánicas de las resinas de poliéster insaturado. El estudio más amplio sobre este tipo de resinas realizado por DMTA se debe a *Melot et al.* [10]. En él se analizó, en torsión, la variación del módulo de almacenamiento, y de la tangente de pérdidas para tres resinas con distinta composición. *Salla et al.* [11] estudiaron la influencia de la relación entre enlaces de poliestireno y poliéster en resinas de poliéster insaturado comercial en la T_g del sistema, observando que la T_g alcanza el valor máximo cuando la concentración de estireno es de un 35% en peso. *Takahashi* [12] estudió la variación de la T_g del sistema en función del peso molecular de la resina y observó que aumentaba al hacerlo el peso molecular, debido a un aumento de los puntos de reticulación y, por lo tanto, de la densidad de reticulación del material.

En este apartado se van a estudiar las propiedades de una resina poliéster insaturada cuyas variables acelerante–iniciador se han dividido de la siguiente forma:

* *Sistema A*: Poliéster insaturado, acelerante: Octoato de cobalto, iniciador: Peróxido de ciclohexanona

* *Sistema B*: Poliéster insaturado, acelerante: Octoato de cobalto, iniciador: Peróxido de metil etil cetona

* *Sistema C*: Poliéster insaturado, acelerante: Naftenato de manganeso, iniciador: Peróxido de metil etil cetona

El análisis dinámico–mecánico–térmico (DMTA), se ha utilizado para determinar la influencia del contenido de acelerante en las propiedades finales del material. Así como, la influencia del tipo de acelerante y de iniciador. Los parámetros obtenidos en este estudio han sido el módulo de almacenamiento, E' , el módulo de pérdidas, E'' , y la tangente de pérdidas, $\tan \delta$. El módulo de almacenamiento mide la rigidez inherente del material bajo condiciones de carga dinámicas y la capacidad de dicho material para almacenar energía disipada en forma de calor durante la deformación del material. La tangente de pérdidas o *damping* es la relación entre el módulo de pérdidas y el módulo de almacenamiento. La Figura 7 muestra el típico comportamiento del módulo de almacenamiento, E' , y la tangente de pérdida, $\tan \delta$, con la temperatura. Se puede observar que el pico de "damping" y la drástica bajada en el módulo tienen lugar en el mismo intervalo de temperaturas. En esta región de transición, las pérdidas son altas a causa de la iniciación del movimiento de las cadenas principales. Algunos de los segmentos pueden moverse, mientras que otros no. El segmento que no puede moverse puede almacenar mucha más energía para una deformación dada que la que puede almacenar un segmento libre para moverse. Por tanto, cada vez que un segmento se relaja, su energía en exceso se disipa en forma de calor. El máximo

dissipado por unidad de deformación ocurre a la temperatura a la que el pico de "damping" alcanza el máximo.

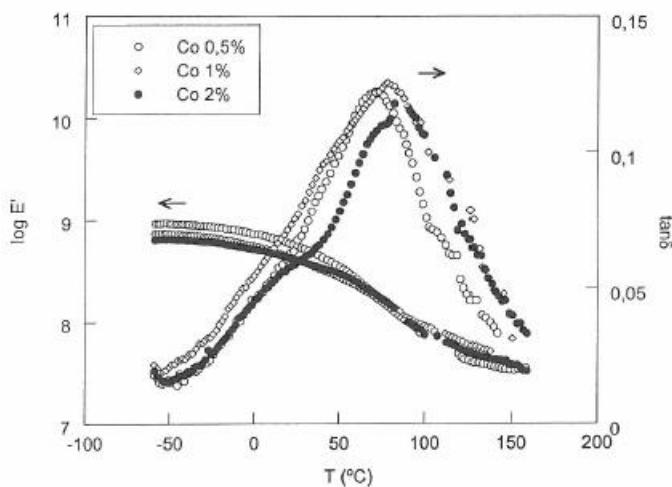


Figura 7. Módulo de almacenamiento y tangente de pérdidas en función de la temperatura para la resina poliéster/octoato de cobalto /peróxido de ciclohexanona.

La curva de $\tan \delta$ en función de T pasa por un máximo, el cual se localiza en el intervalo de temperaturas de 70–82°C. Esta relajación está asociada con la temperatura de transición vítreo, es decir, al movimiento global de las cadenas poliméricas. En el mismo intervalo de temperaturas, el módulo de almacenamiento disminuye casi en dos órdenes de magnitud, desde la zona vítreo, a $T_g - 50^\circ\text{C}$ aproximadamente, hasta la zona de $T_g + 150^\circ\text{C}$, como ocurre en otros sistemas, por ejemplo las resinas epoxi [13]. La T_g del sistema curado se ha determinado a partir del valor en el que se observa el máximo del pico de tangente de pérdidas. Este criterio es el seguido en este estudio por ser el más ampliamente utilizado [14–16]. Los factores críticos que determinan las propiedades finales de la matriz son la extensión de la reacción en los primeros estudiados y la concentración de radicales que quedan atrapados en la red final [17, 18].

Algunos autores, *Jacobs et al.* [18], han estudiado el efecto de la concentración de acelerante en la T_g de un sistema poliéster, observando que la variación en dicha concentración no afectaba prácticamente a la T_g del sistema, que era del orden de 110°C. A pesar de ello, en este apartado, se va a realizar un estudio por DMTA de la T_g del material curado, con el fin de estudiar cómo afecta la naturaleza del iniciador a las propiedades mecánicas del material acabado, así como, la influencia de aumentar la proporción de acelerante en el sistema poliéster, pese a que dichas variaciones puedan ser muy pequeñas (del orden de 4°C como máximo). En la Tabla 8 pueden verse los resultados de los valores de la temperatura de transición vítreo de cada mezcla para cada sistema obtenidos del máximo de la función de la representación de $\tan \delta$ en función de la temperatura.

Como puede observarse, existe una tendencia clara de aumento de la temperatura de

transición vítreo a medida que lo hace la composición del acelerante, siendo este incremento cada vez más evidente a medida que aumentamos la concentración del acelerante del 0,5 al 1%.

Tabla 8. Valores de la temperatura de transición vítreo, obtenidos del análisis mecano-dinámico, para las diferentes mezclas bicomponentes del sistema poliéster.

| Sistema | Concentración acelerante (%) | T _g (°C) |
|---------|------------------------------|---------------------|
| A | 0,5 | 71,4 |
| | 1 | 75,7 |
| | 2 | 82,1 |
| B | 0,5 | 86,2 |
| | 1 | 87,7 |
| | 2 | 87,9 |
| C | 0,5 | 80,9 |
| | 1 | 84,2 |
| | 2 | 84,7 |

Si analizamos con detenimiento los valores correspondientes a la temperatura de transición vítreo en cada sistema, no se observan diferencias significativas entre las temperaturas de las diferentes composiciones. El valor promedio de T_g para el sistema A es de 75°C, mientras que para el sistema B es de 86°C y para el sistema C de 80°C. De lo cual se deduce, que el sistema con mayor temperatura de transición vítreo es el formado por el octoato de cobalto y el peróxido de metil etil cetona (sistema B).

Curado de las resinas de epoxi. Los materiales termoestables, como los sistemas epoxidicos, presentan a la temperatura de uso, un módulo de elasticidad relativamente alto, un comportamiento elástico cercano al lineal y una baja resistencia a la fractura. El deseo de mejorar esta propiedad ha motivado que existan numeroso estudios sobre el módulo elástico y el comportamiento a la fractura de resinas termoestables y las posibles relaciones entre la estructura molecular y dicho comportamiento [19–21].

Una de las maneras en que más se altera el retículo formado y la estructura molecular de un sistema epoxídico es cuando en el proceso de curado se utilizan proporciones epoxi–endurecedor diferentes de las condiciones estequiométricas [22, 23], tanto por causa de que se modifica la magnitud y características del retículo formado, como por culpa de que la resina epoxi o el endurecedor en exceso no reticulan, actúan como plastificante en el proceso de curado y después quedan incorporados en la matriz polimérica como flexibilizante. Como consecuencia de esto, el material no queda totalmente estabilizado y las partes no incorporadas al retículo pueden degradarse más fácilmente tanto por su dependencia térmica como por otras causas físicas y químicas [24].

En este apartado se van a tratar los resultados obtenidos del estudio de comparar las propiedades mecánicas, por análisis térmico mecánico dinámico, de un sistema estequiométrico formado por una base epoxi y un endurecedor amínico, con otras formulaciones de la misma base y amina con desproporción de uno de sus componentes. Los sistemas estudiados han sido los siguientes (las mezclas se han preparado en g/g):

- 1.- Epoxi 0,5/Amina 1: Bisfenol A-Epiclorhidrina 0,5 y Poliimidazolina 1
- 2.- Epoxi 1/Amina 1: Bisfenol A-Epiclorhidrina 1 y Poliimidazolina 1
- 3.- Epoxi 1,5/Amina 1: Bisfenol A-Epiclorhidrina 1,5 y Poliimidazolina 1
- 4.- Epoxi 2 / Amina 1: Bisfenol A-Epiclorhidrina 2 y Poliimidazolina 1

en donde, como puede verse, se han modificado las composiciones de la base epoxi (componente A), manteniendo constante la proporción de endurecedor empleada (componente B). Por tanto, se ha estudiado el comportamiento dinamo-mecánico-térmico en función de la temperatura de la misma resina en la proporción estequiométrica molar (que es la correspondiente al sistema 4) y en desproporción del componente endurecedor (sistemas 1, 2 y 3), debido a que la proporción de estequiometría molar transformada a gramos sería la formada por el sistema epoxi 2/amina 1: El número de equivalentes por gramo de resina epoxi es 190, frente a los 385 del endurecedor amínico.

La temperatura de transición vítrea, T_g , está bajo la influencia directa de la estructura de la red [13, 25, 26], dependiendo tanto de la densidad de reticulación como de la flexibilidad de la red. Al aumentar la flexibilidad disminuye la T_g , por lo que este parámetro, para la mezcla resina-endurecedor 0,5/1, es menor que para las mezclas 1/1, 1,5/1, y 2/1, ya que tiene cadenas en exceso de endurecedor que la hacen más flexible actuando como plastificante (véase la Figura 9).

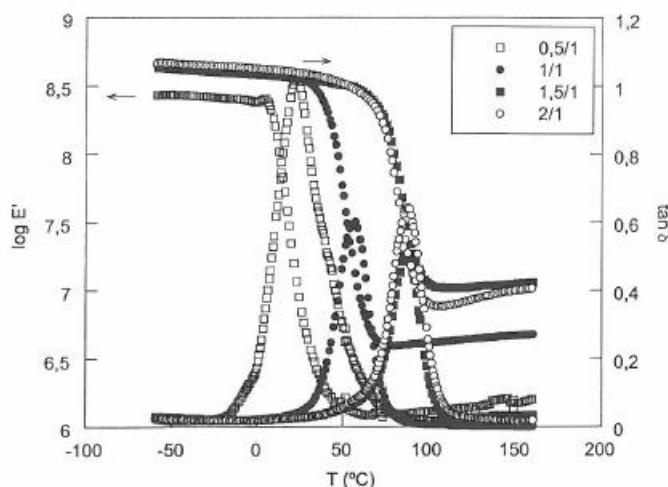


Figura 9. Módulo de almacenamiento y tangente de pérdidas en función de la temperatura para la resina epoxi a las proporciones 0,5/1, 1/1, 1,5/1 y 2/1.

La Figura 9 muestra el módulo de almacenamiento, E' , y la $\tan \delta$, de las muestras con

diferentes proporciones de epoxi/amina. Como puede observarse, existe una gran diferencia de comportamiento entre la muestra de proporción estequiométrica molar (resina epoxi 2 lamina 1) y las que presentan gran exceso de amina o endurecedor (epoxi–amina 05/1 y 1/1). La proporción estequiométrica (2/1) es la que soporta mayor temperatura con un elevado módulo de almacenamiento, el cual está asociado al estado vítreo, mientras a la vez presenta la temperatura más alta del pico del factor de pérdidas ($\tan \delta$), asociada a la relajación estructural o transición vítreo. La presencia de un solo pico en el factor de pérdidas indica una buena compatibilidad entre los dos componentes, es decir, no se produce separación de fases.

Es usual asociar la temperatura del pico de la relajación α , con la temperatura de transición vítreo del material, aunque este valor no corresponda con los obtenidos por otras técnicas analíticas.

En la Tabla 9 se muestran los valores del pico de $\tan \delta$ en función de la composición de base epoxi–amina. Se puede observar que el valor máximo corresponde a la proporción estequiométrica molar (2/1). Disminuyendo dicho valor en las composiciones restantes, a medida que disminuimos la proporción de base epoxi frente al endurecedor. Esto denota que el exceso de uno de los dos componentes actúa como plastificante y flexibiliza el retículo formado [11].

Se observa una gran correspondencia entre los resultados obtenidos por las dos técnicas. Así mismo, los valores de temperatura de transición vítreo para los sistemas 3 y 4 son similares, pero muy superiores al de los sistemas restantes (1 y 2).

Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta que, la proporción estequiométrica molar es la formada por el sistema 4, sin embargo, en el sistema 3 el número de grupos amino que no hallan grupos hidroxilo para entrecruzarse todavía es pequeño por lo que la temperatura de transición vítreo no disminuye excesivamente.

Tabla 9. Temperaturas de transición vítreo obtenidas mediante las técnicas DSC y análisis mecano–dinámico para las diferentes mezclas bicomponentes del sistema epoxi.

| Sistema | Sistema bicomponente | T _g DSC (°C) | T _g DMTA (°C) |
|---------|----------------------|-------------------------|--------------------------|
| 1 | 0,5/1 | 26,0 | 23,3 |
| 2 | 1/1 | 41,7 | 56,3 |
| 3 | 1,5/1 | 75,6 | 85,2 |
| 4 | 2/1 | 82,4 | 87,3 |

En el sistema 2 existe una desequivalencia molar de unión entre los grupos A y B, por ello, la temperatura de transición vítreo es menor, el exceso de amina actúa como plastificante y flexibiliza el retículo formado.

En el sistema 1 hay un exceso aún mayor de grupos amino que no se entrecruzan por hallarse

en exceso, los cuales quedan enlazados junto a la matriz dando un carácter gomoso al sistema, por ello, es lógico que la temperatura de transición vítreo sea menor.

Curado de las resinas de poliuretano. Todos los materiales en mayor o menor medida presentan cambios en sus propiedades mecánicas por efecto de una desproporción estequiométrica. Además como consecuencia de este factor, con el paso del tiempo existen otros agentes que pueden hacer variar las propiedades del material, como por ejemplo, el envejecimiento físico, químico.

El análisis de la termo-dependencia de los materiales polímeros termoestables es de especial interés puesto que son procesos irreversibles, se utilizan normalmente a temperaturas cercanas a la temperatura de transición vítreo, estado en que el material desarrolla una gran resistencia mecánica, que puede disminuir drásticamente si se somete al material una temperatura por encima de la T_g . Además, si un material termoestable permanece un tiempo prolongado no muy por debajo de la temperatura de transición vítreo aparecen procesos de envejecimiento que provocan que lentamente sus propiedades se vayan modificando con el paso del tiempo. La técnica dinamo-mecánica, DMTA, va a ser la que nos permita en este sistema también obtener el módulo de elasticidad y la frecuencia de las muestras en función de la temperatura. De esta forma estudiaremos el comportamiento viscoelástico del material.

Al igual que en el sistema anterior, estas resinas se entrecruzan mezclando dos componentes en una proporción adecuada. Este tipo de resinas están formadas por un componente A, que es un poliéster que posee muchos grupos alcohol y un componente B que es un poliisocianato alifático, este sistema está explicado más detalladamente en la parte experimental de este trabajo. Cuando se mezclan los dos componentes antes de aplicarlos, los grupos hidroxilos reaccionan con los grupos isocianato induciéndose la reacción de polimerización, que posteriormente comienzan a entrecruzar. Hemos modificado la cantidad de poliol, manteniendo constante la de isocianato, para estudiar cómo afectan estas diferentes combinaciones las propiedades mecánicas del producto acabado. Los sistemas estudiados han sido los siguientes: a) Poliol 0,5/Isocianato 1, b) Poliol 1/Isocianato 1, c) Poliol 1,5/Isocianato 1, y d) Poliol 2/Isocianato 1.

Siendo el sistema 2 (1/1) el constituido por la relación estequiométrica molar adecuada, ya que el número de equivalentes por gramo del poliol es 212, mientras que para el isocianato es 255. En la Figura 10 se muestra el módulo de almacenamiento y la tangente de pérdidas para estas cuatro mezclas, cuyo comportamiento es el típico de un material termoestable, como son las resinas de poliuretano. Cuando se calienta desde temperaturas suficientemente bajas, presenta comportamientos muy diferentes que se asocian primero al estado vítrico (muy por debajo de la T_g) en la que E' permanece prácticamente constante. Después se observa un comportamiento viscoelástico con caída gradual e importante de E' , en la zona de la T_g , y finalmente, una vez que

alcanza la temperatura suficiente, por encima de la T_g , adquiere la consistencia de un material gomoso, con un valor prácticamente constante este es el comportamiento típico de un material termoestable. Esa situación permanece hasta que el aumento de temperatura produce la degradación del material. Así mismo, la temperatura más alta del pico del factor de pérdidas, asociada a la relajación estructural o transición vítrea.

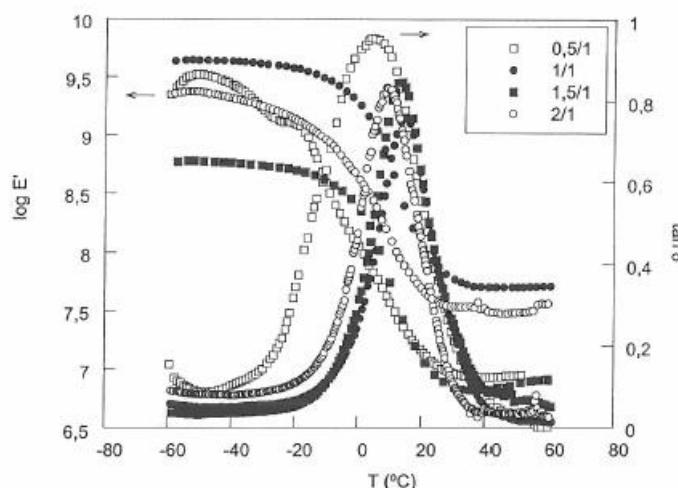


Figura 10. Módulo de almacenamiento y tangente de pérdidas en función de la temperatura para la resina poliuretano a las proporciones 0,5/1, 1/1, 1,5/1 y 2/1.

En la Tabla 10 se muestran los valores de la temperatura de transición vítrea en función de la composición del sistema estudiado. Si analizamos los valores obtenidos de la temperatura de transición se observan valores mayores para los sistemas 1 y 2. En el sistema 1, pese a existir un exceso de isocianato, puede ocurrir el entrecruzamiento consigo mismo y por ello alcanzar valores de transición mayores que en los sistemas 3 y 4. En el sistema 2 existe una relación estequiométrica y, por ello, se alcanza el mayor valor de la temperatura de transición vítrea.

Tabla 10. Valores de temperatura de transición vítrea, obtenidos por medidas de DMTA para las diferentes mezclas bicomponentes del sistema poliuretano.

| Sistema | Sistema bicomponente | T_g (°C) |
|---------|----------------------|------------|
| 1 | 0,5/1 | 12,7 |
| 2 | 1/1 | 14,0 |
| 3 | 1,5/1 | 9,0 |
| 4 | 2/1 | 5,4 |

Para los otros dos sistemas, 3 y 4, la temperatura de transición vítrea va disminuyendo a medida que aumenta la desproporción del componente poliol, debido a que el exceso de dichos

grupos se enlaza entre las cadenas del retículo y actúa como plastificante.

Estudio de las propiedades fisicomecánicas mediante el medidor universal o microdurometro. Con este instrumento hemos determinado el gradiente de dureza en el interior de una capa de resina, lo cual es interesante para conocer la transformación de la capa superficial debido a las influencias atmosféricas o el grado de curado en función de la profundidad.

Para la realización de este apartado se ha utilizado un programa básico de medida, cuyo fundamento se basa en una aplicación progresiva de la carga hasta un máximo prefijado, pudiéndose programar el mantenimiento de esa carga, una descarga, etc. Los resultados obtenidos son los valores de dureza, recuperación elástica y su evolución durante la aplicación de la carga. Varios autores han realizado estudios sobre los diferentes procedimientos estáticos para la comprobación de durezas; ensayo *Brinell*, *Rockwell*, etc., observando que la microdureza universal frente a otras técnicas además de ser más precisa se acopla a todo tipo de materiales [27–33].

Curado de las resinas de poliuretano. Este tipo de resinas están formadas por un componente A, que es un poliéster con ramificaciones de grupos hidroxilos terminales y un componente B que es un poliisocianato alifático. Tal como se ha explicado anteriormente, en nuestro caso hemos modificado la cantidad de poliol manteniendo constante la cantidad de isocianato para ver cómo afectan estas diferentes combinaciones a las propiedades mecánicas del producto acabado. Los sistemas estudiados han sido los siguientes: a) Poliol 0,5/ Isocianato 1, b) Poliol 1/Isocianato 1, c) Poliol 1,5/Isocianato 1, y d) Poliol 2/Isocianato 1.

Tabla 11. Valores de microdureza y recuperación elástica a la que se ha realizado el ensayo para el recubrimiento formado por la resina poliuretano a las diferentes proporciones de mezcla estudiadas.

| Sistema | Dureza | Dureza | Dureza |
|---------|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| | (N/mm ²) 24 horas | (N/mm ²) 7 días | (N/mm ²) 14 días |
| 0,5/1 | 167 | 164 | 179 |
| 1/1 | 185 | 170 | 180 |
| 1,5/1 | 8 | 150 | 173 |
| 2/1 | 18 | 70 | 110 |

| Sistema | Recuperación | Recuperación | Recuperación |
|---------|--------------------------|------------------------|-------------------------|
| | elástica (%) 24 horas | elástica (%) 7 días | elástica (%) 14 días |
| 0,5/1 | 40,6 | 39,2 | 40,6 |
| 1/1 | 39,9 | 37,0 | 40,7 |
| 1,5/1 | -5,0 | 32,4 | 39,7 |
| 2/1 | 9,2 | 12,6 | 26,0 |

Los valores que se muestran en la Tabla 11 se han obtenido a partir de las siguientes

condiciones de curado; las probetas se han secado durante 7 días a temperatura ambiente ($T = 23^{\circ}\text{C}$ y 55% de humedad) en una sala de estabilización. A continuación, se midieron los valores de la dureza transcurridas 24 horas, 7 y 14 días, respectivamente. A diferencia de las resinas poliéster, éstas alcanzan el grado de curado máximo tras 2 semanas de curado.

Si nos fijamos en la columna correspondiente a los valores de dureza durante las primeras 24 horas, se observa:

- Valores altos de la dureza para el sistema formado por la mezcla 0,5/1, aunque inferiores a la relación estequiométrica 1/1. Pese a que existe un déficit en el componente A, el exceso de componente B lo consigue. Es decir, el isocianato puede endurecer sin la presencia de poliol. El sistema consigue dureza aunque seguramente carecerá de otras propiedades, como flexibilidad, etc.
- Por ser una relación estequiométrica el sistema 1/1 consigue los mayores valores de dureza.
- Para los sistemas 1,5/1 y 2/1 se obtienen unos pésimos valores de dureza. El sistema apenas está curado. Se halla muy por encima de la relación estequiométrica.

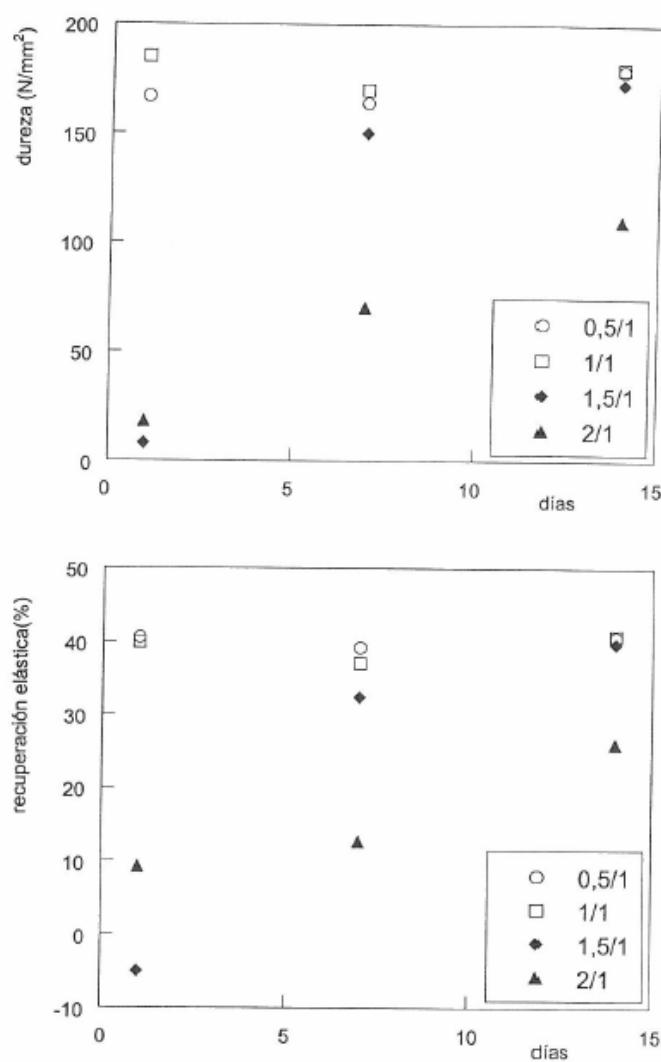


Figura 11. Representación de la microdureza y recuperación de la cuatro composiciones de resina poliuretano frente al tiempo.

Después de transcurridos los 14 días de curado se observa que:

- Las proporciones 0,5/1 y 1/1, ya habían alcanzado curados adecuados, luego prácticamente no varían ya en el tiempo.
- Las proporciones 1,5/1 y 2/1 que inicialmente no consiguen curado, van reticulando con el tiempo. Aumenta mucho más la proporción 1,5/1 que todavía se encuentra más cerca de la relación estequiométrica ya que se va produciendo la reacción y llega a valores de dureza y elasticidad parecidos que los sistemas 0,5/1 y 1/1.
- La proporción 2/1, muy alejada de la proporción estequiométrica aumenta, aunque mucho menos por la mayor carencia de isocianato. Estos mismos hechos ocurren en los valores de recuperación elástica.

En la Figura 11 se han representado los valores de la dureza y la recuperación elástica obtenidos hasta alcanzar un grado de curado óptimo.

CONCLUSIONES

El acelerante octoato de cobalto contribuye a formar recubrimientos con mejores propiedades mecánicas, frente al naftenato de manganeso en el caso de las resinas de poliéster.

Para las resinas epoxídicas, las desproporciones de base epoxi y endurecedor amínico producen un efecto flexibilizante en el material resultante, que puede atribuirse tanto a la variación de la estructura del retículo como a las características plastificantes del exceso de epoxi que no quedan perfectamente reticulados.

En las resinas de poliuretano, las desproporciones de resina-endurecedor alteran las propiedades mecánicas en el material resultante, que puede atribuirse tanto a la variación de la estructura del retículo, como a las características plastificantes del exceso de las desproporciones que no quedan perfectamente reticulados. El sistema que mejores propiedades mecánicas resulta es el formado por la relación estequiométrica.

BIBLIOGRAFÍA

1. Brydson JA "Materiales Plásticos", Instituto de Plásticos y Caucho, Madrid, 1975
2. Harper CA "Handbook of Plastics, Elastomers y Composites", MacGraw-Hill, Nueva York, 1992
3. Parker DH "Tecnología de los Recubrimientos de Superficies", Tomo 7, Ed. Urmo, Bilbao, 1970.
4. Bate D.A "The Science of Power Coatings", Sita Technology, London, 1990
5. Seymour RB, *J. Coat. Tech.*, 63, 89 (1991)
6. Neag CM, Prime RB, *J. Coat. Tech.*, **63**, 37 (1991)
7. Reinhart TJ "Engineered Materials Handbook", ASM International, Ohio, 1987
8. Hollaway L "Handbook of Polymer Composites for Engineers", Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 1994
9. Gnauck B, Fründt P "Iniciación a la química de los plásticos", Hanser, Viena, 1991
10. Melot D, Escaig B, Lefebvre JM, Eustache RP, Lauprete F, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **32**, 1805 (1994)
11. Salla JM, Marroyo LM, Ramis X, Morancho JM, Cadenato A, Martín JL, II Jornadas sobre calorimetría y análisis térmico en polímeros, Madrid, 1996
12. Takahasi S, *J. Coat. Technol.*, **59**, 33 (1987)
13. Amdouni N, Sauterau H, Gérard JF, Pacault JP, *Polym er*, **31**, 1242 (1990)

14. Cook WD, Delatycki 0, *J. Polym. Sci., Part 8: Polym. Phys.*, **12**, 1925 (1974)
15. Cook WD, Delatycki 0, *J. Polym. Sci., Part 8: Polym. Phys.*, **12**, 2111 (1974)
16. Ferry JD en "Viscoelastic Properties of Polymers", Chap. 12, pp. 252, New York, 1961
17. Jacobs PM, Jones FR, *Polymer*, **34**, 2122 (1993)
18. Jacobs PM, Jones FR, *Polymer*, **33**, 1418 (1992)
19. Ng H, Manas-Zloczower M, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1097 (1989)
20. Kinlok A, Young RJ "Fracture Behavior of Polymers", Applied Science Publishers, London 1983
21. Dusek K, Macknight WJ en "Cross-Linked Polymers: Chemistry, Properties and Applications", Dickie SS, Labana RS, Bauer R (Editores). A CS Symposium Series 367, Washington 1988
22. Oleinik EF "Epoxy Resins and Composites IV". Dusek K (Editor) en Advances in Polymer Sci., Springer-Verlag, New York 1986.
23. Simon SL, Gillham JK, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1245 (1992)
24. Palmese GR, McCullough RL, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1863 (1992)
25. Bellenger V, Morlaigne B, Grenier-Loustalot MF, Verdu J, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 643 (1992)
26. Cook WD, *Eur. Olym. J.*, **14**, 713 (1978)
27. Weiler W, *Alambre*, **41**, 129 (1992)
28. Weiler W, *Alambre*, **41**, 206 (1991)
29. Pujol J, *Pinturas y Acabados*, **185**, 23 (1991)
30. Bareiss H, *Pinturas y Acabados*, **148**, 43 (1986)
31. Pujol J, *Pinturas y Acabados*, **205**, 46 (1992)
32. Euverard MR, *J. Coat. Tech.*, **66**, 55 (1994)
33. Fisher PH, *Surfaces*, **228**, 55 (1992)