

Preparación de resinas epoxídicas conpolidimetilsiloxano: cinética de reacción Mediante DSC y caracterización por FT- IR y DMA

Delgadillo Torres, Ma. L.¹ Arcos-Casarrubias, J. A.^{1*}, Vázquez-Torres, H.²

¹División de Ingeniería Química y Bioquímica, Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, Av. Tecnológico s/n esq. Av. Hank González, Col. Valle de Anáhuac, Ecatepec, Edo. de México C.P. 55210.
correo: jaacasarrubias@hotmail.com.

²Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana –Iztapalapa.
Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, México, D.F., 09340, México.
Correo: hvto@xanum.uam.mx

1. Resumen

Las resinas epoxídicas se obtienen de la reacción de grupos éteres cíclicos 1,2-epóxido u oxirano de compuestos aromáticos o alifáticos con otros compuestos como las diaminas, ácidos carboxílicos o anhídridos derivados de éstos, cuya funcionalidad es mayor que dos. Dichas resinas, formadas por redes entrecruzadas tridimensionales, generalmente son frágiles y, en muchas de sus aplicaciones, esto es una desventaja. Sin embargo, su fragilidad puede reducirse con aditivos poliméricos, tales como elastómeros o termoplásticos lineales que no reaccionen con los precursores de las resinas epoxídicas. Si el aditivo polimérico no se separa en una segunda fase, se denominan sistemas semi-interpenetrados, sistemas SIPN.

En este trabajo se estudió la cinética del sistema de reacción del éter diglicídico de bisfenol-A, DGEBA, y la 4,4'-diaminodifenilmetano, DDM, conteniendo polidimetilsiloxano hidroxilo, PDMS-OH, mediante DSC, aplicando el modelo de Kissinger y el de Flynn-Wall-Ozawa. La resina se caracterizó por espectroscopia FT-IR/ATR.

2. Introducción

Las resinas epoxídicas son materiales termofijos formados por redes tridimensionales, y han sido utilizadas como matrices para la fabricación de materiales compuestos debido a sus buenas propiedades adhesivas. Cuanto mayor es su grado de entrecruzamiento, más rígido, duro y quebradizo resulta el material.^[1,2] Lo cual es una desventaja para algunas aplicaciones, pero puede reducirse con aditivos termoplásticos o elastoméricos, formando sistemas semi-interpenetrados, sistemas SIPN, cuando los aditivos no se separan en fases.^[3-5] En caso contrario, se pueden usar polímeros funcionalizados con un grupo reactivo en un extremo para anclarlos químicamente a la resina para controlar el grado de separación. En este trabajo se estudió la cinética de reacción del sistema epoxídico del diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA) mezclado con el elastómero de polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo (PDMS-OH) curado con un compuesto diaminado (4,4'-diaminodifenilmetano, DDM), mediante DSC, en experimentos

dinámicos e isotérmicos, y FT-IR con reflectancia total atenuada, ATR. Para el cálculo de la energía de activación se aplicaron los modelos de Kissinger y de Flynn-Wall-Ozawa.

3. Condiciones experimentales

3.2. Preparación de las muestras

Los reactivos DGEBA y diamino difenilmetano, así como el polidimetilsiloxano hidroxilado de Mn=5600 fueron adquiridos de Aldrich Chem. Co. (USA). Los reactivos se pesaron para tener una mezcla (3 g) en proporción estequiométrica de 1:1, con base en sus equivalentes químicos. El DGEBA se calentó en una charola de teflón y se incorporó rápidamente la DDM mediante agitación hasta obtener una mezcla homogénea; inmediatamente después se refrigeró la muestra para evitar cualquier reacción química antes de su uso. El PDMS, en proporciones de 5, 10, 15, y 20 phr, se agregó a la muestra caliente hasta disolverlo e inmediatamente después se refrigeró.

3.2. Cinética de curado y caracterización

Los estudios de la cinética de curado y la caracterización térmica se realizaron en un equipo DSC 2920 de *TA Instruments*, con muestras de 10 mg, en flujo de N₂ de 50 cc/min, en charolas de aluminio herméticamente, a 2.5, 5.0, 10.0 y 20.0 °C/min de calentamiento, de 25°C a 300°C. El curado isotérmico en TMDSC se realizó a 100, 110, 120, 130 y 140 °C. Los espectros de IR se obtuvieron con un *FT-IR GX System PerkinElmer*, en ATR a 90°C.

4. Resultados y Discusión

En la Figura 1a se observa un máximo en la curva de flujo de calor durante el curado isotérmico de la resina sin PDMS-OH.

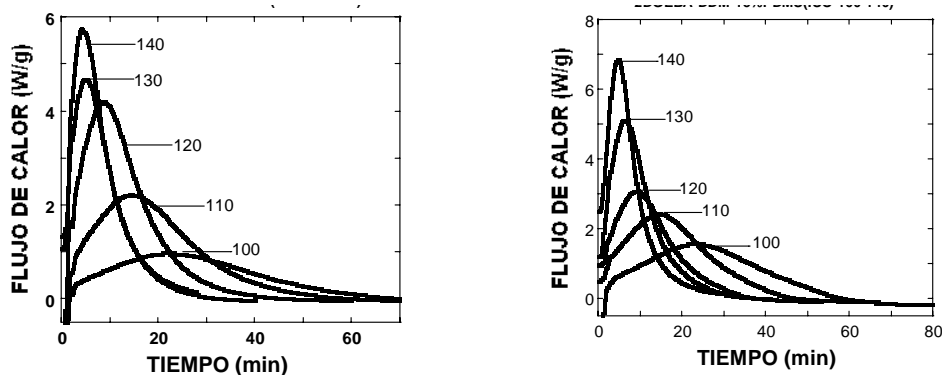


Fig. 1a.

Fig. 1b.

Figura 1. Flujo de calor del curado isotérmico, a la temperatura indicada en cada curva, de la resina DGEBA/DDM (Fig. 1a) y DGEBA/DDM/PDMS-OH (Fig. 1b).

Este máximo, típico de la reacción de curado autoacelerada, corresponde a la máxima rapidez de reacción, y ocurre a menor tiempo conforme mayor es la temperatura de curado. El PDMS-OH no parece tener ningún sobre el proceso de curado de la resina, pues el sistema DGEBA/DDM con 15 ppr de PDMS-OH muestra el mismo comportamiento (Fig. 1b) que el del sistema que no contiene PDMS-OH. Los experimentos dinámicos con TMDSC también muestran que el PDMS-OH no afecta la cinética del curado de la resina, y sólo se aprecia el desplazamiento del máximo T_m hacia mayor temperatura debido al aumento en la rapidez de calentamiento (Figs. 2a y 2b), característica de los experimentos dinámicos en DSC.

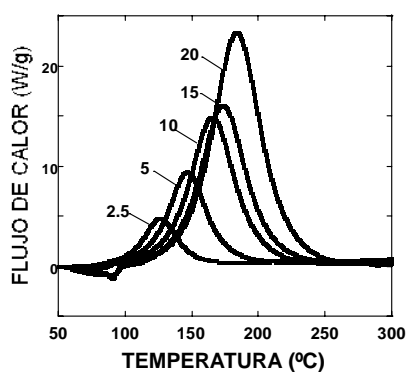


Fig. 2a.

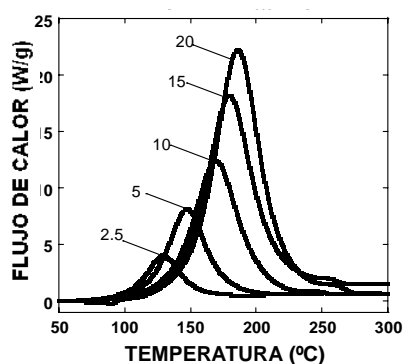


Fig. 2b.

Figura 2. Efecto de la rapidez de calentamiento (°C/min, indicado en cada curva) sobre la posición del máximo del flujo de calor durante el curado dinámico del sistema DGEBA/DDM (Fig 2a) y DGEBA/DDM/PDMS-OH (Fig. 2b).

Las Figuras 3a y 3b muestran que la altura del máximo del flujo de calor disminuye en su altura y se desplaza ligeramente hacia mayor temperatura con el contenido de PDMS (5, 10, 15 y 20 phr) respecto del sistema sin PDMS-OH, excepto cuando la rapidez de calentamiento es tan baja como 2.5 °C/min, lo cual se debe a que el PDMS-OH en contenido alto se expele durante el curado (Fig. 3b). Esto se pudo apreciar visualmente al final de la corrida de DSC. La energía de activación, E_a , de los procesos de curado para las diferentes mezclas poliméricas, estimada aplicando los modelos de Kissinger y de Flynn-Wall-Ozawa, disminuye ligeramente de 53.66 y

49.39 kJ mol⁻¹, respectivamente, con el contenido de PDMS-OH; pero aumentó a partir de 15 phr de PDMS-OH hasta 55.41 y 51.10 kJ mol⁻¹, respectivamente, lo cual se explica como resultado de que el elastómero se expele cuando es alto su contenido en la muestra.

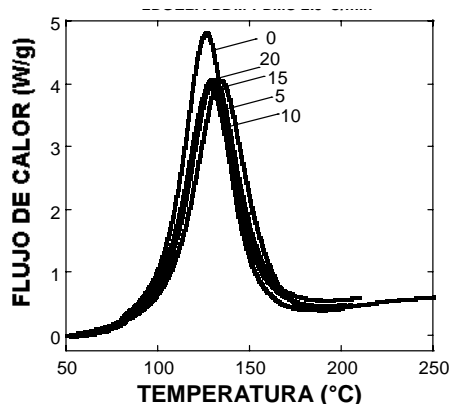


Fig. 3a.

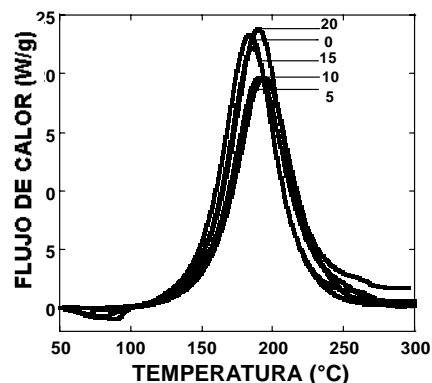


Fig. 3b.

Figura 3. Termogramas de DSC obtenidos en el proceso de curado de DGEBA-DDM a 10 °C/min (Fig. 3^a) y a 2.5 °C/min (Fig. 3b). El contenido de PDMS-OH, en phr, se indica en cada curva.

Los espectros de FT-IR en ATR (no mostrados aquí) mostraron una disminución de las dos bandas de aminas primarias y, en la misma región de 3450-3300 cm⁻¹, un simultáneo ensanchamiento de la banda, debido a la formación de los grupos hidroxilo. Asimismo, las bandas localizadas en 914 y 1294 cm⁻¹, correspondientes al grupo oxirano, disminuyen rápidamente hasta los 30 min de reacción, y prácticamente desaparecen a los 90 min.

5. Conclusiones

El PDMS-OH se separa durante el proceso de curado de la resina DGEBA/DDM, por lo que no afecta significativamente su cinética de curado. La separación en fases es más evidente a contenido de PDMS-OH mayor que 15 phr.

6. Referencias

- [1]. Tess, R.W., Poehlein, G.W., Epoxy Resins. Applied Polymer Science, 2^{da} edn. ACS 1985.
- [2]. Driver, W.E., *Química y tecnología de los plásticos*, 3^{ra} edn. CECSA, México, D.F., 1991.
- [3]. Montserrat, S., Martín, J. G., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **85**, 1263–1276 (2002).
- [4]. Villanueva, M. *et al.*, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **70**, 45–56 (2002).

[5]. Cedeño, A.J., Vázquez-Torres, H., *Polymer Int* **54**, 1141-1152 (2005).

Agradecimientos

Este trabajo es parte del Proyecto núm. 2115-33428, "Sistemas epoxídicos semi-interpenetrados con polímeros termoplásticos y elastoméricos," financiado por el CONACyT.