

## **Sistema Epoxídico con 1,2-Diaminociclohexano Modificado con Polidimetilsiloxano hidroxilado: Cinética de Reacción y Caracterización Térmica**

Padilla Sánchez, E.<sup>1</sup>, Arcos Casarrubias, J. A.<sup>1</sup>, Vázquez Torres, H.<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>División 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 Méx. C.P. 55210.

<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, México, D.F. C.P. 09340. \*Correo: [hvto@xanum.uam.mx](mailto:hvto@xanum.uam.mx)

### **Resumen**

El estudio de la cinética de reacción y caracterización térmica de una red polimérica semi-interpenetrada (IPN's) basado en el Diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) y la 1,2-Diaminociclohexano (1,2-DCH) modificado con Polidimetilsiloxanohidroxilado (PDMS-OH) fue realizado mediante el uso de calorimetría diferencial de barrido (DSC) a temperatura estándar y temperatura modulada (TMDSC), bajo condiciones dinámicas. La cinética de curado es discutida empleando los modelos cinéticos desarrollados por Kessinger y Flynn-Wall-Ozawa.

### **1. Introducción**

Las resinas epoxídicas son utilizadas ampliamente como matrices para materiales compuestos en diferentes tipos de aplicaciones en donde sus propiedades dieléctricas, químicas, térmicas y mecánicas son requeridas; sin embargo, estas excelentes propiedades requieren de un alto nivel de entrecruzamiento, lo cual usualmente resulta en un material frágil. En la mayoría de los casos, el aumento en estas características no se logra solamente por el mejoramiento de la estructura de la resina epoxídica por lo que se han investigado las modificaciones con elastómeros y termoplásticos<sup>[1]</sup>. Al igual que ocurre con otras resinas termorrigidas, sus cualidades están condicionadas por el desarrollo del proceso de curado de la resina y el tipo de agente de curado. El claro conocimiento de los mecanismos y reacciones que se llevan a cabo durante dicho proceso permite establecer modelos cinéticos y simular la reacción e, incluso en algunos casos, predecir y controlar las propiedades del material reticulado. En este trabajo se estudia el sistema epoxídico compuesto por diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA), curado 1,2-diaminociclohexano (1,2-DCH), usando polidimetilsiloxano hidroxilado (PDMS-OH) como elastómero modificador. El 1,2-DCH es un agente de curado que reacciona a temperaturas más

bajas<sup>[2-4]</sup> que las diaminas aromáticas, lo que permite un mejor control de la vitrificación. Además, sus isómeros *cis* y *trans* presenta una reactividad diferenciada.<sup>[5]</sup> Esto puede permitirnos un mejor control de la separación de fases que pudiera sufrir un aditivo polimérico durante su reacción de curado.

## 2. Condiciones experimentales

Todos los materiales fueron adquiridos de Aldrich Chemical Co (St. Louis, MO, U.S.A). Se pesaron cantidades estequiométricas del prepolímero DGEBA y del agente de curado 1,2-DCH, mezclando por agitación mecánica diferentes cantidades de PDMS-OH, necesarias para obtener 5, 10, y 15 partes por cien de resina (phr). Las mediciones calorimétricas fueron realizadas con un calorímetro diferencial de barrido (DSC) 2920 de *TA Instruments* (New Castle, DE, USA). Las muestras de 10 mg se encapsularon herméticamente en charolas de aluminio, y se realizaron corridas dinámicas a diferente rapidez de calentamiento (2.5, 5, 7.5, y 10 °C /min) en un intervalo de temperatura desde -20 hasta 250 °C, en un flujo de nitrógeno de 50 mL/min, y los resultados se analizaron con el programa *Universal Analysis*.

## 3. Resultados y discusión

En la figura 1 se muestra el efecto de la rapidez de calentamiento sobre la posición del máximo del flujo de calor de reacción del sistema DGEBA/1,2-DCH con 10 phr de PDMS-OH. La posición del máxima se incrementó en función de la rapidez de calentamiento (2.5, 5.0, 7.5 y 10.0 °C/min), lo cual es propio de la técnica, y no se observa alguna contribución del contenido de PDMS-OH. Asimismo, la disminución del calor de reacción con la cantidad del elastómero PDMS-OH es razonable porque la masa de reactivos se diluye con el elastómero agregado (Figura 2).

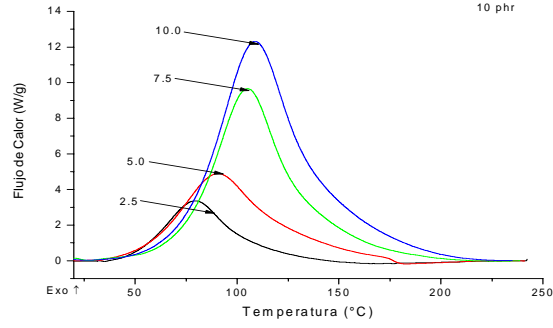


Figura 1. Sistema DGEBA/1,2-DCH/PDMS-OH con 10 phr a 2.5, 5, 7.5 y 10 °C/min

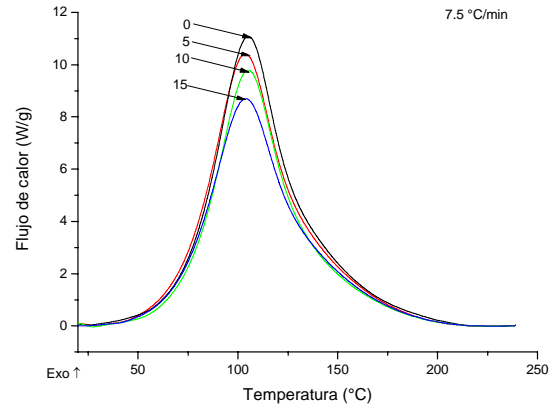


Figura 2. Sistema DGEBA/1,2-DCH/PDMS-OH con 0, 5, 10 y 15 phr, calentado en DSC a 7.5 °C/min.

La energía de activación se calculó con los siguientes modelos (Figura 3 y tabla 1).

$$\ln\left(\frac{q}{Tm2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{Ea}n(1-\alpha)^{n-1}\right] - \frac{Ea}{RTm}$$

Modelo de Flynn-Wall-Ozawa

$$\log q = \log\left[\frac{AEa}{g(\alpha)R}\right] - 2.35 - \frac{0.457Ea}{RTm}$$

Modelo de Kissinger

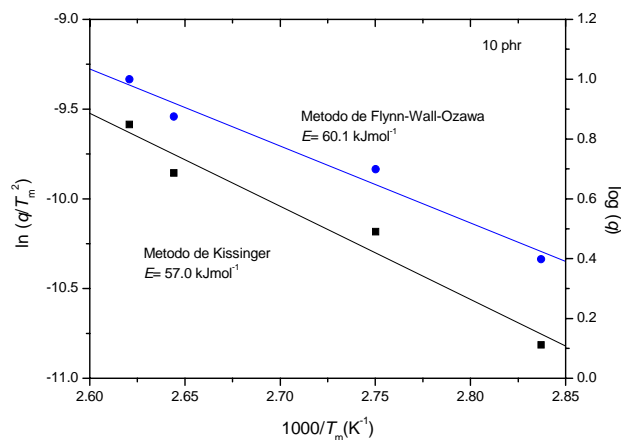


Figura 3. Energía de activación calculadas por los métodos de Kissinger y Flynn-Wall-Ozawa para el sistema DGEBA/1,2-DCH/PDMS-OH con 10 phr.

Tabla 1. Energías de activación calculada para todo el sistema estudiado aplicando los modelos de Kissinger ( $E_{a1}$ ) y de Flynn-Wall-Ozawa ( $E_{a2}$ ).

PDMS-OH (phr)	$E_1$ (kJ/mol)	$E_2$ (kJ/mol)
0	53.2	56.8
5	55.5	58.6
10	57.0	60.1
15	58.3	61.2

En la figura y la tabla anteriores se ve que el modelo de Kissinger genera valores de la energía de activación ligeramente inferiores que los del modelo de Flynn-Wall-Ozawa, y que, con ambos modelos se nota un aumento del valor  $E_a$  con el contenido de PDMS-OH. Esto último parece indicar que el PDMS-OH se mezcla bien con los reactivos y que no se separa en otra fase durante el proceso de curado, al menos en tamaño significativo. Sin embargo, con base en estos mismos resultados se puede considerar que la reacción no se acelera por la presencia de los hidroxilos del PDMS-OH; sea porque su contenido es muy bajo o porque no forma complejos con los reactivos que pudieran acelerar su reacción. Después de que se hubo curado la resina, se le determinó la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , cuyo valor resultó alrededor de 156 °C, indistintamente del contenido de PDMS-OH.

## 5. Conclusiones

La energía de activación del sistema DGEBA/1,2-DCH/PDMS-OH se incrementa ligeramente con el contenido del elastómero PDMS-OH; el cual parece que no se separa de la resina durante el curado, y no acelera la reacción.

## 6. Referencias

- [1]. Asdrúbal J. Cedeño y Humberto Vázquez-Torres, Polym Int, **54**, 1141 (2005).
- [2]. Lisardo Núñez, S Gómez-Barreiro y C.A. Gracia-Fernández, Polym Int **54**:1484–1489 (2005).
- [3]. S. Montserrat, J. G. Martín, J Appl Polym Sci, **85**, 1263–1276 (2002).
- [4]. M. Villanueva, Lisardo Núñez, M. R. Núñez, B. Rial, L. Fraga y S. Montserrat, J Thermal Analysis and Calorimetry, **70**, 45–56(2002).
- [5]. Arturo López-Quintela, Pilar Prendes, Mercedes Pazos-Pellín, Marta Paz, y Senén Paz-Abuín, Macromolecules, **31**, 4770-4776(1998).

### *Agradecimientos*

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