Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

RECUBRIMIENTOS EPOXI-SÍLICE PIROGÉNICA COMO REFUERZO DE MÁRMOL MARRÓN EMPERADOR

Verónica de los Ángeles Pascual Sánchez

Tesis Doctorales

www.eltallerdigital.com

UNIVERSIDAD de ALICANTE

UNIVERSIDAD DE ALICANTE

Laboratorio de Adhesión y Adhesivos

Departamento de Química Inorgánica

TESIS DOCTORAL

RECUBRIMIENTOS EPOXI-SÍLICE PIROGÉNICA COMO REFUERZO DE MÁRMOL MARRÓN EMPERADOR

PROGRAMA DE DOCTORADO DE CIENCIA DE MATERIALES

Verónica de los Ángeles Pascual Sánchez

Alicante, España

2008

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

La tesis doctoral "RECUBRIMIENTOS EPOXI-SÍLICE PIROGÉNICA COMO REFUERZO DE MÁRMOL MARRÓN EMPERADOR" dirigida por el Prof. José Miguel Martín Martínez, Catedrático de Química Inorgánica y responsable del Laboratorio de Adhesión y Adhesivos del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante, fue defendida en la Universidad de Alicante el de de 2008, con el siguiente tribunal:

Presidente: Dr. Salvador Ordoñez Delgado
Rector de la Universidad Menéndez Pelayo

Vocal: Dra. Celia Guillem López
Coordinadora de la Unidad Técnica del Mármol.
Proyectos I+D. Unidad Técnica del Mármol.
AIDICO (Instituto Tecnológico de la Construcción).

Vocal: Dr. Marcello Solito
Director del Departamento de I+D de Productos Químicos.
Tenax S. p. A. (Italia)

Vocal: Dra. Juana Abenojar Buendía
Investigadora del Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica e Ingeniería Química.
Universidad Carlos III de Madrid

Secretario: Dra. Francisca Arán Aís
Investigadora del Departamento de Adhesivos.
INESCOP (Instituto Tecnológico del Calzado y Conexas)

La calificación obtenida fue

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

José Miguel Martín Martínez, Catedrático de Química Inorgánica y responsable del Laboratorio de Adhesión y Adhesivos del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante

HACE CONSTAR: Que Verónica de los Ángeles Pascual Sánchez ha realizado en el Laboratorio de Adhesión y Adhesivos del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante, bajo mi dirección, el trabajo titulado "RECUBRIMIENTOS EPOXI-SÍLICE PIROGÉNICA COMO REFUERZO DE MÁRMOL MARRÓN EMPERADOR" para aspirar al grado de Doctor en Ciencia de Materiales.

Alicante, 28 de julio de 2008

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Fdo. José Miguel Martín Martínez
Laboratorio de Adhesión y Adhesivos
Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Para Ángel

Para Jose

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Índice

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

AGRADECIMIENTOS…… **I**

RESUMEN…… **III**

ACRÓNIMOS Y SIMBOLOS…….. **XI**

I. INTRODUCCIÓN…….…… **1**

I.1 El sector de la piedra natural en España…….……... **3**

I.1.1 Mármol Marrón Emperador…….…….. **4**

I.1.2 Elaboración del mármol…….…… **6**

I.1.3 Problemática de la elaboración del mármol……...…….…… **7**

I.1.4 Consolidación…….…...…… **8**

I.2 Resinas epoxi como recubrimientos……...….. **10**

I.2.1 Desarrollo histórico…….…….. **12**

I.2.2 Síntesis de resinas epoxi…….…… **13**

I.2.2.1 Epoxidación con perácidos…… **15**

I.2.2.2 Epoxidación mediante reacción de fenoles con ECH…….… **15**

I.2.3 Curado de resinas epoxi…….…… **17**

I.2.3.1 Homopolimerización……..…… **18**

I.2.3.2 Agentes de curado para resinas epoxi…….…… **20**

I.2.4 Aditivos para resinas epoxi..... **25**

I.2.4.1 Diluyentes…….…. **26**

I.2.4.2 Plastificantes y flexibilizantes……..…… **27**

I.2.4.3 Modificación con elastómeros…….…... **28**

I.2.4.4 Cargas……..…... **29**

I.3 Sílice pirogénica como carga en resinas epoxi……...…… **35**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

I.3.1 Estudios más recientes (2001-2008)…….….. **35**

I.3.1.1 Dispersión de la carga…… **35**

I.3.1.2 Reología……. **37**

I.3.1.3 Propiedades térmicas……..… **37**

I.3.1.4 Propiedades mecánicas……... **38**

I.3.2 Obtención de la sílice pirogénica (nanosílice)…….… **39**

I.3.3 Química superficial de la sílice pirogénica…….……. **42**

I.3.4 Efectos de la adición de sílice pirogénica a polímeros……...…. **43**

I.4 Objetivos del trabajo……...…….……..... **47**

I.4.1 Objetivo general…… **49**

I.4.2 Objetivos específicos…….…… **48**

I.5 Bibliografía……...…..... **49**

II. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES…….…… 57

II.1Materiales……. **59**

II.1.1Mármol Marrón Emperador (MME)……. **59**

II.1.2 Éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA)..... **63**

II.2 Técnicas experimentales…….…….….... **65**

II.2.1 Identificación y determinación estructural de las materias primas. Espectroscopía FTIR (espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier)….. **65**

II.2.2. Caracterización de la porosidad y superficie específica de las sílices pirogénicas. Isoterma de adsorción de nitrógeno a 77K…….……..... **68**

II.2.3 Preparación de las disoluciones adhesivas…...…….…. **70**

II.2.4 Análisis de los dominios de sílice pirogénica. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)…….....… **71**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

II.2.5 Caracterización del prepolímero. Reómetro de cilindros concéntricos…….....…… **72**

II.2.6 Técnicas empleadas para monitorizar el curado de la resina epoxi….....… **73**

II.2.6.1 Tiempo de gel…….…. **73**

II.2.6.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)……...……. **74**

II.2.7 Técnicas empleadas para caracterizar los recubrimientos epoxi curados..... **77**

II.2.7.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)…….… **77**

II.2.7.2 Análisis dinámico-térmico-mecánico (DMTA)……...……... **77**

II.2.8 Técnicas empleadas para evaluar las propiedades mecánicas del MME con recubrimiento epoxi…….…… **79**

II.2.8.1 Aplicación del recubrimiento y preparación de las probetas de mármol para los ensayos mecánicos……..…. **79**

II.2.8.2 Ensayos de resistencia al impacto…….……. **80**

II.2.8.3 Ensayos de resistencia a la flexión en tres puntos…….……. **81**

II.2.8.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)..... **82**

II.3 Bibliografía……..…….……... **82**

III. INCIDENCIA DEL TIPO DE ENDURECEDOR AMÍNICO EN LAS PROPIEDADES DE RECUBRIMIENTOS EPOXI. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CURADO..... 85

III.1 Introducción…….……. **87**

III.2 Objetivos…….…….. **89**

III.3 Materiales. Endurecedores o agentes de curado……...…….…… **90**

III.4 Resultados y discusión…….…….. **96**

III.4.1 Prepolímero DGEBA y endurecedores…….…….……. **96**

III.4.1.1 Propiedades reológicas de las disoluciones DGEBA+amina…… **96**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

III.4.2 Determinación del tiempo de gel de mezclas DGEBA+endurecedor con diferentes endurecedores amínicos……. **100**

III.4.3 Recubrimientos epoxi curadas con los diferentes endurecedores amínicos……... **111**

III.4.3.1 Propiedades térmicas de los recubrimientos epoxi obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)……..…… **111**

III.4.3.2 Caracterización dinámico-térmico–mecánica de los recubrimientos epoxi curados con diferentes endurecedores amínicos……..... **120**

III.4.4 Propiedades mecánicas de piezas de MME sin consolidar y consolidado con recubrimientos epoxi ……..... **133**

III.4.4.1 Resistencia al impacto…….…… **133**

III.4.4.2 Resistencia a la flexión en tres puntos…….……. **142**

III.5 Conclusiones……..... **152**

III.6 Bibliografía……...…. **154**

IV.I. INCORPORACIÓN DE SÍLICE PIROGÉNICA HIDROFÍLICA EN DIFERENTES CANTIDADES A UNA RESINA EPOXI. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CURADO…… 159

IV.I.1 Introducción……..….. **161**

IV.I.2 Objetivos……..…... **163**

IV.I.3 Materiales……..... **164**

IV.I.3.1 Sílice pirogénica hidrofílica (Aerosil 200)..... **164**

IV.I.3.1.1 Caracterización mediante espectroscopía FTIR……. **166**

IV.I.3.1.2 Isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K …….. **167**

IV.I.3.2 Isoforondiamina (IPDA)……... **168**

IV.I.4 Resultados y discusión……... **169**

IV.I.4.1 Análisis de los dominios de sílice pirogénica……. **169**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV.I.4.1.1 Morfología y distribución de la sílice pirogénica dispersa en la matriz epoxi……. **169**

IV.I.4.2 Prepolímero SiO_2/DGEBA…….. **172**

IV.I.4.2.1 Propiedades reológicas de las disoluciones SiO_2/DGEBA. Eficiencia de la sílice pirogénica como agente tixotrópico……. **172**

IV.I.4.3 Monitorización de la cinética de curado de SiO_2/DGEBA+IPDA…… **174**

IV.I.4.3.1 Determinación del tiempo de gel……... **174**

IV.I.4.3.2 Estudio cinético del curado de SiO_2/DGEBA+IPDA mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)…….. **180**

IV.I.4.4 Recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curadas……... **193**

IV.I.4.4.1 Propiedades térmicas de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)…….. **193**

IV.I.4.4.2 Caracterización dinámico-térmico–mecánica de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA…….. **200**

IV.I.4.5 Propiedades mecánicas de MME sin consolidar y consolidado con recubrimientos epoxi …….. **207**

IV.I.4.5.1 Resistencia al impacto…… **207**

IV.I.4.5.2 Resistencia a la flexión en tres puntos……..... **214**

IV.I.5 Conclusiones……... **219**

IV.I.6 Bibliografía…… **223**

IV.II. INCIDENCIA DEL TIPO DE ENDURECEDOR AMÍNICO EN LAS PROPIEDADES DE RECUBRIMIENTOS EPOXI CON SÍLICE PIROGÉNICA. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CURADO……..… **229**

IV.II.1 Introducción…….. **231**

IV.II.2 Objetivos……... **232**

IV.II.3 Materiales……. **233**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV.II.4 Resultados y discusión……..……... **234**

IV.II.4.1 Análisis de los dominios de sílice pirogénica…… **234**

IV.II.4.1.1 Morfología de la sílice pirogénica dispersa en la matriz epoxi en función del endurecedor amínico…….. **234**

IV.II.4.2 Prepolímero 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedores……... **240**

IV.II.4.2.1 Propiedades reológicas de las disoluciones 0.5%SiO_2/DGEBA+ endurecedor. Eficiencia como agente tixotrópico de la sílice pirogénica en función del endurecedor……..……. **240**

IV.II.4.3 Determinación del tiempo de gel de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA curadas con los diferentes endurecedores amínicos…… **245**

IV.II.4.3.1 Determinación del tiempo de gel……..... **245**

IV.II.4.4 Recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA curados con los diferentes endurecedores amínicos…… **251**

IV.II.4.4.1 Propiedades térmicas de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA curados con los diferentes endurecedores obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)……..……..……..…… **256**

IV.II.4.4.2 Caracterización dinámico-térmico–mecánica de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA curados con los diferentes endurecedores amínicos……. **269**

IV.II.4.5 Propiedades mecánicas de MME sin consolidar y consolidado con recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor……..…….. **269**

IV.II.4.5.1 Resistencia al impacto……... **269**

IV.II.4.5.2 Resistencia a la flexión en tres puntos……..……..... **276**

IV.II.5 Conclusiones……..……... **281**

IV.II.6 Bibliografía…… **283**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

V. PROPIEDADES DE RECUBRIMIENTOS EPOXI-SÍLICE PIROGÉNICA CON DIFERENTE POLARIDAD SUPERFICIAL …..…… 285

V.1 Introducción…….. **287**

V.2 Objetivos……... **288**

V.3 Materiales……..... **289**

V.3.1 Sílice pirogénica hidrofóbica (Aerosil R805)..... **289**

V.3.1.1 Caracterización mediante espectroscopía FTIR……...……. **290**

V.3.1.2 Isoterma de adsorción de nitrógeno a 77K……...……. **292**

V.3.1.3 Caracterización mediante TEM……...…….. **294**

V.4 Resultados y discusión…… **295**

V.4.1 Análisis de los dominios de sílice pirogénica…….…… **295**

V.4.1.1Morfología y distribución de la sílice pirogénica hidrofílica/hidrofóbica dispersa en la matriz epoxi.....…….. **295**

V.4.2 Prepolímero epoxi con sílice hidrofílica o hidrofóbica. Influencia del la polaridad superficial de sílice pirogénica en la eficiencia como agente tixotrópico.. **298**

V.4.3 Determinación del tiempo de gel de los recubrimientos sílice pirogénica/DGEBA+IPDA…….. **302**

V.4.3.1 Determinación del tiempo de gel a 40ºC……... **302**

V.4.4 Recubrimientos sílice pirogénica/DGEBA+IPDA curados…….. **304**

V.4.4.1 Propiedades térmicas de los recubrimientos sílice pirogénica/DGEBA+IPDA curados a 40ºC obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)……. **304**

V.4.4.2 Caracterización dinámico-térmico-mecánica de los recubrimientos sílice pirogénica /DGEBA+IPDA curados a 40ºC……...…… **307**

V.4.5 Propiedades mecánicas de MME sin consolidar y consolidado con recubrimientos sílice pirogénica /DGEBA+IPDA curados…… **310**

V.4.5.1 Resistencia al impacto……...…… **310**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV.II.4.5.2 Resistencia a la flexión en tres puntos……..……..... **312**

IV.II.5 Conclusiones……...……... **314**

IV.II.6 Bibliografía…… **315**

VI. CONCLUSIONES **319**

VII. APÉNDICES **323**

Apéndice A. Tablas……..... **323**

Apéndice B. Figuras……. **337**

Listado de Tablas y Figuras…… **393**

Listado de Tablas…….. **397**

Listado de Figuras……. **405**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Agradecimientos

Muchas son las personas que han contribuido de un modo u otro a la realización de esta tesis, algunas mediante clara intervención, y otras, sin caer en la cuenta, también prestaron su ayuda. A todas ellas doy las gracias y dedico las siguientes líneas.

Doy las gracias a José Miguel Martín Martínez por ser el inductor de esta tesis doctoral y animarme a desarrollar este proyecto. Gracias por ayudarme a visualizar el global cuando andaba perdida en los detalles.

A Rosa Torregrosa por su apoyo durante estos años.

A Levantina Stone S. A. (Novelda, Alicante), Tenax S. p. A (Verona, Italia-Monforte del Cid, Alicante) y Degussa (Hanau, Alemania) por el suministro desinteresado del mármol Marrón Emperador, de la resina epoxi, así como de los endurecedores, y de las sílices pirogénicas respectivamente.

A los Servicios Técnicos de la Universidad de Alicante por poner a nuestra disposición los microscopios SEM y TEM esenciales en el desarrollo de este trabajo, en especial agradezco a Andrés, Verónica (SEM) y Cristina (TEM) que con sus ojos entrenados me ayudaran a analizar las micrografías.

A los técnicos del Laboratorio, Jaime, Isidro, Olga y Eduardo, por prestarme apoyo logístico.

A Petrología, en especial a Nora, por permitirme emplear su máquina de flexión.

A los compañeros de Secretaría de Química Inorgánica, principalmente a Esther Gil, gestora jefe, siempre dispuesta a echar una mano y aportar soluciones.

A todos los compañeros que han compartido mi estancia en el laboratorio y me han brindado tan buenos momentos. A los de *antaño*: Tere, Mariola y Marisol (Club Disney), a los de *antes de antaño*: Cheli, Dani (gracias por tu legado), Carmen y *La Lola* (gracias Mª Dolores por explicarme tantas cosas siempre de forma amable y sonriente), a los de mi promoción: Virtu, José de Costa Rica, Ana la portuguesa y Álex (os echo un montón de menos), y a las nuevas

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

generaciones que con su frescura han llenado de vitalidad el laboratorio: Rafa, Jessica, Sandra, Verónica Morote, Vanesa García, Carol García, Javi y Vanessa Andreu.

A los compañeros de Inescop, en especial a Paqui, Mª Ángeles y Elena, compañeras de congresos y otros eventos de carácter científico.

A Ana y Pilar, encargadas de de la limpieza, que me han acompañado a lo largo de mi estancia en el laboratorio y con el paso del tiempo han pasado de compañeras a amigas.

A Emilio, Rositas y Elena, compañeros de carrera con los que he compartido infinidad de momentos desde que comencé mi andadura por la química, y que finalmente, se han convertido en los mejores amigos.

A *Led Zeppelin*, *Coldplay*, *The Doors*, *Pearl Jam* y *Janis Joplin*, entre otros muchos que no puedo citar porque la lista es inmensa, ya que gracias a su música el análisis y la escritura de esta tesis han sido más amenos.

A mi familia, en especial a mis padres, que con paciencia y cariño supieron sembrar en mí la semilla de la curiosidad y el estudio.

A Ángel y Jose, claro motor de mi vida, que me llenan de ilusión día a día, y que gracias a ellos todo lo que ocurre en mi vida toma sentido.

Y finalmente, a todos a aquellos que dediquen su tiempo a la lectura de este trabajo, ya que ellos son los que dan verdadero significado a esta tesis, que os sea grata la lectura.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Resumen

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Resumen

Los mármoles comerciales más importantes de la Comunidad Valenciana son el mármol *Crema Marfil*, *Rojo Alicante* y *Marrón Emperador*, todos ellos explotados en los centros marmolistas de Novelda en la provincia Alicante. Son materiales de elevado valor estético, no obstante, poseen una baja cohesión, y en consecuencia unas pobres propiedades mecánicas. Adicionalmente, el proceso de obtención de baldosas de mármol, denominado elaboración del mármol, es mecánicamente muy exigente, sobre todo en las etapas de pulido y transporte. Por tanto, durante la elaboración del mármol se produce un elevado número de roturas de piezas de mármol (hasta el 50% de la producción en algunos de los casos). Esta fractura de baldosas constituye una importante pérdida económica que se traduce en un aumento del precio final del mármol además de constituir un problema medioambiental.

Para paliar esta situación, el sector del mármol ha aplicado tradicionalmente distintos consolidantes, orgánicos e inorgánicos, a la piedra natural sin embargo, este es un área que continúa en desarrollo tras la búsqueda de nuevos materiales que refuercen mecánicamente a la piedra de manera más eficiente sin afectar a su estética natural.

En anteriores trabajos de investigación, tesis de licenciatura y tesis doctorales, realizados en el Laboratorio de Adhesión y Adhesivos de la Universidad de Alicante se han investigado en profundidad sistemas poliméricos sencillos como resinas de poliéster insaturado o resinas epoxi aplicados como recubrimientos de piedra natural. Estas investigaciones mostraron que el empleo de recubrimientos delgados de estas resinas termoestables mejoraba la resistencia a la flexión y al impacto de diferentes mármoles (*Crema marfil, Rojo Alicante* y *Marrón Emperador*) [1, 2].

Sin embargo, existen ciertos aspectos mejorables en el empleo de este tipo de sistemas poliméricos sencillos. Si bien las resinas de poliéster insaturado dotan a las piezas de mármol de una superior resistencia a la flexión y al impacto, también presentan un elevado grado de contracción durante el curado creando tensiones en la interfase mármol-recubrimiento y pudiendo presentar problemas de durabilidad de las uniones a largo plazo. Asimismo, las resinas de epoxi mejoran significativamente la resistencia al impacto y a la flexión de diferentes mármoles, pero requieren hornos para realizar el curado con temperatura y obtener recubrimientos tenaces y resistentes mecánicamente.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Considerando que las resinas epoxi son uno de los consolidantes orgánicos más interesantes, dado que tienen la capacidad de formar finas películas duraderas con elevada resistencia mecánica, y que poseen una excelente capacidad de adhesión a una alta variedad de sustratos, se propone en esta tesis el empleo de una resina epoxi como recubrimiento para la piedra natural, concretamente del *Mármol Marrón Emperador (MME)*, para conseguir una mayor consolidación de la piedra y en consecuencia una mejora en sus propiedades mecánicas.

Además del endurecedor y la resina epoxi, las cargas son el ingrediente más utilizado en la mayoría de las formulaciones epoxi. La adición de cargas a recubrimientos poliméricos producen materiales híbridos orgánico-inorgánicos cuyas propiedades se balancean entre la resistencia mecánica y flexibilidad de la matriz orgánica y la dureza y estabilidad térmica del refuerzo inorgánico. Asimismo la incorporación de cargas a adhesivos permite el procesado de materiales tecnológicamente más complejos con propiedades mecánicas y térmicas optimizadas.

Entre todas las cargas, la sílice pirogénica es sin duda una de las empleadas en las formulaciones de adhesivos y recubrimientos, debido al tamaño nanométrico de sus partículas primarias. La sílice pirogénica como carga en adhesivos imparte viscosidad, tixotropía y pseudoplasticidad, y además, el uso de nanopartículas dispersas en una matriz polimérica mejora la tenacidad, la resistencia al impacto y a la flexión.

Si bien se ha estudiado anteriormente el efecto de la incorporación de sílices pirogénicas a resinas epoxi, no se ha descrito su influencia en las propiedades de recubrimientos epoxi aplicados a piedra natural. Considerando estos antecedentes, en esta tesis doctoral se propone la adición de sílices pirogénicas de diferente naturaleza a un prepolímero epoxi para aumentar su viscosidad y evitar el goteo del recubrimiento sobre las tablas de mármol, conferir tixotropía y pseuplasticidad al recubrimiento para facilitar su aplicación, y finalmente mejorar la tenacidad, la resistencia al impacto y a la flexión de los recubrimientos epoxi como consolidantes del MME curados a temperatura ambiente; y así evitar la necesidad de emplear hornos en las líneas de resinado de las marmoleras.

Finalmente, según nuestro conocimiento, este trabajo no tiene antecedentes bibliográficos, salvando las publicaciones originadas desde el Laboratorio de Adhesión y Adhesivos de la Universidad de Alicante, a pesar de su extraordinaria relevancia en la industria

del mármol, y por consiguiente, es importante realizar un estudio de científico basado en la investigación aplicada para proporcionar soluciones tecnológicamente viables.

La memoria de trabajo que presenta el análisis de los resultados experimentales obtenidos a lo largo de la investigación se ha estructurado de la siguiente forma:

- **Capítulo I: Introducción.** En este capítulo se realiza un breve análisis del sector de la piedra en España, así como, se describen las etapas implicadas en la elaboración del mármol y la problemática asociada a esta elaboración. Se repasa el tipo de consolidantes que se emplean actualmente en la industria del mármol, y se propone el empleo de una resina epoxi modificada con sílices pirogénicas de diferente naturaleza como posibles recubrimientos para mejorar la consolidación del MME. Asimismo, se revisa la química de las resinas epoxi y de la sílice pirogénica, y finalmente, se definen los objetivos de la tesis.

- **Capítulo II: Materiales y técnicas experimentales.** Descripción de los materiales empleados, así como, de la metodología de trabajo y de las técnicas experimentales necesarias para desarrollarla.

- **Capítulo III: Incidencia del tipo de endurecedor amínico en las propiedades de recubrimientos epoxi**. En este capítulo se emplean tres endurecedores comerciales basados en aminas alifáticas para realizar el curado de la resina epoxi empleada como recubrimiento del MME. Los resultados experimentales obtenidos permitieron correlacionar las propiedades reológicas, térmicas y mecánicas, así como la cinética de gelificación, con la estructura química de los endurecedores. Debido a que la temperatura de curado tiene una importante influencia en las propiedades finales de los recubrimientos los experimentos se realizaron empleando tres temperaturas diferentes, 25ºC, 40ºC y 60ºC. Para concluir, se correlacionaron las características de los recubrimientos con su efectividad en la consolidación del MME. Los resultados indicaron que los endurecedores con estructura lineal basan la mejora de las propiedades mecánicas del MME consolidado en la flexibilidad que otorgan al recubrimiento, mientras que los endurecedores de estructura cicloalifática basan su consolidación en la tenacidad que confieren al recubrimiento. Asimismo, se concluye que una temperatura de curado de 40ºC es óptima para conseguir las mejores

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

propiedades del MME consolidado independientemente del tipo de endurecedor empleado.

- **Capítulo IV.I: Estudio de la incorporación de sílice pirogénica hidrofílica en diferentes cantidades.** Las propiedades reológicas, térmicas y mecánicas del recubrimiento epoxi curado con isoforóndiamina a diferentes temperaturas fueron modificadas mediante la adición en diferentes cantidades (0-3% SiO_2/DGEBA (p/p)) de una sílice pirogénica hidrofílica. Asimismo, se realizó un estudio completo de la cinética de curado (determinación de las constantes cinéticas y de las energías de activación) del recubrimiento epoxi con sílice incorporada mediante la aplicación del método semi-empírico de Kamal [3, 4]. Finalmente, se evaluó la consolidación del MME con recubrimiento epoxi-sílice pirogénica en función de la concentración de sílice y de la temperatura de curado. Los resultados mostraron que una concentración de 0.5% SiO_2/DGEBA (p/p) es suficiente para mejorar la tenacidad del recubrimiento epoxi de tal forma que se permite el procesado del recubrimiento sobre el MME sin la necesidad de emplear hornos para realizar el curado. No obstante, el empleo de 40ºC como temperatura de curado mejora la efectividad en la consolidación del MME para todas las cantidades de sílice incorporadas.

- **Capítulo IV.II: Incidencia del tipo de endurecedor amínico en las propiedades de recubrimientos epoxi reforzado con sílice pirogénica hidrofílica**. En esencia este capítulo es análogo al capítulo III con la salvedad de que en la formulación del recubrimiento epoxi se ha incorporado un 0.5%SiO_2/DGEBA (p/p). Los resultados mostraron una importante dependencia de las propiedades reológicas, térmicas y mecánicas, así como de la cinética de gelificación de los recubrimientos, con respecto al endurecedor, mostrando tendencias similares a las observadas en los recubrimientos homólogos carentes de carga. Además, la adición de un 0.5% en peso de sílice pirogénica al recubrimiento DGEBA mejora sus propiedades térmicas y mecánicas, así como el grado de consolidación del MME para cualquiera de los endurecedores.

- **Capítulo V: Propiedades de recubrimientos epoxi-sílice pirogénica con diferente polaridad superficial.** Para concluir los capítulos que contienen resultados experimentales se realizó una comparación en la efectividad de consolidación del MME, así como en las propiedades reológicas, térmicas, mecánicas y cinética de

gelificación, entre recubrimientos epoxi modificados con una sílice pirogénica hidrofílica y otra esencialmente hidrofóbica. Los resultados concluyeron que la sílice pirogénica hidrofílica establece un mayor número de interacciones físicas, Van der Waals y enlaces de hidrógeno, con el medio polimérico que optimiza la dispersión de la carga resultando en una red híbrida orgánico-inorgánica que refuerza al recubrimiento epoxi, y por consiguiente, genera recubrimientos más efectivos en la consolidación del MME. No obstante, el empleo de sílice pirogénica hidrofóbica mejora sustancialmente las propiedades reológicas de los recubrimientos sin empeorar las propiedades mecánicas y la efectividad de consolidación del recubrimiento epoxi sobre el MME

- **Capítulo VI: Conclusiones generales.**
- **Apéndices**

Bibliografía

[1] P. D. Sepulcre Javaloyes. Caracterización y Recubrimientos Epoxi y su Aplicación como Consolidantes de Mármoles de la Provincia de Alicante (Crema Marfil, Rojo Alicante y Marrón Imperial), Tesis Doctoral, Universidad de Alicante Alicante, (2001).

[2] C. Guillem López, Mejora de las Propiedades Mecánicas de Piezas de Mármol Crema Marfil mediante la Incorporación de Recubrimientos de Resinas de Poliéster Insaturado, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, Alicante (2001).

[3] F. González García, N. Galego Fernández, Estudio de la Reacción de Curado del Sistema Éter Glicidílico del Bisfenol-A (DGEBA) y Dietielentriamina (DETA) por Calorimetría Diferencial de Barrido, *Polímeros: Ciencia y Tecnología*, **10**, 218-223 (2000).

[4] A. Butrón, I. Katime, Seguimiento del Curado de Sistemas de Recubrimiento Epoxi por Calorimetría Diferencial de Barrido, Proceedings Eurocoat 98, Barcelona, España, Septiembre 1998, 727-741.

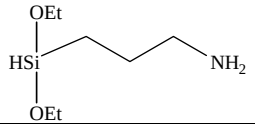
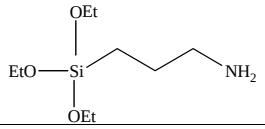
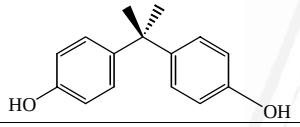
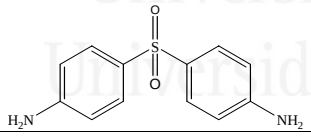
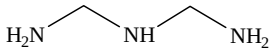
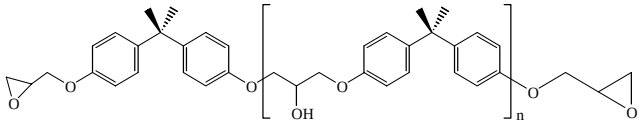
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

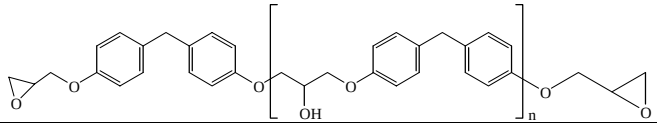
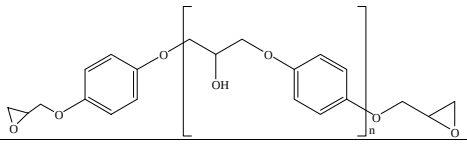
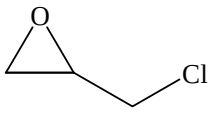
Acrónimos y Símbolos

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

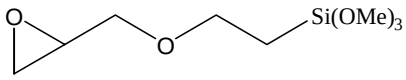
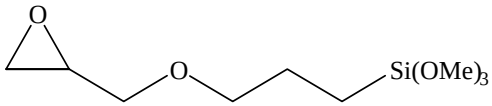
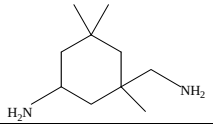
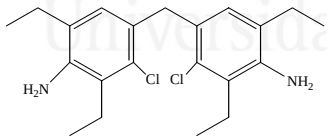
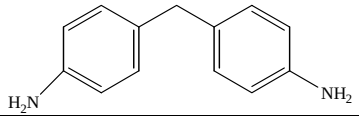
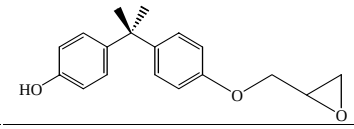
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

A	Factor pre-exponencial o factor de frecuencia (s^{-1}). Ley de Arrhenius.
APDS	3-aminopropildietoxisilano 
APTS	3-aminopropiltrietoxisilano 
BPA	Bisfenol A ó 2,2'bis-(p-hidroxifenil)-propano 
C	Constante termodinámica en el modelo B. E. T. ($mol \cdot l^{-1}$)
DDS	4,4´-diaminodifenil sulfona 
DETA	Dietilentriamina 
DGEBA	Éter diglicidílico de bisfenol A 

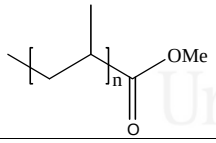
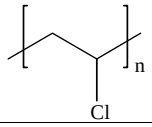
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

DGEBF	Éter diglicidílico de bisfenol F 
DGEHQ	Éter diglicidílico de hidroquinona 
DMA	Analizador dinámico-térmico-mecánico (Ídem que DMTA, ya que la denominación del equipo depende del fabricante)
DMTA	Analizador dinámico-térmico-mecánico (Ídem que DMA, ya que la denominación del equipo depende del fabricante)
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
E_a	Energía de activación ($J \cdot mol^{-1}$). Ley de Arrhenius.
E'	Módulo elástico o de almacenamiento (Pa).
E"	Módulo viscoso o de pérdidas (Pa).
E*	Módulo complejo (Pa).
ECH	Epiclorhidrina ó 1-cloro-2,3-epoxipropano 
EEW	Índice equivalente epoxi

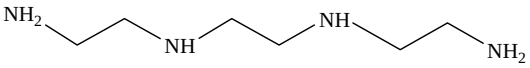
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

GLYMO	3-(glicidoxi)-propil-trimetoxi-silano 
GPTMS	glicidoxipropil-trimetoxisilano 
IPDA	Isoforóndiamina 
k_1	Constante de velocidad del mecanismo no catalítico o de orden n de curado de resinas epoxi (s^{-1}). Modelo de Kamal.
k_2	Constante de velocidad del mecanismo autocatalítico de curado de resinas epoxi (s^{-1}). Modelo de Kamal.
m	Exponente cinético asociado al mecanismo de curado autocatalítico de resinas epoxi. Modelo de Kamal
MCDA	4,4´metilenbis(3-cloro-2,6-dietilanilina) 
MDA	4,4´-dimetilendianilina 
MGEBA	Éter monoglicidílico de bisfenol A 

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

MIR	Infrarrojo medio
MME	Mármol Marrón Emperador
n	Exponente cinético asociado al modelo de curado no catalítico o de orden. Modelo de Kamal.
N	Número de Avogadro ($6.02214 \cdot 10^{23}$ mol^{-1})
P	Presión en el modelo B. E. T. (atm)
P_0	Presión de saturación del adsorbato en el modelo B. E. T. (atm).
PMMA	Polimetacrilato de metilo 
PVC	Cloruro de polivinilo 
R	Constante de los gases ideales (8.31451 J $\cdot mol^{-1}$ K^{-1}).
RX	Rayos X
S	Superficie específica en el modelo B. E. T.
s	Sección transversal del adsorbato en el modelo B. E. T.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

SEM	Microscopía electrónica de barrido
T	Temperatura (K)
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TETA	Trietilentetramina 
tan δ	Tangente de pérdidas o de amortiguamiento
T_g	Temperatura de transición vítrea (ºC)
TGA	Análisis termogravimétrico
TPU	Poliuretano termoplástico
v	Velocidad de reacción (s^{-1})
V	Volumen en el modelo B. E. T.($ml \cdot g^{-1}$)
$\bar{V}$	Volumen molar ($ml \cdot mol^{-1}$)
V_m	Volumen de la monocapa en el modelo B. E. T. ($ml \cdot g^{-1}$)
W	Masa de la muestra en el modelo B. E. T. (g)
WPE	Weight per epoxide (peso por epóxido)
WPH	Weight per hydroxyl (peso por hidroxilo)
α	Grado de conversión

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

$\dot{\gamma}$	Deformación a cizalla (s^{-1})
ΔH_{iso}	Entalpía asociada al experimento isotermo (J/s)
ΔH_{res}	Entalpía residual (J/s)
η	Viscosidad (Pa.s)
η_{inf}	Viscosidad para una deformación a cizalla infinita (Pa.s)
σ	Esfuerzo aplicado para deformar a cizalla una disolución (Pa)
σ_0	Esfuerzo umbral aplicado para deformar a cizalla una disolución (Pa)

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

I. Introducción

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

I.1 El sector de la piedra natural en España

Se define piedra natural, como producto industrial, a aquella roca que tras un proceso de elaboración es apta para su empleo como material noble de construcción, elemento de ornamentación, arte funerario y escultórico, etc. Las piedras naturales de mayor interés son los granitos, las pizarras y los mármoles. A estos tres grupos también se les denomina rocas ornamentales debido a que además de sus excelentes propiedades físico-mecánicas poseen un elevado valor estético [1].

El sector de la piedra natural está en auge y se estima un crecimiento exponencial en los próximos años en la producción mundial de piedra natural, tal como se observa en la Figura I.1. Asimismo, como refleja la Tabla I.1, a pesar de que el mayor productor es China, seguido de India, Irán e Italia, España ocupa una importante posición en el mercado ya que es la quinta productora mundial de piedra natural.

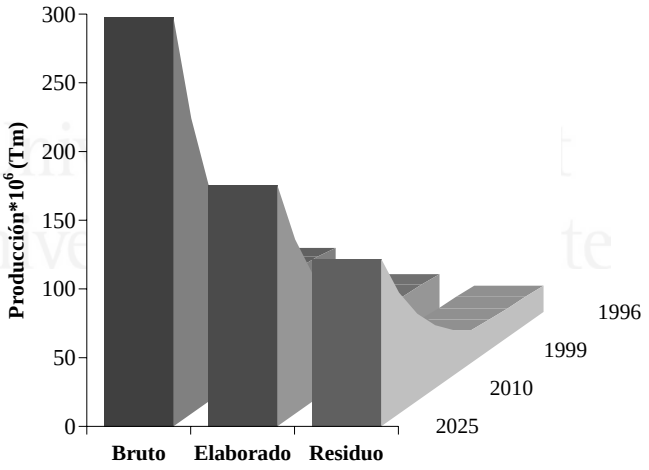


Figura I.1 Estimación de la producción mundial de piedra natural en los próximos años [2].

El mercado del mármol en España está constituido por pequeñas y medianas empresas dedicadas tanto a la extracción como a la elaboración de la piedra. Disponen de medios automatizados para las diferentes fases del proceso productivo y de este modo ofrecen materiales pétreos de calidad.

Tabla I.1. Producción de piedra natural en millones de toneladas de los diez mayores productores del mundo durante los años 2001-2005 [3].

	PRODUCCIÓN DE PIEDRA NATURAL (millones de Tm)				
	2001	*2002*	*2003*	*2004*	*2005*
CHINA	16.8	18.0	18.6	20.6	22.0
INDIA	10.2	10.5	11.2	11.2	12.5
IRÁN	----	9.3	10.0	10.4	10.4
ITALIA	10.7	10.1	10.8	10.9	10.2
ESPAÑA	8.8	7.6	7.6	8.6	8.7
TURQUÍA	2.6	3.2	6.2	7.7	8.2
BRASIL	3.1	3.7	6.0	6.4	6.9
PORTUGAL	3.3	2.9	2.8	3.0	3.0
EGIPTO	1.3	1.4	2.0	2.2	2.5
GRECIA	2.0	2.1	2.1	2.1	2.1

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En definitiva, la industria de la piedra natural es un sector en expansión en España. No sólo se limita a la extracción sino que también existen aproximadamente 1000 empresas miembros de la Federación Española de la Piedra Natural, que se dedican a la elaboración y transformación del mármol y granito confiriendo un valor añadido a la piedra natural.

I.1.1 Mármol Marrón Emperador

Dentro de la industria de la piedra natural, es el sector del mármol el de mayor relevancia económica. En España la producción de mármoles y similares se concentra principalmente en tres zonas: Almería (Macael, en la comarca de la Sierra de los Filabres),

Murcia (comarca del noroeste-Caravaca de la Cruz, Cehegín, Jumilla, Yecla y Zarcilla de Ramos) y Alicante (Pinoso, Monforte del Cid y Novelda) [4].

El sector del mármol alicantino exporta el 70% del volumen total de mármol exportado en España, y asimismo consta de unas 100 canteras de las que se puede extraer gran diversidad de mármoles: *Crema Marfil, Rojo Alicante, Marrón Emperador, Crema Europa, Coralito, Piedra Bateig*, etc. [5].

Crema Marfil **Rojo Alicante** **Marrón Emperador**

Figura I.2 Mármoles más importantes de la provincia de Alicante

De entre todos estos mármoles son el *Crema Marfil*, el *Rojo Alicante* y el *Marrón Emperador* los mármoles comerciales más importantes explotados en la provincia de Alicante (Figura I.2). El *Crema Marfil* es el producto más significativo de la Comunidad Valenciana, se trabaja fundamentalmente en los centros marmolistas de Novelda y es extraído de dos grandes yacimientos, en Monte Coto Pinoso, dentro del término de Pinoso, y en Monte Coto Monóvar, en el término de Monóvar. El *Rojo Alicante*, se explota esencialmente en la cantera de Cavarrassa situada en el término municipal de Monóvar. Finalmente, el mármol *Marrón Emperador* cuya extracción se sitúa en la línea fronteriza entre Alicante y Murcia, concretamente en Jumilla y Yecla, es también uno de los productos más importantes de la provincia. A pesar de que el mármol *Marrón Emperador* no se extrae en la Comunidad Valenciana debido a la proximidad geográfica es trabajado en los centros marmolistas de Novelda.

El mármol comercial *Marrón Emperador* es una piedra ornamental de color marrón con abundantes vénulas calcíticas macrocristalinas de color blanco situadas de forma irregular, estas vénulas confieren un elevado valor estético al mármol, pero, son zonas de fácil fractura. Este mármol constituido por diferentes tonalidades de color marrón, geológicamente es una roca

sedimentaria denominada dolomía cuya composición química se basa principalmente en carbonato cálcico y en menor proporción contiene carbonato de magnesio. La explotación de esta piedra natural se sitúa desde Jumilla hasta el Nordeste de Caudete y se relaciona con la falla Jumilla-Yecla-Caudete-Font de la Figuera [6].

I.1.2 Elaboración del mármol

La elaboración de mármol consiste en la realización de todas las operaciones de procesado necesarias para transformar los bloques obtenidos de la cantera en piezas que tengan la forma, medida y acabado adecuados para la puesta en obra (pavimentos, revestimientos, escaleras para edificación, etc.).

El procesado del mármol consta de cuatro pasos principales: aserrado, tratamiento superficial del mármol, corte y acabado [1, 7]. Cada uno de estos pasos consta de distintas operaciones para transformar los bloques de mármol, y estas operaciones se realizan de modo general en el orden que a continuación se detalla pudiéndose alterar el orden o el número de operaciones en función de las exigencias del acabado de la pieza de mármol.

a. *Aserrado*

a.1 *Subdivisión de los bloques recibidos de la cantera.* Los bloques rectangulares que llegan al taller de procesado poseen en general unas dimensiones de 2.2 a 3 m de ancho y 1.2 a 1.5 m de altura. Considerando las grandes dimensiones de los bloques se procede a su subdivisión en planchas o tablas cuya anchura será la altura del aserrado y cuya longitud corresponde a la del bloque. La división se puede realizar mediante aserrado con telares compuestos por flejes de acero o bien mediante cortabloques constituidos por discos de diamante. En ambos casos es necesario el uso de agua para refrigerar el corte y evacuar los residuos generados.

a.2 *Secado de las planchas en hornos de aire caliente.*

b. *Tratamiento superficial*

b.1 *Desbaste de las planchas de mármol.* Tras el corte en planchas de los bloques de mármol se procede al desbaste con muelas abrasivas de tamaño de grano decreciente,

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

obteniéndose superficies lisas. La finura del grano depende del tipo de mármol utilizado y del aspecto que presente la superficie.

b.2 *Enmasillado de imperfecciones de las planchas de mármol.* En algunos casos es necesario realizar un enmasillado para eliminar imperfecciones o agujeros, que son posibles concentradores de tensiones, en la superficie de las planchas de mármol.

b.3 *Secado de la masilla.*

c. *Corte*

c.1 *Corte longitudinal y transversal.* Las planchas ya pulidas deben ser cortadas transversal y longitudinalmente a las medidas exactas requeridas para la colocación en su destino. Esta última operación de aserrado debe ser sumamente precisa de manera que los cantos y las aristas vivas queden completamente perpendiculares entre sí. Para ello se usan sierras circulares o de disco con bordes de diamante.

c.2 *Secado de las planchas en hornos de aire caliente.*

d. *Acabado*

d.1 *Biselado y pulido de cantos.* Se eliminan las aristas vivas y se pulen los cantos.

d.2 *Abujardado, flameado y arenado.* Cuando se considera que el acabado del mármol es defectuoso o bien el cliente exige un acabado granulado de la superficie se usan diferentes métodos abrasivos que confieren distintos acabados al mármol.

d.3 *Limpiado, secado y embalado para almacenamiento y transporte.*

I.1.3 Problemática de la elaboración del mármol

La elaboración del mármol es un proceso mecánicamente exigente que requiere someter las piezas de mármol a elevados esfuerzos y tensiones. Concretamente durante los pasos b.1 y d.1, desbaste y pulido, las piezas sufren esfuerzos de flexión. Asimismo, durante el paso d.3, embalado y transporte, las piezas de piedra sufren esfuerzos de impacto. Estos

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

esfuerzos provocan en muchos casos la ruptura de las piezas reduciendo considerablemente la producción y aumentando el precio de las baldosas de mármol, además de generarse un alto volumen de residuos.

Para paliar esta situación el sector del mármol tradicionalmente ha utilizado distintos *consolidantes,* orgánicos e inorgánicos [8]. Los consolidantes aumentan la cohesión de la piedra disminuyendo la fractura de baldosas durante la elaboración. Sin embargo, los resultados obtenidos no son completamente satisfactorios, apareciendo problemas de separación de los consolidantes de la piedra natural o generando envejecimiento prematuro (amarilleamiento, etc), por lo que se continúa buscando materiales que refuercen efectivamente las baldosas de mármol sin que se afecten la estética ni las prestaciones de uso de la piedra natural.

A pesar de que la palabra consolidante no se encuentra en el Diccionario de la Real Academia Española, ha sido empleada en este estudio por tratarse de la palabra que se emplea para denominar a los materiales de refuerzo de piedra natural dentro de la jerga del sector del mármol.

I.1.4 Consolidación

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

El tratamiento de consolidación de la piedra consiste en aplicar productos que penetren en profundidad llenando los espacios porosos y reforzando mecánicamente la piedra [9]. En la Tabla I.2 se incluyen algunos de los productos consolidantes utilizados en piedra natural, clasificados según su naturaleza química.

Según su naturaleza química se distinguen tres tipos de consolidantes:

a. *Consolidantes inorgánicos.* En cuanto a composición química son muy parecidos a la piedra natural y actúan por precipitación de una disolución de consolidante en los poros de la piedra mejorando la cohesión y las propiedades mecánicas. En primera instancia parecen los consolidantes más adecuados; sin embargo, imparten malas propiedades mecánicas y no penetran en la piedra en suficiente profundidad.

b. *Consolidantes organosilícicos.* Se consideran consolidantes con propiedades intermedias entre los orgánicos y los inorgánicos dada su capacidad para formar redes tridimensionales con átomos inorgánicos de silicio. Entre estos compuestos los más utilizados para el refuerzo de materiales pétreos son los alcoxisilanos, $Si(OR)_4$, y los alquil alcoxisilanos, $SiR_n(OR)_{4-n}$.

c. *Consolidantes orgánicos.* Antiguamente se utilizaban ceras y aceites como consolidantes orgánicos. Actualmente se emplean los polímeros sintéticos orgánicos debido a las mejores prestaciones mecánicas que confieren a la piedra. Generalmente, se utilizan polímeros termoestables de resinas de poliéster insaturado o resinas epoxi, los cuales se aplican como mezcla de prepolímero y entrecruzador en cantidades estequiométricas que reaccionan formando una red tridimensional entrecruzada de elevada resistencia al impacto y a la flexión. Los prepolímeros tienen alta viscosidad, pero utilizando disolventes adecuados se puede reducir de manera que se consiga una adecuada penetración en la piedra. En contrapartida, al tratarse de materiales de naturaleza química distinta a la piedra, sus propiedades son muy diferentes, particularmente el coeficiente térmico de dilatación o la alteración del material frente a los agentes atmosféricos.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla I.2 Consolidantes de materiales pétreos clasificados según su naturaleza química.

CONSOLIDANTES INORGÁNICOS	$CaCO_3$ $Ba(OH)_2$ M_2SiO_3, M=metal alcalino Estearatos de aluminio y cinc
CONSOLIDANTES ORGANOSILÍCICOS	Silicato de etilo Tetraetoxisilano Metiltrimetoxisilano Metiltrietoxisilano
CONSOLIDANTES ORGÁNICOS	Resinas de poliéster insaturado Resinas epoxi Polimetilmetacrilato Mezclas de metilacrilato y etilmetacrilato

Las resinas epoxi son uno de los grupos de consolidantes orgánicos más interesantes, ya que poseen la capacidad de formar delgadas películas duraderas con elevada resistencia mecánica y a la vez una excelente capacidad de adhesión a muchos sustratos [10].

Considerando las notables propiedades de este grupo de resinas se propone en este estudio su empleo como recubrimiento para la piedra natural, concretamente del mármol *Marrón Emperador*, para conseguir una mayor consolidación de la piedra y en consecuencia una mejora en sus propiedades mecánicas.

I.2 Resinas epoxi como recubrimientos

Las resinas epoxi se encuentran disponibles comercialmente hace más de 40 años y probablemente sean las resinas que tienen el mayor número de aplicaciones y las más diversas. La industria de recubrimientos superficiales es la mayor consumidora de resinas epoxi, pero el empleo de estas resinas no se restringe únicamente a este área, sino que también se usa en la industria aeroespacial, ingeniería civil, naval, industria del automóvil, etc. En la Tabla I.3 se incluyen algunas de las aplicaciones más importantes de las resinas epoxi.

A pesar de que las resinas epoxi tienen un precio más elevado que otras resinas utilizadas como recubrimientos (resinas fenólicas, resinas de poliéster insaturado, poliuretanos termoestables, etc) son las más empleadas en la industria, y sólo son superadas por las resinas acrílicas. Este elevado consumo se debe en primer lugar a sus excelentes propiedades adhesivas, así como a su capacidad de reticular sin la formación de productos de bajo peso molecular o volátiles convirtiéndose en sólidos de excepcionales propiedades mecánicas, y por último a su bajo índice de contracción durante el curado, lo que implica que los substratos sobre los que se aplican estos recubrimientos soportan adecuadamente las tensiones durante su uso.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla I.3 Aplicaciones más importantes de las resinas epoxi [11].

INDUSTRIA ÁEREA Y ESPACIAL	Partes estructurales de aviones, naves espaciales y satélites. Adhesivos Pinturas y recubrimientos de aviones
INDUSTRIA DEL AUTOMÓVIL	Imprimación para superficies Sellantes Adhesivos Componentes estructurales Estructuras de coches de carreras Componentes de máquinas
QUÍMICA	Recubrimientos para tanques de almacenaje Tuberías y recubrimientos de tuberías Filtros
INDUSTRIA ELÉCTRICA	Aislantes Adhesivos Recubrimientos de electrodomésticos
CONSTRUCCIÓN	Pavimentos industriales Lechada de carreteras y puentes Antideslizante para carreteras Adhesivos Sellantes Componentes de maquinas Cañerías Pinturas
ELECTRÓNICA	Tarjetas de circuito impreso Encapsulación de módulos electrónicos Adhesivos
COMIDA Y BEBIDAS	Recubrimiento de latas y bidones Recubrimiento de tubos flexibles
INGENIERÍA NAVAL	Imprimación y recubrimiento protector para barcos y estructuras

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En 2003, la producción de resinas epoxi en EEUU y este de Europa fue de 2.1 billones de dólares. Durante la década de los 70, se produjo un alto consumo de resinas epoxi en estos países que se tradujo en un crecimiento anual del 7-10%, pero este consumo descendió considerablemente hasta alcanzar un 2.5% por año en 2003 y se estima que será un 3.3% en 2008. Durante los próximos años se valora que en EEUU el consumo de resina epoxi se destinará principalmente al sector de los materiales compuestos; sin embargo, en el este de Europa el mayor consumo corresponderá a la industria de recubrimientos protectores. En Japón la demanda es menor, y se estima un crecimiento anual del 1%. Finalmente, China, Corea y Taiwán serán los mayores consumidores de resinas epoxi durante los próximos años con un crecimiento anual del 10%, 5-7% y 3.5% respectivamente dedicado fundamentalmente a los sectores de la construcción y de la automoción [12, 13].

I.2.1 Desarrollo histórico

En 1909, el químico ruso Prileschajew descubrió que las olefinas pueden reaccionar con ácido peroxobenzoico para formar epóxidos. En 1934, Schlack de *I. G. Farbenindustrie AG* patentó la preparación de poliaminas de alto peso molecular mediante la reacción de aminas con epóxidos, y entre los productos que preparó constató que el derivado de la reacción de epiclorhidrina (1-cloro-2,3-epoxipropano o ECH) con Bisfenol A (2,2'bis-(p-hidroxifenil)-propano o BPA) que era capaz de endurecer al adicionarle los correspondientes equivalentes de una amina; no obstante, Schlack e *I. G. Farbenindustrie AG* no repararon en la relevancia de este descubrimiento [14].

Fueron Pierre Castan de Suiza y Sylvan Greenlee de EEUU quienes reconocieron de forma simultánea e independiente el potencial de estas resinas. Castan utilizó este material como cementos dentales y patentó la obtención de éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA) a partir de ECH y BPA. Greenlee, sin embargo, patentó una resina basada en un proceso similar al de Castan pero de un mayor peso molecular obtenida al condensar DGEBA con BPA; la cual se usó como recubrimiento de superficies.

Hacia 1940 Daniel Swern estableció una nueva ruta para la obtención de resinas epoxi definiendo el actual proceso de obtención de resinas epoxi basado en la oxidación de compuestos insaturados con ácido peracético [14].

Finalmente, las resinas epoxi surgieron comercialmente en EEUU en el 1947. Este producto fue desarrollado por la compañía *Devoe-Raynolds* para utilizarlo como poliol precursor de un aceite sintético (Figura I.3).

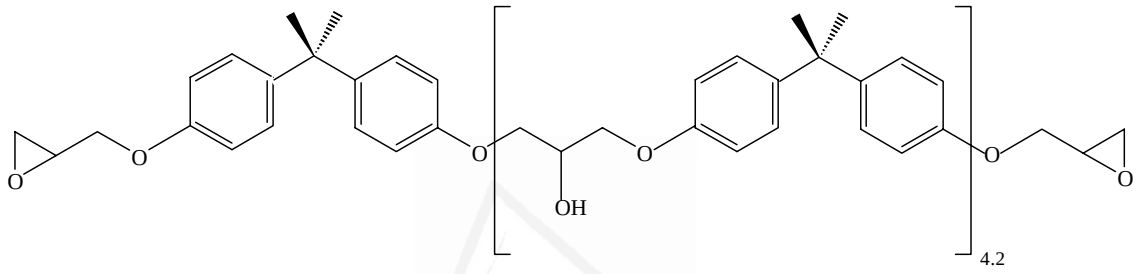


Figura I.3 Estructura de la primera resina epoxi comercial

Al final de la II Guerra Mundial se potenció el desarrollo de este tipo de aceites sintéticos propulsando la investigación de las resinas epoxi. Sin embargo, fue la compañía *Shell Chemical* quien introdujo el producto en el mercado como recubrimiento superficial protector debido a sus excelentes propiedades adhesivas y elevada resistencia mecánica y química.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

I.2.2 Síntesis de resinas epoxi

El término epoxi se refiere a un anillo que contiene un oxígeno enlazado a dos átomos de carbono. El epoxi más sencillo es el oxirano (óxido de etileno) y se trata de un anillo de tres miembros, y son los derivados de éste se conocen como resinas epoxi (Figura I.4 [15]). No consta un convenio en cuanto a la nomenclatura de estas resinas; de manera que se emplea frecuentemente el término resina epoxi o epoxídica, cuando correctamente se deberían nombrar como óxidos. También está extendido el uso del término glicidil para las resinas que poseen grupos epoxi en su formulación [16].

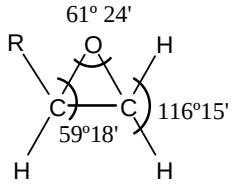


Figura I.4 Anillo de oxirano.

El término epoxi se aplica tanto al prepolímero como al polímero entrecruzado aunque la red formada tras el curado del sistema no contiene grupos epoxi. Se puede definir una resina epoxi como cualquier molécula que contiene más de un grupo 1,2-epoxi (tanto situado internamente, como terminal o en una estructura cíclica) capaz de convertirse mediante reacción con un entrecruzador en una red tridimensional termoestable.

Existen varios métodos de síntesis de epóxidos y los dos más utilizados son la epoxidación de alquenos con perácidos y la epoxidación mediante reacción de ECH con fenoles en medio básico [15] (Figura I.5).

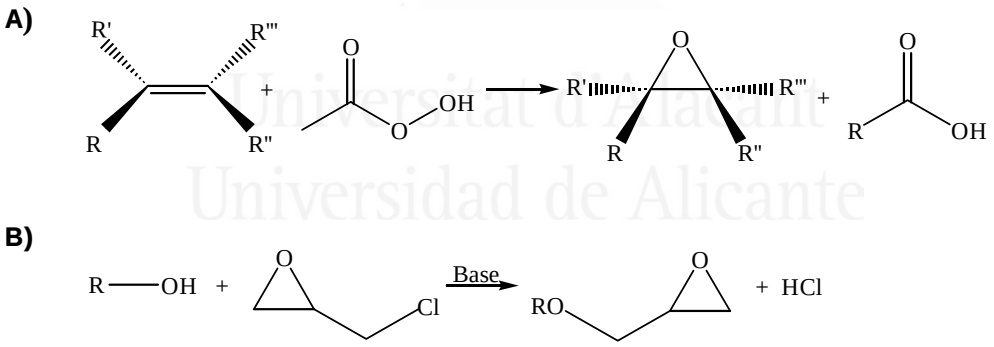


Figura I.5 Epóxidos formados por **A)** reacción con perácidos, **B)** reacción de un grupo fenol con ECH

El mecanismo por el que transcurre la síntesis de epóxidos a partir de olefinas y perácidos consiste en la adición electrofílica de un oxígeno al doble enlace -C=C- obteniendose como productos un epóxido y un ácido carboxílico [17].

En el caso de utilizar ECH y un fenol como precursores del epóxido, el mecanismo por el que transcurre la reacción es de sustitución S_N2. En primer lugar la base genera el fenolato

que ataca al epóxido con apertura antiMakornikov. Posteriormente se produce la reacción de sustitución al atacar el oxígeno al carbono unido al cloro, provocando su salida.

I.2.2.1 Epoxidación con perácidos

A principios del siglo XX se demostró que el ácido peroxobenzoico puede reaccionar con olefinas generando un epóxido y ácido benzoico [16]. Esta reacción es específica y con un elevado rendimiento, sin embargo no resultaba atractiva para la industria debido al elevado coste del ácido peroxobenzoico. Consecuentemente, se han investigado muchos perácidos siendo el ácido peracético el más comúnmente utilizado debido a su bajo peso molecular, alta eficiencia de epoxidación y buena estabilidad a temperatura ambiente [14].

La velocidad de epoxidación con perácidos depende entre otros factores de la estructura química de la olefina y del disolvente utilizado. En cuanto a la estructura de la olefina, la velocidad es sensible al número y tipo de sustituyentes en el doble enlace, siendo los sustituyentes que ceden carga al doble enlace los que aumentan la velocidad de reacción. Respecto a los disolventes deben utilizarse aquellos que no generen interacciones intermoleculares con el perácido ya que reducen el rendimiento de la reacción al solvatar al agente oxidante [14].

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

I.2.2.2 Epoxidación mediante reacción de fenoles con ECH

Las resinas epoxi más comúnmente utilizadas como recubrimiento son las obtenidas mediante reacción de BPA y ECH en medio básico [18]. La reacción se inicia con la formación del anión BPA^- que ataca al ECH produciendo la formación de MGEBA que contiene un anillo de oxirano y eliminando cloruro (Figura I.6).

El éter monoglicidílico de bisfenol A (MGEBA) sintetizado se transforma en DGEBA mediante la reacción con otro equivalente de ECH y manteniendo el medio básico (Figura I.7).

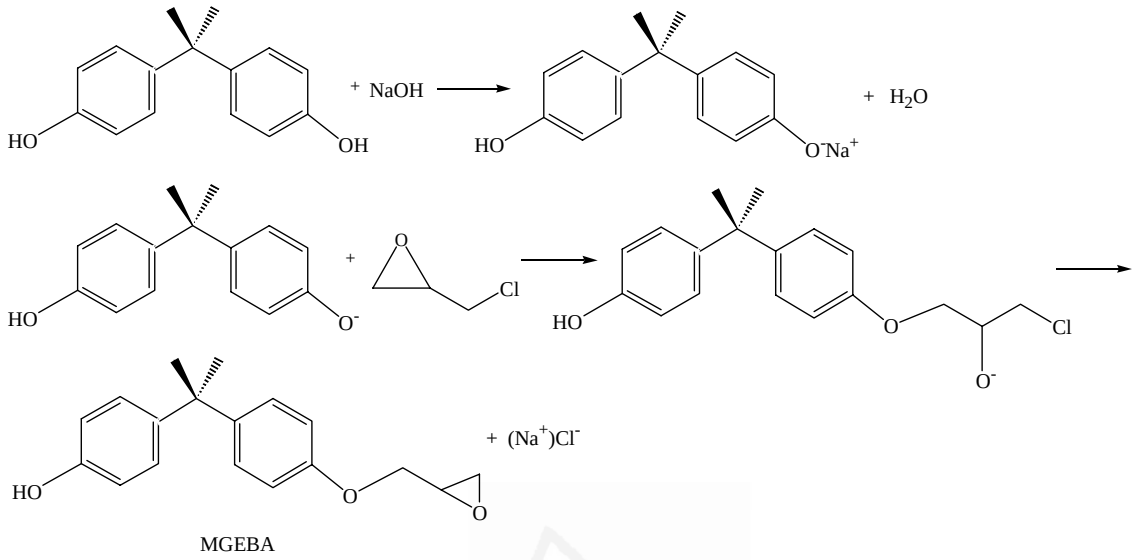


Figura I.6 Formación de MGEBA a partir de la reacción de BPA con ECH.

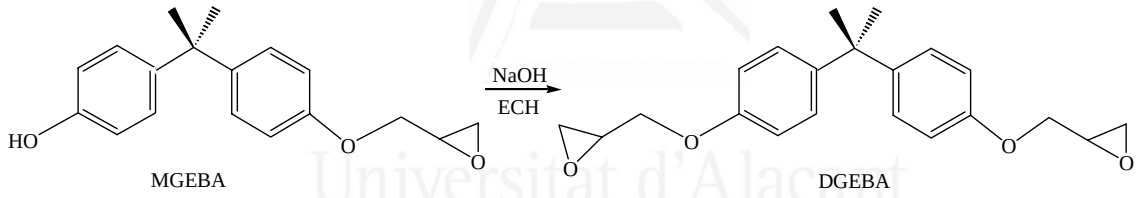


Figura I.7 Formación de DGEBA.

Los grupos epoxi terminales del DGEBA continúan reaccionando con BPA^- produciéndose la extensión de la cadena. Estas reacciones introducen grupos hidroxi en la estructura de las resina. Finalmente se obtienen polímeros lineales cuyos grupos terminales son dos anillos oxirano (Figura I.8). El peso molecular del prepolímero se controla mediante la relación molar ECH/BPA. Con un gran exceso de ECH se consigue una resina que es predominantemente DGEBA, n=0; generalmente las resinas comerciales tienen un valor de n=0.11-0.15, y conforme se reduce la relación ECH/BPA se obtienen cadenas más largas de prepolímero. Asimismo, la viscosidad del DGEBA aumenta al hacerlo el peso molecular.

Las propiedades de la resina epoxi dependen del procedimiento de síntesis. Por ejemplo, los prepolímeros de alto peso molecular tienen un número elevado de hidroxilos en la cadena que conferieren polaridad a la resina facilitando la adhesión y actuando como potenciales sitios activos para el entrecruzamiento. Sin embargo, las resinas epoxi de bajo peso

molecular son más reactivas puesto que la reactividad es proporcional al número de anillos de oxirano [19].

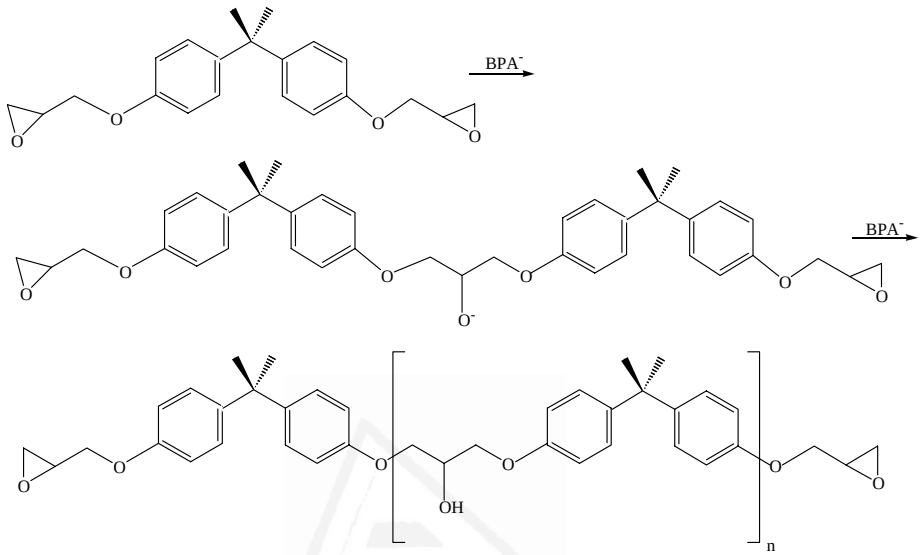


Figura I.8 Extensión de cadena en resinas derivadas de DGEBA.

Por estas razones, la reactividad del DGEBA se puede estimar a partir de los parámetros "peso por epóxido" (WPE) o "peso por hidroxilo" (WPH) definidos como los gramos de resina epoxi respecto a los gramos de grupo epoxi o de grupo hidroxilo.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

I.2.3 Curado de resinas epoxi

La propiedad más valiosa de las resinas epoxi es su capacidad de transformarse de líquido a un sólido termoestable mediante reacción química de sus grupos funcionales 1,2-epoxi [16]. Esta transformación se denomina curado de la resina y se puede realizar por dos vías, mediante reacciones de poliadición entre la resina y un endurecedor o vía homopolimerización. En ambos casos el proceso de curado consta de dos etapas; en primer lugar se produce un crecimiento lineal del polímero con ganancia de peso molecular hasta que se alcanza el punto de gel y comienza a ramificarse el polímero. Finalmente, una vez que las ramificaciones son suficientes, interaccionan entre sí, generando una red tridimensional insoluble e infusible [15, 20].

Durante el curado la viscosidad aumenta hasta que se alcanza la gelificación que produce un aumento brusco de la viscosidad. Por otro lado, la T_g (temperatura de transición vítrea) también aumenta al progresar la reacción de curado, de modo que se puede establecer una relación entre la T_g y el grado de curado. Para $_{Tg}$ menores a la temperatura de curado la reacción está controlada cinéticamente y la T_g aumenta gradualmente hasta alcanzar un valor similar al de la temperatura de curado; una vez que la T_g alcanza este valor la movilidad de las cadenas de polímero disminuye y el proceso se ralentiza, y la reacción pasa a estar regida por difusión.

Otro aspecto importante del curado de las resinas epoxi es la existencia de vitrificación, la cual se produce en resinas parcialmente reticuladas cuya T_g es mayor o igual a la temperatura de curado. En estas condiciones el proceso de curado está gobernado por difusión, el avance de la reacción es lento y la resina no puede curara completamente (es decir, alcanzar el valor de grado de conversión unidad) [21, 22], de modo que la fracción de resina sólida que queda sin reaccionar pasa a un estado vítreo que es parcialmente soluble.

I.2.3.1 Homopolimerización

Es el proceso de curado basado en la reacción de los grupos oxirano de la resina consigo mismos. Requiere la adición de pequeñas cantidades de catalizador como bases o ácidos de Lewis, o ácidos muy fuertes (superácidos), los cuales activan el anillo de oxirano provocando su apertura.

Las bases de Lewis contienen un par de electrones no compartidos en una de sus órbitas más externas; los cuales son susceptibles de ser cedidos a moléculas con baja densidad electrónica, tales como los carbonos de un anillo de oxirano. Las aminas terciarias son las bases de Lewis más empleadas para el curado de resinas epoxi [16] e inician la homopolimerización mediante un mecanismo aniónico. La cantidad de amina utilizada como catalizador es variable, pero generalmente nunca superior a 10-15 partes de amina por cada 100 partes de resina. Las aminas más utilizadas son trietilamina, trietanolamina y derivados de imidazol [23].

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

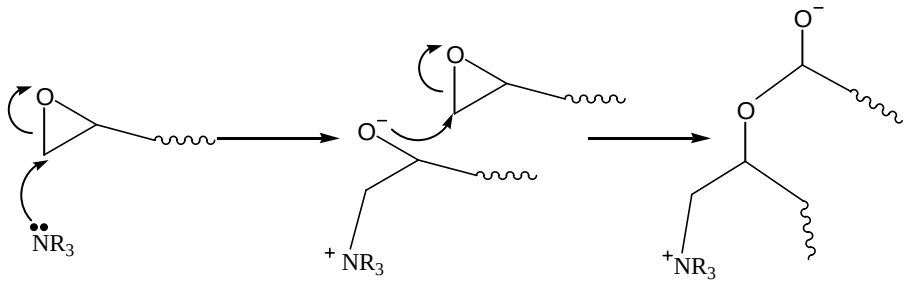


Figura I.9 Mecanismo aniónico de homopolimerización.

Como se muestra en la Figura I.9 conforme avanza la reacción el polímero va ganando peso molecular. Finalmente, es necesaria una especie con hidrógenos activos para acabar el proceso de homopolimerización formando un grupo hidroxi terminal a partir de uno de los oxígenos epoxi.

Greenlee, en 1955, advirtió que las aminas pueden reaccionar con ácidos de Lewis como haluros de boro para formar complejos del tipo dador-aceptor que actúan como catalizadores en la homopolimerización de resinas epoxi; estos complejos generan resinas epoxi altamente entrecruzadas con una elevada exotermicidad durante el curado, y son muy resistentes a sustancias químicas [24]. Asimismo, los ácidos de Lewis activan el anillo de oxirano mediante coordinación con el oxígeno (Figura I.10) iniciando la homopolimerización. El ácido de Lewis más utilizado en la industria es el BF_3 y generalmente se añade en cantidades menores a 5 partes por cada 100 partes de resina.

Los precursores ácidos son los más utilizados como iniciadores de reacciones de curado de resinas epoxi, pueden ser de dos tipos: bloqueados o latentes. Los precursores ácidos bloqueados funcionan por descomposición térmica para generar un ácido libre, y los precursores ácidos latentes son fotoiniciadores catiónicos constituidos en la mayoría de los casos por sales tipo *onio* de ácidos muy fuertes. La irradiación con luz UV de estas sales produce su descomposición generando un ácido prótico fuerte y el correspondiente contranión [18]. En ambos tipos de precursores ácidos el mecanismo de homopolimerización es de tipo catiónico (Figura I.11).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

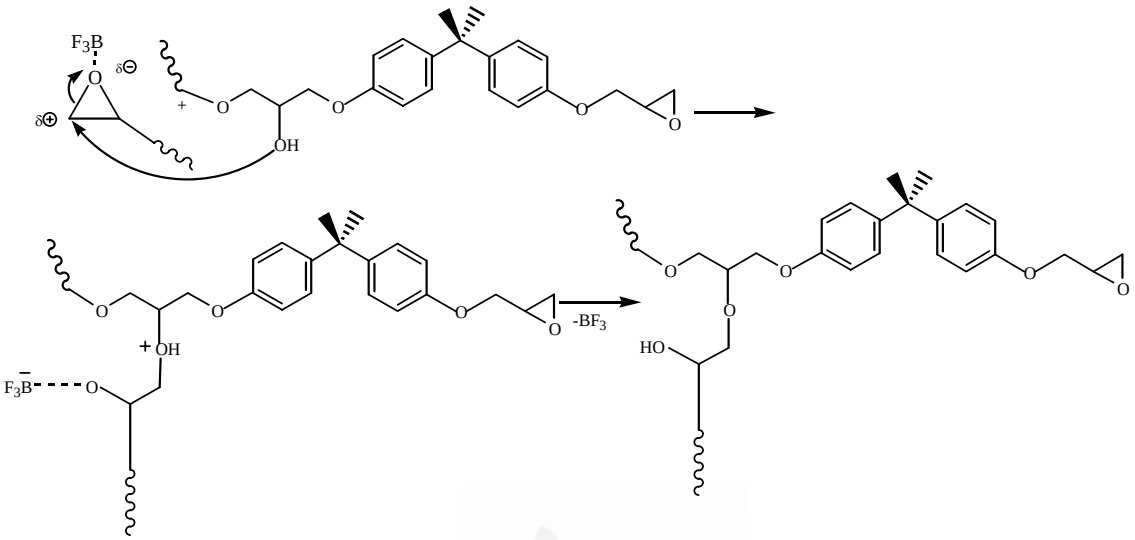


Figura I.10 Homopolimerización catalizada por ácidos de Lewis

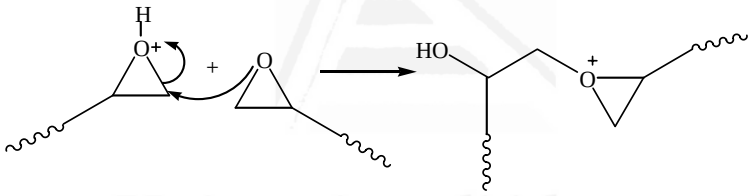


Figura I.11 Homopolimerización catalizada por superácidos.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

I.2.3.2 Agentes de curado para resinas epoxi

La forma más generalizada de conseguir convertir el prepolímero epoxi en una red tridimensional infusible es la adición de agentes entrecruzadores, también conocidos como agentes de curado o endurecedores. Los endurecedores son capaces de reaccionar con los grupos 1,2-epoxi mediante reacciones de poliadición formando enlaces covalentes. Este proceso de reticulación o curado transforma la resina líquida en un sólido que para bajos grados de conversión es frágil pero para conversiones cercanas a la unidad es un sólido tenaz de excelentes propiedades mecánicas. Por esto es fundamental la selección adecuada del endurecedor ya que las propiedades del epoxi curado dependerán directamente de esta

elección. En la Tabla I.4 se incluye una estimación de los porcentajes de consumo mundial de los diferentes endurecedores durante el año 1989 [24].

Tabla I.4 Agentes de curado más consumidos en la industria de resinas epoxi.

ENDURECEDORES	*% CONSUMO*
Aminas	
Alifáticas	10
Cicloalifáticas	7
Aromáticas	3
Diciandiamida	2
Poliamidas	16
Poliamidoaminas	7
Resinas fenol y amino-formaldehido	16
Poliésteres funcionalizados con ácidos carboxílicos	22
Anhídridos	12
Polisulfuros y polimercaptanos	3
Catalizadores	2

a. *Agentes de curado que contienen nitrógeno*

a.1 *Aminas*. Los grupos epoxi reaccionan a temperatura ambiente con aminas primarias para dar aminas secundarias, y con secundarias para dar terciarias. Las terciarias necesitan mayor temperatura para reaccionar dando compuestos de amonio cuaternario. El mecanismo de reacción por el que transcurre el curado con aminas consiste en la apertura del anillo de oxirano mediante el ataque nucleofílico de la amina (Figuras I.12 y I.13).

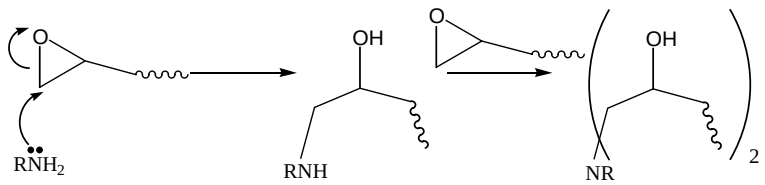


Figura I.12 Mecanismo de curado con aminas primarias y secundarias

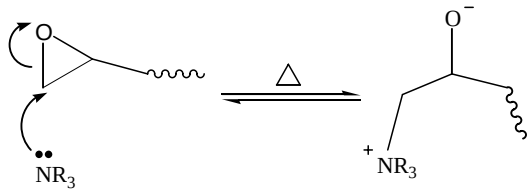


Figura I.13 Mecanismo de curado con aminas terciarias.

Cuando existen hidrógenos activos en la amina (primarias y secundarias) la velocidad de reacción es mayor porque se facilita la transferencia de un hidrógeno para formar un grupo hidroxi a partir del oxígeno del oxirano. En el caso de las aminas terciarias es necesaria la cesión de hidrógenos activos desde otro componente de la formulación adhesiva porque de lo contrario el curado derivaría en homopolimerización. Consecuentemente la reactividad de las aminas depende del grado de sustitución siendo el orden de reactividad el siguiente: primarias>secundarias>>terciarias.

La elección de la amina como endurecedor es fundamental en la formulación epoxi, ya que no sólo determinará la velocidad de reacción y la temperatura de curado sino también las propiedades finales del recubrimiento. Las aminas primarias, dado que poseen dos hidrógenos activos, son capaces de entrecruzar la resina epoxi resultando en una red tridimensional de elevada resistencia mecánica. Sin embargo, las aminas secundarias deben contener al menos dos grupos amino para producir entrecruzamiento, ya que de no ser así, se precisará que la amina terciaria resultante de la reacción de la amina secundaria con el grupo epóxido sea lo suficientemente electronegativa como para promover la reacción de curado con un grupo epóxido.

Las aminas más utilizadas como endurecedores en la tecnología de las resinas epoxi para uso como recubrimiento son: dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA) e isoforóndiamina (IPDA).

En la Tabla I.5 se resumen algunas propiedades de la resina epoxi curada en función del tipo de amina utilizada y de la temperatura de curado [11].

Tabla I.5 Clasificación de distintos tipos de aminas como endurecedores y propiedades que confieren a la resina epoxi.

AMINAS ALIFÁTICAS-CURADO A TEMPERATURA AMBIENTE
Amplio intervalo de productos con diferentes propiedades. Alta reactividad y velocidad de curado. Buena resistencia química, particularmente a los disolventes.
AMINAS CICLOALIFÁTICAS-CURADO A TEMPERATURA AMBIENTE
Elevado brillo en las películas curadas y elevada estabilidad del color. Buena adhesión y buena resistencia química. Amplio intervalo de tiempo de curado y de tiempo abierto.
AMINAS AROMÁTICAS-CURADO A TEMPERATURA AMBIENTE
Amplio intervalo de tiempo abierto y ciclos de curado. Excelente resistencia química. Elevado brillo y color oscuro.
AMINAS ALIFÁTICAS, CICLOALIFÁTICAS Y AROMÁTICAS-CURADO CON TEMPERATURA
Elevada resistencia a la temperatura. Generalmente buenas propiedades eléctricas y mecánicas y muy buena resistencia química.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

a.2 *Amidas [16]*. Las amidas son poco reactivas con los grupos epoxi por lo que es necesario utilizar elevadas temperaturas para conseguir el curado. Por ello son poco utilizadas como agente de curado, no obstante se emplean como aceleradores de tipo ácido de Lewis.

Las amidas simples no son utilizadas como agente de curado, pero sí se emplean las obtenidas por reacción de una amina alifática y un ácido carboxílico (amidopoliaminas). Las amidopoliaminas curan a través de la amina y se emplean como alternativa a las aminas alifáticas ya que al tener pesos moleculares mayores son menos volátiles y menos tóxicas. En contrapartida puede existir cierta incompatibilidad entre el agente de curado y la resina epoxi dependiendo de la longitud de cadena del ácido carboxílico de partida.

b. *Agentes de curado que contienen oxígeno*

b.1 *Ácidos Carboxílicos y anhídridos.* Aunque su uso está menos extendido que el de las aminas, es la segunda familia más empleada como agente de curado de resinas epoxi. El mecanismo de curado consiste en el ataque del ácido carboxílico al grupo epoxi por el carbono menos sustituido generando un hidroxiéster (Figura I.14)

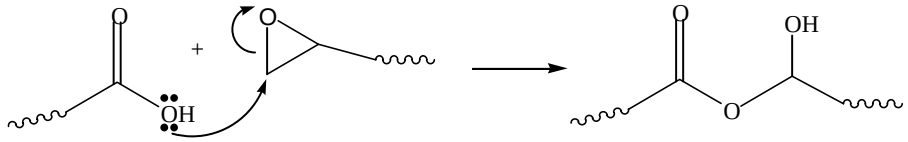


Figura I.14 Mecanismo de curado con ácidos carboxílicos.

En algunos casos se prefiere emplear anhídridos de ácidos en lugar de poliaminas com agentes de curado debido a su mayor tiempo abierto, baja exotermicidad durante el curado y menos irritabilidad en la piel. Sin embargo, al ser higroscópicos no pueden estar expuestos a la atmósfera durante largos periodos de tiempo, y requieren elevadas temperaturas de curado para conseguir las propiedades óptimas de la resina epoxi [14].

El curado de resinas epoxi con anhídridos de ácido se inicia con la reacción de los grupos hidroxi de la resina y el anhídrido generando un ácido carboxílico y un éster, y la segunda etapa de la reacción es equivalente al mecanismo de reacción de las resinas epoxi con ácidos carboxílicos. En muchos casos se utilizan aminas, fenoles o ácidos como catalizadores.

b.2 *Fenoles.* Las resinas epoxi basadas en DGEBA pueden ser entrecruzadas con resinas fenólicas generando recubrimientos con excelentes propiedades a elevadas temperaturas, resistentes a la corrosión y a la abrasión que son utilizados como revestimientos internos en botes de comida, revestimiento de tuberías y cables [11]. La reacción con fenoles ocurre predominantemente en el carbono menos sustituido (Figura I.15) y se trata de una reacción extremadamente lenta a temperatura ambiente; por ello es necesario aplicar elevada temperatura y/o emplear catalizadores de tipo ácido parta aumentar la velocidad de reacción.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

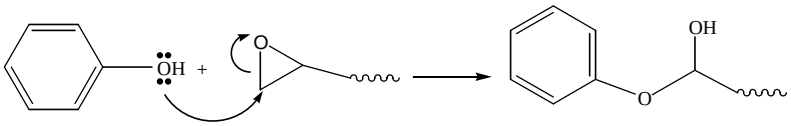


Figura I.15 Mecanismo de curado con fenoles

c. *Agentes de curado que contienen azufre*

c.1 *Mercaptanos*. Los mercaptanos reaccionan con la resinas epoxi para dar sulfuros. La reacción puede ser catalizada por aminas terciarias que transforman el mercaptano en un anión mercáptido, especie mucho más reactiva (Figura I.16).

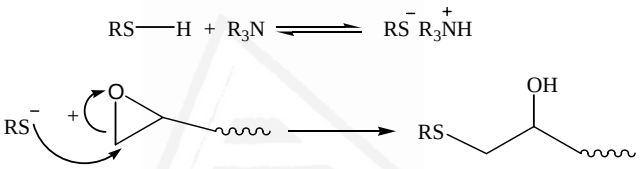


Figura I.16 Mecanismo de curado con mercaptanos.

Los mercaptanos más empleados para el curado de resinas epoxi son los polímeros derivados de la reacción de bis(cloroetil)formol y polisulfuro de sodio.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

I.2.4 Aditivos para resinas epoxi [24]

Además de los dos ingredientes principales de una resina epoxi, el compuesto con los grupos oxirano y endurecedor, se pueden incorporar distintos aditivos para impartir propiedades específicas, incluyendo el control de la viscosidad del prepolímero que determina directamente el modo de aplicación de la resina, o el coste mediante la incorporación de diluyentes. Asimismo se puede impartir flexibilidad por incorporación de diferentes aditivos, o por el contrario, se puede aumentar el módulo de Young del recubrimiento epoxi al incorporar cargas. En definitiva los aditivos son capaces de adecuar los parámetros del sistema epoxi para optimizar las propiedades del recubrimiento.

I.2.4.1 Diluyentes

Los diluyentes se utilizan para disminuir la viscosidad del prepolímero y facilitar el procesado del recubrimiento epoxi. Sin embargo al introducir diluyentes en una formulación epoxi, no sólo se modifica la viscosidad del prepolímero sino que también se alteran otras propiedades, tales como la adhesión o el módulo de Young del sistema reticulado. La magnitud de estas modificaciones depende fundamentalmente del diluyente utilizado y de la cantidad introducida en la formulación. En la tecnología de los recubrimientos epoxi los diluyentes se clasifican en no reactivos y los reactivos.

a. *Diluyentes no reactivos*

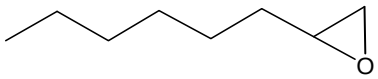
Dentro de este grupo se encuentran distintos compuestos aromáticos como tolueno o xileno que son capaces de reducir la viscosidad de resinas epoxi basadas en DGEBA a un 20% de su valor inicial en condiciones normales de presión y temperatura. Normalmente el impacto en las propiedades mecánicas del recubrimiento no es dramático; no obstante para elevadas cantidades de diluyente el curado de la resina se dificulta, deteriorando considerablemente sus propiedades mecánicas.

b. *Diluyentes reactivos*

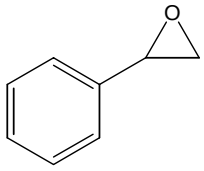
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

b.1 *Diluyentes reactivos que contienen grupos epoxi.* Se consideran dos tipos de diluyentes, los que contienen sólo un grupo epoxi y los que son polifuncionales. Algunos diluyentes reactivos son el óxido de octileno, el óxido de estireno, el éter glicidílico de butilo, el dióxido de butadieno etc. (Figura I.17). En todos los casos el diluyente participa en el proceso de curado al contener grupos epoxi; sin embargo si se adiciona en elevada concentración se dificulta el curado de la resina epoxi.

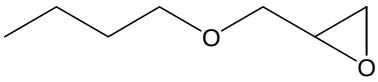
Mustata y Bicu [25] estudiaron el curado de dos resinas epoxi basadas en DGEBA y en éter diglicidílico de hidroquinona (DGEHQ), ambas modificadas con el diluyente reactivo epoxianilina, comprobando que las energías de activación eran menores para los sistemas sin modificar.



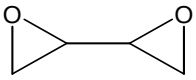
Óxido de octileno



Óxido de Estireno



Éter diglicidílico de butilo

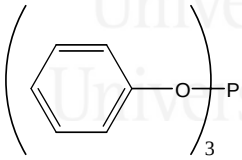


Dióxido de butadieno

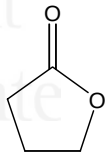
Figura I.17 Diluyentes reactivos que contienen grupos epoxi.

b.2 *Diluyentes reactivos que no contienen grupos epoxi.* Aunque son menos empleados, en algunos casos se utilizan diluyentes que no reaccionan con el anillo de oxirano. Entre los más comúnmente utilizados se encuentran el trifenil fosfito y los compuestos basados en lactona como la butirolactona (Figura I.18). Ambos compuestos muestran elevada eficacia para reducir la viscosidad de las resinas epoxi.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Trifenil fosfito



butirolactona

Figura I.18 Diluyentes reactivos que no contienen grupos epoxi.

I.2.4.2 Plastificantes y flexibilizantes

Para disminuir la dureza y rigidez de los recubrimientos epoxi se introducen compuestos con larga cadena hidrocarbonada larga en la formulación que se encastran en la red tridimensional del epoxi reticulado. La diferencia fundamental entre plastificantes y flexibilizantes estriba en que los primeros no son reactivos, mientras que los segundos

reaccionan con el sistema epoxi durante el curado. Los flexibilizantes no sólo afectan a la rigidez del recubrimiento, sino que reducen la exotermicidad durante el curado, y mejoran la resistencia a la cizalla, al pelado en T y al impacto. Entre otros, los flexibilizantes más utilizados son las poliamidas, los polímeros terminados en grupos carboxílicos, los polisulfuros, etc.

Lapique y Redford [26] estudiaron el efecto plastificante del agua en una resina epoxi comercial tras someterla a ensayos de envejecimiento acelerado en vapor de agua a 40ºC durante 40 días. Mientras que el módulo de Young y la tensión de ruptura en los ensayos de tracción disminuían, la deformación a la ruptura y la plasticidad aumentaban.

I.2.4.3 Modificación con elastómeros

Existen distintos tipos de materiales elastoméricos que aumentan la tenacidad de los recubrimientos epoxi. Los cuatro tipos más importantes son: cauchos reactivos de butadieno-acrilonitrilo, polisiloxanos, fluoroelastómeros y elastómeros de acrilato. En todos los casos para que la modificación tenga éxito es necesario optimizar la compatibilidad entre la resina epoxi y el material elastomérico, ya que la miscibilidad entre éste y la resina epoxi determina la tenacidad del sistema. Para conseguir una mejora significativa de la tenacidad inicialmente el caucho debe interaccionar químicamente con el prepolímero para que cuando comience a reticular la resina epoxi precipite generando una morfología segmentada con partículas de caucho dispersas y enlazadas a la matriz polimérica.

Calabrese y Valenza [27] adicionaron un caucho de butadieno-acrilonitrilo modificado con grupos carboxílico en los extremos de las cadenas a una resina epoxi consistente en una mezcla de DGEBA y éter diglicidílico del bisfenol F (DGEBF). Estudiaron su efecto sobre la cinética de curado y la gelificación y encontraron que la velocidad de reacción aumentaba al adicionar caucho y que el tiempo de gel disminuía.

Rintzenthaler *et al.* [28] adicionaron polimetacrilato de metilo (PMMA) a una resina epoxi del tipo DGEBA para aumentar su tenacidad; como agentes de curado emplearon tres aminas, 4,4´-diaminodifenil sulfona (DDS), 4,4´-dimetilendianilina (MDA) y 4,4´metilenbis(3-cloro-2,6-dietilanilina) (MCDEA). Encontraron que la resina y el PMMA eran miscibles antes de adicionar el agente de curado; sin embargo, para el sistema de tres componentes existían dos

comportamientos diferenciados. Durante el curado con DDS y MDA el sistema se desfasaba antes de producirse la gelificación y para el MCDEA el sistema no desfasaba. La adición de PMMA descencendía el valor de la T_g pero no afectaba al valor del módulo elástico.

I.2.4.4 Cargas

Además del endurecedor y la resina epoxi, las cargas son el ingrediente más utilizado en la mayoría de las formulaciones epoxi. La adición de cargas a recubrimientos poliméricos produce materiales híbridos orgánico-inorgánico cuyas propiedades se balancean entre la resistencia mecánica y flexibilidad de la matriz orgánica adhesiva y la dureza y estabilidad térmica del refuerzo inorgánico [29]. Asimismo la incorporación de cargas a adhesivos facilita el procesado de materiales dotándolos de propiedades mecánicas y térmicas optimizadas.

Las cargas son materiales sólidos inorgánicos con distintas formas geométricas (pulverulentas, esferas o partículas, fibras, etc.) y se pueden dividir en inertes o diluyentes y activas o reforzantes. Las cargas inertes o diluyentes se utilizan para abaratar costes sin perjudicar las propiedades mecánicas y térmicas del polímero curado. Las cargas activas o reforzantes son más caras, pero son capaces de mejorar ostensiblemente las propiedades reológicas y mecánicas del adhesivo ostensiblemente [30].

Las cargas se añaden a los adhesivos y recubrimientos por varias razones, una de las cuales es la reducción de costes de un material. En el caso de la incorporación de cargas a recubrimientos de resinas epoxi existen algunas particularidades adicionales [31].

a. *Densidad.* Las cargas se pueden utilizar para aumentar o reducir la densidad de un polímero. El intervalo de densidades de las cargas oscila entre 10 g/cm^3 y 0.03 g/cm^3, de modo que por combinación entre materiales y cargas se puede obtener un amplio rango de densidades en materiales híbridos orgánico-inorgánico. Se pueden preparar materiales de elevada densidad o densidad media (como ocurre en materiales reforzados con fibra de vidrio), hasta materiales de muy baja densidad (adición de espumas o esferas huecas).

b. *Propiedades ópticas.* Las propiedades ópticas de un material híbrido dependen de las

propiedades físicas de la carga y de la matriz. Por ejemplo, si ambos son miscibles, la transparencia de un material híbrido es función de los materiales de partida, de las proporciones de refuerzo y matriz, y de como se encuentra dispersa la carga en la matriz polimérica. Si la carga y la matriz están desfasados se obtiene un producto relativamente opaco.

c. *Color*. Las cargas permiten impartir color a los adhesivos. Muchas cargas tienen un color que las hacen útiles para, por ejemplo, impartir color blanco (tales como el óxido de titanio) o un amplio intervalo de colores (óxidos de hierro). En los últimos años se está utilizando polvo de metal en combinación con pigmentos para conseguir un aspecto metálico en materiales híbridos.

d. *Propiedades térmicas [24]*. La adición de cargas puede modificar las características térmicas de las resinas epoxi, incluyendo la exotérmicidad, la conductividad térmica y el coeficiente de expansión térmico. Así, la adición de cargas disminuye la exotermicidad durante el curado de las resinas ya que decrece la cantidad relativa de la resina en la formulación. Además la adición de cargas afecta a la conductividad térmica en mayor o menor medida en función de su concentración y conductividad. Por ejemplo, las esferas huecas se utilizan como carga para conseguir recubrimientos aislantes y por el contrario se utilizan los polvos de metales se usan para aumentar la conductividad de los adhesivos. La adición de metales en la concentración apropiada también reduce el coeficiente de expansión térmico del adhesivo.

e. *Propiedades eléctricas*. La mayoría de las formulaciones de resinas epoxi, como la mayoría de polímeros, tienen una elevada resistividad eléctrica. La conductividad eléctrica de un material puede aumentarse por la adición de cargas conductoras como los metales en forma de polvo o filamentos, o bien se pueden conseguir materiales aislantes por adición de refuerzos cerámicos o esferas de vidrio huecas.

f. *Contracción*. Cuando las resinas epoxi polimerizan y se entrecruzan experimentan un relativo pequeño grado de contracción que en algunas aplicaciones puede ser indeseable debido a que someten a los adherentes de la unión a tensiones. Al añadir cargas diluyentes o materiales elastoméricos como aditivos se reduce el grado de

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

contracción debido a que se introduce un material inerte que no participa en el proceso de curado en la red tridimensional reticulada de la resina epoxi.

g. *Reología.* La incorporación de cargas a una resina epoxi aumenta la viscosidad y en muchos casos la máxima cantidad de carga que se puede adicionar se limita por la viscosidad máxima que admite el procesado o la aplicación del recubrimiento. Asimismo existen cargas activas que dotan a la resina epoxi de un comportamiento no Newtoniano (como es el caso de la sílice pirogénica, que es capaz de conferir tixotropía y pseudoplasticidad cuando se añade en cantidad suficiente).

h. *Propiedades mecánicas [32].* El uso de cargas afecta a las propiedades mecánicas de las resina epoxi. En líneas generales, las cargas refuerzan e imparten resistencia a la abrasión, resistencia a la tracción (sobre todo las fibras), resistencia al impacto, resistencia a la flexión, tenacidad, etc. a los recubrimientos.

i. *Reactividad química***.** Algunas cargas se adicionan para modificar la reactividad química de la resina epoxi, ya que afectan a su velocidad de curado, o bien desplazan el equilibrio de la reacción hacia productos o reactivos. Con ello también se consigue controlar la exotermicidad de proceso de curado; o en algunos casos, hacer miscibles materiales incompatibles.

j. *Consideraciones medioambientales.* Los cargas puede actuar como supresores del fuego, aumentado la temperatura de ignición de un material, pueden reducir la formación de humos al aumentar la cantidad de cenizas en el material, etc. Además se pueden utilizar para mejorar las propiedades mecánicas de productos reciclados. Las cargas en general son productos naturales de origen mineral de modo que no son potencialmente agresivas al medioambiente; sin embargo su procesado y las matrices en las que se embeben pueden generar productos tóxicos. Por tanto, la gestión de residuos que contienen cargas deben ser especialmente controlada y sistematizada para minimizar posibles contaminaciones al medioambiente.

Mediante la adición de carga se modifican diferentes propiedades de los recubrimientos tales como son la viscosidad del prepolímero, la tenacidad, la resistencia al impacto, a la flexión o a la abrasión entre otras, de modo que para conseguir óptimas prestaciones deben

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

considerarse distintas características de las cargas. Los parámetros más importantes a ponderar son el tamaño de partícula y su distribución, la superficie específica, y la química superficial ya que determinan notablemente el grado de dispersión de la carga en el seno del polimero.

a. *Tamaño de partícula.* El intervalo de tamaños de partícula de las cargas oscila entre unos pocos nanómetros a décimas de milímetro. El tamaño menor de partícula (por debajo de 10 nm) corresponde a los cargas obtenidas mediante métodos sintéticos, tales como la sílice pirogénica o el dióxido de titanio ultrafino. Las cargas minerales de pequeño tamaño de partícula y los pigmentos, junto a algunos refuerzos sintéticos tienen un tamaño de 100 nm aproximadamente. Los metales pulverulentos tienen mayor tamaño entre 1-10 μm aproximadamente; finalmente, las partículas de mayor tamaño son cargas inertes de menor precio (carbonatos de calcio) o difíciles de pulverizar (cuarzo).

La selección del tamaño medio de partícula está determinado por dos factores fundamentalmente. Por un lado los pequeños tamaños de partícula proporcionan buenas propiedades reológicas y mecánicas a los adhesivos; sin embargo, un tamaño de partícula excesivamente pequeño puede conducir a la aglomeración de las partículas de la carga en el seno del material durante su procesado resultando en una mala dispersión y unas pobres propiedades mecánicas y reológicas. Por tanto, se debe llegar a una relación de compromiso entre tamaño de partícula y capacidad de dispersión de las cargas en función de la aplicación final del material compuesto.

b. *Distribución del tamaño de partícula [33].* Se obtienen mediante métodos granulómetricos y de sedimentación y determinan en gran medida el grado de interacción carga-polímero. Las distribuciones amplias de tamaño de partícula conducen a bajas dispersiones en la matriz polimérica, pudiéndose producir desfases de las mezclas al sedimentar las partículas de mayor densidad. No obstante, conforme se hace más estrecha la distribución de tamaño de partícula la dispersión de la carga en el polímero es más estables y las propiedades termo-mecánicas y reológicas conseguidas son más homogéneas.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

c. *Superficie específica [34].* Es una de las propiedades más importantes de los cargas. Muchas propiedades que imparten las cargas a los recubrimientos se relacionan directamente con esta propiedad, particularmente en los sistemas en los que existe adsorción o reacción entre las cadenas de polímero y la carga. Las partículas mayores y no porosas como los metales, partículas obtenidas por fusión, y las esferas de vidrio son las que poseen las menores superficies específicas, seguidas de las partículas minerales. Los cargas con pequeño tamaño de partícula y no porosas poseen una superficie específica media (carbonatos de calcio). Las partículas de menor tamaño que tienen capacidad de formar agregados con huecos interparticulares, y minerales de alta porosidad dotan a las cargas de una elevada superficie específica (nanoarcillas laminares).

d. *Capacidad de dispersión.* La aglomeración y floculación de dos o más partículas es inversamente proporcional al tamaño de partícula, y las fuerzas responsables de estos fenómenos son las fuerzas física no específicas de Van der Waals entre las partículas, lo que afecta adversamente a la estabilidad de la carga dispersada en la matriz polimérica. Del mismo modo puede producirse la sedimentación o desfase de la carga en el polímero debido a la distinta polaridad entre ambos. Para solucionar este problema existen dos posibles vías: (1) la funcionalización de la carga para aproximar la polaridad de los componentes; (2) el empleo de un agente dispersante o surfactante.

e. *Química superficial.* La reactividad de una carga procede de su composición química y superficial y determina en gran medida la compatibilidad con la matriz. En general la interacción carga-polímero se incrementa con la presencia de grupos polares superficiales que facilitan la formación de enlaces físicos polares de Van der Waals y/o enlaces de hidrógeno.

f. *Precio.* Salvo las cargas sintéticas y funcionalizadas que son más caras, las cargas se adicionan para abaratar costes durante la manufactura y en el producto final. No obstante, el uso de cargas para rebajar el precio de un producto es cada vez menos frecuente en la industria, puesto que la demanda que existe de materiales

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

tecnológicamente sofisticados requiere cargas reforzantes que en algunos casos son más caras que la matriz en la que se encuentran embebidas.

Tabla I.6 Tipos de carga y propiedades que imparten.

CARGA	*PROPIEDAD QUE IMPARTEN*
Aluminio	Facilidad de procesado, resistencia al impacto, conductividad térmica, propiedades mecánicas y estabilidad dimensional.
Alúmina	Resistencia a la abrasión, resistividad eléctrica, estabilidad dimensional, tenacidad y conductividad térmica.
Alumino silicato	Resistencia química, estabilidad dimensional, y pigmentación.
As_2O_5	Resistencia térmica
BeO	Conductividad térmica
$CaCO_3$	Pigmentación, estabilidad dimensional, facilidad de procesado y propiedades mecánicas
$CaSO_4$	Estabilidad dimensional.
$CaSiO_3$	Propiedades mecánicas
Negro de carbón	Refuerzo, pigmentación, conductividad térmica y conductividad eléctrica
Cobre	Conductividad eléctrica, conductividad térmica y propiedades mecánicas
Sílice coloidal	Tixotropía
Fibra de vidrio	Resistencia al impacto
Grafito	Lubricante, pigmentación, conductividad térmica, conductividad eléctrica y resistencia a la abrasión
Microesferas de vidrio	Reducción de la densidad
Silicato de litio y aluminio	Coeficiente de expansión térmico
Mica	Resistencia eléctrica, propiedades dieléctricas, resistencia química, tenacidad, resistencia a la humedad y lubricante.
MoS_2	Lubricante
Cuarzo	Propiedades eléctricas y estabilidad dimensional
Arena	Resistencia a la abrasión y conductividad térmica
Sílice	Resistencia a la abrasión, propiedades eléctricas, estabilidad dimensional, conductividad térmica y resistencia a la humedad.
TiO_2	Pigmentación y propiedades dieléctricas.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Muchas y diferentes son las cargas que han sido utilizadas para reforzar resinas epoxi, cada una de ellas con un objetivo distinto. En la Tabla I.6 se resumen las propiedades que confieren distintas cargas a los recubrimientos epoxi [24].

Entre todas las cargas, la sílice pirogénica es sin duda una de las empleadas en las formulaciones de adhesivos y recubrimientos. La sílice pirogénica como carga en adhesivos imparte viscosidad, tixotropía y pseudoplasticidad [35]; asimismo, el uso de nanopartículas dispersas en una matriz polimérica mejoran la tenacidad, la resistencia al impacto y a la flexión [36, 37, 38].

En este estudio se propone la adición de sílice pirogénica al prepolímero epoxi para aumentar su viscosidad y evitar el goteo del recubrimiento sobre las baldosas de mármol *Marrón Emperador* conferir tixotropía y pseuplasticidad al recubrimiento para facilitar su aplicación sobre las baldosas y finalmente mejorar la tenacidad, la resistencia al impacto y a la flexión de los recubrimientos empleados como consolidantes del mármol *Marrón Emperador*.

I.3 Sílice pirogénica como carga en resinas epoxi

I.3.1 Estudios más recientes (2001-2008)

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Hasta la fecha, un gran número de cargas han sido adicionadas a las resinas epoxi para aumentar su tenacidad, mejorar sus propiedades térmicas y mecánicas, etc. En esta sección se realiza un breve resumen de las más recientes investigaciones más recientes referentes a la adición de cargas inorgánicas derivadas de sílice a matrices epoxi.

I.3.1.1 Dispersión de la carga

La mejora de las propiedades mecánicas de un material reforzado con nanopartículas depende directamente de la adecuada dispersión de éstas en la matriz polimérica. Zheng *et al.* [39] estudiaron el efecto de la dispersión de una nanosílice en una resina epoxi. El problema de la adición de cargas de pequeño tamaño de partícula a polímeros o monómeros es su tendencia

a aglomerarse durante su procesado, dificultando su dispersión. Para evitar la formación de agregados es necesario compatibilizar la química superficial de la carga y de la matriz polimérica e igualmente optimizar el modo de incorporación de la carga a la matriz. Zheng y colaboradores siguieron tres estrategias distintas para dispersar la nanosílice, i) la nanosílice se dispersó en la matriz polimérica utilizando ultrasonidos a 120ºC durante 20min., ii) se trató superficialmente la nanosílice con un agente de acoplamiento y se procedió de igual modo que en el protocolo anterior; y finalmente, iii) la nanosílice tratada y dispersa mediante ultrasonidos se agitó junto a la resina epoxi a 24000 rpm. Se encontró que el mayor grado de dispersión se conseguía para el tercer caso que era el que presentaba una mayor resistencia al impacto y mayor módulo de Young en la resina epoxi.

Davis *et al.* [40] estudiaron las estructuras de materiales híbridos epoxi/sílice utilizando 3-glicidoxipropil-trimetoxisilano (GPTMS) como fuente de sílice. Esta molécula con un grupo epoxi terminal tiene una elevada capacidad de dispersión en resinas epoxi. Encontraron que la amina utilizada como agente de curado (dietilentriamina, DETA) era capaz de reaccionar tanto con la resina como con el GPTMS y aumentar la densidad de entrecruzamiento de la red reticulada.

Yasmin *et al.* [41] estudiaron la adición de un filosilicato como carga a una resina epoxi. La dispersión se realizó con un laminador de tres rodillos. Con este procesado se generaba una dispersión de la carga por fuerzas de cizalla generadas por los rodillos que extienden los filosilicatos sobre la resina para conseguir su completa exfoliación. Se comprobó mediante TEM que al aumentar la cantidad de carga el espaciado laminar en los filosilicatos disminuía. Sin embargo, a pesar de que la exfoliación no era óptima, el módulo de Young en la resina epoxi aumentaba y la deformación y la tensión de ruptura descendían.

Finalmente, Teh *et al.* [42] desarrollaron una estrategia para la incorporación de sílice mineral en elevadas concentraciones, 80, 85, 90 y 95%, a una resina epoxi comercial. La metodología consistió en el mezclado con mortero de la sílice con su correspondiente cantidad de resina durante 20 min, seguida de la adición del endurecedor, compresión con prensa manual, curado a 100ºC durante 2h y post-curado a 175ºC durante 4h. Los resultados mostraron que el aumento de la cantidad de carga impartía un mayor módulo elástico a la resina epoxi, sin embargo, para los mayores porcentajes de carga estudiados, 90 y 95%, debido

a la baja cantidad de resina empleada, se encontró una baja cohesión entre las partículas que dio lugar a una disminución de los valores de flexión a la ruptura.

I.3.1.2 Reología

Shirono *et al.* [43] introdujeron sílices pirogénicas cuya superficie se modificó por reacción con alquilsilanos de distinta longitud de cadena para incrementar su grado de hidrofobicidad de la sílice. Estas sílices hidrofóbicas tenían peor capacidad de dispersión en matrices epoxi; pero podían formar agregados tridimensionales responsables de impartir tixotropía y pseudoplasticidad a las resinas epoxi. Este efecto reológico era tanto más acusado conforme mayor era la longitud de la cadena alquílica del alquilsilano.

I.3.1.3 Propiedades térmicas

Muchos estudios sobre resinas epoxi han concentrado sus esfuerzos en mejorar la estabilidad térmica, dimensional, y la T_g de las resinas epoxi para obtener materiales ignífugos. Ying Ling-Liu *et al.* [44] estudiaron las propiedades térmicas de una resina epoxi reforzada con sílice coloidal (10-70% p/p). Se encontró que aunque la adición de carga no afectaba a la temperatura de curado en ninguna de las concentraciones estudiadas, sin embargo el valor de la T_g disminuía. Mediante TGA (análisis termogravimétrico) se observó que la estabilidad térmica y la cantidad de cenizas de la resina aumentaba de forma proporcional a la concentración de carga.

J. Karger-Kocsis *et al.* [45] estudiaron el efecto que provocaba la adición de filosilicatos, una montmorillonita y una fluorohectorita sintética preparada a partir de talco y hexaflurosilicato de sodio, en una matriz híbrida de vinil éster-epoxi (1:1). Utilizaron un intervalo de concentraciones comprendido de 5-15% p/p y observaron una reducción en el valor de la T_g al adicionar los silicatos laminados; la T_g aumentaba al incrementar la concentración de la carga pero nunca se igualaba al valor de la T_g de la resina epoxi sin carga.

Case y Ward [46] introdujeron una sílice pirogénica modificada superficialmente con dos agentes de acoplamiento, 3-aminopropildietoxisilano (APDS) y 3-aminopropiltrietoxisilano (APTS) a una matriz epoxi basada en DGEBF. No encontraron cambios en la T_g con la adición de la carga (empleando o no agente de acoplamiento), y tampoco encontraron cambios en la energía de activación del sistema epoxi, salvo en el caso de la sílice sin modificar donde se producía un ligero aumento.

Finalmente, Macan *et al.* [47] estudiaron la cinética de degradación térmica de materiales compuestos epoxi-sílice empleando 3-glicidiloxypropiltrimetoxisilano (GLYMO) como precursor de la carga silícea. Los materiales híbridos poseían una mayor energía de activación para la degradación que el material sin carga, así como los mecanismos de degradación eran diferentes en las resinas epoxi con sílice incorporada.

I.3.1.4 Propiedades mecánicas

En líneas generales al reforzar un material con una carga inorgánica se obtiene un incremento en el módulo de Young pero un pérdida en la tenacidad. Yilmazer *et al.*[37] y Ratna *et al.*[38] propusieron de forma simultánea pero independiente realizar una mezcla ternaria de resina epoxi, fase elastomérica y un filosilicato para obtener un material tenaz y con alto módulo.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Yilmazer *et al.* [37] estudiaron la morfología, propiedades térmicas y mecánicas del sistema ternario resina epoxi basada en DGEBA, poliéter poliol y montmorillonita modificada. Los resultados mostraban que la montmorillonita se encontraba intercalada con un espaciado comprendido entre 1.83-3.82 nm y que la adición del poliéter poliol no afectaba al espaciado entre las láminas del filosilicato. La observación mediante SEM (microscopía electrónica de barrido) del sistema sin carga mostró que el poliéter poliol formaba un morfología segmentada con la matriz epoxi que conducía a la formación de una alta densidad de cavidades en el seno del material; estas cavidades, son la responsables del principal mecanismo de disipación de energía en el caso de resinas epoxi modificadas con elastómeros, ya que aumentan la tenacidad del material debido a que los microhuecos actúan frenando la propagación de grietas. La caracterización térmica mostró un aumento en el valor de la Tg al adicionar poliéter poliol y/o

montmorillonita. La resistencia al impacto de la muestra sin arcilla y con un 7% (p/p) de poliéter poliol mejoraba en un 160% respecto de la resina sin aditivos. La introducción de montmorillonita descendía la resistencia al impacto y el módulo de Young aumentaba tanto más cuanto mayor era la concentración de carga.

Ratna *et al.* [38] procedieron de modo similar, utilizando una resina epoxi basada en DGEBA, una montmorillonita modificada (carga) y un poliéster alifático de elevado peso molecular (fase elastomérica). Se encontró que el sistema ternario presentaba mejores propiedades a flexión e impacto que la resina sin modificar. Sin embargo, los valores más altos de resistencia a la flexión correspondían al sistema sin fase elastomérica y los valores más altos de resistencia al impacto correspondían al sistema sin montmorillonita.

I.3.2 Obtención de la sílice pirogénica (nanosílice)

El nombre de sílice comprende un gran número de materiales de fórmula general SiO_2 o $SiO_2 \cdot xH_2O$. La sílice constituye el 60% de la corteza terrestre encontrándose en la naturaleza tanto en forma amorfa como cristalina. Se han descrito más de veintidós minerales constituidos por sílice y aunque muchos de ellos presentan impurezas existen al menos una docena cuya composición corresponde a sílice pura [48].

En la tecnología de las cargas, el grupo de sílices de mayor interés son los tectosilicatos. Cuatro son los minerales que pertenecen a esta subclase (cuarzo, tridimita, cristobalita y ópalo), y todos ellos salvo la tridimita se emplean como carga en materiales. El empleo tan extendido de derivados de sílice como carga se debe a dos razones fundamentalmente, su inercia química, y su elevada estabilidad térmica [31].

Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de fuentes de sílice naturales que existen son las sílices de origen sintético las más empleadas en la tecnología de los adhesivos. De entre las distintas formas de sílice sintética las dos principales utilizadas como carga son la sílice pirogénica y la sílice precipitada. En la Tabla I.7 se incluye una clasificación de las sílices en función de su origen y propiedades.

Tabla I.7 Clasificación de sílices de acuerdo con su origen y propiedades.

I. SÍLICES NATURALES	Tienen una superficie específica proporcional a su superficie geométrica.
II. SÍLICES SINTÉTICAS	La superficie específica, volumen de poro y tamaño de partícula en cierto grado son controlables por el proceso químico de manufactura.
1. Sílice coloidal	Es una dispersión estable de soles o de partículas discretas de sílice amorfa.
2. Geles de sílice	Son estructuras coherentes y rígidas en 3D de partículas contiguas de sílice coloidal.
2.1 Hidrogeles	Gel de sílice cuyos poros están rellenos de líquido, normalmente agua.
2.2 Xerogeles	Se obtienen al extraer el medio líquido a un hidrogel, obteniendo una estructura comprimida y de reducida porosidad.
2.3 Aerogeles	Es una clase especial de xerogel, resultante de la extracción del medio líquido de un hidrogel pero evitando el colapso de la porosidad y cambios en la estructura.
3. Sílices pirogénicas	Sílices obtenidas a muy altas temperaturas.
3.1 Aerosiles®	Producto de la pirólisis de $SiCl_4$; sílices muy puras.
3.2 Sílices de arco	Fabricadas a partir de la reducción química de arena de alta pureza
3.3 Sílices de plasma	Polvos de sílice ultrafinos obtenidos a partir de la volatilización de arena en un reactor de plasma.
4. Precipitadas	Fabricadas a partir de la precipitación de silicatos en disoluciones ácidas.

La sílice pirogénica es una sílice de origen sintético obtenida a alta temperatura partir de la hidrólisis de $SiCl_4$ en una llama de oxígeno/hidrógeno. Fue manufacturada por primera vez en 1942 por Kloepfer de la firma *Degussa* y se patentó en 1944 con el nombre comercial de *Aerosil*. El proceso de producción consiste en pasar una corriente de cloro en caliente sobre un lecho de sílice y carbón. Se forma $SiCl_4$ que se mezcla con hidrógeno y aire en la cámara de combustión a 1800ºC donde se producen las siguientes reacciones.

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$
$$SiCl_4 + 2H_2O \longrightarrow SiO_2 + 4HCl$$
$$2H_2 + O_2 + SiCl_4 \xrightarrow{1000^oC} SiO_2 + 4HCl$$

Las partículas primarias de sílice que abandonan la cámara de combustión tienen un tamaño de partícula comprendido entre siete y cuarenta nm [49]. Debido a su pequeño tamaño presentan una elevada energía superficial que produce la coalescencia de las partículas de nanosílice durante las colisiones que ocurren a la salida de la cámara; estos choques generan agregados ramificados de sílice (Figura I.19). Como se observa en la Figura I.20, tras salir de la cámara de combustión se provoca un enfriamiento a 1710ºC (temperatura de fusión de la sílice) para originar la sedimentación de las partículas. Finalmente, los gases subproductos de la reacción y las partículas de sílice pasan a una cámara independiente donde se separa la sílice mediante centrifugación y posterior filtración. El HCl residual se elimina con una corriente de vapor de agua que lo arrastra.

Las características de la sílice pirogénica se pueden controlar por la variación de las concentraciones de reactivos, la temperatura de la llama y el tiempo de estancia en la cámara de combustión. Jugar con estos parámetros permite manufacturar sílices de distinta superficie específica y distinto tamaño de partícula.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

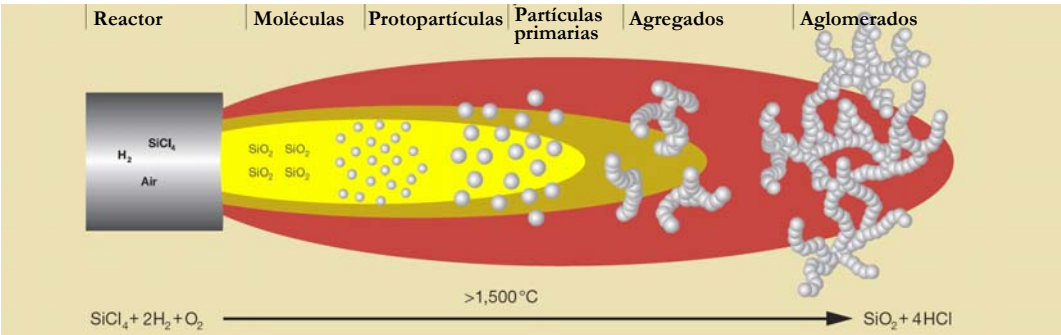


Figura I.19 Coalescencia de las partículas de sílice pirogénica a la salida de la cámara de combustión. [50].

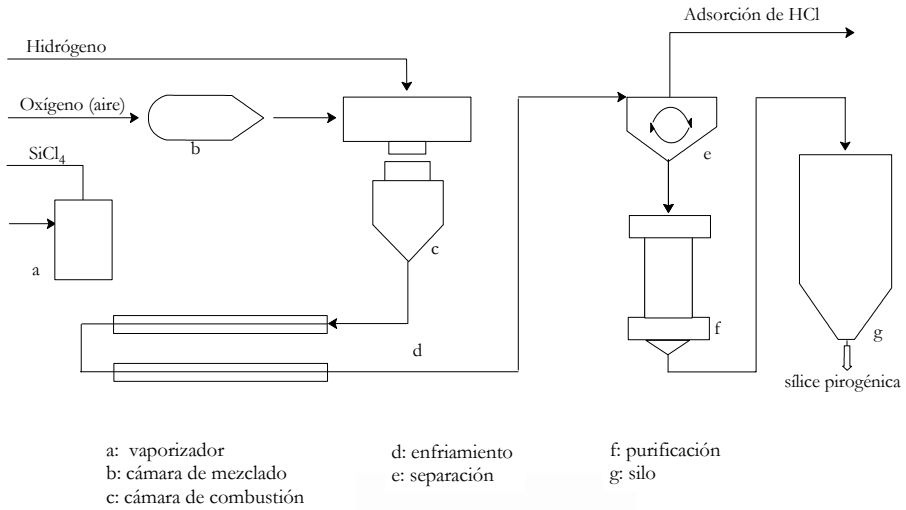


Figura I.20 Proceso de producción de sílice pirogénica.

I.3.3 Química superficial de la sílice pirogénica [51]

Los grupos superficiales de sílice pirogénica son los responsables de las interacciones con los polímeros. La estructura química de la sílice pirogénica está constituida por tetraedros de SiO_2 unidos mediante enlace covalente. La agrupación de estos tetraedros da lugar a la formación de partículas en cuya superficie coexisten principalmente dos tipos de grupos funcionales: los grupos siloxano (≡Si-O-Si≡) y varias conformaciones de los grupos silanoles (≡Si-OH), tal como se representa en la Figura I.21. Los grupos siloxano son los responsables del carácter hidrofóbico y los grupos silanol del carácter hidrofílico de la sílice pirogénica.

Los silanoles tienen una elevada tendencia a interaccionar mediante enlaces de hidrógeno. La particulas de sílice pirogénica independiente tienen un extremado pequeño tamaño de partícula (7-40 nm) por lo que poseen una elevada energía superficial que facilita la formación de agregados. Estos agregados tienden a unirse con agregados vecinos mediante enlaces de hidrógeno formando aglomerados capaces de generar una red tridimensional de sílice (Figura I.22). Por el contrario, si se trata de una sílice modificada con carácter hidrofóbico son los grupos siloxano los encargados de formar la red tridimensional mediante enlaces físicos del tipo Van der Waals.

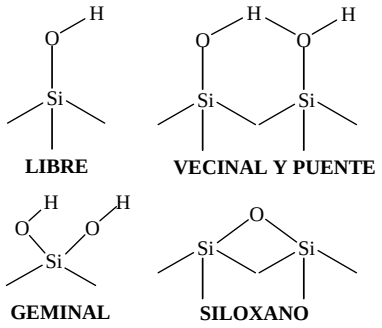


Figura I.21 Conformación de los grupos silanoles y siloxano en la superficie de la sílice pirogénica.

I.3.4 Efectos de la adición de sílice pirogénica a polímeros

Reológicamente, la sílice pirogénica se utiliza como agente espesante y tixotrópico en sistemas líquidos. Este efecto es particularmente destacado en sistemas no polares o parcialmente polares.

La impartición de propiedades reológicas puede ser explicada por la formación de una red tridimensional de partículas de sílice, interconectadas mediante enlaces de hidrógeno, en el seno del líquido. Por agitación, cizalla o molienda esta estructura puede *romperse* y dependiendo de la duración e intensidad del esfuerzo mecánico la viscosidad del fluido se reduce (pseudoplasticidad). La red tridimensional se restablece lentamente tras el cese de la agitación o cizalla, originando que la viscosidad recobre su valor inicial (tixotropía, Figura I.23). Este comportamiento es consecuencia del tiempo que se precisa para restaurar la red tridimensional de los agregados de nanosílice tras aplicar un esfuerzo de cizalla. La tixotropía de un sistema se puede cuantificar mediante el registro de la viscosidad en un ciclo reológico de subida y bajada de la velocidad de cizalla ya que aparece un ciclo de histéresis. La tixotropía se puede cuantificar mediante el área del ciclo de histéresis (Figura I.24) [52].

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

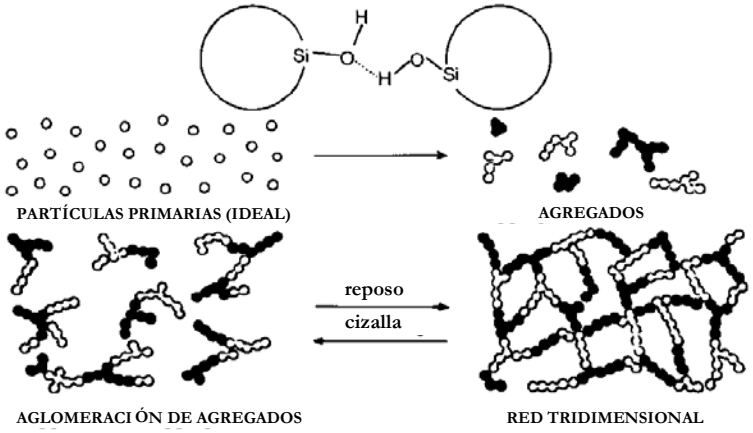


Figura I.22 Formación de agregados y aglomerados de sílice pirogénica.

Las interacciones entre los grupos silanoles superficiales de las partículas de nanosílice son esenciales para el desarrollo y la estabilidad de la red en el líquido. En líquidos no polares, como hidrocarburos o polidimetilsiloxanos, las fuerzas interparticulares de atracción desarrollan su máxima efectividad. Sin embargo, cuando el líquido muestra afinidad por los grupos silanoles se produce la solvatación de las partículas de sílice que acarrea la desestabilización de la red tridimensional. Por esta razón, los líquidos muy polares como el agua o el etanol necesitan elevadas cantidades de sílice para conseguir comportamiento tixotrópico y ser espesados (Figura I. 25).

Aunque en los líquidos no polares se produce la mayor efectividad de la sílice como agente tixotrópico, se corre el riesgo de que la gran diferencia de polaridad entre los componentes del sistema provoque la sedimentación de la carga. En estos casos la adición de una pequeña cantidad de un compuesto que contenga grupos hidroxilo puede actuar como agente dispersante creando enlaces entre el sistema líquido y la sílice, y evitando el desfase del sistema.

Respecto a las propiedades mecánicas, la incorporación de sílice pirogénica a sistemas poliméricos en general mejoran las propiedades mecánicas como la resistencia a la ruptura, la tensión a tracción, el módulo elástico o resistencia al impacto, entre otras.

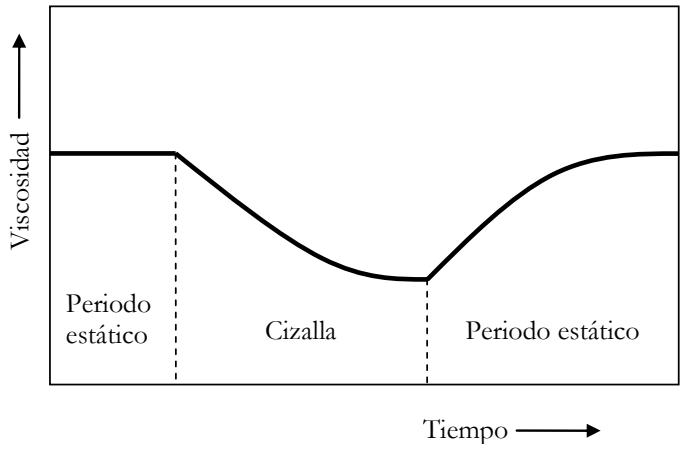


Figura I.23 Pseudoplasticidad = descenso de la viscosidad durante la realización del esfuerzo de cizalla

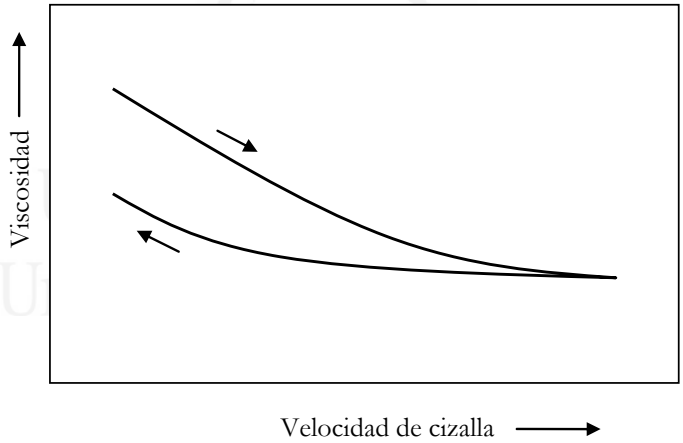


Figura I.24 Comportamiento tixotrópico típico

Vega-Baudrit *et al.* [53] adicionaron silice pirogénica con diferentes grados de silanización, i. e. diferente concentración de grupos silanoles, a un poliuretano termoplástico (TPU). Comprobaron que la adición de pequeñas concentraciones de sílice pirogénica, 2% (p/p), mejoraba la adhesión inmediata de uniones de cloruro de polivinilo (PVC) independientemente del contenido en grupos silanoles de la sílice, así como observaron un aumento de la tensión a ruptura tanto mayor conforme aumentaba el contenido de grupo silanoles en la sílice pirogénica.

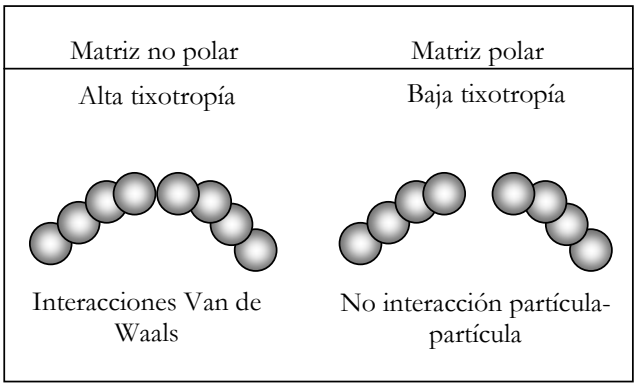


Figura I.25 Comportamiento tixotrópico de la sílice pirogénica en función de la polaridad de la matriz polimérica [54].

Dimitris *et al.* [55] incorporaron diferentes concentraciones de sílice pirogénica a un polipropileno isotáctico, 1, 2.5, 5, 7.5 y 10% p/p, y comprobaron que la concentración de 2.5% p/p de sílice impartía óptimas propiedades mecánicas. Este comportamiento se atribuyó a la dispersión de la carga en la matriz polimérica para esta concentración dado que, tal como comprobaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM), para concentraciones superiores la formación de aglomerados de sílice perjudicaba a las propiedades mecánicas finales del material.

Finalmente, el límite elástico depende, principalmente, del tamaño de la carga, de su concentración y de la interacción entre la carga y la matriz. En el caso de utilizar sílices pirogénicas como carga, debido al pequeño tamaño de partícula (7-40nm), el límite elástico aumenta considerablemente. El material aumenta su consistencia y rigidez comportándose elásticamente en un mayor intervalo de tensión-deformación y/o temperatura.

En términos generales el empleo de sílice pirogénica como carga aumenta la tensión a tracción y la elongación disminuye, así como conduce a un material de mayor consistencia y rigidez debido a la interacción de los agregados tridimensionales de sílice con el sistema polimérico.

I.4 Objetivos del trabajo

En anteriores trabajos de investigación, tesis de licenciatura y tesis doctorales, realizados en el Laboratorio de Adhesión y Adhesivos de la Universidad de Alicante [7, 9, 23, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62] se investigaron en profundidad sistemas poliméricos sencillos como resinas de poliéster insaturado o resinas epoxi aplicados como recubrimientos de piedra natural. Estas investigaciones mostraron que el empleo de recubrimientos delgados de estas resinas termoestables mejoraba la resistencia a la flexión y al impacto de diferentes mármoles (*Crema marfil, Rojo Alicante* y *Marrón Emperador*).

Sin embargo, existen ciertos aspectos mejorables en el empleo de este tipo de sistemas poliméricos sencillos. Si bien las resinas de poliéster insaturado dotan a las piezas de mármol de una superior resistencia a la flexión y al impacto, también presentan un elevado grado de contracción durante el curado creando tensiones en la interfase mármol-recubrimiento y pudiendo presentar problemas de durabilidad de las uniones a largo plazo. Una posible solución a este problema podría ser la adición de cargas a la resina de poliéster insaturado para aumentar su estabilidad dimensional, tal como se está desarrollando en a actualidad en el Laboratorio de Adhesión y Adhesivos de la Universidad de Alicante [63, 64, 65]. Asimismo, las resinas de epoxi mejoran significativamente la resistencia al impacto y a la flexión de diferentes mármoles, no obstante, requieren el empleo de hornos para realizar su curado. Por tanto, los recubrimientos epoxi curados a temperatura ambiente son susceptibles de ser mejorados mediante la adición de cargas como la sílice pirogénica y de este modo alcanzar propiedades mecánicas análogas a los recubrimientos curados a una temperatura superior.

Considerando estos argumentos, en esta tesis doctoral se analiza la influencia de la adición de diferentes nanosílices a una resina epoxi, caracterizando tanto las propiedades del recubrimiento como sus propiedades de adhesión a mármol. La tesis doctoral se estructura en los siguientes capítulos:

- *Capítulo I:* Introducción y antecedentes.

- *Capítulo II*: Descripción de los materiales y técnicas experimentales empleadas para la evaluación de las diferentes formulaciones propuestas como recubrimientos, así como

para la evaluación de las propiedades mecánicas de las piezas del mármol *Marrón Emperador* (MME) con y sin recubrimiento reforzante.

- *Capítulo III:* Empleo de diferentes endurecedores basados en amina para realizar el curado de una resina epoxi empleada como recubrimiento del MME. Además se analiza el efecto de la temperatura de curado

-*Capítulo IV.I:* Evaluación del efecto de la incorporación de sílice pirogénica hidrofílica en diferentes concentraciones a una resina epoxi empleada como recubrimiento del MME. Además se analiza el efecto de la temperatura de curado.

-*Capítulo I.V.II:* Empleo de diferentes endurecedores amínicos para realizar el curado de recubrimientos epoxi que contienen 0.5% (p/p) de sílice pirogénica hidrofílica. Análisis de la temperatura de curado.

-*Capítulo V:* Comparación de las propiedades reológicas y mecánicas de los recubrimientos epoxi, así como en las piezas de MME consolidadas, empleando sílice pirogénica hidrofílica o hidrofóbica como carga.

-*Capítulo VI:* Conclusiones.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

I.4.1 Objetivo general

Si bien se ha estudiado anteriormente el efecto de la incorporación de sílices pirogénicas a resinas epoxi, no se ha descrito su influencia en las propiedades de recubrimientos epoxi aplicados a piedra natural. Por ello el objetivo general de este trabajo es mejorar las propiedades mecánicas, resistencia a la flexión e impacto fundamentalmente, del MME, y de este modo evitar la ruptura de las piezas de mármol durante su elaboración.

1.4.2 Objetivos específicos

a. Caracterización y evaluación de la eficacia de recubrimientos epoxi como consolidantes de MME curados con diferentes endurecedores amínicos alifáticos. Correlación entre la estructura del endurecedor amínico y las propiedades finales del recubrimiento.

b. Análisis del efecto de la incorporación de sílice pirogénica a una resina epoxi empleada como recubrimiento.

c. Evaluar la influencia de la cantidad de sílice pirogénica adicionada a la resina epoxi.

d. Estudio de la influencia de la estructura y propiedades del endurecedor en las propiedades finales del recubrimiento epoxi con un 0.5% (p/p) de sílice pirogénica hidrofílica.

e. Comparar como afecta reológica y mecánicamente la adición de sílices pirogénicas con diferente polaridad superficial (superficie hidrofílica o hidrofóbica) al recubrimiento epoxi.

f. Estudiar la influencia de la temperatura de curado del recubrimiento epoxi en las prestaciones como recubrimiento de mármol.

g. Evaluar las propiedades mecánicas del MME sin consolidar y consolidado con las diferentes formulaciones propuestas en este trabajo.

I.5 Bibliografía

[1] Manual de Rocas Ornamentales, C. López Gimeno (Ed), (Entorno Gráfico S. L., Madrid, 1995). 1ª ed., Cap. 1, pp. 25-30; Cap 16, 353-397; Cap. 24, 549-582

[2] http://www.marbleandmore.com/econ/productio.asp

[3] http://www.stonereport.com/ihtm/detail-e.htm?aclnews=10:0:984:::0:10:

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

[4] Federación española de Piedra Natural, FDP (Ed), Informe del sector de la piedra natural 2004: Extracción y elaboración, Noviembre 2005, 6-11.

[5] http://www.fdp.es/fdp_asociados_bd/asociacion.php?codigo=130

[6] M. A. García del Cura, M. A. Rodríguez, J. A. Pina, J. C. Cañaveras, J. M. Baltuille, S. Ordóñez, Los mármoles comerciales "Marrón Emperador" y "Marrón Emperador" (S. E. España). Caracterización Petrológica y Criterios de Exploración, *Boletín Geológico y Minero*, **110-1**, 67-76 (1999).

[7] P. D. Sepulcre Javaloyes, Incorporación de una Resina de Poliéster Insaturado que Contiene Diferentes Cantidades de Endurecedor y Pigmento a Mármol Crema Marfil, Tesis de licenciatura, Universidad de Alicante, Alicante, (2000). Cap. 1, pp. 3-28.

[8] V. Pascual Sánchez, M. Soledad Estébanez Rodríguez, J. M. Martín Martínez, Addition of Fumed Silica to Increase the Mechanical Performance of Epoxy Resin Coatings for Marron Emperador Marble, Proceedings Eurofillers 2003, Alicante, España, Septiembre 2003. B34, 365-368.

[9] C. Guillem López, Mejora de las Propiedades Mecánicas de Piezas de Mármol Crema Marfil mediante la Incorporación de Recubrimientos de Resinas de Poliéster Insaturado, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, Alicante (2001). Cap. 1, pp. 3-62.

[10] M. S. Bhatnagar, Polymeric Materials Encyclopedia, J. C. Salamone (Ed.), (CRC Press, Florida, 1996). 1ª ed., Epoxy Resins (Overview), Vol. 3, pp. 2237-2238.

[11] Resins for Surface Coatings. Volume I Acrylics & Epoxies, PKT Oldring (Ed), (John Wiley and Sons in association with Sita Technology Limited, Reino Unido, 2001). 2ª ed., Cap. 3, pp. 135-139, Cap. 3, pp. 191-202, Cap. 3, pp. 217-221.

[12] E. Greiner, T. Kaelin, M. Yoneyama,

http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/580.0600/ (2004)

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

[13] E. Linak, A. Kishi, Paint and Coatings Industry Overview,

http://ceh.sric.sri.com/Public/Reports/592.5100/ (2002).

[14] Epoxy Resins Chemistry and Technology, C. A. May (Ed),(Marcel Dekker, New York, 1988). 2ª ed., Cap. 1, pp. 3-4; Cap 2, pp. 52-55; Cap 2, pp. 19-20; Cap. 2, pp.25-28,; Cap. 4, pp. 483-487.

[15] M. M. Bobbitt Bump, The Effect of Chemistry and Network Structure on Morphological and Mechanical Properties of Diepoxide Precursors and Poly(Hydroxyethers), Tesis Doctoral, Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, (2001). Cap. 2, pp. 5-7; Cap. 2. pp 7-11; Cap. 2, pp 11-12.

[16] Handbook of Epoxy Resins, H. Lee (Ed), K. Neville (Eds), (McGraw Hill, California, 1982). Reissue, Cap. 1, pp. 1-7; Cap. 3, pp. 5-8; Cap. 5, pp. 1-3; Cap. 5, pp. 4-6; Cap. 10, pp. 2-5.

[17] P. C. Vollhardt, Química Orgánica, Vollhardt (Ed), (Ediciones Omega, Barcelona, 1994). 2ªed., Cap. 12, pp. 480-487.

[18] Organic Coatings Science and Technology, Zeno W. Wicks Jr. (Ed), Frank N. Jones (Ed), S. Peter Pappas (Ed), (Wiley-Interscience, New York, 1999). 2ª ed., Cap. 11, pp. 208-212, Cap 28, pp. 516-525.

[19] J. J. Caprari, Pinturas Volumen I, J. M. Martín Martínez (Ed), (Red CYTED VIII.D, Alicante, 2003). 1ª ed., Cap. 2, pp. 75-77.

[20] F. González García, N. Galego Fernández, Estudio de la Reacción de Curado del Sistema Éter Glicidílico del Bisfenol-A (DGEBA) y Dietielentriamina (DETA) por Calorimetría Diferencial de Barrido, *Polímeros: Ciencia y Tecnología*, **10**, 218-223 (2000).

[21] A. Butrón, I. Katime, Seguimiento del Curado de Sistemas de Recubrimiento Epoxi por Calorimetría Diferencial de Barrido, Proceedings Eurocoat 98, (Barcelona, 1998). pp. 727-741.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

[22] J. E. K. Schawe, A Description of Chemical and Diffusion Control in Isothermal Kinetics of Cure Kinetics, *Thermochimica Acta*, **388,** 299-312 (2002).

[23] P. D. Sepulcre Javaloyes. Caracterización de Recubrimientos Epoxi y su Aplicación como Consolidantes de Mármoles de la Provincia de Alicante (Crema Marfil, Rojo Alicante y Marrón Emperador), Tesis Doctoral, Universidad de Alicante Alicante, (2001). Cap. 1, pp. 13-19.

[24] W. R. Ashcroft, Epoxy Resins, B. Ellis (Ed.) (Blackie Academic & Professional, Reino Unido, 1993). 1ª ed., Cap. 2, pp.68-69; Cap. 2, pp. 37-38; Cap. 4, pp. 117-120; Cap. 4, p. 123.

[25] F. Mustata, I. Bicu, Rheological And Thermal Behaviour Of DGEBA/EA and DGEHQ/EA Epoxi Systems Crosslinked with TETA, *Polymer Testing*, **20**, 533-538 (2001).

[26] F. Lapique, K. Redford, Curing Effects on Viscosity and Mechanical Properties of a Commercial Epoxy Resin Adhesive, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **22**, 337-346 (2002).

[27] L. Calabrese, A. Valenza, Effect of CTBN Rubber Inclusions on the Curing Kinetic of DGEBA-DGEBF Epoxy Resin, *European Polymer Journal*, **39**, 1355-1363(2003).

[28] S. Ritzenthaler, E. Gyrard Reydet, J. P. Pascault, Influence of Epoxy Hardener on Miscibility of Blends of Poly(Methyl Metacrylate) and Epoxy Networks, *Polymer,* **41**, 6375-6386 (2000).

[29] S. R. Davis, A. R. Brough, A. Atkinson, Formation of Silica/Epoxy Hybrid Network Polymers, *Journal of Non-Crystallyne Solids*, **315**, 197-205 (2003).

[30] J. M. Martín Martínez, Adhesivos Volumen 1, J. M. Martín Martínez (Ed) (Red CYTED VIII.D, España, 2001).1ª ed., Cap. 1, pp. 36-37.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

[31] Handbook of Fillers, G. Wypych (Ed), (ChemTec Publishing, Toronto, 2000). 2ª ed., Cap. 1, pp. 2-3; Cap. 1, p. 131.

[32] A. Torró Palau, J. C. Fernández García, A. C. Orgilés Barceló, M. M.Pastor Blas, J. M. Martín Martínez, Structural Modification of Sepiolite (Natural Magnesium Silicate) by Thermal Treatment: Effect on the Properties of Polyurethane Adhesives, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **17**, 111-119 (1997).

[33] J. Sepulcre Guilabert, Adición de Carbonatos de Calcio Naturales Micronizados y Ultramicronizados a Adhesivos Termofusibles en Base EVA, Tesis Doctoral. Universidad de Alicante. Alicante (2000). Cap. 1, pp. 35-36.

[34] T. H. Ferrigno, Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics, H. S. Katz and J. V. Milewski (Eds), (VNR, New York ,1978). Cap.1, pp. 11-12.

[35] A. M. Torró Palau, J. C. Fernández García, A. C. Orgilés Barceló, J.M. Martín Martínez, Characterization of Polyurethanes Containing Different Silicas, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **21**, 1-9 (2001).

[36 A.-J.Zhu, S. S. Sternstein, Non-Linear Viscoelasticity of Nanofilled Polymers: Interfaces Chains Statistics and Properties Recovery Kinetics, *Composites Science and Technology,* **63**, pp. 1163-1126 (2003).

[37] I. Isik, U. Yilmazer, G. Bayram, Impact Modified Epoxi/Montmorillonite Nanocomposites: Synthesis and Characterization, *Polymer*, **44**, 6371-6377.

[38] D. Ratna, O. Becker, R. Krishnamurthy, G. P. Simon, R. J. Varley, Nanocomposites Based on a Combination of Epoxy Resin, Hyperbranched Epoxy and a Layered Silicate, *Polymer*, **44**, 7449-7457 (2003).

[39] Y. Zheng, Y. Zheng, R. Ning, Effects of Nanoparticles SiO_2 on the Performance of Nanocomposites, *Materials Letters*, **57**, 2940-2944 (2003)

[40] S. R. Davis, A. R. Brough, A. Atkinson, Formation of Silica/Epoxy Hybrid Network Polymers, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **315**, 197-205 (2003).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

[41] A. Yasmin, J. L. Abot, I. M. Daniel, Processing of Clay/Epoxy Nanocomposites by Shear Mixing, *Scripta Materialia*, **49**, 81-86 (2003).

[42] P. L. Teh, M. Mariatti, H. M. Akil, C. K. Yeoh, K. N. Sheethramu, A.N.R. Wagiman, K. S. Beh, The properties of Epoxy resin coated silica fillers composites, *Materials Letters*, **61**, 2156-2158 (2007).

[43] H. Shirono, Y. Amano, M. Kawaguchi, T. Kato, Characteristics of Alkyltrimethoxysilane-Treated Fumed Silicas and Rheological Behavior of Fumed Silica Suspensions in an Epoxy Resin, *Journal of Colloid and Interface Science*, **239 (2)**, 555-562 (2001)

[44] Y.-L. Liu, Ch.-Y. Hsu, W.-L. Wei, R.-J. Jeng, Preparation and Thermal Properties of Epoxy-Silica Nanocomposites from Nanoscale Colloidal Silica, *Polymer*, **44 (18)**, 5159-5167 (2003).

[45] J. Karger-Kocsis, O. Gryshchuk, J. Fröhlich, R. Mülhaupt, Interpenetrating Vinylester/Epoxy Resins Modified with Organophilic Layered Silicates, *Composites Science and Technology,* **63**, 2045-2054 (2003).

[46] S. L. Case, T. C. Ward, Physical Properties of a Bisphenol-F Epoxy Containing Silica Filler Treated with Silane Coupling Agents, *The Journal of Adhesion,* **79**, 106-121 (2003).

[47] J. Macan, I. Brnardić, S. Orlić, H. Ivanković, M. Ivanković, Thermal Degradation of Epoxy-Silica Organic-Inorganic Hybrid Materials, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 122-127 (2006).

[48] T. G. Maciá, Adición de Sílice a Adhesivos de Poliuretano en Base Solvente, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, Alicante (1995). Cap. 1, pp. 22-23.

[49] Technical Bulletin Pigments, Synthetic Silicas for Sealants nº63 (Degussa AG, Germany).Cap. 2, p. 5.

[50] Wacker silicones, HDK-Pyrogenic silica (Wacker Chemie AG, Germany). Cap. 4, p. 6.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

[51] E. F. Vansant, P. Van Der Voort, K. C. Vrancken, Characterization and Modification of the Silica Surface, B. Delmon and J. T. Yates (Eds), (Elsevier, Wilrijk ,1995). 1ª ed., Cap 3, pp. 59-60.

[52] A. M. Torró Palau, J. C. Fernández García, J. M. Martín Martínez, Aspecto Generales del Uso de Cargas en Adhesivos, Cargas Minerales, J. M. Martín Martínez y A. C: Orgilés Barceló (Eds), (INESCOP, Instituto Español del calzado y Conexas, Universidad de Alicante, Laboratorio de Adhesión y Adhesivos, Alicante, 1997). 1ª ed, Cap. 1 pp.29-36.

[53] J. Vega Baudrit, V. Navarro Bañón, P. Vázquez, J. M. Martín Martínez, Addition of Nanosilicas with Different Silanol Content to Thermoplastic Polyurethane Adhesives, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **26**, 378-387 (2006).

[54] Wacker silicones, Coatings and Inks: HDK-Pyrogenic Silica (Wacker Chemie AG, Germany). Cap. 6, p. 11.

[55] D. N. Bikiaris, G. Z. Papageorgiou, E. Pavlidou, N. Vouroutzis, P. Palatzoglou, G. P. Karayannidis, Preparation by Melt Mixing and Characterization of Isotactic Polypropylene/SiO_2 Nanocomposites Containing Untretaed and surface Treated Nanoparticles, *Journal of Applied Polymer Science*, **100**,2684-2696 (2006).

[56] C. Guillem López, J. M. Martín Martínez, Modificaciones Producidas por Adición de una Resina de Poliéster a Baldosas de Mármol Crema Marfil, II Congreso de la Piedra Natural, Madrid, España, Mayo 2004.

[57] P. D. Sepulcre Javaloyes, J. M. Martín Martínez, Degradación Mediante Humedad y Temperatura de Resinas de Poliéster Insaturado aplicado a Piezas de Mármol, Workshop on Polymer Análisis: Degradation and Stabilisation, Alicante, España, Septiembre 1999.

[58] C. Guillem López, J. M. Martín Martínez, Influencia del Contenido de Endurecedor de una Resina De Poliéster Insaturado Aplicada como Refuerzo de Piezas de Mármol Crema Marfil, II Jornadas sobre Adhesivos, Alicante, España, Septiembre 2001.

[59] P. D. Sepulcre Javaloyes, J. M. Martín Martínez, Aplicación de un Recubrimiento de Resina Epoxi como Refuerzo de Diferentes Mármoles de la Comunidad Valenciana, II Jornadas sobre Adhesivos, Alicante, España, Septiembre 2001.

[60] C. Guillem López, J. M. Martín Martínez, Influencia de las Propiedades de las Resinas de Poliéster Insaturado en su Efecto Consolidante de Piezas de Mármol Crema Marfil, III Jornadas sobre Adhesivos-Eurocoat 2002, Barcelona, España, Junio 2002.

[61] P. D. Sepulcre Javaloyes, J. M. Martín Martínez, Aplicación de un Recubrimiento de Resina Epoxi como Refuerzo de Diferentes Mármoles de la Comunidad Valenciana, *ROC Máquina*, **71**, 34-38 (2002).

[62] C. Guillem López, J. M. Martín Martínez, Influencia del Contenido de Endurecedor de una Resina de Poliéster Insaturado Aplicada como Refuerzo de Piezas de Mármol Crema Marfil, *ROC Máquina*, **72**, 38-45 (2002).

[63] M. S. Estébanez Rodríguez, C. Guillem López, J. M. Martín Martínez, Incorporación de Lodos de Mármol en Resinas de Poliéster Insaturado para Reforzar Piezas de Mármol Crema Marfil, II Jornadas sobre Adhesivos, Alicante, España, Septiembre 2001.

[64] M. S. Estébanez Rodríguez, V. Pascual Sánchez, J. M. Martín Martínez, Addition of Marble Wastes as Filler of Unsaturated Polyesters Resins, Eurofillers 2003, Alicante, España, Septiembre 2003. B43, 399-402.

[65] V. Pascual Sánchez, M. S. Estébanez Rodríguez, J. M. Martín Martínez, Use of Polymer Coatings to Improve the Mechanical properties of marble used in the building industry, Feica 2004, Ljubljana, Slovenia, Septiembre 2004.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

II. Materiales y técnicas experimentales

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

I.1 Materiales

En este capítulo se describen los materiales utilizados en todos los capítulos de este trabajo (MME y DGEBA). En los demás capítulos se describen los materiales empleados particularmente en cada uno de ellos.

II.1.1 Mármol Marrón Emperador (MME)

Se define mármol como una roca metamórfica resultante de la recristalización de calizas; sin embargo, comercialmente se incluye dentro de esta clasificación a todas las rocas calcáreas de la naturaleza susceptibles de adquirir pulido, tales como son las dolomías y serpentinas [1].

El MME es una roca dolomítica brechoide que pertenece al grupo C dentro de la clasificación de mármoles comerciales realizada por el *Marble Institute of America* (MIA) [2]. Por tanto, es un mármol con vénulas, poros y grietas al que es conveniente realizar tratamientos para mejorar sus características físicas naturales.

Este material brechoide está constituido fundamentalmente por un 70% dolomía y un 30% calcita aproximadamente, posee clastos de diversos tamaños comprendidos entre 2 mm. y varios centímetros (40 mm. como máximo). Los clastos se encuentran delimitados por fisuras, que generalmente están rellenas de cemento calcítico y dolomítico y además se encuentran otros componentes minerales como vanadio o hierro en pequeñas cantidades [3, 4].

Las piezas de mármol empleadas en este estudio han sido extraídas de la cantera de MME de *Levantina Natural Stone S.A.* (Novelda, Alicante) y sus características físicas se describen en la Tabla II.1. Las piezas destinadas a ensayos de flexión e impacto fueron cortadas con unas dimensiones de 9x3x1 cm^3 y 12x5x1 cm^3 respectivamente empleando una aserradora de discos adiamantados.

Debido a que el mármol es un material natural con propiedades físicas, químicas y mecánicas variables en función del bloque extraído, cada vez que se usaron piezas procedentes de diferentes tablas de MME se han repetido los ensayos mecánicos correspondientes al

material sin consolidar con el propósito de obtener los valores referencia (blanco). Por esta razón, en esta tesis se incluyen diferentes valores de resistencia al impacto y flexión del MME sin consolidar.

Tabla II.1 Algunas propiedades físicas del MME.

PROPIEDAD FÍSICA	*VALOR*
Densidad aparente	2.65 g/cm^3
Coeficiente de absorción [5]	0.40 %
Porosidad aparente [5]	1.2 %
Resistencia a la compresión [5]	110 kg/cm^2
Microdureza Knoop [5]	157 kg/mm^2

Los rasgos petrográficos de las piezas de MME fueron caracterizados mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en modo de electrones retrodispersados (*Hitachi S-3000N,* Tokio, Japón) y la química superficial se examinó con una sonda acoplada al microscopio de análisis de energía dispersiva de Rayos X (EDX); las micrografías SEM obtenidas y los análisis EDX de algunas zonas del MME se incluyen en las Figuras II.1 y II.2. Para el análisis microscópico las muestras de MME se prepararon en cubos de 1 cm. de arista aproximadamente empleando una máquina de corte de precisión provista con disco de diamante *Discoplan-TS (Struers,* Ballerup, Dinamarca).

Las micrografías SEM obtenidas con menores aumentos (Figura I.1) muestran la elevada porosidad del MME, la cual se observa predominantemente en la fase de color gris oscuro donde además existen poros de mayor tamaño. Asimismo se identifican tres zonas de distinta intensidad en las micrografías SEM. Dado que las imágenes han sido obtenidas empleando la técnica de electrones retrodispersados, las zonas más claras corresponden a una composición superficial de elementos de alto número atómico y las zonas oscuras se correlacionan con una composición de elementos más ligeros.

x45 **x100**

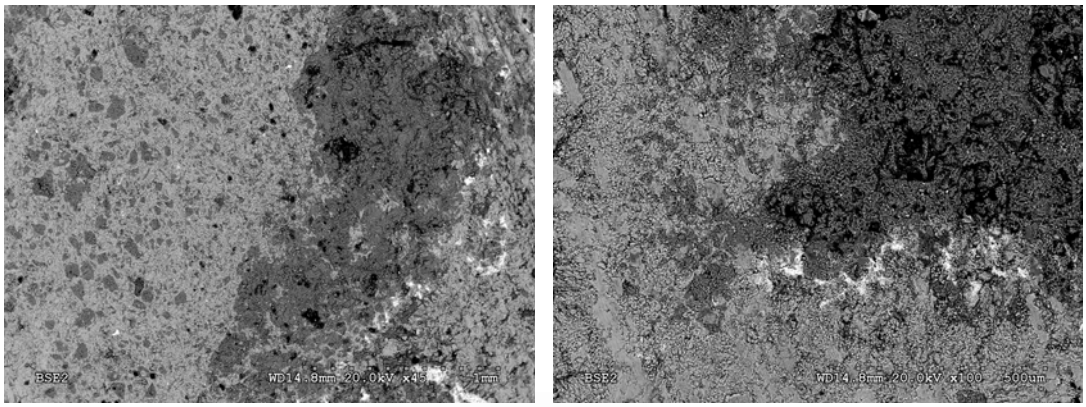
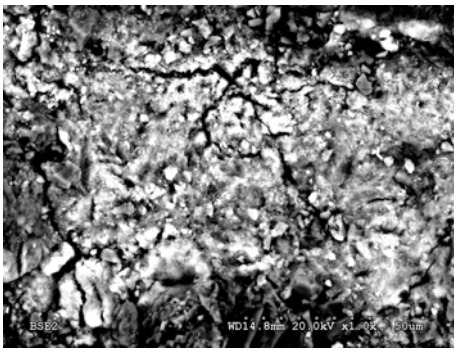
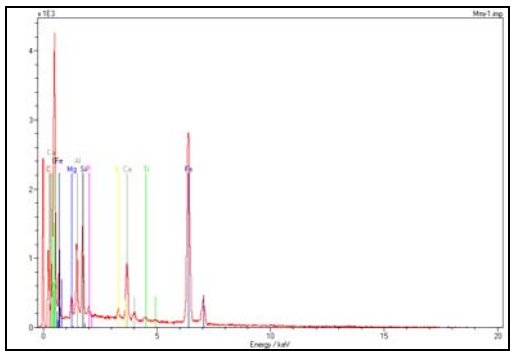


Figura II.1 Micrografías SEM del MME.

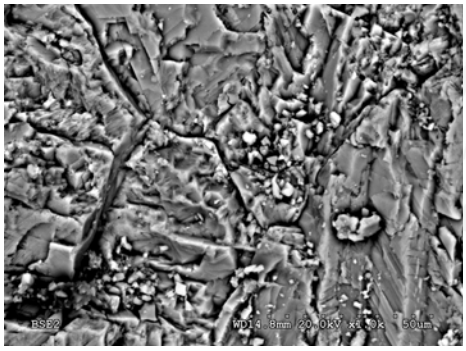
Para identificar la química superficial de cada una de las fases del MME se realizó una análisis superficial a 1000 aumentos mediante EDX de cada una de las fases. En la Figura II.2 se muestra que existen elementos comunes en las tres fases (carbono, oxígeno, calcio y magnesio), confirmando que la mayor parte de la composición del MME es carbonato de calcio y de magnesio [6]. Sin embargo, se encuentran notables diferencias en la composición de cada una de las fases. La fase más clara es rica en hierro, que probablemente se encuentre como óxido dado que no se encuentra como pirita (no se detectó azufre en el análisis). Asimismo se encuentran silicio, aluminio, potasio, fósforo y trazas de titanio, siendo la fase más pobre en calcio. En la fase de intensidad media la composición corresponde fundamentalmente a carbonato de calcio, y finalmente la fase más oscura corresponde a carbonato de magnesio y carbonato de calcio.

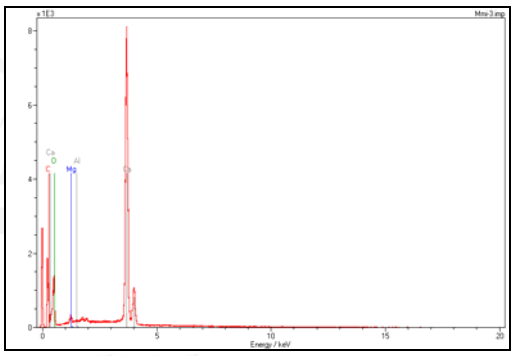
Zona clara x1000 **Análisis elemental EDX**



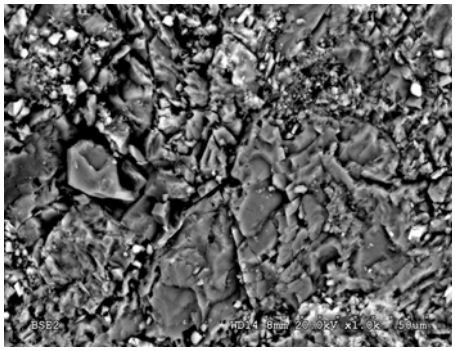


Zona media x1000 **Análisis elemental EDX**





Zona oscura x1000 **Análisis elemental EDX**



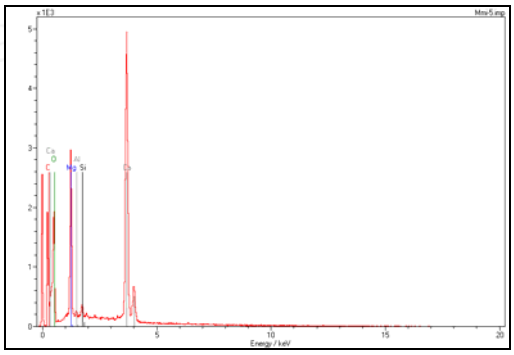


Figura II.2 Micrografías SEM de las fases del MME y análisis EDX

Universitat d'Alacant

II.1.2 Éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA)

La resina empleada en este estudio ha sido proporcionada por la empresa Tenax S. p. A (Verona, Italia). Se trata de una resina epoxi basada en DGEBA con índice equivalente epoxi (EEW) de 4.9 equiv/kg resina (405 g/mol), y cuya estructura química se muestra en la Figura II.3.

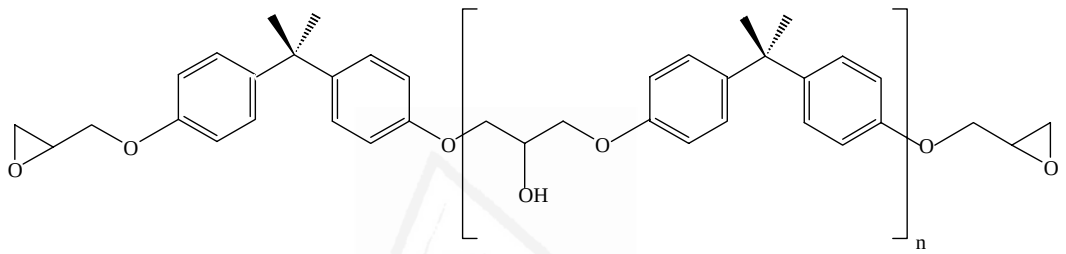


Figura II.3 Estructura química del DGEBA

Debido a que la resina epoxi empleada en este trabajo es una resina de tipo comercial se encontraron cambios en algunas propiedades a lo largo de la tesis. Por ello, cada vez que se trabajo con una nueva remesa de la resina se realizaron de nuevo las medidas correspondientes al blanco.

La estructura química de la resina DGEBA se caracterizó mediante espectroscopia FTIR en modo de transmisión; el espectro FTIR se incluye en la Figura II.4. En la Tabla II.2 se incluyen las asignaciones de las bandas.

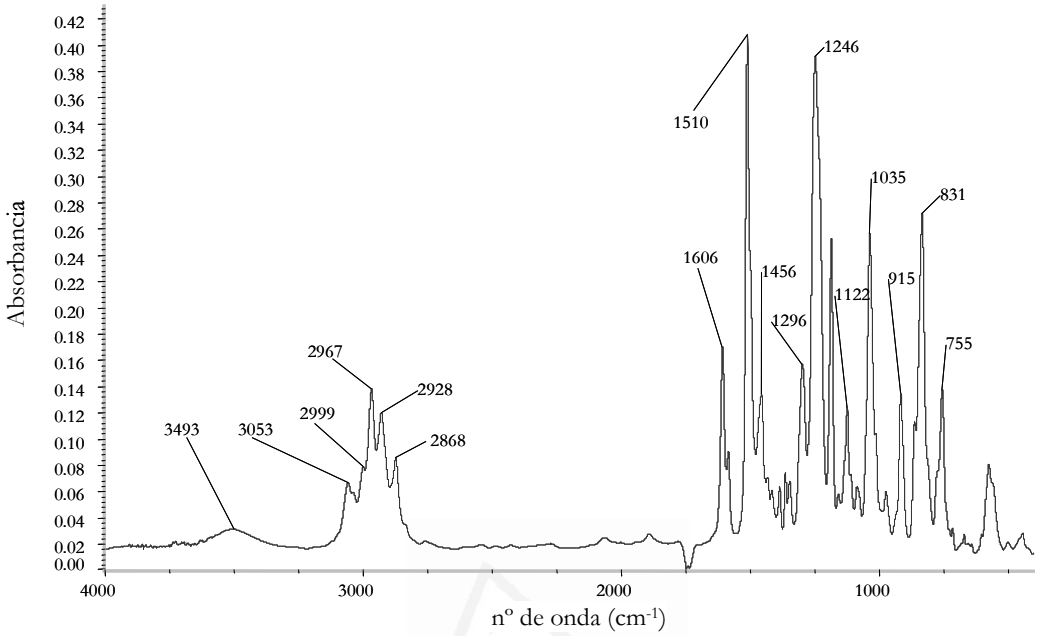


Figura II.4 Espectro IR del DGEBA

En la región comprendida entre 3600 y 3400 cm^{-1}, cuyo máximo se encuentra a 3493 cm^{-1}, se observa la banda de absorción correspondiente a la tensión de los grupos hidroxilo de la resina (O-H st), los cuales se encuentran asociados mediante enlaces de Van der Waals o enlaces de hidrógeno, tal como indica la anchura de la banda. Asimismo, la intensidad de la banda no es muy acusada de modo que se trata de una resina con una relativa corta extensión de cadena. Los grupos CH_2 y CH_3 del DGEBA se encuentran a 2868, 2928,2967 y 2999 cm^{-1}. También aparecen diferentes bandas correspondientes a la absorción de grupos aromáticos a 3053 cm^{-1} (ArC-H st), 1606 y 1510 cm^{-1} (ArC-C), 1246 y 1035 cm^{-1} (ArC-O-C-alifático tensión asimétrica y simétrica respectivamente) y a 831 cm^{-1} (ArC-H δ oop). Finalmente, las bandas de absorción correspondientes al anillo de oxirano de la resina se sitúan a 1296 y 915 cm^{-1} y representan la tensión asimétrica y simétrica respectivamente del enlace C-O-C del grupo epoxi (C-O-C st).

En consecuencia, la asignación de bandas de absorción del espectro FTIR es consistente con la estructura de la Figura II.3.

Tabla II.2 Asignación de bandas más importantes del espectro FTIR del DGEBA [7]

NÚMERO DE ONDA (cm^{-1})	*ASIGNACIÓN*
3493	-OH st asociado
3053	ArC-H st, C-H st oxirano
2999, 2967, 2928, 2868	$-CH_3$, $-CH_2-$ st
1606	ArC-C
1510	ArC-C
1456	$-CH_3$ δ as, $-CH_2-$ δ
1296	C-O-C st as, oxirano
1246	ArC-O-C-al st as
1122	C-OH st
1035	ArC-O-C-al st si
915	C-O-C st si, oxirano
831	ArC-H δ oop
755	$-CH_2$ γ, para $C-(CH_2)_n-C$ siendo n<4

st: tensión; δ: deformación; si: simétrico; as: asimétrico; al: alifático; Ar: aromático; oop: fuera del plano (out of plane).

II.2 Técnicas experimentales

II.2.1 Identificación y determinación estructural de las materias primas. Espectroscopía FTIR (espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier).

La determinación estructural de la resina epoxi, así como de los endurecedores y las sílices pirogénicas sin modificar y modificadas, se realizó empleando espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier en modo de transmisión.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

La radiación infrarroja se ubica en el espectro electromagnético entre el visible y la región del microondas. Concretamente corresponde al intervalo de número de onda comprendido entre 12800 y 10 cm^{-1} y se divide en tres zonas: infrarrojo cercano (12800-4000 cm^{-1}), infrarrojo medio (4000-200 cm^{-1}) e infrarrojo lejano (200-10 cm^{-1}). El intervalo espectral más frecuentemente empleado para realizar la identificación y determinación estructural de compuestos orgánicos es el correspondiente al infrarrojo medio o MIR [8].

Los fotones de la radiación infrarroja no tienen energía para producir transiciones electrónicas, sin embargo, son capaces de conseguir vibraciones en los enlaces covalentes de moléculas orgánicas. Dos son las condiciones necesarias para que una molécula absorba energía infrarroja; en primer lugar, la energía de los fotones de la radiación debe ser cercana o igual a la diferencia entre un nivel energético vibracional y el inmediatamente superior, de este modo se cumplirá la ley de Planck ($\Delta E=h\nu$, $h=6.62\times10^{-34}$ J.s, ν=frecuencia de la radiación) y en consecuencia se producirá el cambio de estado vibracional [9]. En segundo lugar, es necesario que la molécula experimente un cambio en el momento dipolar neto con el movimiento de vibración sólo en estas circunstancias el campo eléctrico alternante de la radiación infrarroja es capaz de interaccionar con la radiación electromagnética y generar un cambio de amplitud en el movimiento de la molécula [10].

La espectroscopia infrarroja considera los diferentes modos de vibración de los átomos en una molécula: tensión que puede ser simétrica o asimétrica o *stretching* (st.), flexión simétrica en el plano o *scissors* (δ si ip), flexión asimétrica en el plano o *rocking* (δ as ip), flexión simétrica fuera del plano o *twist* (δ si oop), y finalmente flexión asimétrica fuera del plano o *wagging* (δ as oop) (Figura II.5).

Para conocer el número y modos de vibración de una molécula es necesario considerar que cualquier molécula que contiene N átomos tiene 3N grados de libertad, de los cuales tres son grados de libertad traslacionales, otros tres son de rotación (salvo las moléculas lineales que poseen dos grados de libertad rotacionales), y los grados de libertad restantes corresponden a los grados de vibración, en otras palabras, al número de modos vibracionales normales de la molécula (3N-6=grados de libertad vibracionales) [11].

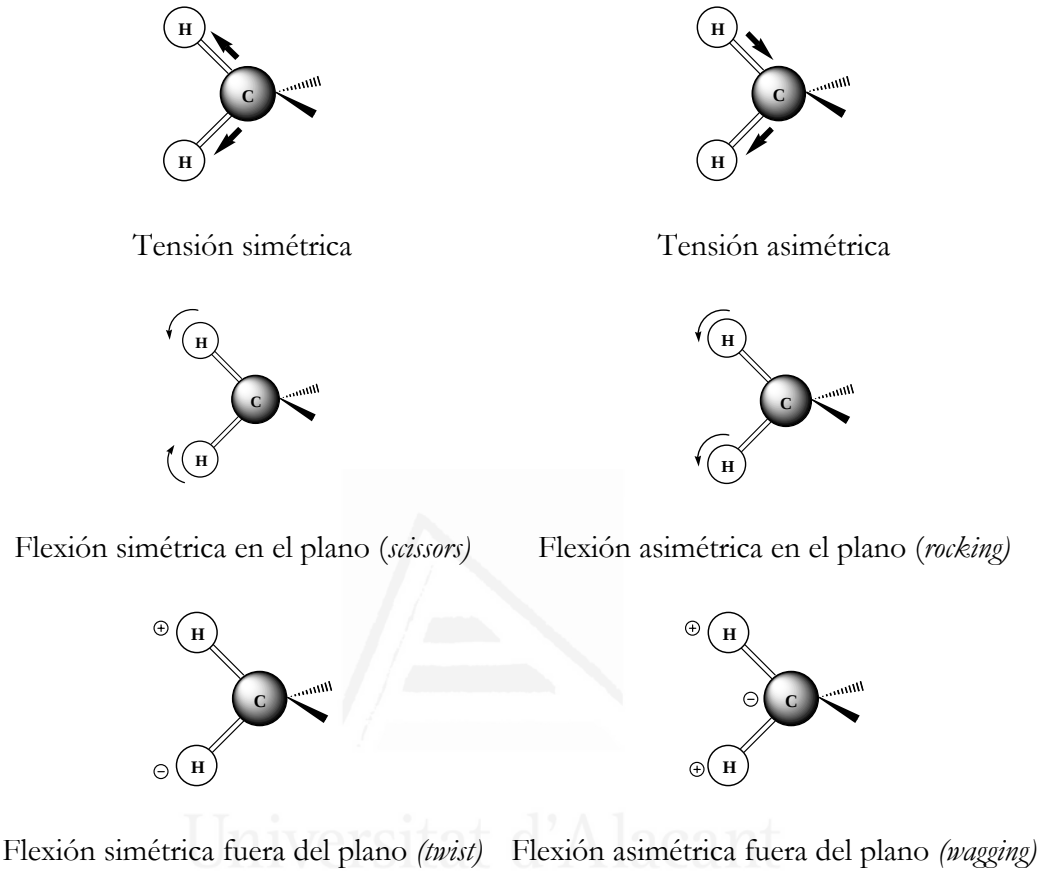


Figura II.5 Modos de vibración moleculares. (+) Significa movimiento hacia el exterior del plano que forman el carbono y los dos hidrógenos, (-) Significa movimiento hacia el interior del plano que forman el carbono y los dos hidrógenos.

Dado que la frecuencia de vibración es característica de un tipo de enlace o especie, el estudio de las frecuencias de radiación absorbidas permite la identificación y determinación estructural de un compuesto. La representación de la absorbancia o energía infrarroja absorbida por una sustancia en función de la frecuencia de vibración de la sustancia o de la longitud de onda constituye un espectro de FTIR el cual permite la determinación estructural de una sustancia.

Los espectros IR incluidos en este trabajo han sido obtenidos en un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) *Tensor 27* en modo de transmisión de la compañía *Bruker Española S.A.* (Madrid, España).

Para el análisis de líquidos se colocó una gota de muestra sobre una ventana de bromuro potásico (KBr) de 32x3 mm y se realizó un barrido de longitudes de onda de 60 scans con una resolución de 4 cm^{-1}.

La caracterización estructural de sólidos se obtuvo moliendo 0.1 mg de muestra con aproximadamente 80 mg de KBr (Aldrich, 99% pureza FTIR) completamente deshidratado en mortero de ágata hasta lograr una dispersión homogénea, posteriormente la mezcla se traspasó a un cilindro metálico confinado entre dos platos y fue prensada manualmente consiguiendo tras este procedimiento una ventana de FTIR de unos 7 mm de diámetro constituida por partículas de sólido embebidas en una matriz de KBr. Los espectros IR de los sólidos se adquirieron realizando un barrido de longitudes de onda de 100 scans con una resolución de 4 cm^{-1}.

II.2.2. Caracterización de la porosidad y superficie específica de las sílices pirogénicas. Isoterma de adsorción de nitrógeno a 77K [12]

Para conocer el volumen y distribución de porosidad, así como la superficie específica de las sílices pirogénicas empleadas en este trabajo, se realizaron isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K (*Autosorb-6, Quantachrome Instruments,* Florida , EEUU) previa desgasificación a 250ºC durante 12h (*Autosorb Degasser, Quantachrome Instruments,* Florida , EEUU).

Las isotermas de adsorción tienen diferente forma dependiendo de la naturaleza y textura porosa del adsorbente. Se han propuesto muchas clasificaciones de isotermas de adsorción, sin embargo, en la actualidad, la clasificación más aceptada es la propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) que distingue 6 tipos de isotermas [13] (Figura II.6).

-Tipo I o tipo Langmuir: isoterma característica de procesos de llenado de microporos, en otras palabras, poros con diámetro inferior a 2 nm.

-Tipo II: corresponde a adsorbentes del tipo no poroso o macroporoso (poros de diámetro superior a 50nm).

-Tipo III: isoterma característica de sólidos no porosos con una baja interacción adsorbato-adsorbente.

-Tipo IV: se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis y corresponde a procesos de llenado de mesoporos (poros con diámetro comprendido entre 2 y 50nm).

-Tipo V: isoterma poco común correspondiente a sólidos porosos con baja interacción adsorbato-adsorbente.

–Tipo VI: isoterma característica de adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies altamente uniformes.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77K obtenidas en este trabajo pertenecen al tipo II correspondiente a sólidos no porosos donde se presenta adsorción en mono-multicapa. Su análisis cuantitativo se puede realizar mediante el modelo B.E.T (Brunauer, Emmett y Teller).

La ecuación B.E.T. se basa en la consideración de que las fuerzas de atracción de Van der Waals son las única responsables del proceso de adsorción, y únicamente es aplicable si no existe compartición electrónica entre adsorbato y adsorbente. Igualmente, es necesario asumir algunas premisas: en primer lugar, de acuerdo con el modelo de Langmuir, se admite que la superficie es energéticamente uniforme y todos sus centros activos son equivalentes. Asimismo, se supone que todos los calores de adsorción de las capas distintas a la primera son iguales entre sí e iguales al calor latente de condensación del adsorbato; así la primera capa adsorbida se comportará como una serie de centros activos sobre los que se pueden formar sucesivas capas. Finalmente, se admite que a presiones cercanas a la saturación el adsorbato condensa como si fuera un líquido y el número de monocapas adsorbidas es infinito [13].

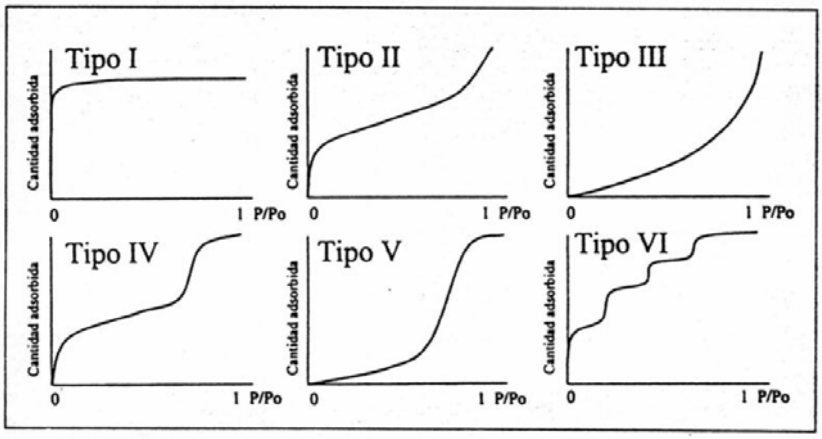


Figura II.6 Clasificación BDDT de las isotermas de adsorción

La forma práctica para la aplicación gráfica de la ecuación B.E.T. es la siguiente:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C}\frac{P}{P_0} \qquad (1)$$

donde V es el volumen adsorbido de gas a una presión P dada, V_m es el volumen de gas adsorbido necesario para completar una monocapa, C es una constante relacionada con la energía de adsorción entre el adsorbente y el adsorbato, y P_0 es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de realización de la isoterma.

La representación de $1/(V((P_0/P)-1))$ vs P/P_0 en un intervalo de presiones relativas comprendido entre 0.05 y 0.35 genera una línea recta cuyo valor de ordenada en el origen y pendiente permite el cálculo de V_m y C. Del mismo modo, a partir del valor de la V_m y conociendo el valor de la sección transversal del adsorbato, se calcula el valor de la superficie específica mediante la ecuación (2).

$$S = \frac{V_m sN}{\bar{V}W} \qquad (2)$$

donde s es la sección transversal del adsorbato, N es el número de Avogadro, $\bar{v}$ es el volumen de un mol de gas en condiciones normales de presión y temperatura, y en último lugar, W es la masa de la muestra.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

II.2.3 Preparación de las disoluciones adhesivas

Para preparar las disoluciones adhesivas y asegurar un elevado grado de dispersión de la sílice pirogénica en el DGEBA, se utilizó un agitador mecánico modelo *Dispermix DL-B* de la compañía *Oliver Battler S.A* (Barcelona, España). con una varilla de agitación de acero tipo *Cowless* (Figura II.7).

Figura II.7 Agitador mecánico Dispermix DL-B

Las disoluciones se prepararon en dos pasos consecutivos. En primer lugar, se preparó un pregel consistente en una disolución de elevada concentración de carga en el DGEBA (<9% p/p); para ello se incorporó la cantidad adecuada de sílice pirogénica a un 35% del total del DGEBA y se mantuvo una agitación de 2005 rpm durante 20 min. Posteriormente, se diluyó el pregel hasta la concentración deseada añadiendo el 65% de DGEBA restante y se mantuvo una agitación de 1500 rpm durante 30 min.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

II.2.4 Análisis de los dominios de sílice pirogénica. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) [14]

La microscopía electrónica de transmisión se basa en irradiar una delgada muestra con un haz de electrones con una densidad de corriente uniforme cuya energía se encuentra en un intervalo de 100 a 200keV. Al interaccionar los electrones con la materia parte de ellos son transmitidos, otros dispersados, y otros ellos dan lugar a diferentes fenómenos como la emisión de luz, electrones secundarios, electrones Auger o rayos X (RX). El microscopio electrónico emplea la transmisión y dispersión de electrones para formar imágenes, la difracción de electrones para obtener información de la estructura cristalina, y finalmente la emisión de RX permite conocer la composición elemental de la muestra.

Para obtener transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea transparente a los electrones, en otras palabras debe ser suficientemente delgada como para

que los electrones pasen a través de ella, en consecuencia se recomienda el empleo de muestras con un espesor inferior o igual a 100nm.

Para correlacionar las propiedades reológicas y las propiedades dinámico-térmico-mecánicas con el grado de dispersión de la sílice pirogénica en la matriz epoxi se obtuvieron micrografías TEM de los recubrimientos epoxi con sílice pirogénica curados. Se prepararon películas de menos de 100 nm de grosor y 3.05 mm de diámetro que fueron montadas sobre una rejilla y recubiertas con carbono. Posteriormente, se introdujeron en el microscopio electrónico de transmisión modelo *JEOL JEM-2010* (Tokio, Japón) y fueron micrografiadas a una tensión de aceleración de 100 kV.

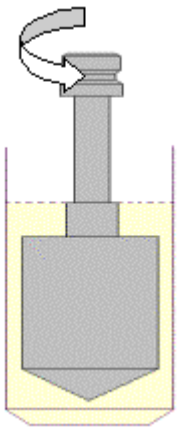
II.2.5 Caracterización del prepolímero. Reómetro de cilindros concéntricos

Esta técnica se fundamenta en proporcionar a un líquido un flujo rotacional en un espacio intersticial definido por dos cilindros concéntricos que giran a diferente velocidad, normalmente uno de ellos se encuentra estacionario mientras el otro se mueve. El esfuerzo necesario para conseguir una velocidad de giro determinada se emplea para determinar la viscosidad del líquido.

En este trabajo se empleó el reómetro de cilindros concéntricos modelo *Physica Rheolab MC100* (cilindro tipo Z2, DIN 53019) de la compañía *Paar Physica* (Stuttgart, Alemania) para determinar las propiedades reológicas de las disoluciones adhesivas. 100 ml de disolución adhesiva fueron sometidos a un ensayo rotacional cuyo perfil de esfuerzo de cizalla en función del tiempo se incluye en la Figura II.8. Los parámetros registrados a partir de este ensayo son la viscosidad en función de la velocidad de cizalla a una temperatura de 20ºC ± 1ºC.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

SECCIÓN TRANSVERSAL *PERFIL DE ESFUERZOS DE CIZALLA*



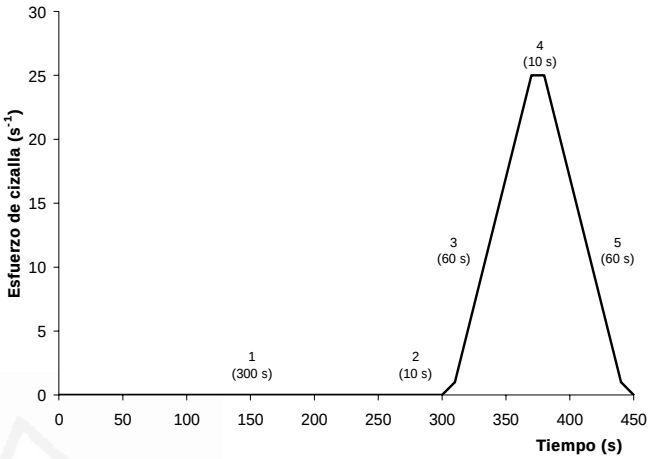


Figura II.8 Sección transversal del reómetro de cilindros concéntricos y perfil de esfuerzos de cizalla del ensayo reológico rotacional

II.2.6 Técnicas empleadas para monitorizar el curado de la resina epoxi.

II.2.6.1 Tiempo de gel

El denominado punto de gel o tiempo de gel representa la etapa del curado en la que las cadenas lineales de resina y endurecedor comienzan a ramificarse generando una red tridimensional de polímero entrecruzado. En este punto se produce un drástico aumento en la viscosidad y temperatura. La determinación del tiempo de gel es importante dado que limita el tiempo durante el que el recubrimiento puede ser aplicado desde que se incorpora el endurecedor a la resina.

Existen distintos métodos para medir el tiempo de gel. El método más común consiste en registrar la viscosidad en función del tiempo; pero posee el inconveniente de que el vástago del viscosímetro puede quedar atrapado en el material si el cambio de viscosidad es excesivamente rápido. P.D. Sepulcre Javaloyes [5] propuso en estudios previos sobre gelificación de resinas epoxi realizados en el Laboratorio de Adhesión y Adhesivos de la

Universidad de Alicante, un método alternativo para la medida del tiempo de gel. Este método consiste en monitorizar la resistencia que opone una disolución resina-endurecedor al movimiento periódico de una sonda cilíndrica introducida en la misma en función del tiempo. De este modo, debido a la sencilla geometría del vástago, se facilita su extracción tras finalizar el experimento.

Para realizar este ensayo se empleó la micromáquina de ensayos universal modelo *Texture Analyser TA.XT2i* de la empresa *Aname* (Cienpozuelos, Madrid) con célula de carga de 5 kg. Una sonda cilíndrica de 5 mm de diámetro se introdujo de forma periódica, con una velocidad de 1 mm/s y un recorrido de 10 mm, en el seno de aproximadamente 60 g de disolución de sílice pirogénica en DGEBA a la que se adicionó la cantidad estequiométrica correspondiente de endurecedor.

Asimismo, para estudiar el efecto de la temperatura en el tiempo de gel se incorporó al sistema una lámpara de infrarrojo acoplada a un termopar que permitió realizar los ensayos isotermos a 25, 40 y 60ºC.

II.2.6.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La técnica de DSC se basa en la medida del cambio de flujo de calor que experimenta una muestra sometida a un programa de temperatura. Dado que todos los cambios químicos o físicos que sufre un polímero con la temperatura van asociados a un cambio energético, esta técnica permite analizar parámetros termodinámicos tales como la entalpía, capacidad calorífica, velocidad de reacción y T_g entre otros [15].

Un equipo DSC consta de dos elementos principales: el horno DSC que posee los sistemas electrónicos necesarios para monitorizar el flujo de calor y la temperatura, y el accesorio de enfriamiento.

En la Figura II.9 se muestra un esquema del interior de un horno DSC [16]. El horno DSC dispone de dos células independientes en el interior de la cámara, una para colocar la muestra y otra para la referencia. Ambas están equipadas con un termopar para la medida de la temperatura colocado en la parte inferior de la célula (disco chromel+termopar alumel-chromel), y una resistencia de calentamiento para mantener en cada instante cada una de las

células a la temperatura programada. Asimismo, una segunda serie de termopares chromel/constantán (aleación 45% Ni-55%Cu), formados por la unión entre la plataforma termoeléctrica y los discos de chromel, miden la temperatura del horno y de la plataforma termoeléctrica de constantán.

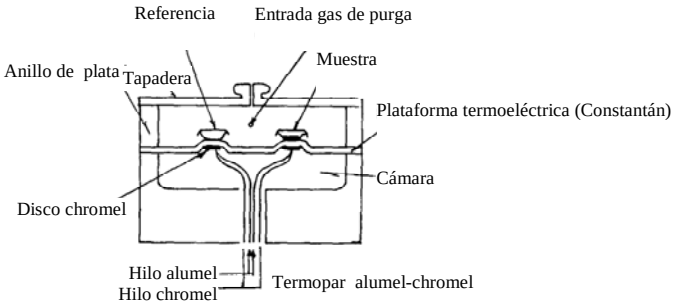


Figura II.9 Esquema del interior de un horno DSC

La muestra encapsulada y prensada en un crisol hermético se deposita sobre su célula correspondiente, e igualmente se introduce sobre la célula referencia un crisol vacío de igual material y geometría que el portador de la muestra para que actúe a modo de referencia. Según cambia la temperatura en el interior del horno, siempre linealmente, el calor se transfiere tanto a la muestra como a la referencia a través del disco termoeléctrico de constantán. La diferencia de flujo de calor entre muestra y referencia se determina mediante los termopares alumel-chromel colocados bajo las células donde se depositan los crisoles empleando el equivalente térmico a la ley de Ohm (ecuación (3)).

$$q = \frac{\Delta T}{R} \qquad (3)$$

donde q corresponde a flujo de calor de la muestra, ΔT es la diferencia de temperatura entre muestra y referencia, y R es la resistencia del termopar constituido por el disco de chromel.

Sin embargo esta simple ecuación no considera el flujo de calor generado a través de los termopares y de los crisoles herméticos, por lo que la ecuación (3) se modificó para obtener

la expresión (4) que considera todas las contribuciones al flujo de calor involucrado en un experimento de DSC [17].

$$q = \frac{\Delta T}{R} + \Delta T_0 \left(\frac{R_r - R_s}{R_r R_s} \right) + \left(C_r - C_s \right) \frac{dT_s}{dt} - C_r \frac{d\Delta T}{dt} \qquad (4)$$

donde ΔT corresponde a la temperatura de muestra (T_s) menos la de la referencia (T_r), ΔT_0 es la diferencia entre la temperatura del termopar disco de chromel (T_0) y la temperatura de la muestra (T_s), T_0 es temperatura del termopar disco de chromel, R_r es la resistencia del termopar disco de chromel colocado en la célula referencia, R_s su homólogo colocado en la célula muestra, C_r es el sensor de capacidad calorífica de la referencia, y finalmente, C_s es el sensor de capacidad calorífica de la muestra.

El primer término de la expresión (4) considera la diferencia de flujo entre muestra y referencia, el segundo y tercer término consideran la resistencia y capacitancia entre muestra y referencia, y el cuarto término valora la diferencia en velocidad de calentamiento entre muestra y referencia.

La calorimetría diferencial de barrido fue empleada en este trabajo para analizar la cinética de curado de los prepolímeros epoxi-sílice pirogénica hidrofílica, para lo que se utilizó el equipo *DSC Q-100* de *TA Instruments* (New Castle, EEUU).

Para realizar cada experimento, aproximadamente 10 mg de prepolímero con su correspondiente cantidad de endurecedor fueron pesados analíticamente y depositados en un crisol hermético de aluminio prensado manualmente, el cual se introdujo junto a otro crisol idéntico vacío, empleado como referencia en el horno del equipo DSC.

Se registró el flujo de calor emitido o absorbido por la muestra en función del tiempo o de la temperatura dependiendo que el experimento fuera isotermo o dinámico, y mediante el análisis de la señal calorimétrica se determinaron las entalpías asociadas a la reacción de cada sistema en los experimentos isotermos, y las T_{gs} de cada sistema curado a cada una de las tres temperaturas de curado seleccionadas en los experimentos dinámicos.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

II.2.7 Técnicas empleadas para caracterizar los recubrimientos epoxi curados

II.2.7.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

De igual modo que para el análisis de las cinéticas de curado de los prepolímeros, se empleó la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para establecer las propiedades térmicas de los recubrimientos epoxi curados.

Se realizaron experimentos dinámicos a una velocidad de calentamiento de 10ºC/min de las muestras curadas durante 3 días a 25, 40 y 60ºC. Tras cada uno de los experimentos se realizó un segundo barrido de temperatura para conocer las propiedades térmicas de los recubrimientos totalmente curados; en todos los casos, el equipo, las condiciones de trabajo, y el modo de preparación de las muestras son los mismos que se han descrito en el apartado anterior.

II.2.7.2 Análisis dinámico-térmico-mecánico (DMTA) [18]

Un analizador DMTA es un instrumento térmico analítico que permite conocer el cambio de las propiedades mecánicas de diversos materiales en función de la temperatura y de los esfuerzos mecánicos. Este equipo está diseñado para medir las propiedades viscoelásticas de un material, tales como el módulo elástico o de almacenamiento (E'), el módulo viscoso o de pérdidas (E''), el módulo complejo (E*). También se puede determinar temperatura de transición vítrea (T_g) a partir de cualquiera de estos parámetros, aunque suele ser frecuente utilizar las curvas de tan δ [19].

Las posibilidades de ensayo que permite el equipo DMTA son muy amplias dependiendo del tipo de mordaza, la geometría de la probeta y la naturaleza del material. Así que se puede trabajar en flexión en 3 puntos, flexión en 2 puntos, cizalla, tensión en fibras o películas, comprensión, etc [19]. Sin embargo, el fundamento de la técnica es el mismo independientemente del tipo de ensayo, ya que la muestra se monta sobre las mordazas de tal forma que una zona de la muestra queda estacionaria y la otra está sujeta a un movimiento periódico.

Los ensayos dinámico-térmico-mecánicos miden la respuesta de un material al aplicarle un esfuerzo oscilatorio sinusoidal. A partir de la deformación y el esfuerzo sinusoidal aplicado al material se calculan E*, E' y E". La relación entre estos parámetros se describe en la ecuación (5).

$$E^* = E' + iE'' \tag{5}$$

Estos módulos permiten caracterizar la viscoleasticidad del polímero; E' refleja la capacidad de almacenar energía, E" la facultad de perder energía, y la relación entre ambos módulos es la denominada tangente de amortiguamiento o de pérdidas (tan δ) [20] cuyo cálculo se realiza tal como se indica en la ecuación (4).

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'} \tag{6}$$

La caracterización dinámico térmico mecánica de los recubrimientos epoxi con sílice pirogénica y curados se realizaron con dos equipos: los ensayos DMTA incluidos en los capítulos III y IV se efectuaron empleando el equipo *Rheometric Scientific Mk III* provisto de un cabezal y mordazas como los mostrados en la Figura II.10, mientras que los ensayos DMA incluidos en el capítulo V se realizaron empleando el equipo DMA Q-800 de *TA Instruments* (New Castle, EEUU) con cabezal y mordazas como los mostrados en la Figura II.11. El modo de trabajo fue la geometría de flexión en dos puntos, una frecuencia de oscilación de 1 Hz y una amplitud de la deformación de 32 μm de pico a pico.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CUERPO *MORDAZAS*

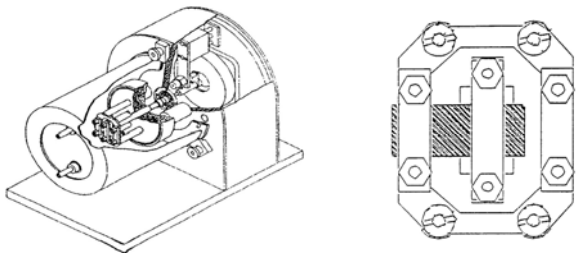


Figura II.10 Equipo DMTA *Rheometric Scientific Mk III*

EQUIPO *MORDAZAS*

Figura II.11 Equipo DMA *Q-800* de *TA Instruments*.

Las películas epoxi curadas durante 3 días a 25, 40 y 60ºC, con dimensiones 2x10x20mm^3 aproximadamente, fueron sometidas un barrido de temperatura desde 0 a 140ºC con una velocidad de calentamiento de 5ºC/min.

II.2.8 Técnicas empleadas para evaluar las propiedades mecánicas del MME con recubrimiento epoxi

II.2.8.1 Aplicación del recubrimiento y preparación de las probetas de mármol para realizar los ensayos mecánicos

El prepolímero y el endurecedor mezclados homogéneamente y en proporción estequiométrica, o según norma del fabricante, se aplicaron sobre una de las caras de las probetas de MME empleando una brocha convencional de cerdas sintéticas. Tras el curado de los recubrimientos epoxi aplicados a las probetas, se realizó un pulido, si era necesario, para eliminar posibles restos de recubrimiento reticulado que hubiera quedado adherido por goteo del recubrimiento sobre la cara de la probeta que no tenía recubrimiento.

Para simular los esfuerzos que sufren las piezas de mármol durante su elaboración todos los ensayos mecánicos se realizaron sobre la cara no tratada de la piedra natural.

II.2.8.2 Ensayos de resistencia al impacto

Para evaluar la resistencia al impacto del MME consolidado y sin consolidar, sobre probetas mármol de dimensiones 12x5x1 cm^3 y depositadas en un lecho de arena a temperatura ambiente, se dejó caer libremente una bola de acero de 255 g a una altura inicial de 2.5 cm que se fue aumentando gradualmente en intervalos de 2.5 cm hasta que se produjo la rotura de la pieza (adaptación de la norma UNE 22-196). Las probetas de MME consolidadas tenían un espesor de recubrimiento de aproximadamente 1 mm.

La energía cinética de la bola justo antes del impacto de rotura de la probeta permitió calcular la energía impacto del MME, normalizando el valor obtenido respecto del área transversal de la probeta, tal como se muestra en la ecuación (6).

$$\begin{aligned} E_p &= m \cdot g \cdot h \\ A &= b \cdot e \\ E_{imp} &= E_p / A \end{aligned} \qquad (6)$$

donde E_p es la energía potencial de la bola a la altura de la fractura del MME, m la masa de la bola de acero, g el valor de la constante gravitatoria universal y h la altura a la que se produce la fractura del MME. A corresponde al área transversal de la probeta calculada como el producto del ancho de la probeta, b, por su espesor, e.

Para conocer la influencia de la temperatura de curado del recubrimiento en la resistencia al impacto de las piezas de MME consolidadas con el recubrimiento epoxi, se realizaron ensayos de resistencia al impacto en probetas cuyo recubrimiento se mantuvo curando durante 3 días a 25, 40 y 60º.

Dado que el MME es un material natural, los valores obtenidos como energía de impacto son muy heterogéneos; por tanto, para evitar que el resultado final estuviera afectado por resultados muy dispares se obtuvo la mediana de la energía de impacto como resultado de réplicas de seis muestras. Asimismo, en barras de error se presentan la diferencia de la mediana respecto al valor máximo y mínimo de las réplicas.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

II.2.8.3 Ensayos de resistencia a la flexión en tres puntos

Se realizaron ensayos de flexión en tres puntos sobre probetas de MME consolidado y sin consolidar de dimensiones 9x3x1 cm^3. Para ello, dos modelos de máquina de ensayos fueron empleadas: la máquina hidráulica de flexión *FIB* de Ibertest SAE Española (Madrid España) se utilizó en los capítulos III, IV.II y V, y la máquina de ensayos universal *Adamel L'homargy DY32* (Adamel L'homargy, Paris, Francia) se empleó en el capítulo IV.I. Ambas máquinas disponen de un mecanismo para medir la resistencia a la flexión, tal y como se esquematiza en la Figura II.12. Del mismo modo que en el caso anterior, las probetas de MME reforzadas tenían al menos 1 mm de espesor de recubrimiento (adaptación de la norma UNE 22-186).

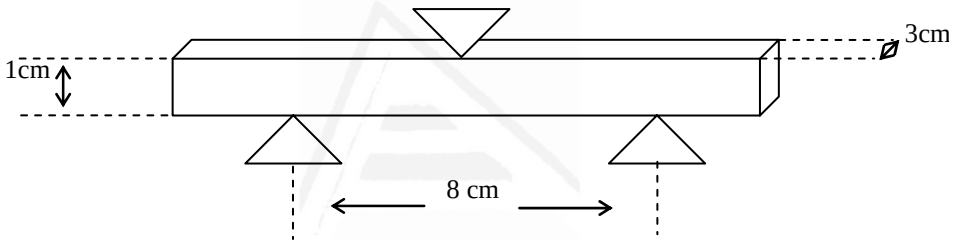


Figura II.12 Esquema del dispositivo para realizar los ensayos de flexión en tres puntos

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

La velocidad de deformación de la probeta fue de 0.01kN/s en la máquina hidráulica de flexión *FIB* y de 0.5 mm/min en la máquina de ensayos Universal *Adamel L'homargy*, y en ambos casos se registró la fuerza que oponía la probeta a la deformación en función del desplazamiento del vástago. A partir de la señal registrada se obtuvo la resistencia hasta la fractura de la probeta calculada según la ecuación (8) [6].

$$R = \cdot \frac{3 \cdot W \cdot L}{2b \cdot h^2} \qquad (8)$$

donde, W es la carga que soporta la probeta en la fractura, L la distancia entre apoyos inferiores del dispositivo de flexión, b la anchura de la probeta y h la altura de la probeta.

Se realizaron ensayos en probetas de MME cuyo recubrimiento se mantuvo curando durante 3 días a 25, 40 y 60ºC con el propósito de conocer el efecto de la temperatura de curado en las propiedades mecánicas de las piezas de MME con recubrimiento epoxi curado.

Los resultados corresponden a la mediana de seis probetas ensayadas y las barras de error representan la diferencia entre la mediana y los valores extremos.

II.2.8.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica permite realizar la caracterización morfológica de materiales. Se basa en la en la interacción de un haz de electrones con una superficie. El haz de electrones se desplaza sobre la superficie realizando un barrido en las direcciones X e Y de tal forma que al interaccionar los electrones con la superficie se producen varios fenómenos: reflexión, emisión de luz, emisión de electrones secundarios, emisión de electrones Auger, emisión de RX, etc. Para la obtención de la imagen se emplean los electrones secundarios emitidos tras la interacción del haz con la muestra a un voltaje comprendido entre 5 y 30 keV.

Los perfiles de fractura de las probetas consolidadas se analizaron mediante micrografías SEM obtenidas con el equipo JEOL JSM-840 (Tokio, Japón). El microscopio consta de un detector de electrones secundarios tipo centelleador-fotomultiplicador con resolución de 4 nm.

Para observar las muestras en el microscopio, éstas fueron cortadas en cubos de 1 cm de arista, secadas y recubiertas de oro, dado que tanto el mármol como el recubrimiento no son materiales conductores.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

II.3 Bibliografía

[1] http://www.natural-stone.com/marble.html

[2] M. A. García del Cura, M. A. Rodríguez, J. A. Pina, J. C. Cañaveras, J. M. Baltuille, S. Ordóñez, Los mármoles comerciales "Marrón Emperador" y "Marrón Emperador" (S. E. España). Caracterización Petrológica y Criterios de Exploración, *Boletín Geológico y Minero*, **110-1**, 67-76 (1999).

[3] J. Martínez Martínez, D. Benavente, M. A. García del Cura, Petrographic Quantification of Fractured Rocks by Image Analysis. Application to the Interpretation of Elastic Wave Velocities, *Engineering Geology,* **90 (1-2),** 41-54 (2007).

[4] N. Cueto , D. Benavente, M. A. García del Cura, Estimation of Water Permeability of Building Brecciated Dolostones, *Water and Cultural Heritage: 7th international Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin,* (2007)

[5] P. D. Sepulcre Javaloyes. Caracterización de Recubrimientos Epoxi y su Aplicación como Consolidantes de Mármoles de la Provincia de Alicante (Crema Marfil, Rojo Alicante y Marrón Emperador), Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, Alicante, (2001). Cap. 2, p. 76; Cap 2, p. 81.

[6] Manual de Rocas Ornamentales, C. López Gimeno (Ed), (Entorno Gráfico S. L., Madrid, 1995). 1ª ed., Anexo 2, p. 628; Cap. 8, p. 183.

[7] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera, R. Martínez, Determinación Estructural de Compuestos Orgánicos, (Springer,Barcelona, 2001). 1ª ed., Cap. 6, pp. 245-312.

[8] Mª V. Navarro Bañón. Tratamiento Superficial de Cauchos Termoplásticos de Estireno-Butadieno-Estireno (SBS) con Disoluciones Halogenantes en Base Acuosa, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, Alicante, (2006). Cap. 2, p. 76, Cap 2, pp. 72-74.

[9] http://www.sinorg.uji.es/Docencia/FUNDQO/TEMA9FQO.pdf

[10] Análisis instrumental, D. A. Skoog and J. Leary (Eds), (McGraw-Hill, México D.F., 1998). 4ª ed, Cap. 12, p. 296.

[11] Adhesión. Tecnología y fundamentos, J. M. Martín Martínez y A. C. Orgilés Barceló (Eds), (Inescop, Instituto Español de Calzados y Conexas, Universidad de Alicante, Laboratorio de Adhesión y Adhesivos, 1993). 1ª ed, Cap. 2, pp. 50-60.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

[12] J. M. Martín Martínez. Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones. J. M. Martín Martínez (Ed), (Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante, Alicante, 1990). 1ª ed, Cap. 2, pp. 16-36, Cap. 3, pp. 32-55

[13] J. M. Martín Martínez. Caracterización de la Textura Porosa de Carbones Activos mediante el Uso de Adsorbatos de distinto Tamaño Molecular, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Granada, (1981). Cap. 2, p. 30, p. 53.

[14] http://www.ua.es/es/investigacion/sti/tem.htm

[15] M. A. Llorente Uceta, A. Horta Subyaga, Técnicas de Caracterización de Polímeros, M. A. Llorente Uceta y Arturo Horta Zubiaga (Eds), (Universidad Nacional de Educación a Distancia, 1991). 1ª ed, Cap. 13, pp. 261-266.

[16] T. Hatakeyama, Z. Liu, Handbook of Thermal Analysis, T. Hatakeyama and Z. Liu (Eds), (John Wiley & Sons, Inglaterra, 2000). Cap. 2, pp. 19-20.

[17] DSC Differential Scanning Calorimeter Q-series Getting Starting Guide (Manual de instrucciones del equipo DSC Q-100), TA instruments (Ed), (TA Instruments, New Castle, EEUU, 2004). Revision K, Cap. 1, p. 14.

[18] K. P. Menard, Dynamic Mechanical Analysis. A Practical Introduction, K. P. Menard (Ed), (CRC Press, Florida, EEUU, 1999). 1ª ed., Cap. 1, pp 1-15.

[19] DMA Dynamical Mechanical Analyzer Q-series Getting Starting Guide (Manual de instrucciones del equipo DMA Q-800), TA instruments (Ed), (TA Instruments, New Castle, EEUU, 2004). Revision F, Cap. 1, p. 15; Cap. 3, p. 46.

[20] F. Arán Aís, Síntesis y Caracterización de Poliuretanos Termoplásticos que Contienen Resinas de Colofonia y su Aplicación como Adhesivos. Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, Alicante, (2000). Cap. 2, p. 74.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

III. Incidencia del tipo de endurecedor amínico en las propiedades de recubrimientos epoxi

Efecto de la temperatura de curado

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

III.1 Introducción

La transformación de una resina epoxi en una red termoestable, sólida e infusible, se puede producir mediante mediante dos vías, homopolimerización y heteropolimerización. En el primer caso la reticulación es consecuencia de la reacción de los grupos oxirano de la resina consigo mismos mediante reacciones de poliadición y para que este proceso se inicie se requieren pequeñas cantidades de catalizador, una base o ácido de Lewis, o un superácido, que active el anillo de oxirano y facilite su apertura. Del mismo modo, para completar el proceso, se precisa una especie con hidrógenos activos capaz de ceder alguno de sus hidrógenos al oxígeno del anillo de oxirano tras su apertura y de esta forma estabilizarlo como un grupo hidroxilo (ver apartado I.2.3.1) [1].

En cambio, el proceso de heteropolimerización consiste en la reacción del grupo oxirano con endurecedores o agentes de curado (ver apartado I.2.3.2). Debido a la especial reactividad del grupo oxirano, puede ser atacado por un gran número de compuestos tales como aminas alifáticas o aromáticas, anhídridos y poliaminas, entre otros. El anillo de oxirano es una estructura altamente tensionada donde el ángulo del enlace carbono-oxígeno es de 61º21', ángulo considerablemente menor que el que presentan el oxígeno y el carbono en un tetraedro, 109º 30', o en un éter convencional de cadena abierta (Figura III.1) [2]. Además los carbonos en el anillo de oxirano poseen un ligero déficit de carga debido a la alta electronegatividad del oxígeno. Estas características son responsables de la inestabilidad del grupo 1,2-epoxi y en consecuencia de su alta reactividad. Por consiguiente, el anillo de oxirano es capaz de reaccionar con gran variedad de endurecedores para producir polímeros con diferentes propiedades mecánicas, físicas y químicas en función del endurecedor [3].

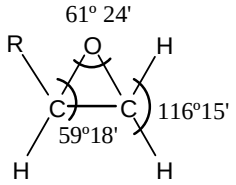


Figura III.1 Anillo de oxirano.

Por tanto, la naturaleza del endurecedor empleado en el curado de un recubrimiento epoxi, la proporción, o la estructura química del mismo (alifático, con doble o triple enlace, o aromático), inciden en la cinética de curado del recubrimiento, así como en las propiedades

térmicas y mecánicas del recubrimiento curado, y en consecuencia determinará el grado de consolidación del material pétreo.

En este capítulo se han empleado tres endurecedores amínicos alifáticos (fórmulas comerciales) para realizar el curado de una resina epoxi basada en DGEBA. Asimismo, se ha evaluado la eficacia de las diferentes formulaciones epoxi-amina como consolidantes del MME.

Los resultados experimentales de este capítulo se dividen en cuatro partes:

- Estudio del prepolímero epoxi y de los endurecedores. Se determinarán las propiedades reológicas del prepolímero y los agentes de curado por separado, así como de las mezclas prepolímero–endurecedor. De este modo, se correlacionarán las propiedades reológicas de los recubrimientos con su aplicación y penetración en el MME.

- Determinación del tiempo de gel de la resina epoxi con los diferentes endurecedores amínicos. Se establecerá el tiempo abierto del adhesivo, parámetro de vital importancia para el procesado del recubrimiento, ya que limita el tiempo de aplicación del recubrimiento. Asimismo, esta medida está directamente relacionada con la gelificación y por tanto permite conocer el instante en el que la reacción de curado pasa de estar controlada cinéticamente a estar gobernada por un proceso de difusión. Dado que el tiempo de gel depende de la temperatura de curado, en este apartado se determinará el tiempo de gel a tres temperaturas de curado diferentes: 25ºC, 40ºC y 60ºC,

- Caracterización de la resina epoxi curada. Se evaluarán las propiedades térmicas y dinámico-térmico-mecánicas, determinadas mediante DSC y DMTA respectivamente, de los recubrimientos curados durante 3 días a las diferentes temperaturas de curado (25ºC, 40ºC y 60ºC).

- Determinación de las propiedades mecánicas del MME sin consolidar y consolidado con los diferentes recubrimientos epoxi-amina. Los estudios realizados en los últimos años sobre el refuerzo mecánico de la piedra natural son escasos, y fundamentalmente, se han centrado en el área de restauración y conservación de estructuras arquitectónicas Los polímeros más comúnmente empleados en el sector de la restauración y conservación son los acrílicos; especialmente polímeros acrílicos fluorados utilizados

para hidrofobizar las superficie exterior de la piedra natural [4, 5, 6, 7]. Asimismo, se emplean morteros basados en resinas epoxi y resinas de poliéster insaturado como relleno de oquedades y fisuras en la piedra [8].

Igualmente, existe escasa bibliografía en la consolidación de mármoles u otras piedras naturales, algunos de los cuales corresponden a los trabajos de tesis doctoral realizados en el Laboratorio de Adhesión y Adhesivos de la Universidad de Alicante [9, 10, 11, 12, 13]. En este apartado se evaluarán las propiedades mecánicas, resistencia al impacto y resistencia a la flexión en tres puntos, de piezas de MME sin consolidar y consolidadas con recubrimiento epoxi curado con diferentes aminas alifáticas y a diferentes temperaturas de curado, 25ºC, 40ºC y 60ºC. Asimismo, se analizará el modo de fractura del mármol con recubrimiento mediante microscopía electrónica de barrido, y se tratarán de correlacionar las propiedades dinámico-térmico-mecánicas de los recubrimientos epoxi con las propiedades mecánicas del MME consolidado.

III.2 Objetivos

a. *Objetivo general*

En este capítulo se pretenden correlacionar las propiedades reológicas, térmicas y mecánicas, así como el tiempo de gel de las formulaciones epoxi-amina con la estructura química del endurecedor. Para ello se empleará como prepolímero una resina basada en DGEBA y como endurecedores tres formulaciones comerciales compuestas principalmente por una amina alifática o una mezcla de dos de ellas.

Finalmente, las propiedades reológicas, térmicas y mecánicas se correlacionarán con las propiedades mecánicas del MME consolidado con los distintos recubrimientos epoxi- amina, para seleccionar el endurecedor más adecuado.

b. *Objetivos específicos*

-Analizar las propiedades reológicas de la resina epoxi (DGEBA) y de los endurecedores, así como de las mezclas resina-endurecedor, y de este modo establecer

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

correlación entre la estructura del endurecedor y el régimen de flujo/propiedades reológicas de las mezclas.

-Estudiar el efecto de la estructura del endurecedor en el tiempo de gel, propiedades térmicas y dinámico-témico-mecánicas de una resina epoxi basada en DGEBA curada con aminas alifáticas.

-Evaluar la influencia de la temperatura de curado en el tiempo de gel, propiedades térmicas y dinámico-témico-mecánicas de una resina epoxi basada en DGEBA curada con aminas alifáticas.

-Analizar las propiedades mecánicas del MME consolidado con una resina epoxi basada en DGEBA y curada con tres endurecedores amínicos alifáticos diferentes.

-Evaluar la influencia de la temperatura de curado en las propiedades mecánicas del MME consolidado con una resina epoxi basada en DGEBA y curada con tres endurecedores amínicos alifáticos diferentes.

-Seleccionar el endurecedor más adecuado para la consolidación del MME con una resina epoxi basada en DGEBA.

-Seleccionar la temperatura de curado óptima.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

III.3 Materiales. Endurecedores o agentes de curado

La descripción y caracterización del MME así como del DGEBA, se realizó en el apartado II.1 del capítulo II de este trabajo. A continuación se describen los materiales específicamente utilizados en este capítulo.

Tres endurecedores comerciales principalmente compuestos por aminas alifáticas han sido utilizados para realizar el curado del +DGEBA.

Se utilizó la diamina cicloalifática denominada 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina, más conocida como isoforóndiamina (IPDA). Además se empleó un

endurecedor compuesto por isofórondiamina diluido con disolvente (IPDAdil), así como un endurecedor basado en una mezcla de isoforóndiamina y la tetramina alifática lineal 3,6-diazo-1,8-octanodiamina (trietilentetramina, TETA) (IPDA-TETA). Todas las aminas se adicionaron al DGEBA en cantidades estequiométricas o según norma del fabricante. Las estructuras químicas de los componentes de los tres endurecedores se muestran en la Figura III.2.

IPDA **TETA**

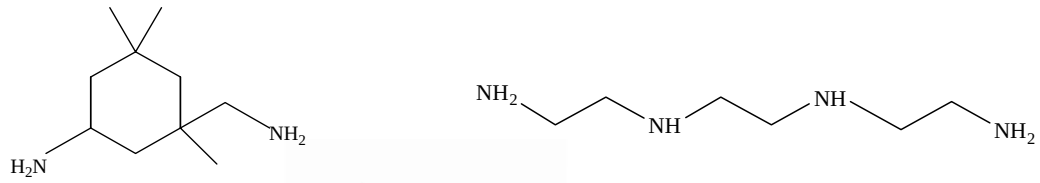


Figura III.2 Estructura química de los principales componentes de los endurecedores IPDA, IPDAdil e IPDA-TETA.

Los tres endurecedores fueron suministrados por la empresa Tenax S. p. A. (Verona, Italia). Algunas de sus propiedades físico-químicas, así como las cantidades en las que fueron adicionados al DGEBA, se describen en la Tabla III.1.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla III.1 Algunas propiedades físico-químicas de IPDA, IPDA dil e IPDA-TETA

PROPIEDAD	*VALOR*		
	IPDA	*IPDAdil*	*IPDA-TETA*
Densidad (25ºC)	0.92 [13]	0.95 g/cm^3	1.0 g/cm^3
Viscosidad Brookfield	40±14 mPa·s	80±14 mPa·s	700±65 mPa·s
Partes de endurecedor por cada 100 partes de DGEBA (phr)	21	40	50

Se realizó la determinación estructural de los agentes de curado (endurecedores) mediante espectroscopía FTIR en modo transmisión empleando un barrido de longitudes de onda de 60 scans con una resolución de 4 cm^{-1}; los espectros IR obtenido se incluyen en la Figuras III.3, III.4 y III.5.

En la Figura III.3 y en la Tabla III.2 se muestran el espectro FTIR y la asignación de las bandas de absorción del endurecedor IPDA. Entre 3100 y 3400 cm^{-1} aparece la región correspondiente a la absorción del grupo amino; la forma ancha de la banda con tres máximos a 3346 cm^{-1} (NH_2 st), 3282 cm^{-1} (NH_2 st) y 3177 cm^{-1} (resonancia de Fermi) confirma que se trata de una amina primaria. Igualmente, aparecen las bandas características de absorción de compuestos alifáticos a 2980, 2950, 2899 y 2839 cm^{-1} relacionadas con la tensión de grupos metilo y metileno ($-CH_3$, $-CH_2-$ st), a 1462 cm^{-1} se localiza la banda de la deformación asimétrica de grupos metilo y metileno ($-CH_3$ δ as, $-CH_2-$ δ), y a 1385 cm^{-1} se sitúa la banda de la deformación simétrica de grupos metilo ($-CH_3$ δ si).

El espectro IR del agente de curado IPDAdil aparece en la Figura III.4 y la asignación de sus bandas en la Tabla III.3. En líneas generales las bandas que aparecen en el espectro IR de IPDAdil concuerdan con las de IPDA (Figura III.3), salvo las bandas que aparecen en el intervalo 2000-1750 cm^{-1} debidas a armónicos propios de compuestos aromáticos (armónicos y comb). La banda intensa a 1108 cm^{-1} de tensión C-O en ésteres o éteres (C-O st) y las dos bandas de absorción características de hidrocarburos aromáticos correspondientes a la deformación fuera del plano del enlace C-H (arC-H δ oop). Estas bandas son atribuibles a la presencia de un diluyente del tipo éster aromático en el agente de curado.

En la Figura III.5 se incluye el espectro IR del agente de curado IPDA-TETA y la asignación de las bandas de absorción más importantes se incluye en la Tabla III.4. El espectro IR del endurecedor IPDA-TETA muestra varias bandas de absorción comunes a los espectros del IPDA e IPDAdil, lo que es esperable dado que se trata de una mezcla de IPDA y TETA. Las bandas atribuibles al IPDA en el endurecedor IPDA-TETA son las que aparecen a 3354, y 3288 cm^{-1} (tensión del grupo amino en aminas primarias, NH_2 st), 1454 cm^{-1} (deformación asimétrica de metilos o deformación de metilenos, $-CH_3$ δ as, $-CH_2-$ δ) y a 1364 cm^{-1} (deformación simétrica de grupos metilo, $-CH_3$ δ si).

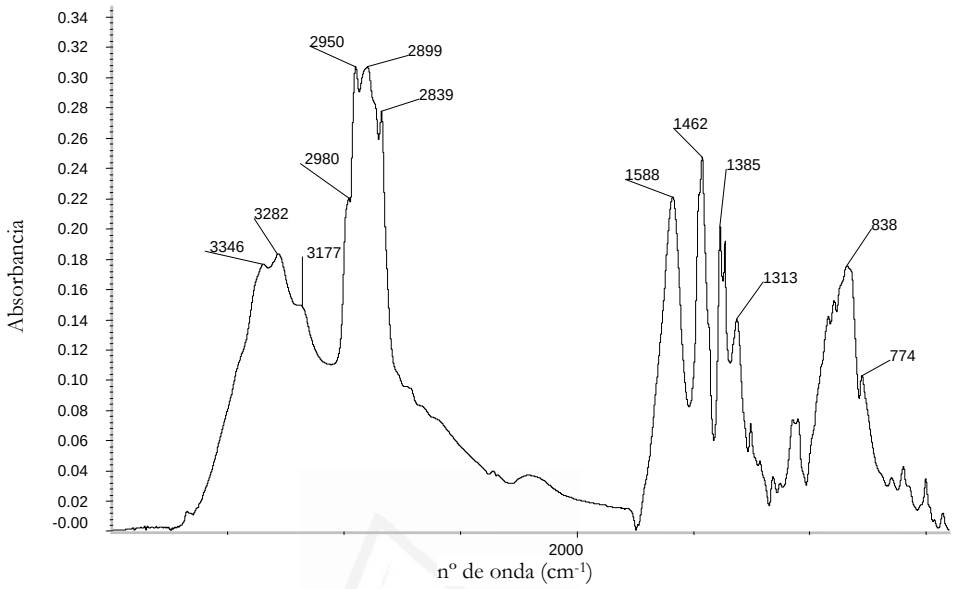


Figura III.3 Espectro FTIR del IPDA

Tabla III.2 Asignación de las bandas más importantes del espectro FTIR del IPDA [14].

NÚMERO DE ONDA (cm^{-1})	*ASIGNACIÓN*
3346, 3282	NH_2 st
3177	Resonancia de Fermi del grupo N-H
2980, 2950, 2899, 2839	$-CH_3$, $-CH_2-$ st
1588	NH_2 δ
1462	$-CH_3$ δ as, $-CH_2-$ δ
1385	$-CH_3$ δ si
1313	C-N st
838, 774	NH_2 δ

st: tensión; δ:deformación; si: simétrico; as: asimétrico

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

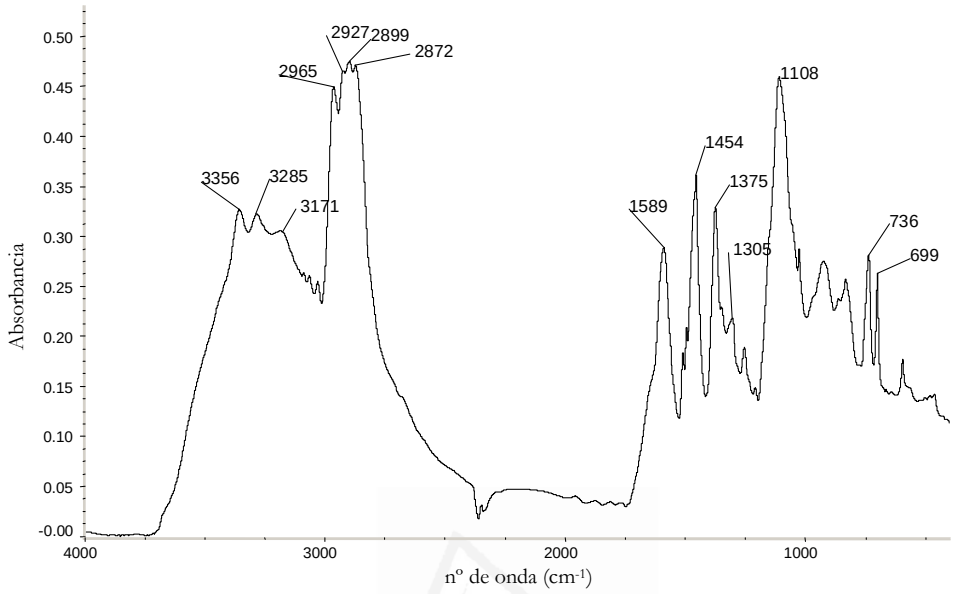


Figura III.4 Espectro FTIR de IPDAdil.

Tabla III.3 Asignación de las bandas más importantes del espectro FTIR de IPDAdil [14, 15, 16, 17].

NÚMERO DE ONDA (cm^{-1})	*ASIGNACIÓN*
3356, 3285	NH_2 st
3171	Resonancia de Fermi del grupo N-H
2965, 2927, 2899, 2872	$-CH_3$, $-CH_2-$ st
2000-1750	Armónicos y comb grupos aromaticos
1589	NH δ
1454	$-CH_3$ δ as, $-CH_2-$ δ
1375	$-CH_3$ δ si
1305	C-N st
1108	C-O st as
736, 699	arC-H δ oop

st: tensión; δ:deformación; si: simétrico; as: asimétrico, arC: enlace C-H aromático

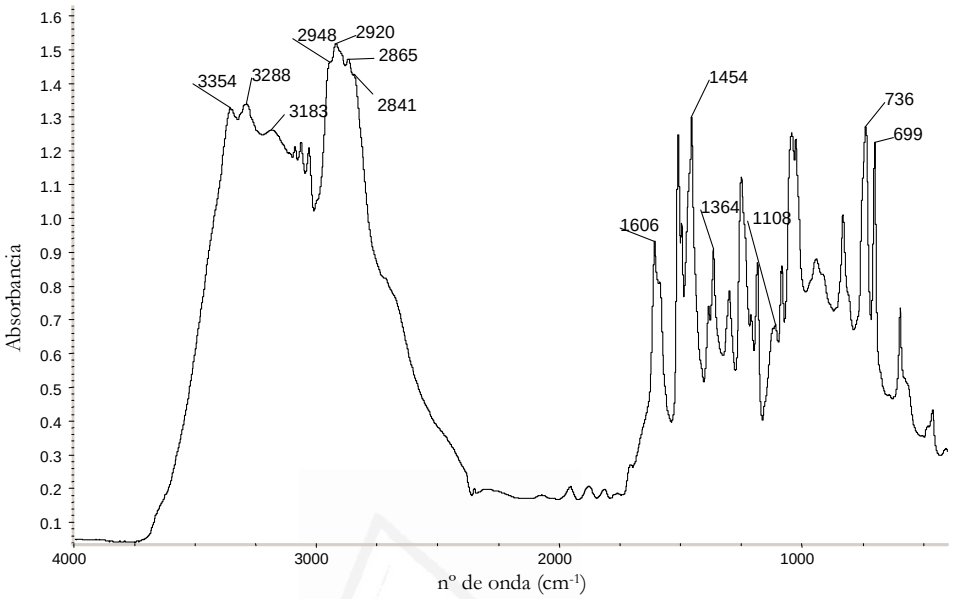


Figura III.5 Espectro FTIR de IPDA-TETA.

Tabla III.4 Asignación de las bandas más importantes del espectro FTIR de IPDA-TETA [14, 15, 16, 17]

NÚMERO DE ONDA (cm^{-1})	*ASIGNACIÓN*
3354, 3288	NH_2 st
3183	Resonancia de Fermi del grupo N-H
2948, 2920, 2865, 2841	$-CH_3$, $-CH_2-$ st
2000-1730	Armónicos y comb grupos aromáticos
1606	NH δ
1454	$-CH_3$ δ as, $-CH_2-$ δ
1364	$-CH_3$ δ si
1108	C-O st as
736, 699	arC-H δ oop

st: tensión; δ:deformación; si: simétrico; as: asimétrico, arC: enlace C-H aromático

También aparecen bandas correspondientes tanto a IPDA como TETA, dado que en ambos casos se trata de aminas alifáticas: la resonancia de Fermi de grupo amino que surge a 3183 cm^{-1}, la tensión de metilos y metilenos (2948, 2920, 2865 y 2841 cm^{-1} aunque la contribución por absorción de metilos corresponde sólo a IPDA), y la deformación de grupo amino (1606 cm^{-1}, N-H δ). El endurecedor IPDA-TETA posee también un diluyente tipo éster aromático en su formulación, ya que en el espectro IR aparecen las bandas de absorción de armónicos característica de compuestos aromáticos (2000-1730 cm^{-1}), la banda de tensión asimétrica de enlace C-O (1108 cm^{-1}, C-O st as), así como las bandas deformación fuera del plano de enlace C-H aromático (736 y 699 cm^{-1}, arC-H δ oop).

III.4 Resultados y discusión

III.4.1 *Prepolímero DGEBA y endurecedores*

III.4.1.1 Propiedades reológicas de las disoluciones DGEBA+amina.

a. *Influencia del tipo de endurecedor*

Las propiedades reológicas de la resina y de los endurecedores, así como las interacciones físicas que se establecen entre ellos, definirán la viscosidad y el régimen de flujo de las disoluciones adhesivas DGEBA+amina.

En la Figura III.6 se muestran las curvas de flujo de las disoluciones adhesivas DGEBA+amina obtenidas inmediatamente después de añadir los diferentes endurecedores al prepolímero, así como la curva de flujo del DGEBA (sin agente de curado). Asimismo, la Figura III.7 muestra las curvas de flujo correspondientes a los agentes de curado IPDA, IPDAdil, e IPDA-TETA. En ambas figuras, los símbolos rellenos corresponden al ciclo de aumento de velocidad de deformación y los símbolos huecos al ciclo de disminución de la velocidad de deformación durante el experimento reológico.

En la Figura III.6 muestra que los valores de viscosidad, independientemente de la velocidad de deformación, son menores en las mezclas DGEBA+endurecedor

que en el DGEBA. Existen dos contribuciones que son responsables de la viscosidad de las disoluciones adhesivas epoxi-amina: la viscosidad y las cantidades de los agentes de curado que se adicionan.

Las viscosidades de los endurecedores obtenidas mediante reometría de cilindros concéntricos (Figura III.7), así como mediante viscosimetría Brookfield (Tabla III.1), muestran que el endurecedor IPDA-TETA posee el mayor valor de viscosidad mientras que IPDAdil e IPDA tienen valores de viscosidad menores y similares entre sí. Esta diferencia de valores de viscosidad se atribuye a la mayor polaridad del endurecedor IPDA-TETA particularmente debido a TETA ya que sus cuatro grupos amino facilitan la creación de un mayor número de interacciones físicas (enlace de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals) generando un fluido con mayor resistencia al flujo que IPDAdil o IPDA.

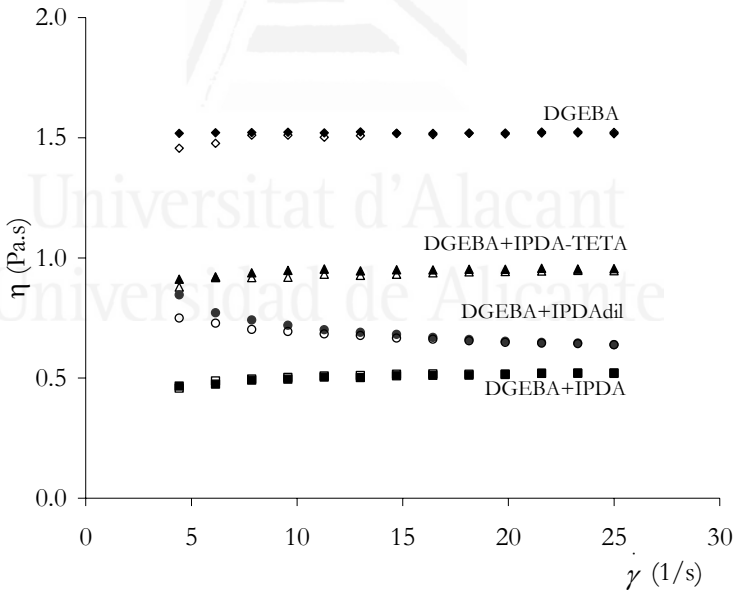


Figura III.6 Curvas de flujo de las disoluciones adhesivas DGEBA+endurecedor.

En primer lugar las viscosidades de los agentes de curado son menores que los del prepolímero DGEBA (Figura III.6), y en consecuencia, la adición de los agentes de curado al DGEBA debe de disminuir la viscosidad, y esta reducción será tanto más

acusada cuanto menor sea la viscosidad del endurecedor y mayor la cantidad que se adiciona a la mezcla adhesiva. Por tanto, la secuencia de viscosidades ordenada de mayor a menor correspondiente a las disoluciones adhesivas DGEBA+endurecedor (Figura III.6) es la siguiente: DGEBA+IPDA-TETA>DGEBA+IPDAdil> DGEBA+IPDA la cual es coherente con los valores de viscosidad de los endurecedores obtenidos tanto por reología de cilindros concéntricos (Figura III.7), como mediante medidas de viscosidad Brookfield (Tabla III.1).

En general, las mezclas DGEBA+endurecedor muestran un comportamiento Newtoniano, en otras palabras, la viscosidad es independiente de la velocidad de deformación, y por tanto, la respuesta del fluido al esfuerzo de cizalla es inmediato; solamente la mezcla DGEBA+IPDAdil presenta pseudoplasticidad y tixotropía, es decir, la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizalla, y conjuntamente, la recuperación de la viscosidad con el descenso/cese de la velocidad de cizalla no es inmediato, tal como lo muestra el ciclo de histéresis que aparece en la Figura III.6 [18] [19].

Curvas de flujo de los endurecedores **Detalle de la curva**

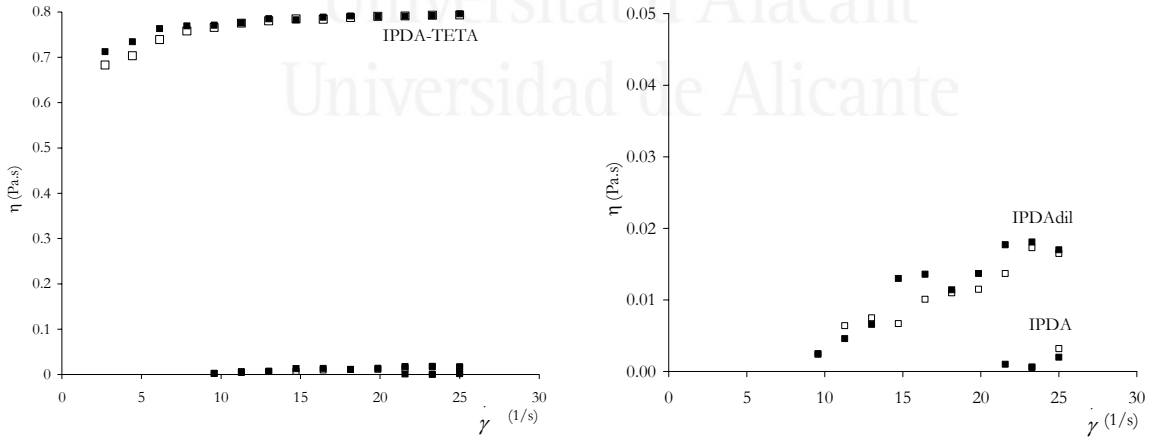


Figura III.7 Curvas de flujo de los endurecedores amínicos alifáticos.

Se aplicó el modelo de Casson [20, 21] a las curvas de flujo de la Figura III.6. El modelo de Casson permite calcular el esfuerzo umbral que se necesita aplicar para

deformar a cizalla la disolución, σ_0, así como la viscosidad para una deformación infinita, η_{inf}, es decir completamente carente de interacciones. El modelo de Casson establece la relación entre el esfuerzo de cizalla aplicado (σ) y la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) que se aplica al fluido mediante la ecuación (1).

$$\sigma^{1/2} = \sigma_0^{1/2} + (\eta_{\inf}\,\dot{\gamma})^{1/2} \qquad (1)$$

Todas las mezclas DGEBA+endurecedor obedecen al modelo de Casson, ya que se obtienen líneas rectas tras la aplicación del método de mínimos cuadrados que permiten establecer los valores de σ_0 y η_∞ (Tabla III.5).

Las mezclas DGEBA+endurecedor fluyen al aplicarles cualquier esfuerzo de cizalla (es decir no presentan esfuerzo umbral), salvo la mezcla DGEBA+IPDAdil que requiere aplicar un esfuerzo mínimo de 0.17 Pa para que fluya. Además, esta mezcla tiene un comportamiento pseudoplástico y tixotrópico, de manera que el valor del índice de pseudoplasticidad es mayor que la unidad y el área tixotrópica es mayor que cero.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

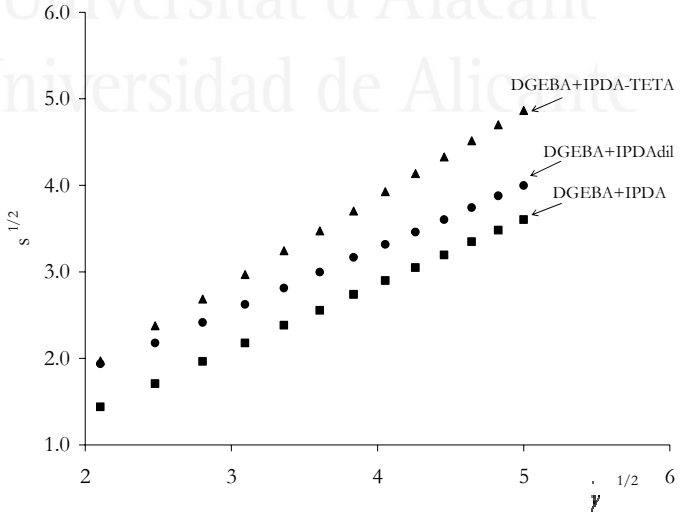


Figura III.8 Representaciones del modelo de Casson aplicado a las disoluciones DGEBA+endurecedor.

Tabla III.5 Valores de esfuerzo umbral y viscosidad para una deformación infinita para las mezclas DGEBA+endurecedor obtenidos por aplicación del modelo de Casson.

MEZCLA	σ_0 *(Pa)*	η_{inf} *(Pa.s)*	*STI* (η_0/η_{inf})	*ÁREA TIXOTRÓPICA* (Pa/s.cm^3)
DGEBA+IPDA-TETA	0.01	0.99	0.92	---
DGEBA+IPDAdil	0.17	0.51	1.64	0.052
DGEBA+IPDA	0.02	0.56	0.81	---

III.4.2 *Determinación del tiempo de gel de mezclas DGEBA+endurecedor con diferentes endurecedores amínicos*

La determinación del tiempo de gel se realizó siguiendo el procedimiento descrito en el apartado II.2.5.1 del capítulo II de este trabajo. Para realizar una determinación cuantitativa se consideró que el tiempo de gel se alcanza cuando el avance de la reacción es tal que la disolución ofrece una resistencia al movimiento del vástago igual a 0.2 N.

a. *Influencia del tipo de endurecedor en la medida de tiempo de gel*

a.1 *Determinación del tiempo de gel de la resina DGEBA curada con diferentes endurecedores amínicos a 25ºC*

La Figura III.9 y en la Tabla III.6 muestran que el orden en los valores de tiempo de gel obtenidos empleando 25ºC como temperatura de curado es el siguiente: DGEBA+IPDAdil >DGEBA+IPDA>DGEBA+IPDA-TETA.

Por tanto la introducción de TETA en la formulación del endurecedor IPDA-TETA provoca un acortamiento en el tiempo de gel de la mezcla DGEBA+IPDA-TETA respecto de las mezcla DGEBA+IPDA y DGEBA+IPDAdil. Principalmente, el menor tiempo de gel se atribuye a la existencia de un mayor número de grupos amino por mol de agente de curado en el endurecedor IPDA-TETA, aunque existen

otros factores que contribuyen al aumento de la velocidad de curado, los cuales se describen a continuación.

Los agentes de curado del tipo etilenamina, como es el caso de TETA, curan por reacción de todos sus grupos amino, tanto primarios como secundarios. Un esquema de la reacción de curado que siguen este tipo de aminas se muestra en la Figura III.10. En un primer paso reaccionan sus grupos amino primarios (k_1) seguidos de la reacción de los grupos amino secundarios (k_2) formados tras la reacción de los primarios, así como de los radicales amino de tipo secundario que se encuentran embebidos en la estructura de la molécula. La constante de velocidad correspondiente a la reacción de los grupos amino primarios es superior a la de los grupos amino secundarios ($k_1>k_2$), debido a la mayor reactividad de las aminas primarias frente a las secundarias (poseen dos hidrógenos activos susceptibles de ser cedidos al grupo oxirano para transformarse en un grupo hidroxilo). En el caso de TETA este comportamiento es más acusado debido a que sus grupos aminos primarios son más accesibles a la estructura del anillo de oxirano al encontrarse en los extremos de la molécula mientras que los grupos amino secundarios se encuentran relativamente escondidos al estar embebidos en la estructura de la amina.

Universitat d'Alacant

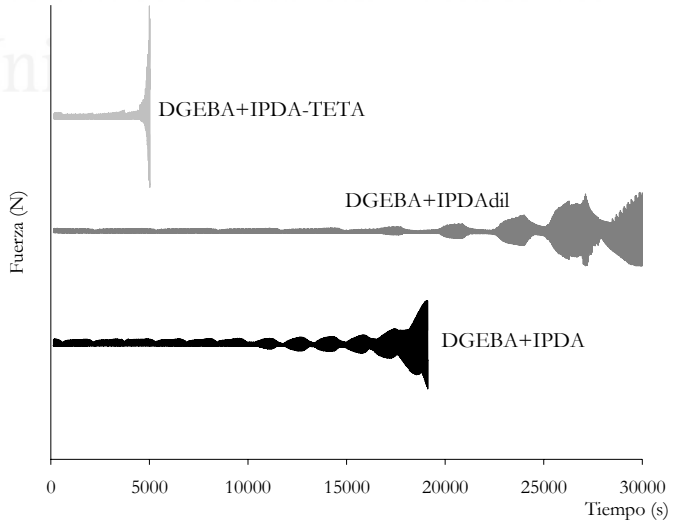


Figura III.9 Monitorización del tiempo de gel del DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 25ºC.

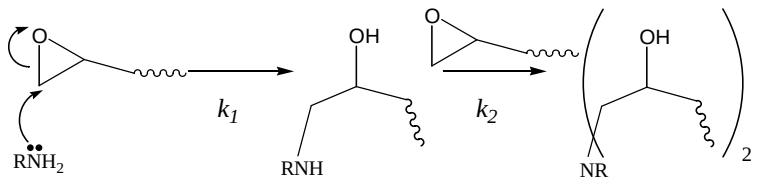


Figura III.10 Mecanismo de curado con agentes de curado del tipo etilenamina.

Tabla III.6 Valores de tiempo de gel del DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 25ºC.

MEZCLA	*TIEMPO DE GEL (min)*
DGEBA+IPDA-TETA	79
DGEBA+IPDAdil	428
DGEBA+IPDA	303

Generalmente, las aminas primarias y secundarias se combinan al formular un endurecedor de tal forma que suministran un hidrógeno activo del grupo amino por cada grupo oxirano que esté implicado en la reacción de curado (i. e. relación estequiométrica).

En líneas generales la velocidad de reacción de los agentes de curado del tipo etilenamina es superior a la de las aminas cicloalifáticas, y más especialmente a temperatura ambiente [22], ya que las aminas cicloalifáticas (como IPDA) poseen en su estructura un anillo de seis miembros que supone un impedimento estérico durante la reacción de curado entre el anillo de oxirano y los grupos amino, y como consecuencia, necesitan un mayor tiempo de reacción o una mayor temperatura para conseguir un mismo grado de conversión. Sin embargo, TETA, es una amina hidrocarbonada con estructura lineal capaz de adoptar diferentes conformaciones con relativa facilidad [23] favoreciendo el acercamiento a los anillos de oxirano. En consecuencia, la mezcla DGEBA+IPDA-TETA posee un menor valor de tiempo de gel debido a la presencia

de TETA en su formulación, mientras que DGEBA+IPDA y DGEBA+IPDAdil, tienen valores de tiempo de gel superiores para una temperatura de curado de 25ºC.

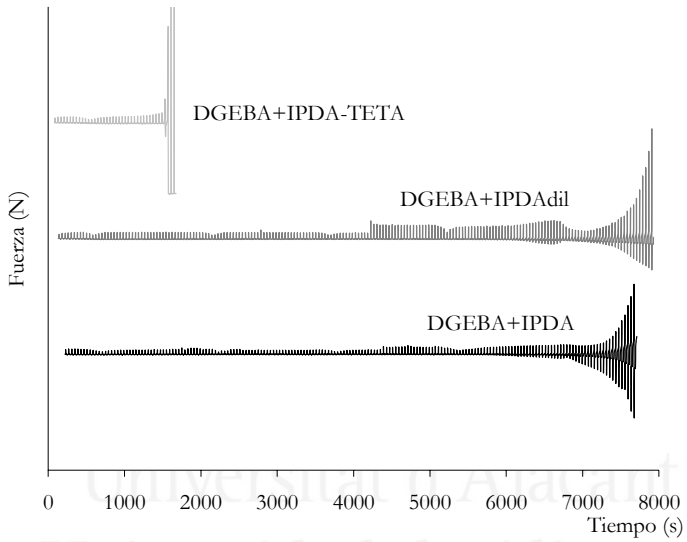
Igualmente, es necesario considerar que las reacciones de curado de resinas epoxi con aminas pueden ser catalizadas por bases de Lewis, fenoles y alcoholes. En consecuencia, el grupo hidroxilo generado por la apertura del grupo oxirano puede actuar como catalizador. De este modo, la reacción de curado de una resina epoxi con una amina sufre un aumento en la velocidad de reacción que se manifiesta a bajas temperaturas y para tiempos cortos de reacción; esta característica del curado de las resinas epoxi se denomina autocatálisis [24, 25, 26, 27, 28, 29]. Por consiguiente, en la mezcla DGEBA+IPDA-TETA la contribución de estos grupos hidroxilo a la velocidad total de curado debe ser superior que para DGEBA+IPDAdil o DGEBA+IPDA debido a que existe un mayor número de grupos amino por mol en el agente de curado (i. e. hidrógenos activos), lo que se traduce en una mayor capacidad de reticulación y por ende en una mayor densidad de grupos hidroxilo.

Finalmente, para la mezcla DGEBA+IPDAdil se observa como la adición de un diluyente al endurecedor ralentiza el proceso de curado respecto de la mezcla DGEBA+IPDA, en otras palabras, aumenta el tiempo de gel. Este comportamiento se atribuye al impedimento estérico en la reticulación del sistema inducido por la presencia de un diluyente, que aún pudiendo ser de tipo reactivo, su reactividad siempre será menor que la del DGEBA o la IPDA, obteniéndose mayores tiempos de gel que en la mezcla DGEBA+IPDA.

a.2 *Determinación del tiempo de gel de la resina DGEBA curada con diferentes endurecedores amínicos a 40ºC y 60ºC*

El aumento de la temperatura de curado de 25ºC a 40ºC reduce los valores de tiempo de gel y acorta las diferencias entre los tiempos de gel obtenidos para las mezclas DGEBA+endurecedor (Figura III.11, Tabla III.7). En otras palabras, aunque la mezcla DGEBA+IPDA-TETA posee el menor valor de tiempo de gel, la diferencia respecto de a DGEBA+IPDA y DGEBA+IPDAdil se hace menor, y éstos presentan valores similares. Al aumentar la temperatura de curado, aumenta la energía cinética

facilitando el movimiento de los oligómeros DGEBA y de las moléculas de endurecedor, facilitando las interacciones entre el DGEBA y el agente de curado, disminuyendo los valores de tiempos de gel y reduciéndose las diferencias entre los diferentes agentes de curado. Los valores de tiempo de gel de las mezclas DGEBA+endurecedor obtenidos a 60ºC se comportan igual que a 40ºC salvando que los valores son menores y las diferencias entre los diferentes endurecedores se acortan (Figura B.III.1 y Tabla A.III.1 del apéndice de este trabajo).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura III.11 Monitorización del tiempo de gel del DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 40ºC.

Tabla III.7 Valores de tiempo de gel del DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 40ºC.

MEZCLA	*TIEMPO DE GEL (min)*
DGEBA+IPDA-TETA	26
DGEBA+IPDAdil	126
DGEBA+IPDA	123

b. *Influencia de la temperatura de curado en los valores de tiempo de gel de las mezclas DGEBA+endurecedor. Aplicación de la ecuación de Arrhenius*

b.1 *Mezcla DGEBA+IPDA-TETA*

El aumento de la temperatura de curado provoca un acortamiento en los tiempos de gel de todas las mezclas DGEBA+IPDA-TETA. El aumento de la temperatura de curado supone un incremento de la energía cinética que facilita las interacciones entre los grupos amino del endurecedor y los anillos de oxirano del DGEBA y como consecuencia aumenta la velocidad de reacción (Figura III.12, Tabla III.8) conforme aumenta la temperatura de curado. Este fenómeno significa que para una temperatura de curado de 40ºC la mezcla DGEBA+IPDA-TETA alcanza una alto valor de velocidad de curado, y por tanto, es factible emplear una temperatura de curado de 40ºC a nivel industrial consiguiendo un evidente ahorro de energía.

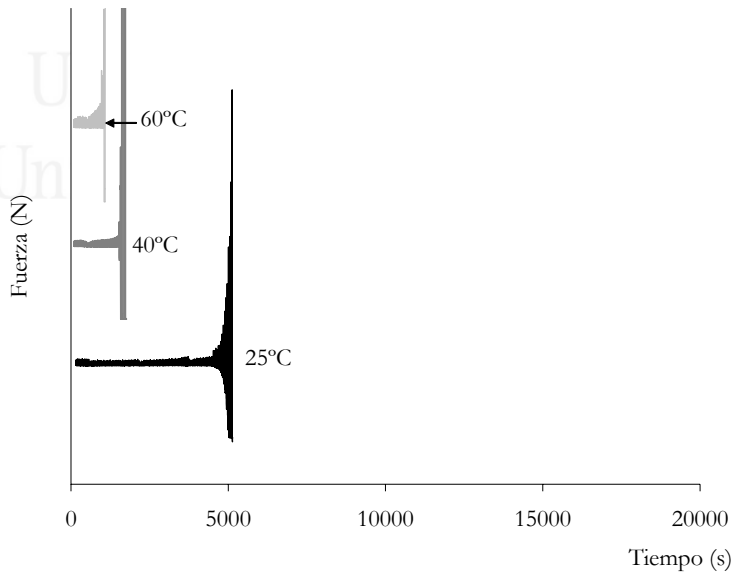


Figura III.12 Monitorización de tiempo de gel de la mezcla DGEBA+IPDA-TETA curada a diferentes temperaturas.

Tabla III.8 Valores de tiempo de gel de la mezcla DGEBA+IPDA-TETA curada a diferentes temperaturas.

TEMPERATURA DE CURADO (ºC)	*TIEMPO DE GEL (min)*
25	79
40	26
60	17

La velocidad de una reacción química depende de la concentración de los reactivos así como de la constante de velocidad, o constante cinética, la cual es característica para cada reacción y temperatura (ecuación 2). La expresión que define la constante de velocidad es la ecuación de Arrhenius (ecuación 3).

$$v = f(k, C) \tag{2}$$

$$k = A\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{3}$$

en la que k es la constante de velocidad o cinética, A es el factor pre-exponencial o factor de frecuencia (min^{-1}), E_a es la energía de activación ($J \cdot mol^{-1}$), R es la constante de los gases ideales (8.31451 $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$) y T la temperatura (K).

Por tanto, la ecuación de Arrhenius establece que la constante de velocidad depende exponencialmente de la inversa de la temperatura. Por consiguiente, tal como muestra la Figura III.13, la constante de velocidad (i. e. velocidad de reacción) progresa de forma significativa para bajas temperaturas de reacción hasta alcanzar una meseta donde a pesar del aumento de la temperatura no se observa un incremento significativo de la velocidad de reacción.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

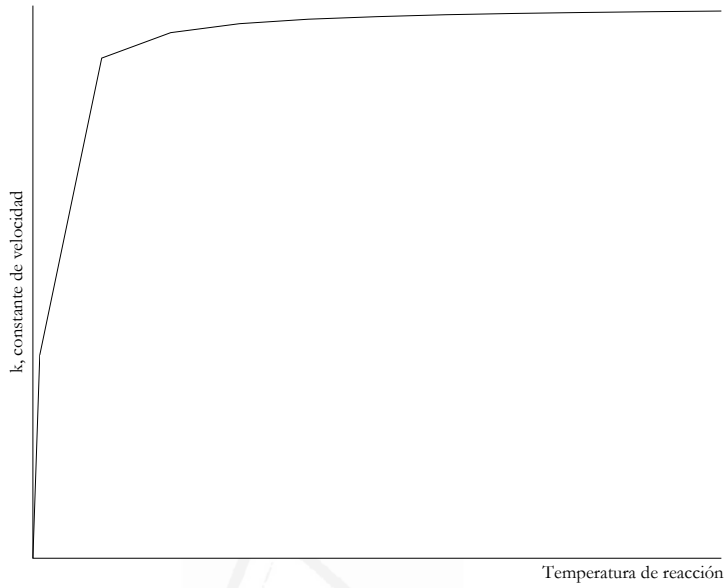


Figura III.13 Dependencia de la constante de velocidad con la temperatura de reacción (según el modelo de Arrhenius).

Se aplicó la ecuación de Arrhenius en forma lineal (ecuación 4) representando el logaritmo neperiano de la inversa del tiempo de gel frente a la inversa de la temperatura de curado de la mezcla DGEBA+IPDA-TETA, obteniéndose una línea recta con un coeficiente de correlación, R^2, de 0.91. La expresión (5) permite obtener el valor de la energía de activación de la mezcla DGEBA+IPDA-TETA el cual es relativamente bajo (36.7 kJ/mol) pero dentro del orden de magnitud correspondiente a este tipo de reacciones [30, .31, 32]

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{4}$$

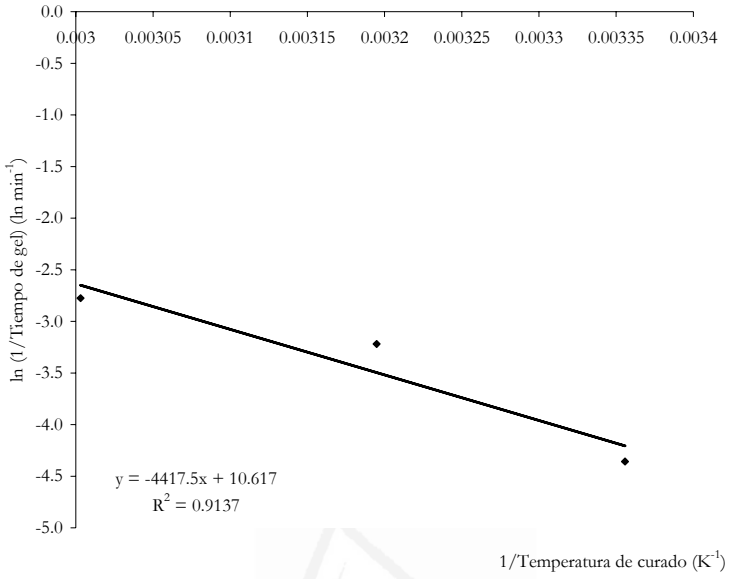


Figura III.14 Ecuación de Arrhenius aplicada a la mezcla DGEBA+IPDA-TETA.

$$\ln\left(\frac{1}{t_{gel}(\min)}\right) = 10.617 - 4417.5\frac{1}{T_{curado}(K)} \qquad (5)$$

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

b.2 *Mezclas DGEBA+IPDAdil y DGEBA+ IPDA*

En líneas generales la dependencia del valor de tiempo de gel con la temperatura en la mezcla DGEBA+IPDAdil es similar a la de la mezcla DGEBA+IPDA-TETA, excepto que el curado empleando IPDAdil es más lento y requiere mayor temperatura de curado (Figura III.15, Tabla III.9); por otra parte, el curado no alcanza su máxima velocidad a 40ºC y se requiere aumentar la temperatura a 60ºC.

La aplicación de la ecuación de Arrhenius da lugar a una línea recta (Figura B.III.2 del apéndice de este trabajo) con un buen coeficiente de correlación (R^2 =0.99) que indica un buen ajuste a la ecuación de Arrhenius (ecuación 6). El valor de la energía

de activación de la mezcla DGEBA+IPDAdil es 55.6 kJ/mol, el cual es mayor que el de la mezcla DGEBA+IPDA-TETA.

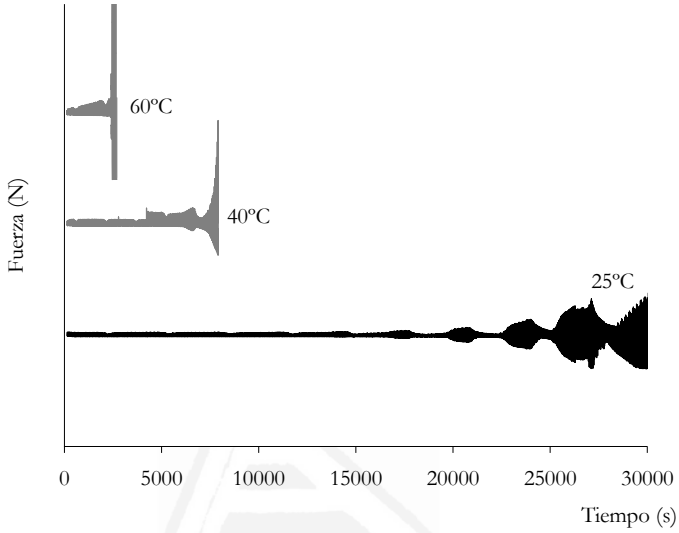


Figura III.15 Monitorización de tiempo de gel de la mezcla DGEBA+IPDAdil curada a diferentes temperaturas.

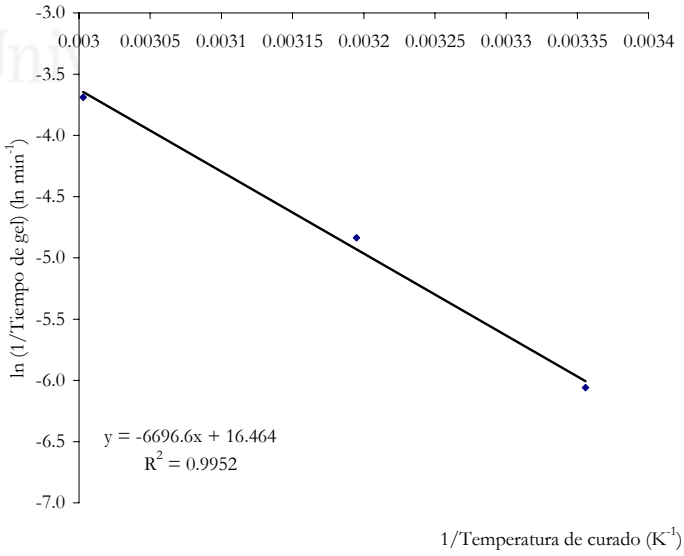


Figura III.16 Ecuación de Arrhenius aplicada a la mezcla DGEBA+IPDAdil.

$$\ln\left(\frac{1}{t_{gel}(\min)}\right) = 16.464 - 6696.6\frac{1}{T_{curado}(K)} \qquad (6)$$

Tabla III.9 Valores de tiempo de gel de la mezcla DGEBA+IPDAdil curada a diferentes temperaturas.

TEMPERATURA DE CURADO (ºC)	*TIEMPO DE GEL (min)*
25	428
40	126
60	40

La variación del tiempo de gel de la mezcla DGEBA+IPDA es parecida a la de la mezcla DGEBA+IPDAdil, salvando que el tiempo es menor al curar a 25ºC (Tabla III.10); a 40ºC y 60ºC se obtienen similares tiempo de gel en ambas mezclas. La monitorización del tiempo de gel de la mezcla DGEBA+IPDA en función de la temperatura de curado y su ajuste a la ecuación de Arrhenius se encuentran en las Figuras B.III.2 y B.III.3 del apéndice de este trabajo.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla III.10 Valores de tiempo de gel de la mezcla DGEBA+IPDA curada a diferentes temperaturas.

TEMPERATURA DE CURADO (ºC)	*TIEMPO DE GEL (min)*
25	303
40	123
60	43

La aplicación de la ecuación de Arrhenius da lugar a una recta con buen coeficiente de correlación (R^2=1), la cual se ajusta a al ecuación (7). El valor de la energía de activación de la mezcla DGEBA+IPDA es 45.0 kJ/mol, el cual es menor que el de la mezcla DGEBA+IPDAdil.

III.4.3 *Recubrimientos epoxi curados con los diferentes endurecedores amínicos.*

III.4.3.1 Propiedades térmicas de los recubrimientos epoxi obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)

a. *Influencia del tipo de endurecedor en las propiedades térmicas del recubrimiento DGEBA reticulado*

En la Figura III.17 se muestra un termograma DSC típico de una resina epoxi [33]. Los fenómenos endotérmicos se muestran como picos o cambios de pendiente en la curva hacia abajo y las transiciones exotérmicas se muestran como picos o cambios de pendiente en la curva hacia arriba.

Se observan tres zonas diferenciadas en el termograma DSC de una resina epoxi, (1) una deflexión inicial en el flujo de calor al comenzar el experimento que es proporcional a la capacidad calorífica de la muestra; entre las transiciones 1 y 2 se observa una línea, con más o menos pendiente dependiendo de la muestra, sin fenómenos térmicos denominada línea base; (2) a continuación se detecta un importante cambio de inflexión asociado aun cambio en la capacidad calorífica (C_p) denominado temperatura de transición vítrea, T_g; (3) y finalmente, se manifiesta un pico exotérmico referenciado como entalpía residual y directamente relacionado con el grado de reticulación de la resina epoxi.

La T_g se detecta en los termogramas DSC como una inflexión en la línea base que ocasionalmente va acompañada de un pico endotérmico correspondiente a una vitrificación de la resina epoxi (ver apartado I.2.3 del Capítulo I de este trabajo) [34]. El valor de la T_g depende directamente de la historia térmica de la muestra, en este punto, los segmentos no reticulados del polímero pasan de un estado vítreo a un estado fundido, y como resultado de la absorción de energía para producir esta transición

surge un cambio en C_p denominado transición vítrea. Por consiguiente, la T_g permite seguir el grado de curado de una resina epoxi dado que su valor será tanto mayor conforme mayor es el grado reticulación y densidad de entrecruzamiento del polímero. Asimismo, la T_g es un fenómeno cinético y depende de la velocidad y condiciones experimentales de determinación, así como del equipo utilizado para su medida. En la práctica la T_g se determina en experimentos de calentamiento dado que su comportamiento no es simétrico respecto de los experimentos de calentamiento y enfriamiento.

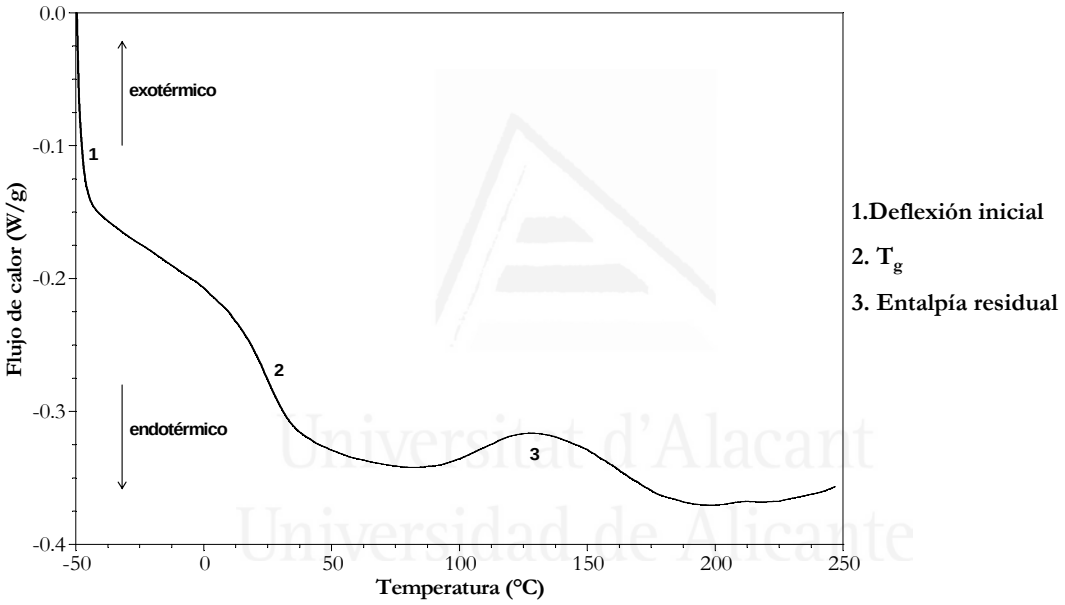


Figura III.17 Termograma típico de una resina epoxi.

La entalpía residual en el termograma DSC es un proceso exotérmico correspondiente a la liberación de calor producida al reaccionar las cadenas de DGEBA sin reticular con moléculas de endurecedor (i.e. calor de reacción). En consecuencia, el valor de la entalpía de reticulación, del mismo modo que la T_g, permite la monitorización del curado de la resina epoxi, dado que su valor será tanto menor conforme más reticulado se encuentre el recubrimiento, y además, conforme mayor sea el grado de entrecruzamiento y densidad de reticulación tanto mayor será la temperatura a la que se producirá este pico.

a.1 *Recubrimientos DGEBA curados durante 3 días a 25ºC*

En la Figura III.18 se muestran los barridos DSC dinámicos del DGEBA curado con los diferentes endurecedores amínicos a 25ºC durantes 3 días, y en la Tabla III.11 se incluyen los parámetros obtenidos en los termogramas.

Los valores de T_g disminuyen con el siguiente orden: $T_{g,DGEBA+IPDA}>T_{g,DGEBA+IPDA-TETA}>T_{g,DGEBA+IPDAdil}$, lo que implica que el DGEBA+IPDA requiere un mayor aporte de energía, es decir tiene mayor estabilidad térmica, para comenzar el movimiento de sus cadenas no reticuladas que DGEBA+IPDA-TETA o DGEBA+IPDAdil. Este ordenamiento se relaciona con la composición y estructura de los endurecedores. El IPDA es una amina cicloalifática que supone un impedimento estérico durante la reacción con el DGEBA, por lo que a 25ºC no presenta una alta reticulación (de hecho la entalpía residual es bastante alta), igualmente, embebida en la estructura polimérica supone un impedimento estérico al movimiento de las cadenas de DGEBA no reticuladas, y por ello genera una estructura con mayor estabilidad térmica a pesar de su baja reticulación. El valor de la T_g para el IPDA-TETA corresponde a la suma de dos factores opuestos, por un lado la estructura lineal alifática del endurecedor genera sólido reticulado que requiere un menor aporte de energía para la adquisición de energía cinética de las cadenas de DGEBA sin reticular, sin embargo, esta estructura lineal facilita la reacción de curado y al poseer un número mayor de grupos amino por mol (4 grupos amino/mol) genera una red tridimensional con una mayor densidad de reticulación, y probablemente un mayor entrecruzamiento, por ende, el valor de la T_g tiene un valor intermedio; por otra parte el termograma DSC muestra que se produce vitrificación alrededor de 50ºC. Finalmente, el IPDAdil genera la estructura con el menor valor de T_g, posiblemente debido a la presencia de un diluyente que actúa como plastificante introduciéndose entre las cadena de DGEBA e inhibiendo el curado.

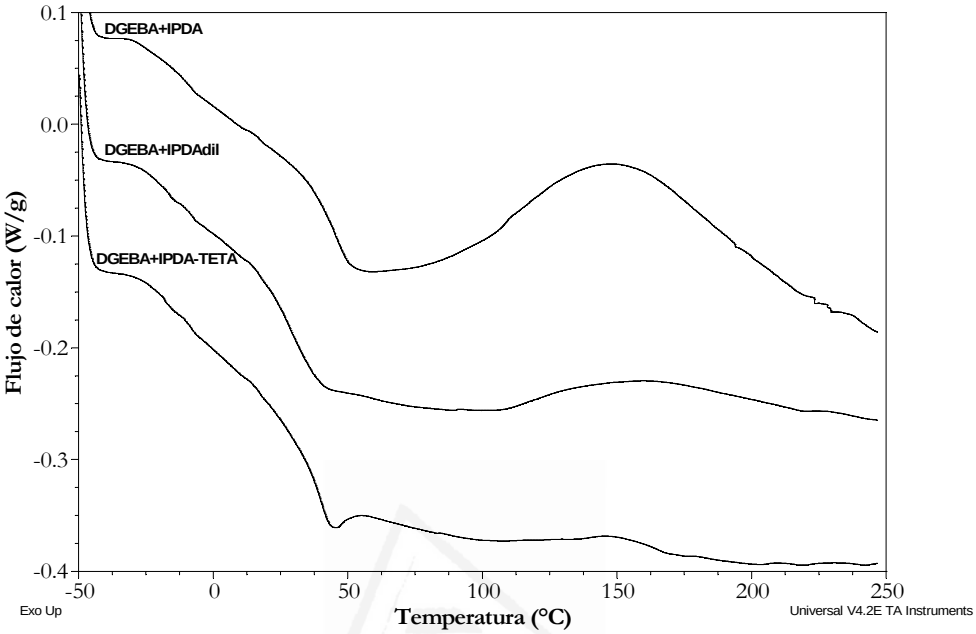


Figura III.18 Termogramas DSC del recubrimiento DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 25ºC durante 3 días.

Tabla III.11 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC para el recubrimiento DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 25ºC durante 3 días.

RECUBRIMIENTO	T_g (ºC)	ΔH (J/g)	$T_{máx}$ (ºC)
DGEBA+IPDA	45	65.6	151
DGEBA+IPDAdil	29	13.8	160
DGEBA+IPDA-TETA	40	2.8	148

Los valores de entalpía residual muestran que para el DGEBA+IPDA es alto debido a que no se logra un elevado grado de reticulación, el DGEBA+IPDAdil tampoco reticula completamente. Sin embargo el DGEBA+IPDA-TETA posee un elevado grado de reticulación tal como indica el bajo valor de entalpía residual.

a.2 *Recubrimientos DGEBA curados durante 3 días a 40ºC y 60ºC*

La Figura III.19 muestra los barridos dinámicos de los recubrimientos curados a 40ºC durante 3 días, igualmente se incluyen los parámetros determinados a partir del termograma en la Tabla III.12.

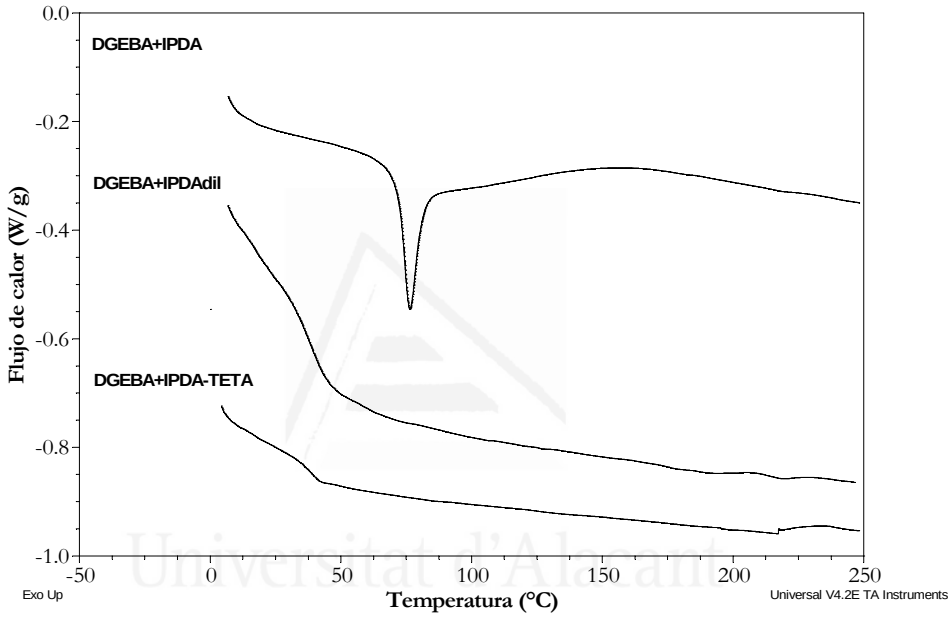


Figura III.19 Termograma DSC del recubrimiento DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 40ºC durante 3 días.

El mayor valor de T_g corresponde al DGEBA+IPDA, el cual es muy superior al obtenido para el curado a 25ºC durante 3 días lo que significa que el aumento de la temperatura de curado supone un mayor grado de reticulación. Además, aparece un pico endotérmico junto a la T_g de vitrificación producido por la fusión de los segmentos de DGEBA vitrificados y no reticulados. No obstante, no se consigue la reticulación completa ya que la entalpía residual es aún algo alta (Tabla III.12).

Por otro lado, los valores de T_g de DGEBA+IPDA-TETA y DGEBA+IPDAdil se han igualado como consecuencia de un aumento en el grado de reticulación del DGEBA+IPDAdil al aumentar la temperatura a 40ºC.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

El valor de T_g del DGEBA+IPDA-TETA no se modifica con el aumento de la temperatura de curado debido a que se alcanza un elevado grado de reticulación a 25ºC. Por otro lado, los bajos o nulos valores de la entalpía residual de DGEBA+IPDA y DGEBA +IPDAdil confirman que se alcanza un elevado grado de conversión a 40ºC.

Tabla III.12 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC para el recubrimiento DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 40ºC durante 3 días.

RECUBRIMIENTO	T_g *(ºC)*	*ΔH (J/g)*	$T_{máx}$ *(ºC)*
DGEBA+IPDA	73	36.4	158
DGEBA+IPDAdil	39	---	---
DGEBA+IPDA-TETA	39	---	---

Los termogramas DSC de las resinas epoxi curadas a 60ºC durante tres días se adjuntan en como Figura B.III.5 en el apéndice de este trabajo. La Tabla III.13 muestra que se consigue un mayor curado a 60ºC en DGEBA+IPDA (mayor valor de T_g y pequeña entalpía residual), mientras que no se consigue mayor grado de reticulación en DGEBA+IPDA-TETA y DGEBA+IPDAdil.

Tabla III.13 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC para el recubrimiento DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 60ºC durante 3 días.

RECUBRIMIENTO	T_g *(ºC)*	*ΔH (J/g)*	$T_{máx}$ *(ºC)*
DGEBA+IPDA	88	8.3	162
DGEBA+IPDAdil	44	---	---
DGEBA+IPDA-TETA	37	---	---

a.3 *Recubrimientos DGEBA completamente curados*

Para conocer las propiedades térmicas de las resinas epoxi curadas totalmente, se realizó un segundo y tercer barrido dentro del horno DSC de cada una de las muestras, se comprobó que para todos los casos el segundo y tercer barrido eran idénticos y no aparecía entalpía residual. En la Figura III.20 se muestran las curvas obtenidas durante el segundo barrido DSC de cada una de las resinas epoxi.

A la vista de los resultados, el DGEBA+IPDA es el que posee un mayor valor de T_g (Tabla III.14), mientras que DGEBA+IPDAdil y DGEBA+IPDA-TETA muestran un valor inferior de T_g, pero similar entre sí (DGEBA+IPDA-TETA podría tener una segunda T_g sobre 200ºC relacionada con la formación de una estructura secundaria). Esta tendencia ya se vislumbraba empleando 40ºC y 60ºC como temperatura de curado.

Finalmente, cabe destacar que no se observa entalpía residual en ninguno de los casos indicando que el curado de los recubrimientos se ha completado.

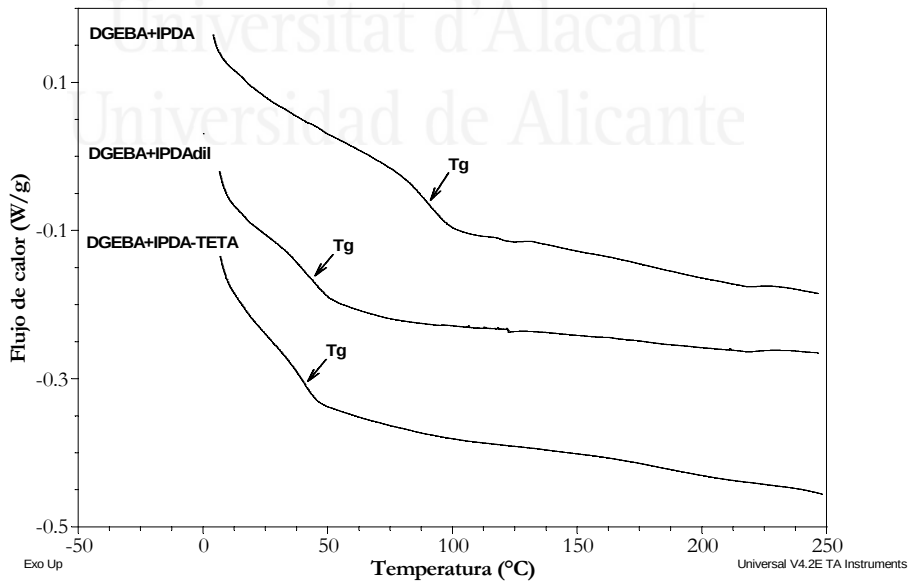


Figura III.20 Termograma DSC del recubrimiento DGEBA curado con diferentes endurecedores (segundo barrido).

Tabla III.14 Valores de T_g obtenidos en las curvas DSC (segundo barrido) del DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos

RECUBRIMIENTO	*T_g (ºC)*	*ΔH (J/g)*	*$T_{máx}$ (ºC)*
DGEBA+IPDA	91	---	---
DGEBA+IPDAdil	41	---	---
DGEBA+IPDA-TETA	40	---	---

b. *Influencia de la temperatura de curado en las propiedades térmicas de las resinas epoxi*

La Figura III.21 muestra la evolución de los parámetros térmicos de los diferentes recubrimientos DGEBA en función de la temperatura de curado. Los termogramas DSC y los parámetros térmicos se incluyen en las Figuras B.III.6, Figura B.III.7, Figura B.III.8, Tabla A.III.2, Tabla A.III.3 y Tabla A.III.4 del apéndice de este trabajo.

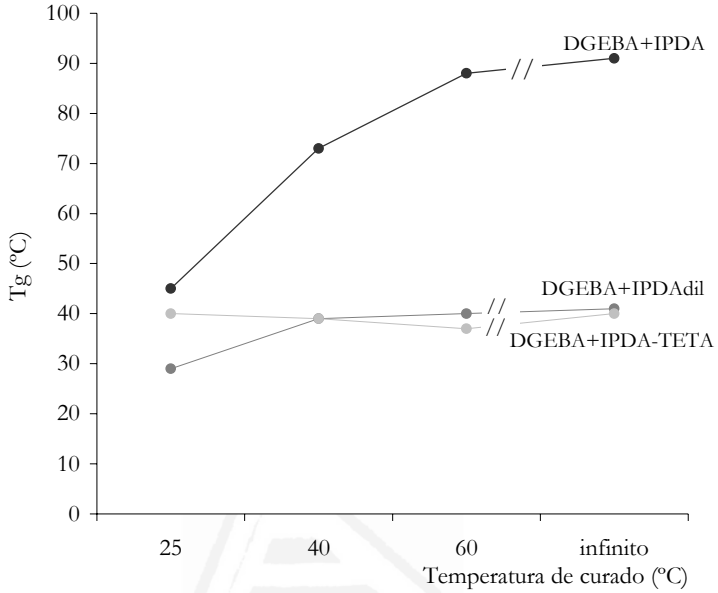
La Figura III.20 muestra que el valor de la T_g del DGEBA+IPDA aumenta conforme aumenta la temperatura de curado, sobre todo entre 25ºC y 40ºC, indicando que se va produciendo la reticulación gradual de la mezcla.

En el recubrimiento DGEBA+IPDAdil se produce un ligero incremento en el valor de T_g al aumentar de 25ºC a 40ºC (3 días), no variando para 60ºC. Por tanto, a 40ºC durante 3 días se produce el curado completo.

Finalmente, DGEBA+IPDA-TETA no muestra diferencias significativas en los valores de T_g al aumentar la temperatura, y los valores de entalpía residual son muy pequeños o nulos, indicando que el curado completo se produce a 25ºC (3 días).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

a)



b)

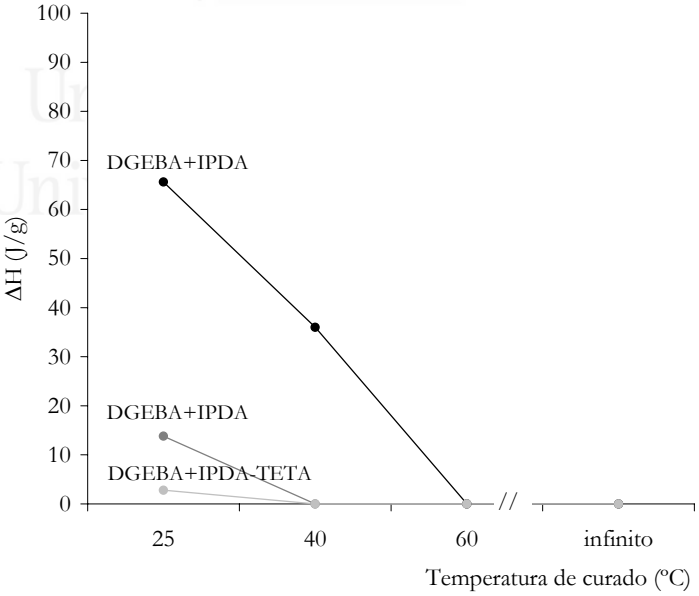


Figura III.21 a) Evolución de la T_g y **b)** de la entalpía residual del DGEBA curado con diferentes endurecedores durante 3 días en función de la temperatura de curado

III.4.3.2 Caracterización dinámico-térmico–mecánica de los recubrimientos epoxi curados con diferentes endurecedores amínicos

a. *Influencia del tipo de endurecedor en las propiedades dinámico-térmico-mecánicas de los recubrimientos epoxi*

Las propiedades viscoelásticas de las resinas epoxi curadas a diferentes temperaturas fueron determinadas mediante análisis dinámico-térmico-mecánico (DMTA). A partir de los experimentos DMTA se obtuvieron las variaciones del módulo elástico o almacenamiento (E'), módulo viscoso o de pérdidas (E") y de la tangente de delta o de pérdidas (tan δ) en función de la temperatura o de la frecuencia. En este trabajo se han obtenidos las variaciones de log E' y de tan δ en función de las temperatura para los diferentes recubrimientos epoxi.

Las representaciones del módulo elástico (E') en función de la temperatura de los polímeros termoestables muestran varias zonas características [35]. Se definen dos zonas en función de la T_g. En primer lugar se encuentra la zona situada a temperaturas menores a la T_g, en la cual el polímero es rígido dado que el volumen libre que posee sólo permite el movimiento de cadenas y grupos localizados con una extensión de cuatro a ocho átomos. Esta zona es de especial importancia dado que se relaciona con las propiedades mecánicas de la resina epoxi a la temperatura de uso del recubrimiento.

Tras la T_g y conforme aumenta la temperatura, se produce una drástica caída de E' provocada por un importante aumento del volumen libre del polímero que permite el movimiento de los segmentos no reticulados del mismo; en otras palabras, se produce la fusión de la región amorfa del polímero. Así, al alcanzar la T_g, cambian las propiedades del polímero radicalmente pasando de un estado vítreo a un estado cauchoso. Consecuentemente, la T_g define el límite superior de temperatura de uso de los recubrimientos DGEBA en la industria del mármol.

Finalmente, se alcanza la zona conocida como meseta cauchosa (*rubbery plateau*), en la cual se producen desplazamientos reversible importantes entre las cadenas de polímeros. La meseta cauchosa se relaciona con la densidad de reticulación del polímero ya que en esta región sólo persisten los enlaces químicos [36].

En lo que respecta a curvas de variación de tan δ con la temperatura de las resinas epoxi tiene forma de campana que presenta un máximo que corresponde al valor de la T_g; el grado de reticulación del polímero se relaciona con el valor de tan δ n el máximo y con el área bajo la curva. Cuanto menor es el área bajo la curva y menor en valor de tan δ en el máximo (altura de tan δ), tanto mayor es el grado de reticulación del polímero.

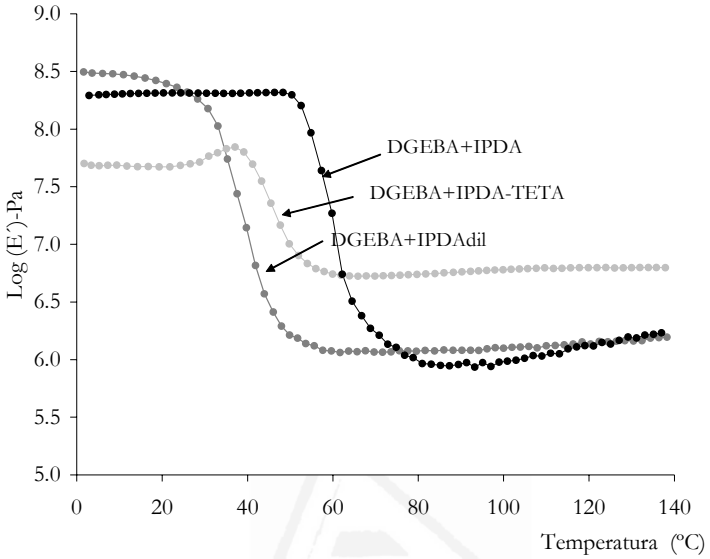
a.1 *Recubrimientos epoxi curados durante 3 días a 25ºC*

Las propiedades dinámico-térmico-mecánicas cambian radicalmente en función del tipo de endurecedor amínico utilizado (Figura III.22 y en la Tabla III.15)

En la zona vítrea, no existen diferencias significativas en el valor de E' entre DGEBA+IPDA o DGEBA+IPDAdil los cuales son altos (del orden de 10^8) (Figura III.22), mientras que DGEBA+IPDA-TETA presenta un valor de E' notablemente menor en esta zona, indicando que el volumen libre de esta muestra, en este intervalo de temperaturas, es superior, y en consecuencia, el recubrimiento DGEBA+IPDA-TETA está dotado de una mayor flexibilidad. Los valores de E' a 25ºC (Tabla III.15), temperatura habitual de uso de los recubrimientos epoxi en piedra natural, siguen las mismas pautas. La mayor flexibilidad de DGEBA+IPDA-TETA se atribuye a la existencia de una amina alifática lineal con cadena hidrocarbonada relativamente larga, TETA, en la mezcla de aminas que actúan como agente de curado.

La molécula TETA (Figura III.1) tiene una estructura lineal, constituida por una cadena hidrocarbonada en la que se encuentran en ambos extremos y embebidos en el interior de la estructura 4 grupos amino. Esta molécula cuyos átomos se encuentran unidos por enlace sencillo covalente tiene la capacidad de formar configuraciones espaciales distintas como consecuencia de la rotación de sus enlaces sencillos, y por tanto confiere una mayor flexibilidad a los recubrimientos que los agentes de curado IPDAdil o IPDA [23].

a)



b)

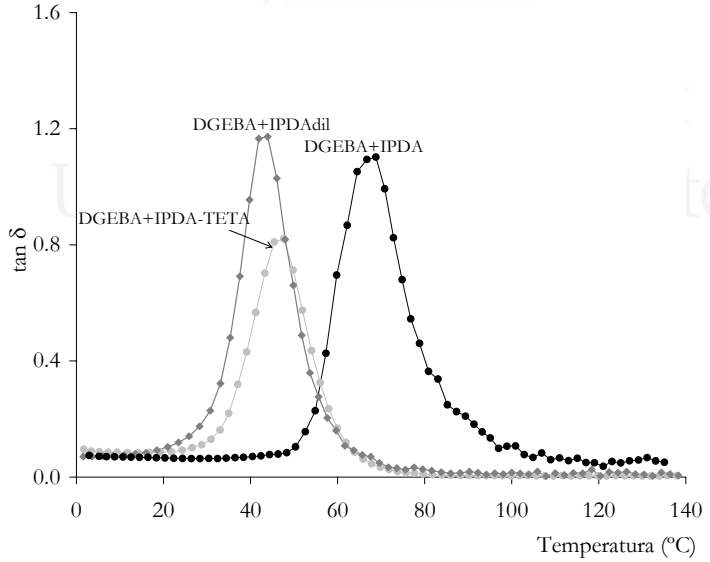


Figura III.22 Propiedades viscoelásticas de los recubrimientos epoxi curados con diferentes endurecedores amínicos a 25ºC durante 3 días. **a)** Variación del módulo elástico con la temperatura, **b)** variación de la tangente de pérdidas con la temperatura.

Tabla III.15 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos del DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 25ºC durante 3 días.

RECUBRIMIENTO	*E´(25ºC, Pa)*	*Área $_{tan\,\delta}$ (u.a.)*	*$h_{tan\,\delta}$ (u a.)*	*$T_{tan\,\delta}$ (ºC)*	*E´(100ºC, Pa)*
DGEBA+IPDA-TETA	$4.8x10^7$	17	0.8	48.0	$6.0x10^6$
DGEBA+IPDAdil	$2.1x10^8$	23	1.2	44.0	$1.2x10^6$
DGEBA+IPDA	$2.1x10^8$	29	1.1	68.8	$9.7x10^5$

El empleo de IPDAdil o IPDA como agente de curado del DGEBA genera resinas epoxi más rígidas, ya que el IPDA presenta en su estructura un anillo hidrocarbonado de seis miembros (Figura III.1) que supone un impedimento estérico en el movimiento de las cadenas de la red tridimensional que constituyen la estructura del recubrimiento epoxi reticulado.

La curva de variación de E' con la temperatura del DGEBA+IPDA-TETA muestra un pico o montículo (aumento del módulo elástico al aumentar la temperatura) justo antes de producirse la caída en módulo típica de la transición vítrea. Este pico se relaciona con un reordenamiento de las moléculas para eliminar esfuerzos acumulados durante el procesado del material (historia térmica), el reordenamiento provoca un descenso en el volumen libre que se traduce en un aumento de E', no obstante, esta situación cesa al alcanzar la T_g donde las cadenas de moléculas pueden moverse con mayor libertad y alcanzar un estado de menor energía.

El mayor valor de T_g (determinada como el punto de inflexión de las curvas de E' o como el máximo de las curvas de tan δ) corresponde al DGEBA+IPDA tiene y así la mayor estabilidad térmica y rigidez, además, este recubrimiento presenta un notable descenso de módulo indicando que no está completamente reticulado, de hecho, tanto el máximo como el área de debajo de la curva de tan δ tiene el mayor valor (Tabla III.15). El DGEBA-IPDAdil, sin embargo, presenta el menor valor de T_g debido a la presencia de un diluyente en el agente de curado que actúa como

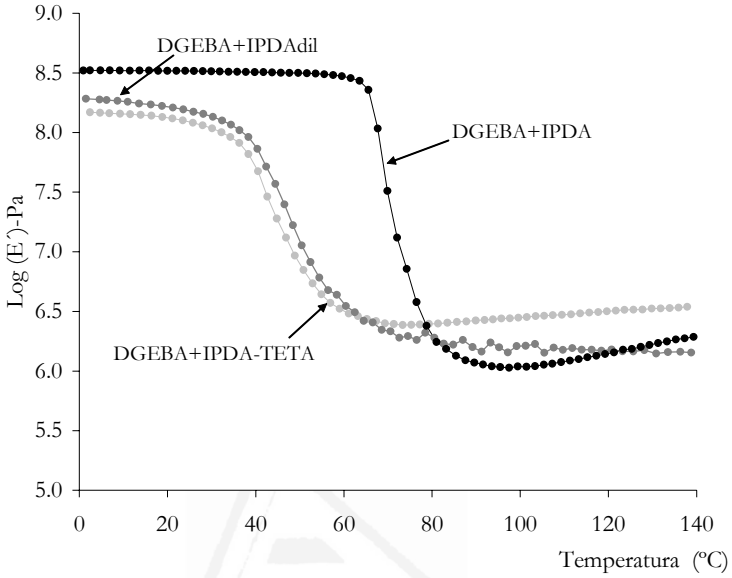
plastificante, tampoco muestra un alto grado de reticulación. El DGEBA-IPDA-TETA tiene un valor intermedio de T_g, consecuencia del compromiso entre la flexibilidad otorgada por TETA, y la estabilidad térmica y tenacidad, proporcionada por el mayor grado de reticulación del recubrimiento, consecuencia de un mayor numero de grupos amino por mol, tal como indica el mayor valor de E' en la meseta cauchosa y el menor valor de máximo y área de tan δ (valor de altura de tan δ menor a la unidad). Esta tendencia es consistente con los valores de T_g de las muestras curadas en idénticas condiciones obtenidos mediante DSC

a.2 *Recubrimientos epoxi curados a 40ºC y 60ºC durante 3 días*

El incremento de la temperatura de curado a 40ºC durante 3 días (Figura III.23, Tabla III.16) reduce las diferencias en los valores de E' en la zona vítrea entre el DGEBA+IPDAdil y el DGEBA+IPDA-TETA, mientras que el DGEBA+IPDA muestra un mayor valor de E' resultado de dos factores, por un lado, en comparación con el recubrimiento DGEBA+IPDA-TETA, la estructura cicloalifática del endurecedor (Figura III.1) proporciona rigidez al recubrimiento aumentando el módulo elástico, y por otro lado, en relación al recubrimiento DGEBA-IPDAdil, se trata de un endurecedor puro, lo que maximiza la reactividad y la capacidad de reticulación del sistema, y en consecuencia la tenacidad del recubrimiento.

El análisis de la T_g de los recubrimientos muestra una tendencia equivalente a la observada en la zona sub-T_g, para estas condiciones de curado se igualan las T_{gs} correspondientes a los recubrimientos DGEBA+IPDA-TETA y DGEBA+IPDAdil, mientras que el recubrimiento DGEBA+IPDA tiene el mayor valor de T_g. Cabe destacar que esta secuencia es análoga a la obtenida anteriormente mediante DSC.

a)



b)

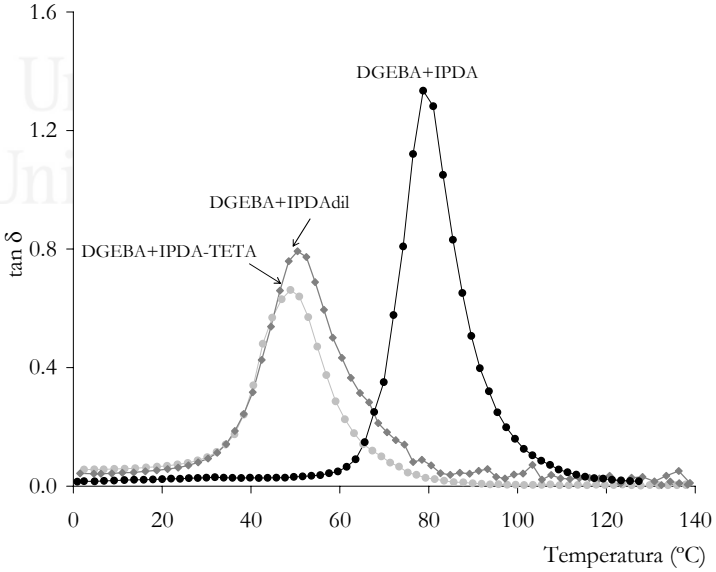


Figura III.23 Propiedades viscoelásticas del recubrimiento DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 40ºC durante 3 días. **a)** Variación del módulo elástico con la temperatura, **b)** Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura.

Tabla III.16 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos del DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 40ºC durante 3 días.

RECUBRIMIENTO	*E´(25ºC, Pa)*	*Área $_{tan\,\delta}$ (u a.)*	*$h_{tan\,\delta}$ (u.a.)*	*$T_{tan\,\delta}$ (ºC)*	*E´(100ºC, Pa)*
DGEBA+IPDA-TETA	$1.2x10^8$	16	0.7	48.9	$2.8x10^6$
DGEBA+IPDAdil	$1.5x10^8$	22	0.8	50.5	$1.6x10^6$
DGEBA+IPDA	$3.3x10^8$	26	1.3	78.8	$1.1x10^6$

Finalmente, el menor valor de área y altura de tan δ, y el mayor valor de E' en la meseta cauchosa del DGEBA+IPDA-TETA indican que es el recubrimiento con mayor grado de reticulación. Este fenómeno se correlaciona con el mayor número de grupos amino por mol de endurecedor como consecuencia de la presencia de TETA en la formulación del agente de curado, capaz de establecer un mayor número de interacciones químicas entre el agente de curado y los anillos oxirano del recubrimiento epoxi. Al comparar DGEBA+IPDA y DGEBA+IPDAdil, se observa que los valores en altura y área de tan δ son inferiores para DGEBA+IPDAdil, y por ello, a pesar de que no muestran diferencias significativas en el valor de E' en la meseta cauchosa, posiblemente, el grado de reticulación de DGEBA+IPDAdil es elevado mientras que DGEBA+IPDA no estás reticulado completamente.

Las tendencias en valores de T_g, así como en las curvas de tan δ, al curar a 60ºC durante 3 días son parecidas a las obtenidas cuando se realiza el curado a 40ºC durante 3 días (Figura B.III.9, Tabla III.17). Únicamente, se produce un aumento en el valor de T_g para DGEBA+IPDA.

Tabla III.17 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos del DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 60ºC durante 3 días.

RECUBRIMIENTO	*E´(25ºC, Pa)*	*Área $_{tan\,\delta}$ (u a.)*	*$h_{tan\,\delta}$ (u.a.)*	*$T_{tan\,\delta}$ (ºC)*	*E´(100ºC, Pa)*
DGEBA+IPDA-TETA	$2.6x10^8$	16	0.7	49.2	$3.6x10^6$
DGEBA+IPDAdil	$3.6x10^8$	22	0.9	50.8	$2.4x10^6$
DGEBA+IPDA	$2.9x10^8$	22	1.0	90.5	$2.1x10^6$

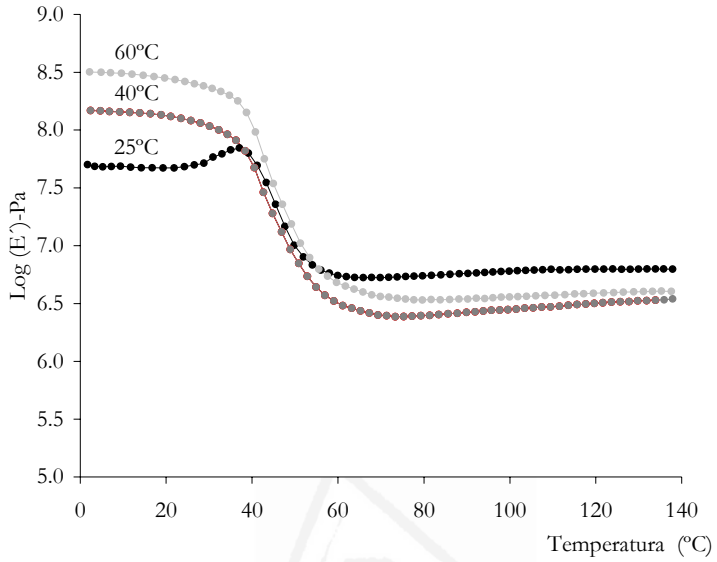
b. *Influencia de la temperatura de curado en las propiedades dinámico-térmico-mecánicas del recubrimiento DGEBA reticulados*

b.1 *Recubrimiento DGEBA+IPDA-TETA*

El aumento de la temperatura de curado provoca en el DGEBA+IPDA-TETA un aumento del valor de E' en la zona vítrea, es decir se produce un descenso del volumen libre) (Tabla III.15, Figura III.24), por consiguiente, el incremento de la temperatura de curado aumenta el empaquetamiento del polímero y otorga una mayor rigidez al DGEBA+IPDA-TETA a la temperatura de uso del recubrimiento.

No obstante, el análisis de la T_g, así como el valor de la altura y área de tan δ, y el valor de E' determinado a 100ºC en la meseta cauchosa, indican que el grado de reticulación es similar en los tres recubrimientos. En otras palabras, a pesar de que la velocidad de reacción aumenta con la temperatura, tal como se demostró en el análisis de tiempo de gel, Fig III.10 y Tabla III.10, una vez transcurridas 72h de curado, el valor de conversión de los recubrimientos es similar e independiente de la temperatura de curado empleada.

a)



b)

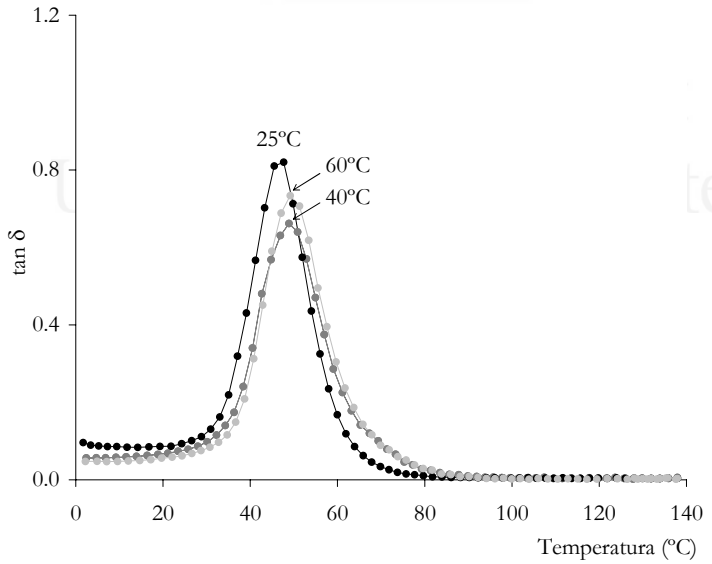


Figura III.24 Propiedades viscoelásticas del DGEBA+IPDA-TETA durante 3 días a diferentes temperaturas. **a)** Variación del módulo elástico con la temperatura, **b)** variación de la tangente de pérdidas con la temperatura.

Tabla III.18 Parámetros obtenidos en los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para el DGEBA+IPDA-TETA curado a diferentes temperaturas durante 3 días.

T_{curado} (ºC)	E´(25ºC, Pa)	Área $_{tan\,\delta}$ (u.a.)	$h_{tan\,\delta}$ (u.a.)	$T_{tan\,\delta}$ (ºC)	E´(100ºC, Pa)
25	$4.8x10^7$	17	0.8	48.0	$6.0x10^6$
40	$1.2x10^8$	16	0.7	48.9	$2.8x10^6$
60	$2.6x10^8$	16	0.7	49.2	$3.6x10^6$

b.2 *Recubrimiento DGEBA+IPDAdil*

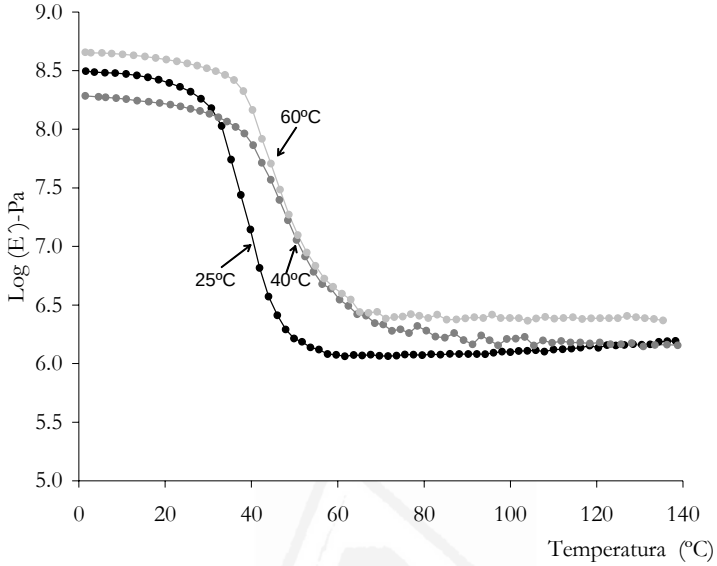
El incremento de la temperatura de curado ente 25ºC y 40ºC produce un mayor grado de curado en DGEBA+IPDAdil (Figura III.25, Tabla III.19), lo que implica un aumento del valor de la T_g, así como un mayor valor de E' en la meseta cauchosa. Este comportamiento indica que el empleo de las mayores temperaturas de curado propuestas en este trabajo consigue en el recubrimiento DGEBA+IPDAdil una mayor reticulación y entrecruzamiento, implicando una mayor resistencia térmica y mecánica.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Igualmente, se observa un descenso en los valores de la altura y área de tan δ al utilizar temperaturas de curado superiores a 25ºC, la reducción en los valores del área comprendida bajo la curva de la tangente de pérdidas con el aumento de la temperatura de curado de los recubrimientos indica que se produce un incremento del grado de reticulación. Un aumento de la temperatura de curado a 60ºC no produce cambios importantes en las propiedades de DGEBA+IPDAdil

El efecto del diluyente como plastificante se observa en los moderados valores de la T_g.

a)



b)

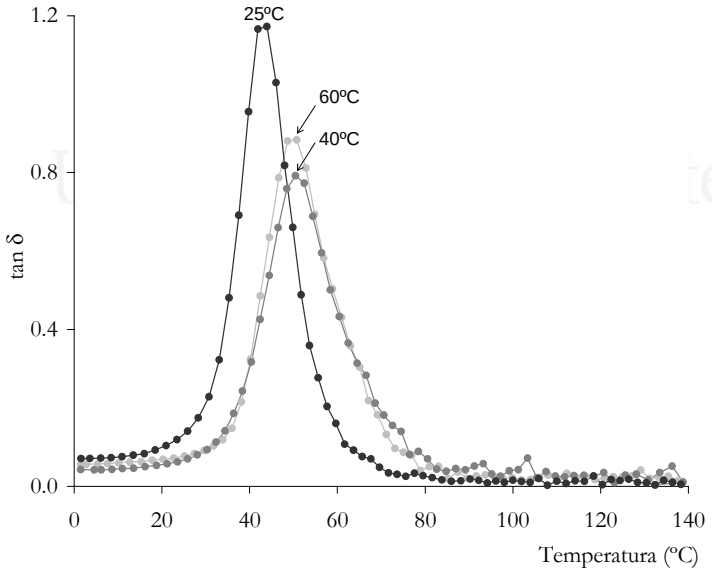


Figura III.25 Propiedades viscoelásticas del DGEBA+IPDAdil curado durante 3 días a distintas temperaturas. **a)** Variación del módulo elástico con la temperatura, **b)** variación de la tangente de pérdidas con la temperatura.

Finalmente, cabe destacar que al emplear 40 ó 60ºC como temperatura de curado, el recubrimiento DGEBA+IPDAdil obtiene valores de altura máxima de tan δ menores a 1, implicando que en todo el intervalo de temperaturas medido predomina la componente elástica sobre la viscosa, y que incluso en la zona de T_g la componente viscosa no supera a la elástica (Tabla III.19).

Tabla III.19 Parámetros obtenidos en ensayos dinámico-térmico-mecánicos para el DGEBA+IPDAdil curado a distintas temperaturas durante 3 días.

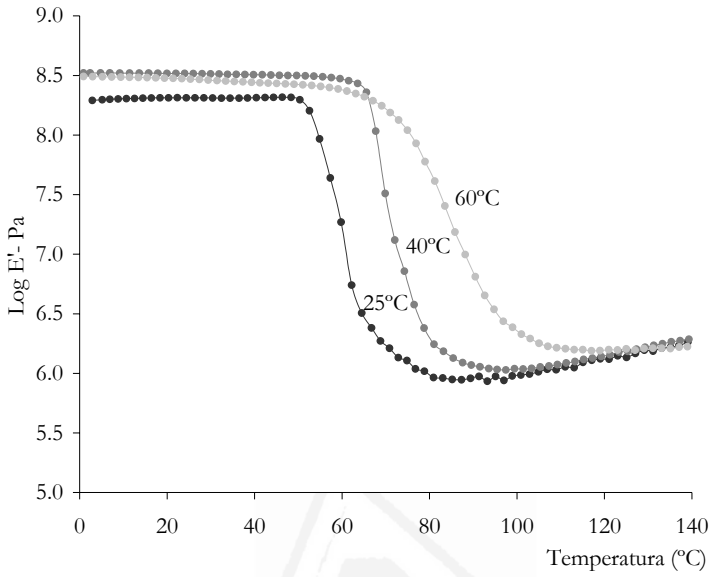
T_{curado} (ºC)	E´(25ºC, Pa)	Área $_{tan\,\delta}$ (u.a.)	$h_{tan\,\delta}$ (u.a.)	$T_{tan\,\delta}$(ºC)	E´(100ºC, Pa)
25	$2.1x10^8$	23	1.2	44.0	$1.2x10^6$
40	$1.5x10^8$	22	0.8	50.5	$1.6x10^6$
60	$3.6x10^8$	22	0.9	50.8	$2.4x10^6$

b.3 *Recubrimiento DGEBA+IPDA*

La Figura III.26 indica que el aumento de la temperatura de curado del recubrimiento DGEBA+IPDA da lugar a mayores valores de E' en la zona vítrea, así como aumenta la T_g, y en menor magnitud, también incremente el valor de E' en la meseta cauchosa (Tabla III.20). Todo ello indica que aumentar la temperatura de curado implica un mayor grado de reticulación. Las curvas de variación de tan δ con la temperatura (Figura III.26) también confirman la mayor reticulación del DGEBA+IPDA al aumentar la temperatura de curado, ya que, en general, disminuye tanto el área como el máximo de las curvas.

Finalmente, cabe destacar que sólo para el recubrimiento curado a 60ºC se obtiene un valor de altura máxima de tan δ igual a 1, implicando que en todo el intervalo de temperaturas medido predomina la componente elástica sobre la viscosa, y que incluso en la zona de T_g la componente viscosa no supera a la elástica (Tabla III.20).

a)



b)

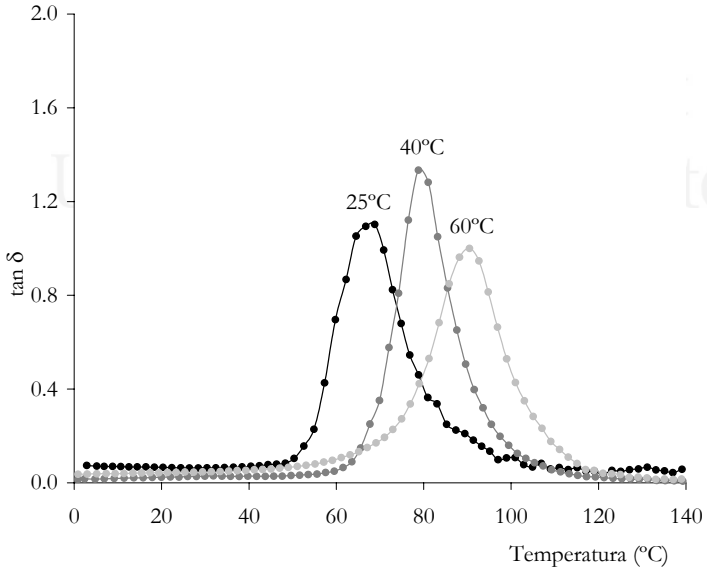


Figura III.26 Propiedades viscoelásticas del DGEBA+IPDA curado durante 3 días a distintas temperaturas. **a)** Variación del módulo elástico con la temperatura, **b)** variación de la tangente de pérdidas con la temperatura.

Tabla III.20 Parámetros obtenidos en ensayos dinámico-térmico-mecánicos para el DGEBA+IPDA curado a distintas temperaturas durante 3 días.

T_{curado} (ºC)	E´(25ºC, Pa)	Área $_{tan\,\delta}$ (u.a.)	$h_{tan\,\delta}$ (u.a.)	$T_{tan\,\delta}$(ºC)	E´(100ºC, Pa)
25	$2.0x10^8$	30	1.1	68.8	$1.1x10^6$
40	$3.3x10^8$	26	1.3	78.8	$1.1x10^6$
60	$3.0x10^8$	27	1.0	90.5	$2.0x10^6$

III.4.4 Propiedades mecánicas de piezas de MME sin consolidar y consolidado con recubrimientos epoxi

III.4.4.1 Resistencia al impacto

a. *Influencia del tipo de endurecedor en la resistencia al impacto de probetas de MME con recubrimiento DGEBA*

a.1 *Recubrimientos epoxi DGEBA curados a 25ºC durante 3 días*

En la Figura III.27 se representa la energía a impacto del MME con recubrimiento DGEBA curado durante 3 días a 25ºC. Esta energía está directamente relacionada con la resistencia al impacto dado que se trata del valor máximo de energía capaz de absorber una probeta de MME sin romper y a partir del cual se produce la ruptura a impacto.

A pesar de que se obtiene una elevada incertidumbre en este tipo de ensayos, consecuencia del empleo de un material natural como es el MME, con una elevada heterogeneidad en cuanto a su composición química, así como respecto a inclusiones minerales o distribución de poros, claramente se observa en la Figura III.27 una mejora la resistencia al impacto respecto del material pétreo sin consolidar con el empleo de un recubrimiento DGEBA independientemente del tipo de endurecedor amínico utilizado.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Sin embargo, el recubrimiento DGEBA+IPDA-TETA proporciona valores superiores de resistencia al impacto al mármol MME respecto a los otros dos recubrimientos, DGEBA+IPDAdil y DGEBA+IPDA. Este comportamiento se atribuye a la mayor flexibilidad de la muestra DGEBA+IPDA-TETA con relación a las muestras DGEBA+IPDAdil y DGEBA+IPDA.

Estos resultados son consistentes con la variación en las propiedades viscoelásticas de las resinas epoxi. De hecho, los valores del módulo elástico determinados mediante DMTA a la temperatura de uso del recubrimiento (Figura III.23, Tabla III.12) muestran que el DGEBA+IPDA-TETA es el recubrimiento más flexible tal como indica su menor valor de modulo ($E'\text{-}25^{o}C_{DGEBA+IPDA\text{-}TETA}=4.8x10^{7}$ Pa$<E'\text{-}25^{o}C_{DGEBA+IPDAdil}=2.1x10^{8}$ Pa$=E'\text{-}25^{o}C_{DGEBA+IPDA}=2.1x10^{8}$ Pa). Por tanto, existe una relación entre las propiedades viscoelásticas de las resinas epoxi y la resistencia al impacto del MME que contienen recubrimientos delgados de dichas resinas.

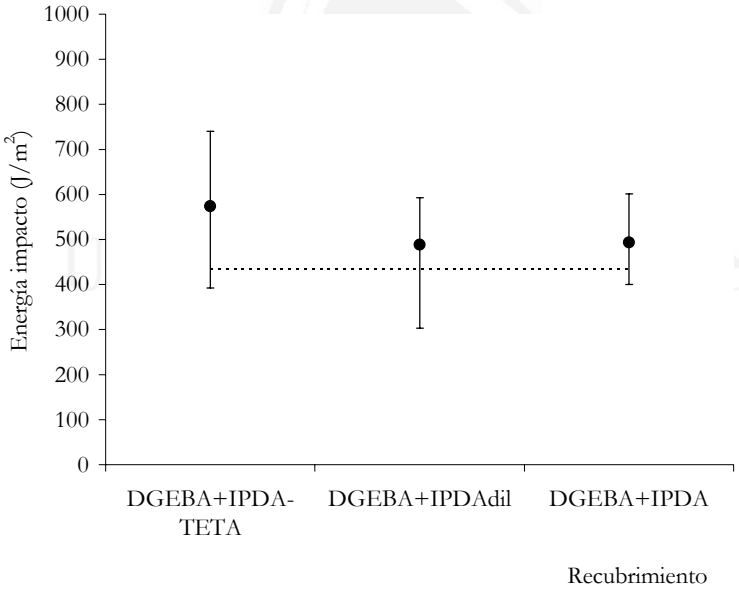
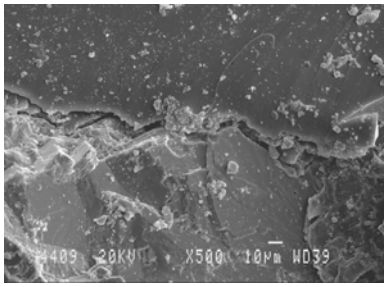
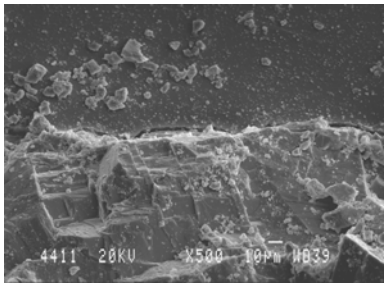


Figura III.27 Valores de energía a impacto del MME con recubrimiento epoxi curado con diferentes endurecedores amínicos a 25ºC durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

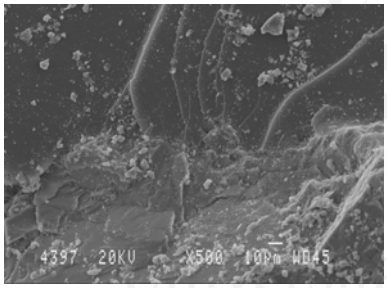
Máximo valor de energía al impacto **Mínimo valor de energía a impacto**

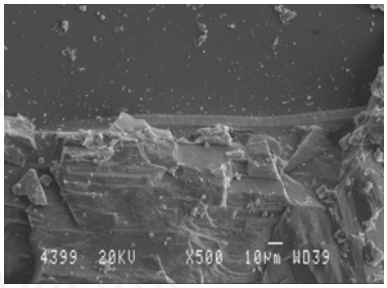
MME+DGEBA+IPDA-TETA **MME+DGEBA+IPDA-TETA**



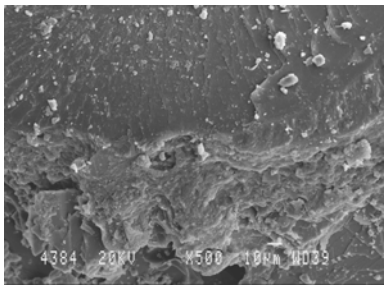


MME+DGEBA+IPDAdil **MME+DGEBA+IPDAdil**





MME+DGEBA+IPDA **MME+DGEBA+IPDA**



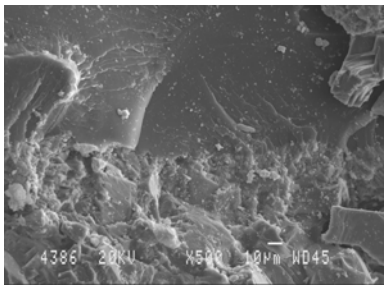


Figura III.28 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura del MME con recubrimiento epoxi curado con diferentes endurecedores amínicos a 25ºC durante 3 días tras realizarse el ensayo a impacto.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Para analizar la adhesión entre los recubrimientos epoxi y la superficie del MME, se han tomado micrografías SEM de los perfiles de fractura obtenidos tras realizar los experimentos de resistencia al impacto en piezas de MME a las que se aplicó un recubrimiento epoxi. De este modo, si la adhesión es buena, tras aplicar un esfuerzo mecánico al mármol, no se debe producir rotura en la interfase mármol-recubrimiento, o bien se produce en el seno del recubrimiento o en la piedra. Por el contrario, si la adhesión no es suficiente, se debe producir la separación de las superficies del recubrimiento y del mármol.

En la Figura III.28 se incluyen las micrografías SEM del perfil de fractura de las probetas de MME tras se sometidas a los ensayos de resistencia al impacto. Se han analizado dos piezas por cada recubrimiento, la que produjo el máximo valor de resistencia al impacto y la que produjo el menor valor. En el caso del recubrimiento DGEBA+IPDA-TETA, la rotura se produce en una delgada capa por debajo del mármol (más claramente en la pieza que presenta la máxima energía de impacto). Las tensiones debidas al impacto provocan la ruptura de la zona más débil de la unión adhesiva, que en este caso, la película más superficial del mármol. Este comportamiento probablemente sea atribuible a la mayor viscosidad de la mezcla DGEBA+ IPDA-TETA a 25ºC (Figura III.5) que reduce la penetración en los poros del MME, y en consecuencia reduce el área de contacto piedra-recubrimiento, y por ende la adhesión mecánica [[37]. No obstante, es el recubrimiento que mayor resistencia al impacto proporciona. Por otra parte la rotura que se produce en el recubrimiento es frágil, como indican las secciones limpias de recubrimiento; este comportamiento es esperable dado que la T_g es superior a la temperatura de medida y aplicación del recubrimiento.

En las uniones de los otros recubrimientos (DGEBA+IPDAdil, DGEBA+IPDA) se mantiene la unión del recubrimiento al mármol, indicando una buena adhesión, a pesar de que se obtenga una menor resistencia la impacto. La menor viscosidad de las mezclas debe favorecer la penetración en las oquedades y porosidad del MME facilitando la adhesión mecánica.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

a.2 *Recubrimientos epoxi curados a 40ºC y 60ºC durante 3 días*

La Figura III.29 muestra que el aumento de la temperatura de curado a 40ºC reduce las diferencias en los valores de energía a impacto de las piezas de MME con recubrimientos epoxi curados con los diferentes endurecedores amínicos. Esta tendencia se atribuye a un mayor grado de reticulación que se produce en los recubrimientos cuando se aumenta la temperatura. El aumento de la temperatura de curado a 40ºC acorta las diferencias en las propiedades térmicas y dinámico-térmico-mecánicas de las resinas epoxi, sobre todo entre DGEBA+IPDAdil y DGEBA+IPDA-TETA (Figura III.19 y III.22), sin embargo, persisten diferencias significativas en las propiedades térmicas y dinámico-térmico-mecánicas respecto del DGEBA+IPDA que no son detectadas en la evaluación de la resistencia al impacto.

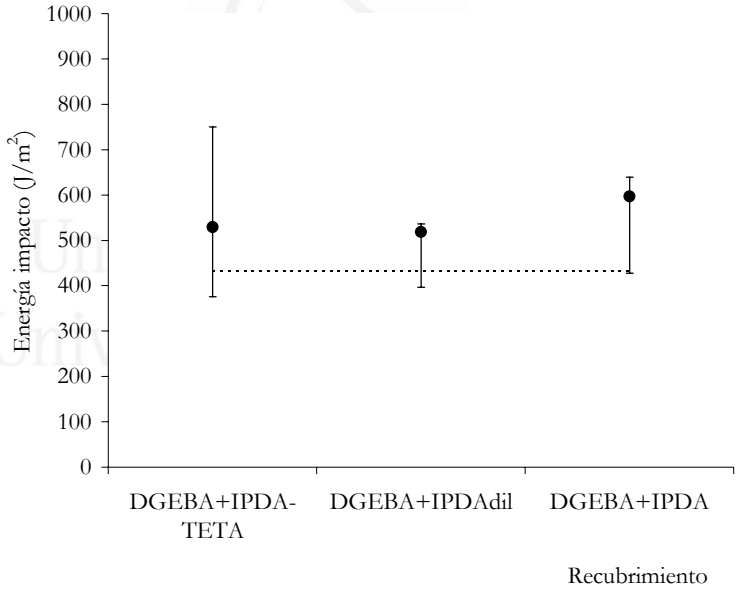
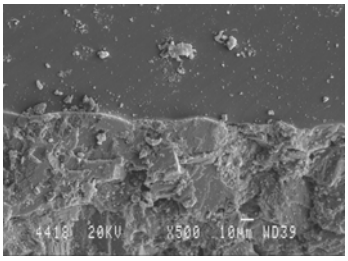


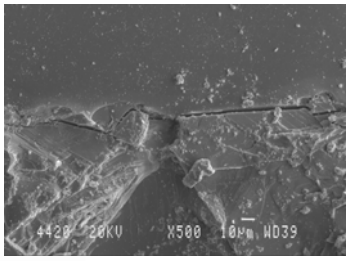
Figura III.29 Valores de energía a impacto del MME con recubrimiento epoxi curado con diferentes endurecedores amínicos a 40ºC durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

El comportamiento de las probetas de MME con recubrimiento DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos durante 3 días a 60ºC es análogo al de piezas de MME consolidadas a 40ºC (figura B.III.10).

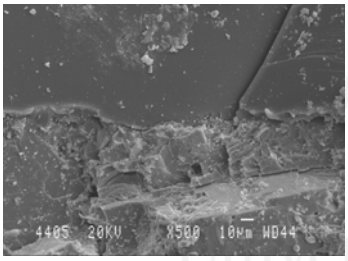
Máximo valor de energía al impacto **Mínimo valor de energía a impacto**

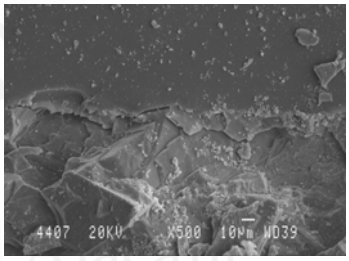
MME+DGEBA+IPDA-TETA **MME+DGEBA+IPDA-TETA**



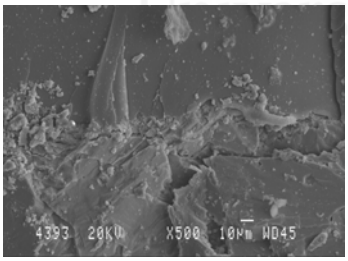


MME+DGEBA+IPDAdil **MME+DGEBA+IPDAdil**





MME+DGEBA+IPDA **MME+DGEBA+IPDA**



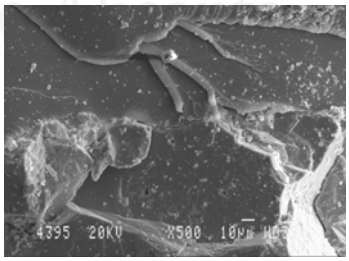


Figura III.30 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura del MME con recubrimiento epoxi curado con diferentes endurecedores amínicos durante 3 días a 60ºC tras realizarse el ensayo de resistencia al impacto.

Las micrografías SEM de los perfiles de fractura tras realizarse el ensayo de resistencia la impacto de las piezas de MME con recubrimiento epoxi curado a 40ºC durante 3 días muestran la misma tendencia que a 25ºC, siendo la adhesión menor en

las piezas con recubrimiento DGEBA+IPDA-TETA en donde la rotura se produce en las interfase piedra-recubrimiento.

No obstante, en las piezas de MME consolidadas a 60ºC se mejora la adhesión del recubrimiento DGEBA+IPDA-TETA ya que la rotura interfacial se atenúa (Figura III.30), probablemente como consecuencia del aumento de la temperatura de curado que provoca un descenso en la viscosidad de la mezcla DGEBA+IPDA-TETA y facilita la penetración de la resina en los poros del MME aumentando así la adhesión mecánica.

b. *Influencia de la temperatura de curado en la resistencia al impacto de piezas de MME con recubrimiento epoxi*

b.1 *Recubrimientos DGEBA+IPDA-TETA e DGEBA+IPDAdil*

La Figura III.31 muestra que los valores de energía a impacto de las piezas con recubrimiento DGEBA+IPDA-TETA son independientes respecto de la temperatura de curado.

Universitat d'Alacant

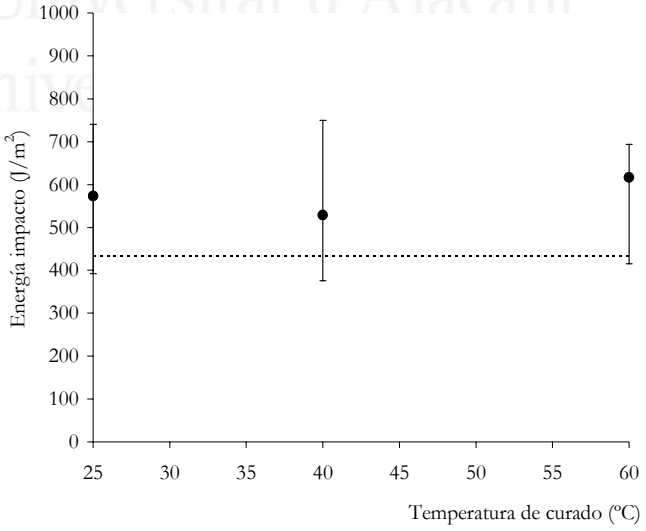
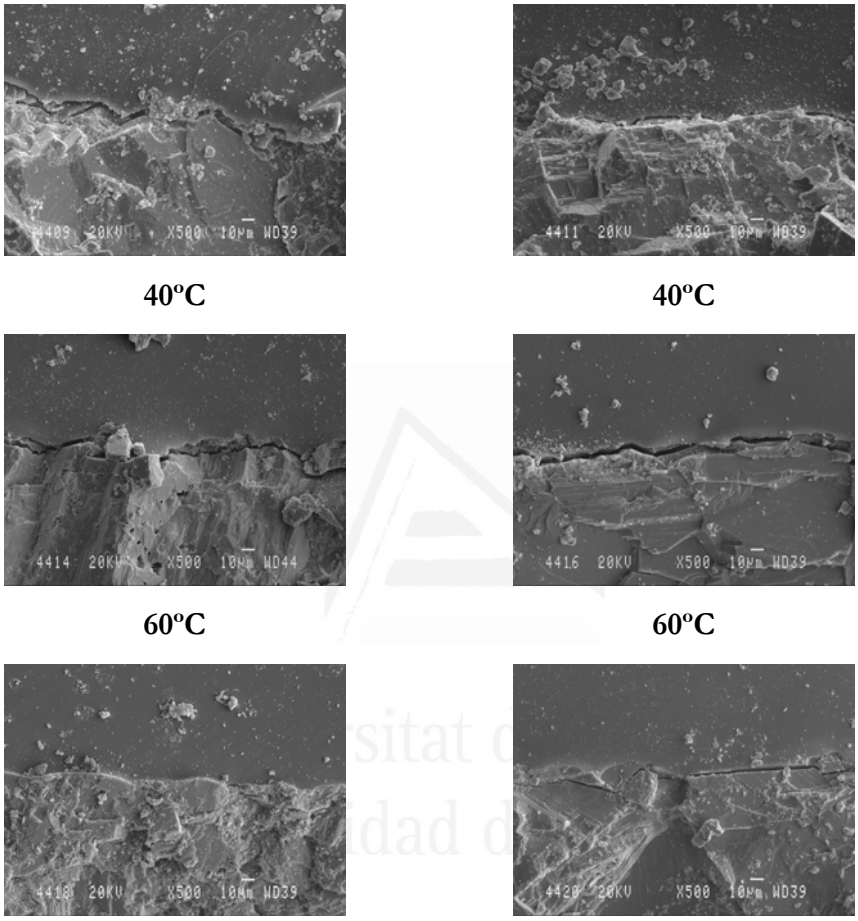


Figura III.31 Valores de energía a impacto del MME con recubrimiento DGEBA+IPDA-TETA curadas a distintas temperaturas durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

Máximo valor de energía al impacto **Mínimo valor de energía a impacto**

25ºC **25ºC**



40ºC **40ºC**

60ºC **60ºC**

Figura III.32 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura del MME con recubrimiento DGEBA+IPDA-TETA curado a diferentes temperaturas durante 3 días tras realizarse el ensayo de resistencia al impacto.

Dos contribuciones afectan a la evolución de la resistencia al impacto de estas piezas con el aumento de la temperatura de curado, por un lado se produce pérdida de flexibilidad del recubrimiento, tal como se detectó mediante DSC y DMTA, y por otro lado, se produce una mejora de la adhesión piedra-recubrimiento debido a la mayor penetración de la disolución adhesiva en los poros del MME (Figura III.32). Dado que ambos factores son antagónicos, parece que existe una compensación entre ambos

factores, y por ende, no se encuentran diferencias significativas al variar la temperatura de curado.

La temperatura de curado afecta al modo de rotura de las piezas de mármol con recubrimiento epoxi. La Figura III.32 muestra que al aumentar la temperatura se inhibe la rotura interfacial de la unión piedra-recubrimiento DGEBA+IPDA-TETA. Mientras que el curado a 25ºC produce una rotura en una delgada capa superficial del mármol, a 40ºC se hace menos marcada y a 60ºC desaparece.

Las tendencias en la energía a impacto en función de la temperatura de curado para el MME consolidado con recubrimiento DGEBA+IPDAdil (Figura B.III.11 y B.III.12 del apéndice de este trabajo) es análogo al del IPDA-TETA, en otras palabras, la pérdida de flexibilidad del recubrimiento denotada en los experimentos DSC y DMTA con el aumento de la temperatura de curado repercute de manera negativa en la resistencia al impacto del MME consolidado. Sin embargo, en este caso la adhesión es buena independientemente de la temperatura de curado empleada.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

b.2 *Recubrimientos DGEBA+IPDA*

El recubrimiento DGEBA+IPDA es rígido para todas las temperaturas de curado debido a la estructura cicloalifática del endurecedor IPDA, por tanto el modo de mejorar el MME en este caso no se basa en la flexibilidad del recubrimiento como en los casos anteriores sino en su tenacidad. El valor óptimo de energía a impacto se obtiene empleando 40ºC (Figura III.33). A esta temperatura, tal como se comprobó mediante DMTA y DSC, el recubrimiento alcanza un mayor grado de reticulación, convirtiéndose en un sólido más tenaz y resistente a los esfuerzos de impacto. A 60ºC se detecta una ligera disminución de la energía a impacto, posiblemente debido al elevado grado de reticulación genera un sólido rígido en exceso que perjudica la resistencia al impacto. Las micrografías asociadas a los perfiles de impacto se encuentran en el apéndice final de este trabajo (Figura B.III.13).

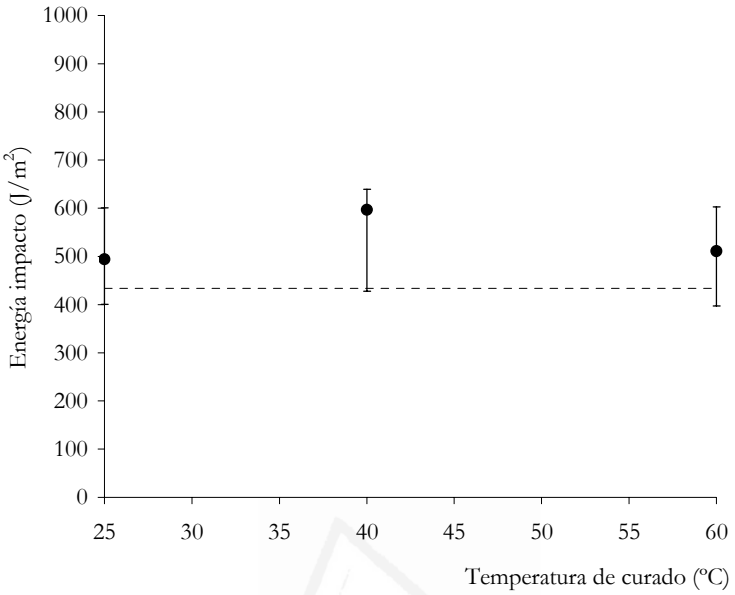


Figura III.33 Valores de energía a impacto del MME con recubrimiento DGEBA+IPDA curados a diferentes temperaturas durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

III.4.4.2 Resistencia a la flexión en tres puntos

a. *Influencia del tipo de endurecedor en la resistencia a la flexión en tres puntos de piezas de MME con recubrimiento epoxi*

a.1 *Recubrimientos DGEBA curados durante 3 días a 25ºC*

La resistencia a la flexión en tres puntos de piezas de MME con recubrimiento epoxi (Figura III.34) mejora respecto al MME sin consolidar independientemente del endurecedor adicionado para curar la resina.

La tendencia obtenida es similar a la encontrada en los ensayos de resistencia al impacto ya que el recubrimiento DGEBA+IPDA-TETA curado a 25ºC durante 3 días produce la mayor resistencia a la flexión del MME (debido a su mayor flexibilidad),

mientras que los recubrimientos DGEBA+IPDA y DGEBA+IPDAdil mejoran la resistencia en menor medida y de forma similar.

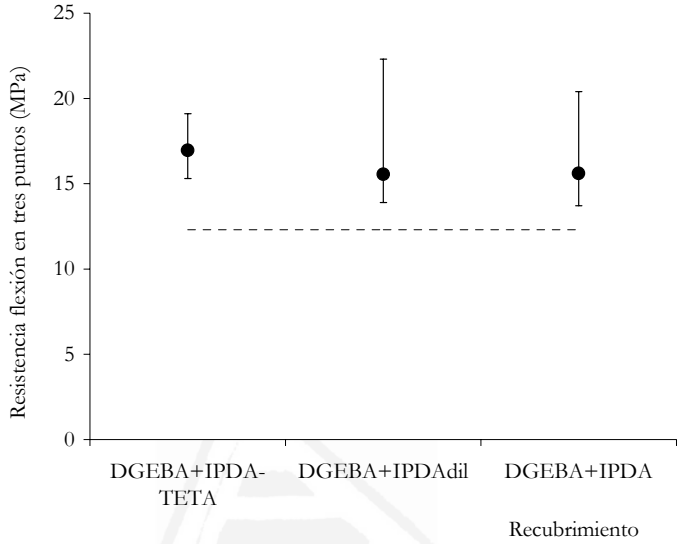
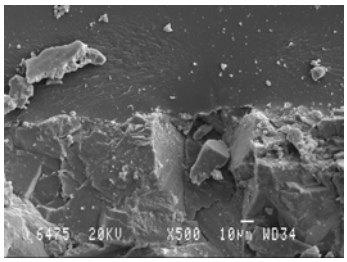


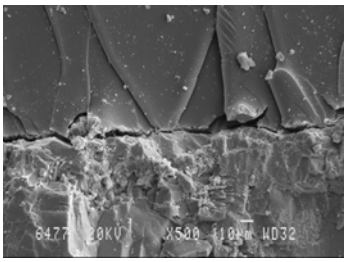
Figura III.34 Valores de resistencia a la flexión en tres puntos del MME con recubrimiento epoxi curado con diferentes endurecedores amínicos a 25ºC durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

En la Figura III.35 se adjuntan los perfiles de fractura a flexión de las piezas de MME consolidadas. Es necesario destacar que las muestras consolidadas con recubrimiento DGEBA+IPDA-TETA presentan una menor adhesión piedra-recubrimiento tal como se deduce de la fisura que presentan en la interfase estas probetas, asimismo, se observa ruptura de en el material pétreo en el caso de MME-DGEBA+IPDAdil, y finalmente, en las muestras MME+DGEBA+IPDA no se observa ninguna fisura en el perfil de fractura.

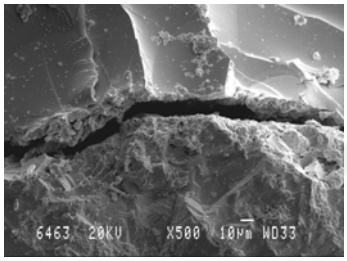
Máximo valor de energía a flexión **Mínimo valor de energía a flexión**

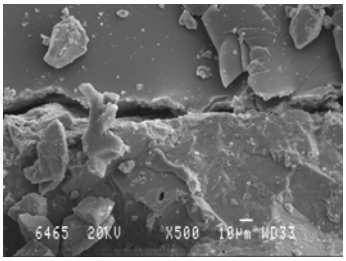
MME+DGEBA+IPDA-TETA **MME+DGEBA+IPDA-TETA**



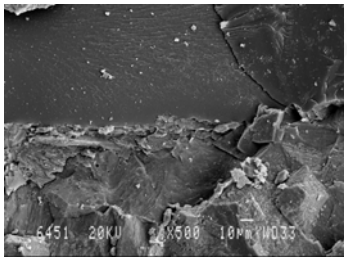


MME+DGEBA+IPDAdil **MME+DGEBA+IPDAdil**





MME+DGEBA+IPDA **MME+DGEBA+IPDA**



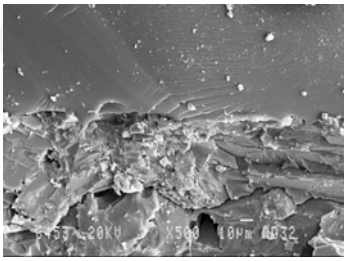


Figura III.35 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura del MME ensayado a flexión en tres puntos con recubrimiento DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos durante 3 días a 25ºC.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

a.2 *Recubrimientos DGEBA curados durante 3 días a 40ºC y 60ºC*

De igual modo que en las probetas curadas en idénticas condiciones y ensayadas a impacto, no se encuentran diferencias significativas en la resistencia a flexión en tres puntos respecto del endurecedor empleado al aumentar la temperatura de curado a 40ºC (Figura III.36). Sin embargo, al aumentar la temperatura de curado a 60ºC se obtiene un mayor valor de resistencia a la flexión en el MME con el recubrmiento DGEBA+IPDA probablemente debido a la mayor reticulación que sufre al curarlo a 60ºC (Figura III.37).

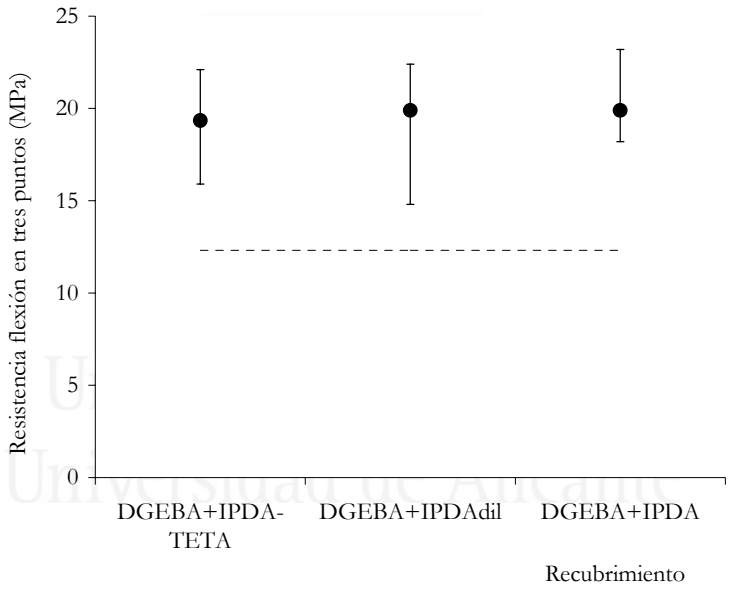


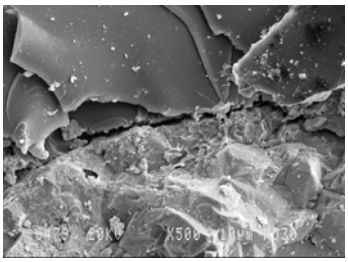
Figura III.36 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME con recubrimiento epoxi curado con diferentes endurecedores amínicos a 40ºC durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

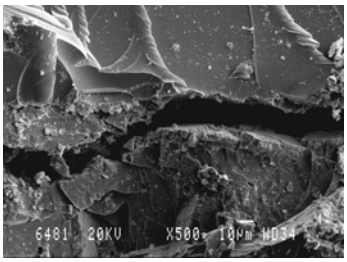
Respecto a los perfiles de fractura incluidos en la Figura III.37 se repite el comportamiento observado curando a 25ºC durante 3 días, sólo las probetas consolidadas con recubrimiento DGEBA+IPDA-TETA presentan fisuras en la interfase piedra-recubrimiento, en cambio, las probetas MME+DGEBA+IPDAdil presentan fallo en el MME y las muestras MME+DGEBA+IPDA no muestran grietas

adicionales en el perfil de fractura, indicando que la adhesión piedra-recubrimiento es superior empleando los endurecedores basados en IPDA.

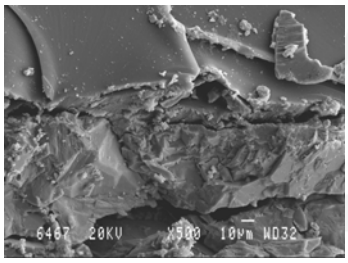
Máximo valor de energía a flexión **Mínimo valor de energía a flexión**

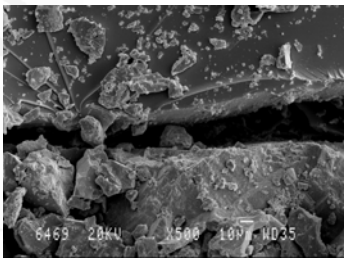
MME+DGEBA+IPDA-TETA **MME+DGEBA+IPDA-TETA**



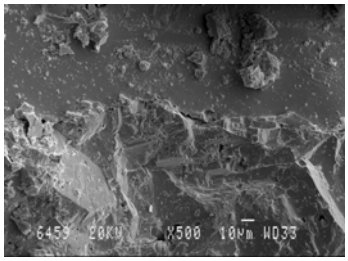


MME+DGEBA+IPDAdil **MME+DGEBA+IPDAdil**





MME+DGEBA+IPDA **MME+DGEBA+IPDA**



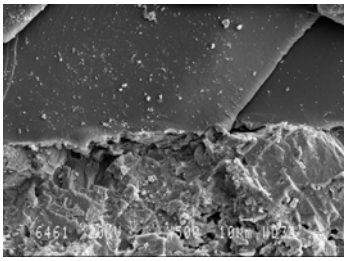


Figura III.37 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura del MME ensayado a flexión en tres puntos con recubrimiento DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos durante 3 días a 60ºC.

Universitat d
Universidad de Alicante

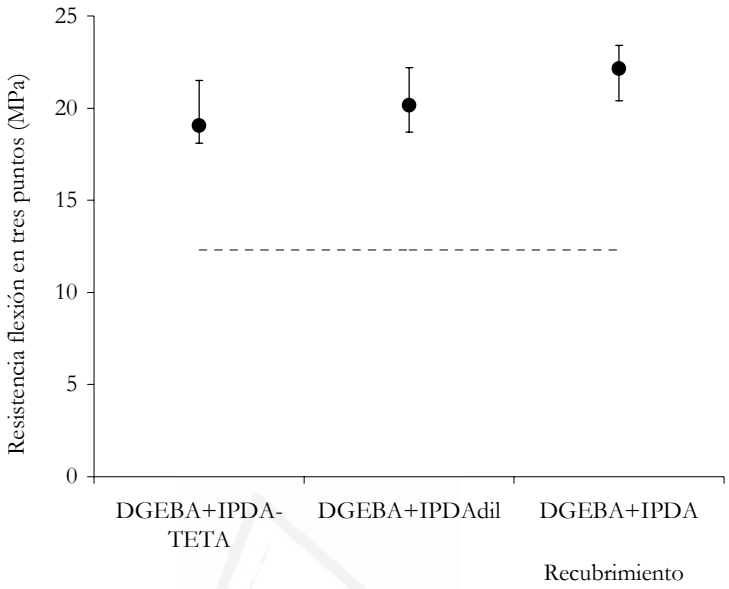


Figura III.38 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME con recubrimiento epoxi curado con diferentes endurecedores amínicos a 60ºC durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

Las micrografías correspondientes a esta serie poseen igual tendencia que las micrografías asociadas a las probetas curadas a 40ºC, por esta razón se ubican en el apéndice B de este trabajo (Figura B.III.14).

b. *Influencia de la temperatura de curado en la resistencia a la flexión en tres puntos de piezas de MME con recubrimiento epoxi*

b.1 *Recubrimientos DGEBA+IPDA-TETA e DGEBA+IPDAdil*

En líneas generales las probetas de MME consolidadas con recubrimiento DGEBA curado con IPDA-TETA o IPDAdil muestran un comportamiento similar en los ensayos a impacto respecto de la temperatura de curado: el aumento de la temperatura produce una mejora en la resistencia a flexión, no obstante, empleando 40ºC como temperatura de curado se alcanza el valor óptimo de resistencia. En la

Figura III.39 se adjuntan los valores de resistencia a flexión de las muestras MME+DGEBA+IPDA-TETA, la gráfica homóloga correspondiente a las muestras MME+DGEBA+IPDAdil se incluye en el apéndice B de este trabajo.

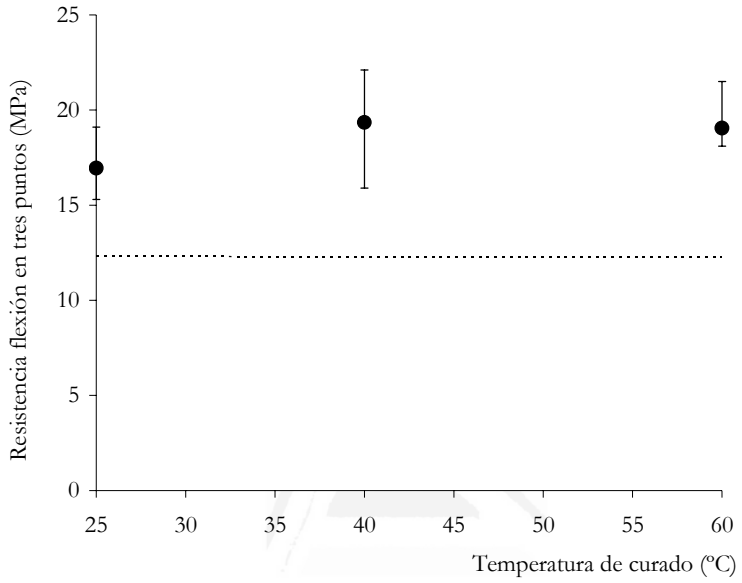
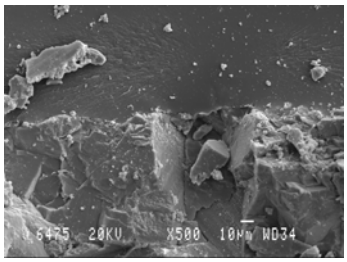


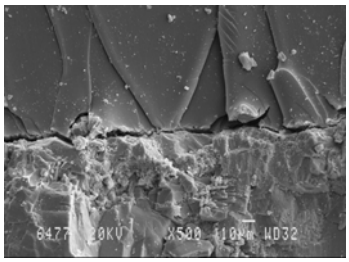
Figura III.39 Resistencia a la flexión en tres puntos de las probetas de con recubrimiento DGEBA+IPDA-TETA curado a diferentes temperaturas durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

Las micrografías SEM de los perfiles de ruptura a flexión en tres puntos de piezas de MME con recubrimiento DGEBA+IPDA-TETA (Figura III.40) y MME+DGEBA+IPDAdil (Figura III.41) muestran importantes fisuras en la interfase piedra-recubrimiento resultado de los esfuerzos mecánicos a los que se somete la unión durante el ensayo. En este caso no se mejoró la adhesión con el aumento de la temperatura de curado.

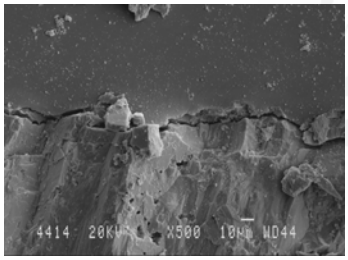
Máximo valor de energía a flexión **Mínimo valor de energía a flexión**

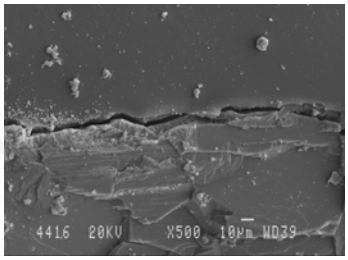
25ºC **25ºC**



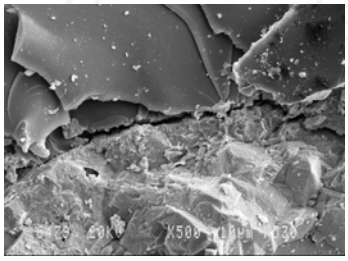


40ºC **40ºC**





60ºC **60ºC**



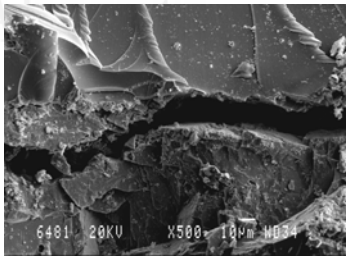
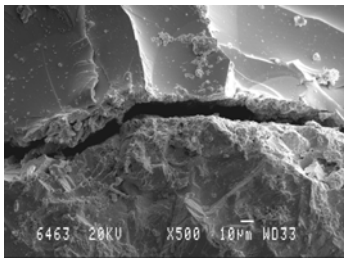


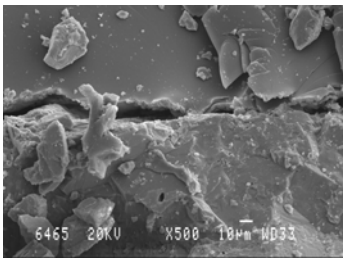
Figura III.40 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas de MME con recubrimiento DGEBA+IPDA-TETA ensayadas a flexión curadas a diferentes temperaturas durante 3 días.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

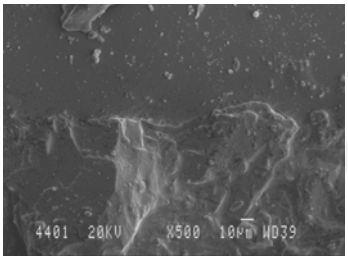
Máximo valor de energía a flexión **Mínimo valor de energía a flexión**

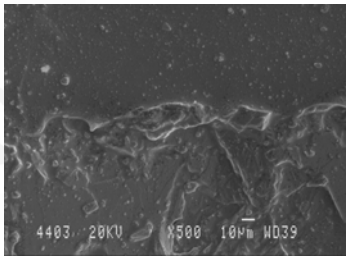
25ªC **25ºC**



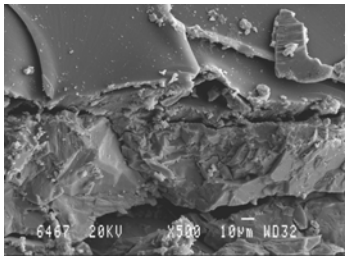


40ºC **40ºC**





60ºC **60ºC**



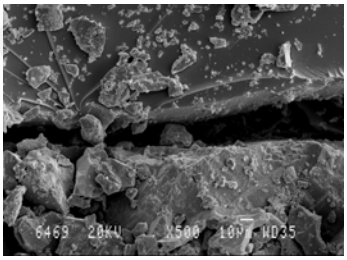


Figura III.41 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas de MME con recubrimiento DGEBA+IPDAdil ensayadas a flexión curadas a diferentes temperaturas durante 3 días.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

b.2 *Recubrimientos DGEBA+IPDA*

El aumento de la temperatura de curado mejora la resistencia a la flexión del MME con recubrimiento DGEBA+IPDA (Figura III.42). Tal como se comprobó mediante DSC y DMTA, el aumento de la temperatura de curado aumenta el grado de reticulación del recubrimiento generando un sólido más tenaz y resistente a los esfuerzos de flexión.

Las micrografías SEM de los perfiles de ruptura a flexión en tres puntos muestran en general buena adhesión para todas las temperatura de curado y se encuentran en el apéndice final de este trabajo (Figura B.III.15).

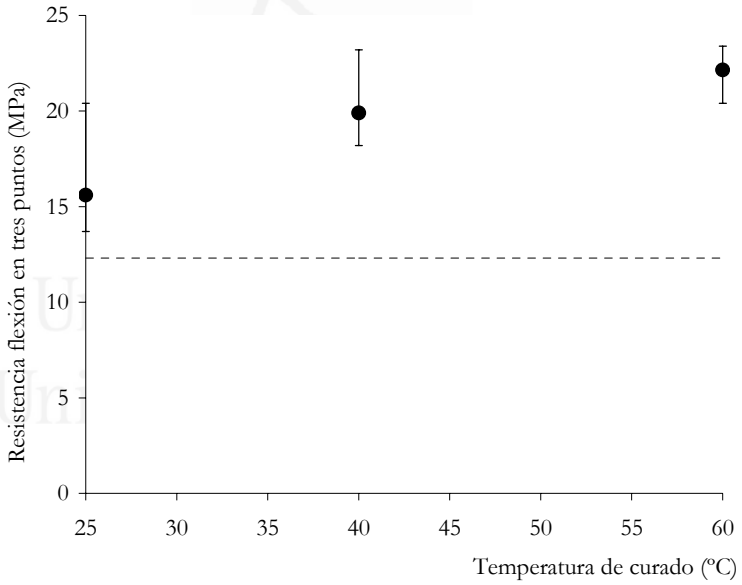


Figura III.42 Resistencia a la flexión en tres puntos de las probetas de con recubrimiento DGEBA+IPDA curado a diferentes temperaturas durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

III.5 Conclusiones

En este capítulo se ha tratado de correlacionar las propiedades reológicas, térmicas, mecánicas y cinéticas de mezclas DGEBA-amina con la estructura química del endurecedor. Asimismo, se ha tratado de esclarecer los mecanismos de consolidación del MME con los diferentes recubrimientos, y así, seleccionar el endurecedor óptimo y temperatura de curado óptimas.

La discusión de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo ha permitido obtener las siguientes conclusiones:

1) La adición de cualquier endurecedor disminuye la viscosidad del DGEBA, en mayor magnitud cuanto menor es la viscosidad del endurecedor y mayor la cantidad adicionada (el DGEBA es más viscoso que cualquiera de los endurecedore). La mayor viscosidad corresponde a la mezcla DGEBA+IPDA-TETA, y la mayoría de mezclas presenta un comportamiento Newtoniano; la mezcla DGEBA+IPDAdil muestra un comportamiento pseudoplástico y tixotrópico causado posiblemente por el diluyente tipo éste aromático que incorpora en su formulación el endurecedor.

2) El menor valor del tiempo de gel a 25ºC corresponde a la mezcla DGEBA+IPDA-TETA debido al alto número de grupos aminos por mol en la molécula TETA (4 grupos/mol) que aumenta la probabilidad de interacción con los grupos oxirano, lo que aumenta la velocidad de reacción; además, el endurecedor IPDA-TETA favorece las reacciones de autocatalisis, debido que genera un mayor número de grupos hidroxilo que actúan como catalizadores de la reacción de ataque de la amina al anillo de oxirano del DGEBA. Por otra parte, los endurecedores IPDA e IPDAdil tienen una estructura cicloalifática que crea un impedimento estérico para el curado, por lo que aumentan los valores del tiempo de gel.

3) En general, el aumento de la temperatura de curado acorta las diferencias en los valores de tiempo de gel de las diferentes mezclas DGEBA+endurecedor. El aumento de la temperatura aumenta la energía cinética de las cadenas de DGEBA y del endurecedor que incrementa la probabilidad de interacción entre los grupos amino y los oxirano, independientemente de la estructura del endurecedor. En todas las mezclas se

calculó la energía de activación a partir de los valores de tiempo de gel aplicando la ecuación de Arrhenius. La mayor energía de activación (55.6 kJ/mol) corresponde a la mezcla DGEBA+IPDAdil y la menor (36.7 kJ/mol) a la mezcla DGEBA+IPDA-TETA.

4) Las propiedades térmicas y viscoelásticas, determinadas mediante DSC y DMTA respectivamente, de las mezclas epoxi curadas con IPDA-TETA muestran que son relativamente flexibles debido a la estructura lineal de la molécula TETA, mientras que los recubrimientos curados con IPDA son más estables térmica y mecánicamente debido a la estructura cicloalifática de IPDA. Los valores de T_g disminuyen en el orden: DGEBA+IPDA> DGEBA+IPDAdil>DGEBA+IPDA-TETA.

5) Mientras que a 25ºC se consigue el curado casi completo de la mezcla DGEBA+IPDA-TETA, se requiere curar a 40ºC para curar la mezcla DGEBA+IPDAdil y 60ºC para curar la mezcla DGEBA+IPDA.

6) El aumento de la temperatura de curado en el recubrimiento curado con IPDA-TETA conduce a un aumento de su tenacidad en detrimento de su flexibilidad. Los recubrimientos curados con IPDA e IPDAdil mejoran su estabilidad térmica al aumentar la temperatura de curado.

7) Las propiedades mecánicas (resistencia al impacto y a la flexión en tres puntos) del mármol MME mejoran al aplicarle un recubrimiento epoxi, y el recubrimiento epoxi curado con el endurecedor IPDA-TETA proporciona una mayor consolidación que el resto de endurecedores cuando se usa una temperatura de curado de 25ºC.

8) Al incrementar la temperatura de curado a 40ºC ó 60ºC se acortan las diferencias en los valores de ruptura a flexión o impacto del mármol MME con recubrimiento epoxi. No obstante, el endurecedor IPDA proporciona las mejores propiedades mecánicas al MME con recubrimiento a estas temperaturas.

9) La adhesión de los recubrimientos epoxi a la superficie del mármol MME es buena con el empleo del endurecedor IPDA. El empleo de IPDA-TETA e IPDAdil

muestra en algunos casos la separación en una capa superficial del mármol cuando se tras lo ensayos mecánicos.

En términos generales, se concluye que el empleo de un recubrimiento epoxi mejora las propiedades mecánicas, impacto y flexión, del MME independientemente del endurecedor empleado para realizar el curado y de la temperatura de curado seleccionada.

Asimismo, si se desea realizar el curado del recubrimiento a temperatura ambiente, el endurecedor óptimo es IPDA-TETA ya que imparte flexibilidad y tenacidad al recubrimiento curado. El empleo de IPDA ó IPDAdil como endurecedores requiere temperaturas de curado superiores, ya que no se produce suficiente grado de reticulación a 25ºC.

No obstante, la eficacia consolidante de los recubrimientos epoxi mejora si se realiza el curado a 40ºC durante 3 días, y por consiguiente, se ha seleccionado esta temperatura como óptima. Además, en los capítulos siguientes se usará IPDA como endurecedor dado que presenta una buena adhesión recubrimiento-piedra natural, así como dota al MME de unas excelentes propiedades mecánicas.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

III.6 Bibliografía

[1] Epoxy Resins Chemistry and Technology, Clayton A. May (Ed), (Marcel Dekker, New York, 1988). 2ª ed., Cap. 4, p. 466.

[2] M. M. Bobbitt Bump, The Effect of Chemistry and Network Structure on Morphological and Mechanical Properties of Diepoxide Precursors and Poly(Hydroxyethers), Tesis Doctoral, Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, (2001). Cap. 2, pp. 5-7, Cap. 2.

[3] José R. M. d'Almeida, S. N. Montero, The Influence of the Amount of Hardener on the Tensile Mechanical Behaviour of an Epoxy System, *Polymers for Advanced Technologies*, **9**, 216-221 (1997).

[4] A. D´Alessio, F. Turchi, P. Narducci, P. Vergamini,F. Ciardelli, S. Catanorchi, Fluorinated Polymers as Stone Protective Materials: an FTIR Study on Intermolecular Interactions, *Polymer International*, **53**, 1567-1571 (2004).

[5] T. Poli, l. Toniolo, O. Chiantore, The Protection of Different Italian Marbles with Two Partially Fluorinated Acrylic Copolymers, *Applied Physics A*, **79**, 347-351 (2004).

[6] E. Benedetti, A. D´Alessio, M. F. Zini, E. Bramanti, N. Tirelli, P. Vergamini, G. Moggi, Characterization of Acrylic Resins and Fluoroelastomer Blends as Potential Materials in Stone Protection, *Polymer International*, **49**, 888-892 (2000).

[7] G. Alessandrini, M. Agglieto, V. Castelvetro, F. Ciardelli, R. Peruzzi, L. Toniolo, Comparative Evaluation of Fluorinated and Unfluorinated Acrylic Copolymers as Water-Repellent Coating Materials for Stone, *Journal of Applied Polymer Science*, **76**, 962-977 (2000).

[8] J. L. Roig Salom, M. T. Domenech Carbó, J. Cruz Cañizares, F. Bolívar Galiano, M. J. Pelufo Carbonell, Y. Peraza Zurita, SEM/EDX and Vis Spectrophotometry Study of the Stability of Resin-Bound Mortars Used for Castings Replicas and Filling Missing Parts Of Historic Stone Fountains, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **375**, 1176-1181 (2003).

[9] V. Pascual Sánchez, M.S. Estébanez Rodriguez, J. M. Martín Martínez, Addition of Fumed Silica to Increase the Mechanical Performance of Epoxy Resin Coatings for Marron Imperial Marble. Proceedings Eurofillers 2003, Alicante, España, Septiembre 2003. B34, 365-468.

[10] V. Pascual Sánchez, M.S. Estébanez Rodríguez, J. M. Martín Martínez, Use of Polymer Coatings to Improve the Mechanical Properties of Marble used in the Building Industry, Feica 2004, Ljubljana, Slovenia, September 2004.

[11] M. S. Estébanez Rodríguez, V.Pascual Sánchez, J. M. Martín Martínez, Addition of Marble Wastes as Filler of Unsaturated Poliester Resins.Proceedings Eurofillers 2003, Alicante, España, Septiembre 2003. B43, 399-402.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

[12] C. Guillem López, Mejora de las Propiedades Mecánicas de Piezas de Mármol Crema Marfil mediante la Incorporación de Recubrimientos de Resinas de Poliéster Insaturado, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, Alicante (2001).

[13] P. D. Sepulcre Javaloyes. Caracterización y Recubrimientos Epoxi y su Aplicación como Consolidantes de Mármoles de la Provincia de Alicante (Crema Marfil, Rojo Alicante y Marrón Imperial), Tesis Doctoral, Universidad de Alicante Alicante, (2001), Cap. 2 p. 70., Cap. 2 pp 81-82.

[14] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera, R. Martínez, Determinación Estructural de Compuestos Orgánicos, (Springer, Bruker Española S. A., Barcelona, 2001). 1ª ed., Cap. 6, pp. 245-312.

[15] F. Carrasco, P. Pagés, T. Lacorte, K. Briceño, Fourier Transform IR and Differential Scanning Calorimetry Study of Curing of Trifunctional Amino-Epoxy Resin Soo-Jin Park, SPNG-Goo Lee, *Journal of Applied Polymer Science*, **98**, 1524-1535 (2005).

[16] E.G. Karayannidou, D. S. Achlias, I. D: Sideridou, Cure Kinetics of Epoxi-Amine Resins Used in the Restoration of Works of Art from Glass or Ceramic, *European Polymer Journal*, **42**, 3311-3323 (2006).

[17] http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng

[18] E. Vallés, Curso Corto de Reología, (Red CYTED-Ciencia y Tecnología para el desarrollo, Laboratorio de Adhesión y Adhesivos-Universidad de Alicante, INESCOP-instituto tecnológico del calzado y conexas), Alicante, España, Julio 2000.

[19] L. M. Quinzani, Curso Intensivo sobre Reología de Líquidos Poliméricos, (Cooperación Iberoamericana, Red CYTED-Ciencia y Tecnología para el desarrollo, Laboratorio de Adhesión y Adhesivos-Universidad de Alicante, INESCOP-Instituto Tecnológico del calzado y conexas), Alicante, España, Septiembre 2001.

[20] B. Jáuregui Beloqui, J. C. Fernández García, A. C. Órgilés Barceló, M. M. Mahiques Bujanda, J. M. Martín Martínez, Rheological Properties of Thermoplatic Polyurethane

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Adhesive Solutions Containing Fumed Silicas of Different Surface Areas, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **19**, 321-328 (1999).

[21] Ch. W. Macosko, Rheology Principles, Measurements and Applications, Christopher W. Macosko (Ed), (Wiley-VCH, New York, EEUU, 1993). 1ª ed, Cap. 2, p. 95.

[22] W. R. Ashcroft, Epoxy Resins, B. Ellis (Ed.) (Blackie Academic & Professional, Reino Unido, 1993). 1ª ed., Cap. 2, pp.38-40.

[23] R. B. Seymour (Ed), Ch. E. Carear Jr. (Ed), Introducción a la Química de los Polímeros, (Editorial Reverté, España, 1998), 3ª ed., Cap. 2,pp. 28-39.

[24] F. González García, N. Galego Fernández, Estudio de la Reacción de Curado del Sistema Éter Glicidílico del Bisfenol-A (DGEBA) y Dietielentriamina (DETA) por Calorimetría Diferencial de Barrido, *Polímeros: Ciencia y Tecnología*, **10**, 218-223 (2000).

[25] A. Butrón, I. Katime, Seguimiento del Curado de Sistemas de Recubrimiento Epoxi por Calorimetría Diferencial de Barrido, Proceedings Eurocoat 98, Barcelona, España, Septiembre 1998, 727-741.

[26] J. E. K. Schawe, A Description of Chemical and Diffusion Control in Isothermal Kinetics of Cure Kinetics, *Thermichimica Acta*, **388**, 299-312 (2002).

[27] W. Brostow, N. M. Glass, Cure Progress in Epoxy Systems: Dependence on Temperature and Time, *Materials Research Innovations*, **7**, 125-132 (2003).

[28] L. Núñez, J. Taboada, F. Fraga, M. R. Núñez, Kinetic Study and Time-Temperature-Transformation Cure Diagram for an Epoxy-Diamine System, *Journal of Applied Polymer Science*, **66**, 1377-1388 (1997).

[29] J. Macan, H. Ivanković, M. Ivanković, H. J. Mencer, Study of Cure Kinetics of Epoxy-Silica Organic-Inorganic Hibrids Materials, *Thermochimica Acta*, **414**, 219-225 (2004).

[30] Y. Zhang, S. Vyazovkin, Effect of Substituents in Aromatic Amines on the Activation Energy of Epoxy-Amine Reaction, *Journal of Physical Chemistry*, **111**, 7098-7104 (2007).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

[31] L. Nuñez Regueira, M. Villanueva, F. Fraga Rivas, Activation Energies for the Thermodegradation Process of an Epoxy -Diamine System, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **83(3)**, 727-733 82006).

[32] H. Dodiuk, S. Kenig, I. Blinsky, A. Dotan, A. Buchman, Nanotailoring of Epoxy Adhesives by Polyhedral-Oligomeric-Sil-Sesquioxanes (POSS), *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **25(3)**, 211-218 (2005).

[33] Z. Jandali, Ge. Widman, Mettler Toledo Collected Applications, Thermal Analysis, Thermoplastics, Mettler Toledo (Ed), (Mettler Toledo, Switzerland). 1ª ed., Cap 1, pp 4-5.

[34] T. Hatakeyama, Z. Liu, Handbook of Thermal Analysis, T. Hatakeyama (Ed), Zhenhai Liu (Ed), (John Wiley and Sons, England, 2000). 2ª ed., Cap 4, pp. 66-72.

[35] Kevin P. Menard, Dynamic Mechanical Analysis. A Practical Introduction, Kevin P. Menard (Ed), (CRC Press, Florida, 1999). 1ª ed., Cap. 1, pp 1-15. Cap. 5, pp 95-100.

[36] B. S. Chiou, P. E. Schoen, Effects of Crosslinking on Thermal and Mechanical Properties of Polyurethanes, *Journal of Applied Polymer Science*, **83**, 212-223 (2002).

[37] Adhesión y Adhesivos de Contacto, A. C. Orgilés Barceló (Ed), J. M: Martín Martínez (Ed), (Editorial INESCOP, Instituto Español de Calzados y Conexas, y Universidad de Alicante, Unidad de Adhesión y Adhesivos, España, 1992), 1ª ed., Cap. 2, pp. 27-44.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV.I. Incorporación de sílice pirogénica hidrofílica en diferentes cantidades a una resina epoxi

Efecto de la temperatura de curado

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV.I.1 Introducción

Uno de los mayores problemas a los que se enfrenta la industria del mármol de la Comunidad Valenciana es el elevado número de roturas que se produce en tablas de mármol durante su elaboración, sobretodo en las etapas de pulido y transporte donde las piezas de mármol sufren esfuerzos de flexión e impacto respectivamente [1, 2].

Los residuos sólidos producidos como consecuencia de la elaboración del mármol se reciclan en un 90% en la producción de áridos, gravas, zahorra, cemento y terrazo [3]. Sin embargo, la rotura de piezas de mármol supone una pérdida en el coste, y además el 10%. De residuo no reutilizable representa un problema tanto económico como medioambiental dado que disminuye la producción (i. e. aumento de los costes), así como se generan grandes volúmenes de piedra que deben ser retirados a vertederos.

En este capítulo se propone el empleo de una resina epoxi cuyas propiedades serán mejoradas mediante la incorporación de una sílice pirogénica hidrofílica como consolidante del MME para evitar o disminuir sus porcentajes de ruptura.

La adición de sílice pirogénica hidrofílica a sistemas poliméricos permite controlar las propiedades reológicas (viscosidad, tixotropía, pseudoplasticidad, etc) [4]. Por otra parte, la adición de nanopartículas a una matriz polimérica aumenta la estabilidad dimensional, la tenacidad, y la resistencia al impacto y a la flexión [5, 6, 7, 8]. En consecuencia, la incorporación de sílice pirogénica (nanosílice) a recubrimientos poliméricos destinados a la piedra natural debe producir un efecto beneficioso tanto al prepolímero permitiendo ajustar la viscosidad, como a la resina reticulada, confiriendo una mejora en sus propiedades mecánicas, y por ende, al MME consolidado.

Los resultados experimentales y su discusión de se han dividido en cinco apartados:

-Morfología de la sílice pirogénica dispersada en la matriz epoxi. El grado de dispersión de una carga en una matriz polimérica es vital para el control de las propiedaes reológicas, viscoelásticas y mecánicas. Por ello, se ha analizado el grado de dispersión de la sílice pirogénica en la matriz epoxi empleando microscopía electrónica de transmisión (TEM).

-Caracterización del prepolímero SiO_2/DGEBA. Se han incorporado diferentes cantidades (0.5% a 3% en peso) a una resina epoxi basada en DGEBA analizándose las propiedades reológicas.

-Monitorización de la cinética de curado de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA mediante medidas de tiempo de gel y DSC. Aunque se han publicado bastantes trabajos sobre la cinética de curado de resinas epoxi [9, 10, 11, 12, 13], sin embargo, no existen muchos estudios relativos a la cinética de curado de resinas epoxi con cargas [14, 15]. Por otra parte, el estudio de la cinética de curado de resinas epoxi usadas como consolidantes y recubrimientos de piedra natural permite optimizar diferentes variables de su aplicación, tales como el tiempo abierto, el tiempo de curado, las propiedades mecánicas del recubrimiento, etc. En este apartado se estudiará la cinética de curado de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA a 25ºC, 40ºC y 60ºC mediante medidas de tiempo de gel y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Se aplicó el método semi-empírico de análisis de cinéticas de curado de resinas epoxi desarrollado por Kamal [9, 10, 13] a los datos obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido para las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA. Se realizaron experimentos isotermos y dinámicos para calcular las constantes cinéticas de las resinas epoxi con carga de nanosílice a diferentes temperaturas y las energías de activación correspondientes.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

-Evaluación de las propiedades térmicas y viscoelásticas de la resina SiO_2/DGEBA+IPDA curada. Se ha estudiado la influencia de la adición de sílice pirogénica en distintas cantidades en las propiedades térmicas y viscoelásticas de las resinas epoxi, además se estudió el efecto de la temperatura de curado en éstas.

-Evaluación de las propiedades mecánicas del MME consolidado con recubrimiento SiO_2/DGEBA+IPDA. Se han obtenido las propiedades mecánicas, resistencia al impacto y resistencia a la flexión en tres puntos, de piezas de MME sin consolidar y consolidadas con SiO_2/DGEBA+IPDA a diferentes temperaturas de curado (25ºC, 40ºC y 60ºC). Además, se ha analizado el modo de fractura del mármol con recubrimiento tras realizarse los diferentes ensayos mecánicos empleando SEM, y se

han relacionado las propiedades mecánicas del mármol consolidado con las propiedades de los recubrimientos SiO_2/DGEBA.

IV.I.2 Objetivos

a. *Objetivo general*

Si bien se ha estudiado anteriormente el efecto de la incorporación de sílices pirogénicas a resinas epoxi, no se ha descrito su influencia en las propiedades de recubrimientos epoxi aplicados a piedra natural. Por ello el objetivo general de este capítulo es mejorar las propiedades mecánicas, resistencia a la flexión e impacto, del MME, y de este modo evitar la ruptura de las piezas de mármol durante su elaboración mediante la aplicación de un recubrimiento epoxi con diferentes cantidades de una sílice pirogénica hidrofílica.

b. *Objetivos específicos*

-Estudiar el efecto de la incorporación de diferentes cantidades de sílice pirogénica hidrofílica en las propiedades reológicas de una resina DGEBA

-Analizar el efecto de la incorporación de sílice pirogénica en diferentes cantidades en el tiempo de gel, cinética de curado, propiedades térmicas y dinámico-témico-mecánicas de mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA.

-Evaluar el efecto de la temperatura de curado en el tiempo de gel, cinética de curado, propiedades térmicas y dinámico-témico-mecánicas de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA.

-Obtener las propiedades mecánicas del MME consolidado con recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA.

-Evaluar la influencia de la temperatura de curado en las propiedades mecánicas del MME consolidado con recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA.

-Optimizar la cantidad de sílice pirogénica hidrofílica a adicionar a la resina epoxi.

-Seleccionar la temperatura de curado óptima para las mezclas SiO_2/DGEBA+IDPA.

IV.I.3 Materiales

La descripción y caracterización del MME y del DGEBA, se realizó en el apartado II.1 del capítulo II de este trabajo. A continuación se describen los materiales utilizados en este capítulo.

IV.I.3.1 *Sílice pirogénica hidrofílica (Aerosil 200)*

La sílice pirogénica empleada en este capítulo es una sílice amorfa e hidrofílica (densidad hidroxilo superficial= 5 OH/nm^2 [16]) obtenida mediante descomposición de $SiCl_4$ en una llama de oxígeno e hidrógeno. La sílice fue suministrada por Degussa (Hanau, Alemania). Algunas de sus propiedades físico-químicas se incluyen en la Tabla IV.I.1.

En la Figura IV.I.1 se muestra la micrografía TEM de la sílice pirogénica hidrofílica, en la que se visualizan las partículas primarias (~20 nm) que sinterizan como consecuencia de las interacciones producidas entre los grupos silanoles superficiales.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

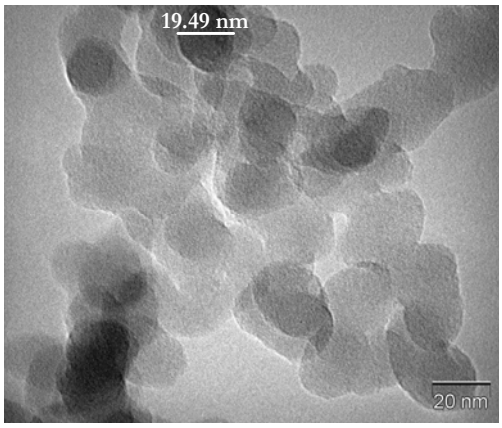


Figura IV.I.1 Micrografía TEM de la sílice pirogénica hidrofílica (x800).

Tabla IV.I.1 Algunas propiedades físico-químicas de la sílice pirogénica [17].

PROPIEDAD	*VALOR*
Superficie específica (BET)	200 m^2/g (nominal), 225 m^2/g (experimental)
Tamaño primario de partícula	12 nm (nominal), 20nm (experimental)
Densidad aparente	ca. 50 g/l
Densidad real	ca. 120 g/l
Pérdida durante el secado[(1)]	<1.5%
Pérdida por ignición[(2)]	<1.0%
pH de la dispersion al 4% p/p	3.7-4.7
Contenido en SiO_2[(3)]	>99.8%
Contenido en Al_2O_3[(3)]	<0.05%
Contenido en Fe_2O_3[(3)]	<0.003%
Contenido en TiO_2[(3)]	<0.03%
Contenido en HCl[(3)]	<0.025%

[(1)] 2 horas a 105ºC.

[(2)] 2 horas a 1000ºC basado en el material obtenido en (1).

[(3)] Basado en el material obtenido en (2).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV.I.3.1.1 Caracterización mediante espectroscopia FTIR

Se realizó la caracterización química de la sílice pirogénica mediante espectroscopia FTIR en modo transmisión realizando un barrido de longitudes de onda de 100 scans con una resolución de 4 cm^{-1} (Figura IV.I.2).

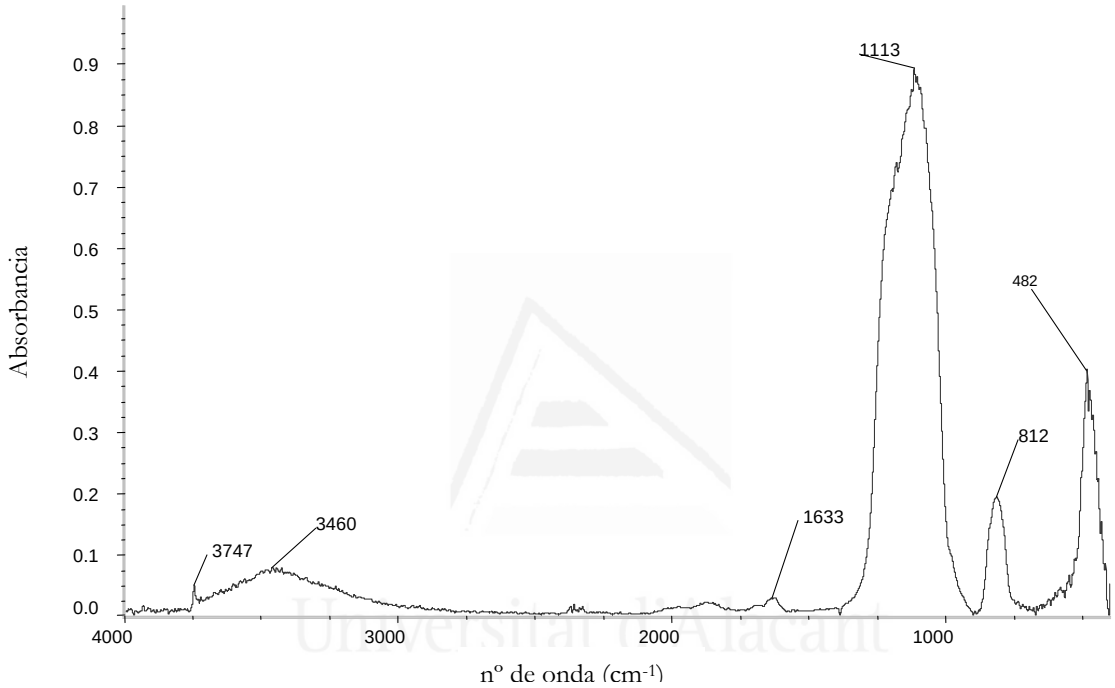


Figura IV.I.2 Espectro FTIR de la sílice pirogénica

El espectro IR de la sílice pirogénica muestra una banda de absorción a 3747 cm^{-1} de la tensión de los grupos silanoles de la superficie de la sílice sin asociar (-OH libre st) [19], y una banda ancha comprendida entre 3000 y 3750 cm^{-1} de la tensión de los grupos silanoles vecinales y puentes y/o geminales que interaccionan mediante enlaces de hidrógeno (-OH asociado st); igualmente, en este intervalo de número de onda aparece la adsorción del agua fisisorbida [20]. A 812 cm^{-1} aparece la deformación de los grupos silanoles (O-H δ), a 1113 cm^{-1} se localiza la banda de absorción característica del enlace Si-O (Si-O-Si st as.), y a 482 cm^{-1} aparece la banda de balanceo del enlace Si-O [20].

Tabla IV.I.2 Asignación de bandas más importantes del espectro FTIR de la sílice pirogénica [18].

NÚMERO DE ONDA (cm^{-1})	*ASIGNACIÓN*
3747	-OH libre st
3460	-OH asociado st (silanol+agua fisisorbida) [19]
1623	O-H δ (agua fisisorbida)
1113	Si-O-Si st as.
812	O-H δ (silanol) [20]
482	Si-O balanceo [20]

IV.I.3.1.2 Isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K

La superficie específica de la sílice pirogénica se calculó a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K (*Autosorb-6, Quantachrome*) previa desgasificación a 150ºC durante 12 horas a una presión residual de 10^{-6} Torr (*Autosorb Degasser, Quantachrome*).

En la Figura IV.I.3 se incluye la isoterma de adsorción de la sílice pirogénica. Dentro de la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) [21] esta isoterma se clasifica como tipo II, es decir, se trata de un sólido no poroso, donde se presenta adsorción en mono-multicapa, a la cual se le puede aplicar el modelo B.E.T (Brunauer, Emmett y Teller).

Mediante la representación gráfica del modelo B.E.T. descrito en el apartado II.2.2.1 del capítulo II de este trabajo se obtuvieron los valores del volumen de la monocapa, V_m, de la superficie específica, S, y de la constante C (Tabla IV.I.3). A la vista de los resultados se concluye que la sílice pirogénica es una sílice no porosa, con una isoterma típica tipo II, cuya superficie específica es de 225 m^2/g, valor que está en consonancia con el valor nominal proporcionado por Degussa, el valor del parámetro C indica una pobre interacción entre el nitrógeno y la superficie de la sílice.

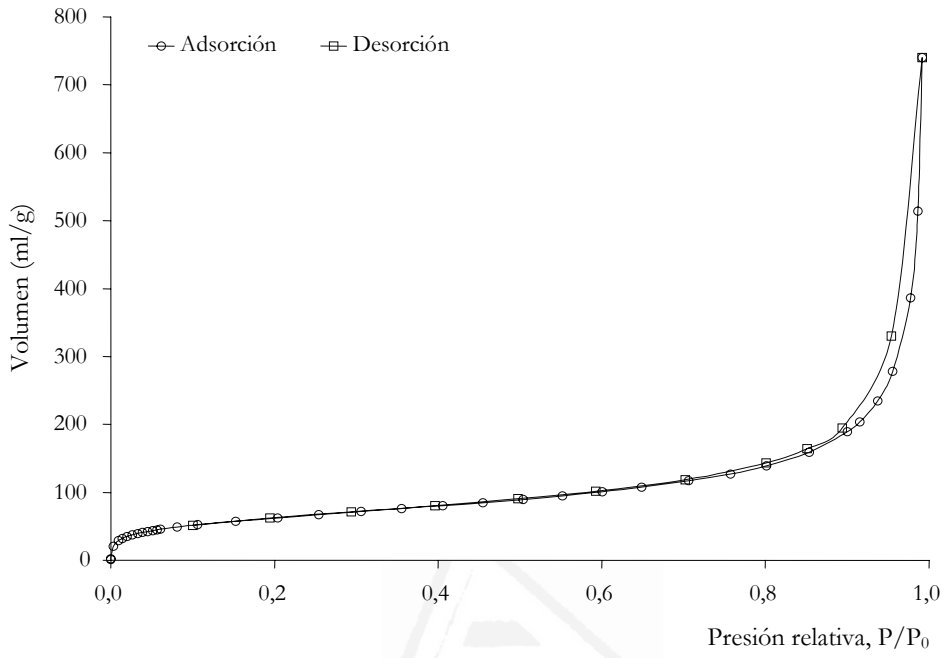


Figura IV.I.3 Isoterma de adsorción de N_2 a 77 K de la sílice pirogénica.

Tabla IV.I.3 Parámetros calculados mediante la aplicación de la ecuación B.E.T a la isoterma de adsorción de N_2/77K de la sílice pirogénica.

PARÁMETROS	*VALOR*
V_m (ml/g)	52
S (m^2/g)	225
C	80

IV.I.3.2 *Isoforondiamina (IPDA)*

Para realizar el curado del SiO_2/DGEBA se empleó el endurecedor IPDA cuya caracterización se encuentra en el apartado IV.I.3.1 del capítulo IV.I de este trabajo.

IV.I.4 Resultados y discusión

IV.I.4.1 *Análisis de los dominios de sílice pirogénica*

IV.I.4.1.1 Morfología y distribución de la sílice pirogénica dispersa en la matriz epoxi

La determinación de la morfología de la carga en la matriz polimérica, dimensiones y posiciones de los agregados de sílice pirogénica en la resina epoxi curada, permite establecer la capacidad de dispersión de la sílice pirogénica, la cual está directamente relacionada con la viscosidad de las mezclas, y determina las propiedades térmicas y mecánicas del polímero [22]. La capacidad de dispersión de la sílice pirogénica en la matriz epoxi se estimó mediante micrografías TEM a distintos aumentos.

En la Figura IV.I.4 se muestran micrografías TEM de las resinas epoxi que contiene distintas cantidades de sílice pirogénica. Las zonas claras corresponden a la matriz polimérica y en color oscuro se identifican los dominios de sílice pirogénica. Al aumentar la cantidad de sílice pirogénica se genera un mayor número de dominios de sílice en la matriz polimérica cuyo tamaño aumenta conforme aumenta la cantidad de sílice pirogénica.

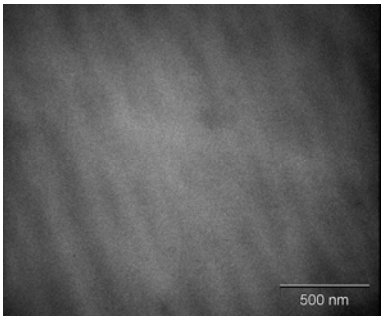
Además, en las micrografías TEM aparecen valles y crestas alternadas, que se hacen tanto más acusados cuanto mayor es la cantidad de carga. Esta topografía es consecuencia de vibraciones durante la preparación de las películas para introducirlas en el microscopio TEM, lo cual se denomina efecto Chatter [23, 24].

Para realizar un análisis cuantitativo del tamaño de los dominios, dado que los agregados no poseen una figura geométrica esférica perfecta, se realizó un análisis de imagen de los dominios de sílice pirogénica empleando micrografías de distintos aumentos (desde x25000 hasta x60000).

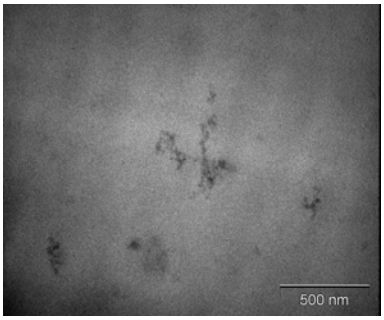
La Figura IV.I.5 muestra la distribución de tamaños de partícula de los dominios de sílice pirogénica en la matriz epoxi. El aumento de la cantidad de sílice pirogénica genera distribuciones de tamaño más anchas, debido a la dificultad creciente de dispersar las partículas inorgánicas de sílice pirogénica en la resina epoxi.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

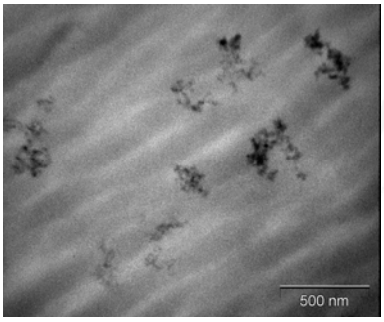
0% SiO_2/DGEBA+IPDA



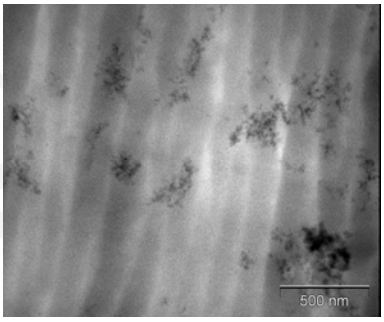
0.5% SiO_2/DGEBA+IPDA



1% SiO_2/DGEBA+IPDA



2% SiO_2/DGEBA+IPDA



3% SiO_2/DGEBA+IPDA

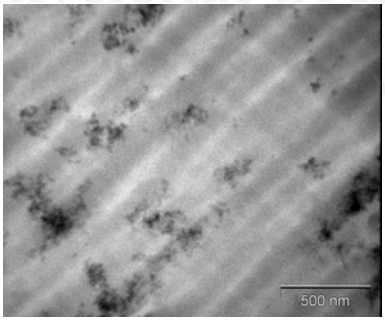
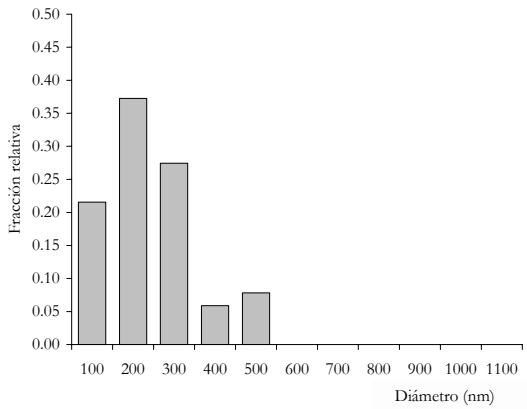


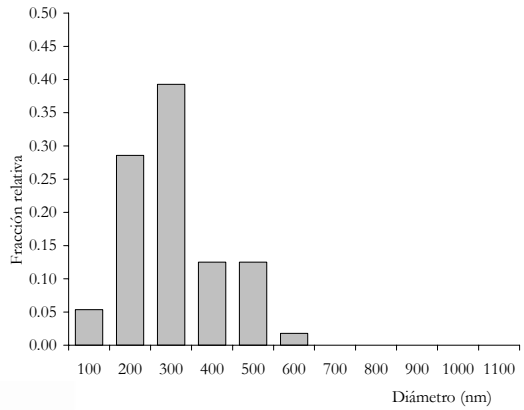
Figura IV.I.4 Micrografías TEM obtenidas a 60000 aumentos.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

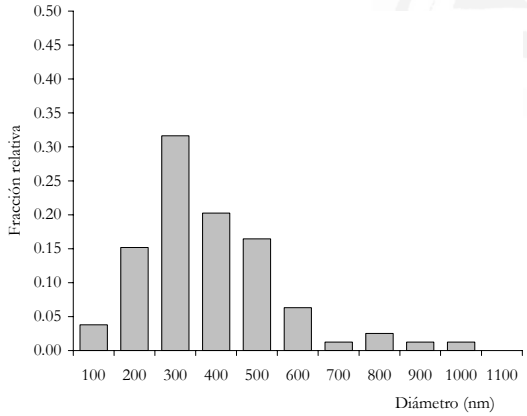
0.5% SiO_2/DGEBA+IPDA



1% SiO_2/DGEBA+IPDA



2% SiO_2/DGEBA+IPDA



3% SiO_2/DGEBA+IPDA

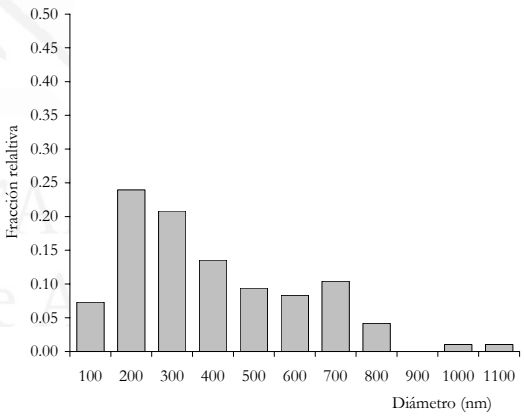


Figura IV.I.5 Distribución de tamaño de los dominios de sílice pirogénica embebidos en la matriz epoxi.

Sin embargo, el máximo de las curvas de distribución está comprendido en todos los casos entre 200 y 300 nm de diámetro. Atendiendo a la norma DIN 53 206 parte 1 (08/72) [25, 26, 27, 28], que define agregado como un conjunto de partículas primarias que sinterizan para formar una estructura secundaria con un diámetro del orden de 100 a 500 nm, y que define un aglomerado como una red de agregados conectados entre sí mediante enlaces físicos con diámetro de 10-50 μm, se concluye que la mayoría de los dominios de sílice pirogénica en la

matriz epoxi son agregados, y sólo para las mayores cantidades de sílice pirogénica, 1% SiO_2/DGEBA+IPDA, 2% SiO_2/DGEBA+IPDA y 3% SiO_2/DGEBA+IPDA, se observa una pequeña fracción relativa (≤10%) con valores de diámetro mayores a 500 nm, pero que en cualquier caso, son inferiores al diámetro mínimo establecido en la categoría de aglomerados. Resultados similares fueron encontrados por Zhou *et al* [29] al analizar las modificaciones que produce la incorporación de una sílice pirogénica a un híbrido poliuretano-acrílico.

El análisis realizado mediante TEM confirma que las dispersión de la sílice pirogénica en la matriz epoxi es homogénea, incluso para altas cantidades de sílice pirogénica, y que existe un elevado grado de dispersión en las disoluciones dado que no existen aglomerados en ninguno de los casos. El elevado grado de dispersión se atribuye a la compatibilidad que existe entre la química superficial de la sílice pirogénica y el DGEBA, dado que ambos son polares y pueden interaccionar mediante enlaces físicos del tipo Van der Waals, o mediante enlaces de hidrógeno entre los grupos silanoles de la superficie de la sílice y los grupos hidroxilo del DGEBA.

IV.I.4.2 *Prepolímero SiO_2/DGEBA*

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV.I.4.2.1 Propiedades reológicas de las disoluciones SiO_2/DGEBA. Eficiencia de la sílice pirogénica como agente tixotrópico

La aplicación del recubrimiento polimérico sobre la piedra natural viene condicionada por las propiedades reológicas del prepolímero; por ejemplo, una elevada viscosidad del prepolímero puede dificultar la extensión sobre la piedra natural, y generar una baja penetración en los poros y fisuras del mármol, lo que conlleva a una pobre consolidación. Por el contrario, si la viscosidad del prepolímero es muy baja se puede producir goteo con lo que se obtendrían espesores de recubrimientos muy delgados. Por eso, se han caracterizado las propiedades reológicas de las mezclas SiO_2/DGEBA.

En la Figura IV.I.6 se muestra la dependencia de la viscosidad de las mezclas SiO_2/DGEBA con el esfuerzo de cizalla. Los símbolos rellenos corresponden al ciclo de aumento de velocidad de deformación y los símbolos huecos al ciclo de disminución de la velocidad de deformación durante la realización de los experimentos.

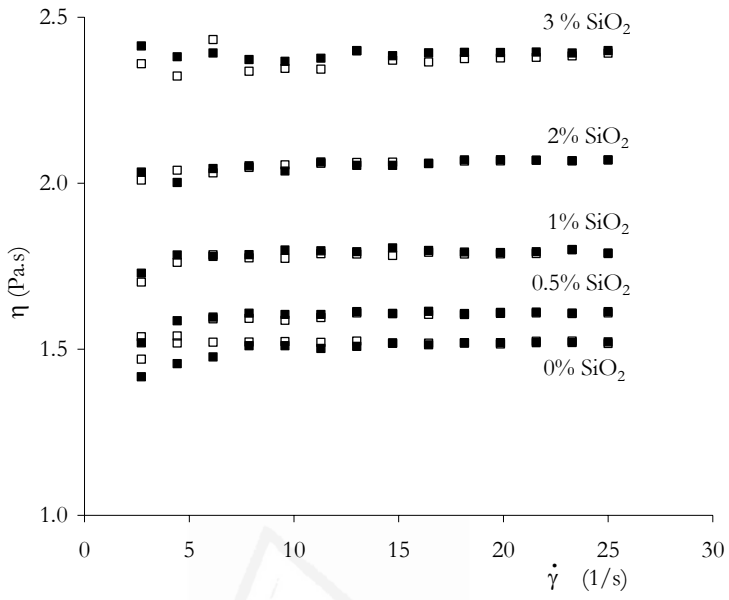


Figura IV.I.6 Curvas de flujo de las mezclas SiO_2/DGEBA.

Al aumentar la cantidad de sílice pirogénica aumenta la viscosidad de las mezclas debido a la formación de agregados de sílice pirogénica [4, 5, 27, 28] en el DGEBA. Estos agregados se forman como consecuencia del pequeño tamaño de partícula primario de la sílice pirogénica (~20 nm) que genera una elevada energía superficial y facilita la interacción mediante enlace de hidrógeno entre grupos silanoles de la superficie de las partículas de sílice. Estos agregados son más numerosos conforme mayor es la cantidad de sílice adicionada al DGEBA, y por ello, tanto mayor es la viscosidad de las mezclas.

Todas las mezclas SiO_2/DGEBA exhiben un comportamiento Newtoniano, es decir, la viscosidad no varía al variar el esfuerzo de cizalla. Por otra parte, la adición de sílice pirogénica imparte tixotropía y pseudoplasticidad a los sistemas poliméricos [27, 28] debido a la formación de una red tridimensional de aglomerados de sílice pirogénica que interactúan mediante enlace de hidrógeno, y que, sometidos a un esfuerzo de cizalla pueden romper estos enlaces, disminuyendo la viscosidad del sistema. Sin embargo, el efecto tixotrópico de la sílice pirogénica es menos acusado en sistemas muy polares [30], como es el caso del DGEBA. Estos sistemas debido a la alta compatibilidad entre el prepolímero y los agregados de sílice, desestabilizan la formación de la red tridimensional impidiendo la formación de aglomerados

de sílice a partir de los agregados de menor tamaño, tal como se ha comprobado mediante TEM, Figura IV.I.2 y Figura IV.I.3. Por tanto, para impartir tixotropía y pseudoplasticidad a las mezclas SiO_2/DGEBA sería necesario adicionar mayores cantidades de sílice pirogénica que las estudiadas en este trabajo.

IV.I.4.3 *Monitorización de la cinética de curado de SiO_2/DGEBA+IPDA*

IV.I.4.3.1 Determinación del tiempo de gel.

La determinación del tiempo de gel se realizó siguiendo el procedimiento descrito en el apartado II.2.5.1 del capítulo II de este trabajo. Se consideró que el tiempo de gel se alcanzaba cuando el avance de la reacción era tal que la mezcla ofrecía una resistencia al movimiento del vástago igual a 0.2 N.

a. *Influencia de la concentración de sílice pirogénica en la medida de tiempo de gel*

a.1 *Determinación del tiempo de gel de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA curados a 25ºC*

La Figura IV.I.7 y la Tabla IV.I.4 muestran que la incorporación de sílice pirogénica al DGEBA+IPDA provoca un acortamiento del tiempo de gel, y en general, el descenso es tanto más marcado cuanto mayor la cantidad de sílice pirogénica. Esta variación puede deberse a que la adición de sílice pirogénica produce un efecto catalítico en el curado de las resinas epoxi, el cual es tanto más marcado conforme mayor es la cantidad de sílice pirogénica.

Varios son los factores que contribuyen al comportamiento catalítico de la sílice pirogénica. En primer lugar, las reacciones de curado de resinas epoxi con aminas como endurecedores pueden ser catalizadas por bases de Lewis, fenoles y alcoholes. En consecuencia, el grupo hidroxilo generado por la apertura del grupo oxirano puede actuar como catalizador. Como consecuencia, la reacción de curado sufre un aumento en la velocidad de reacción que se manifiesta a bajas temperaturas y para tiempos iniciales de reacción; a esta característica del curado de las resinas epoxi se le denomina autocatálisis [31].

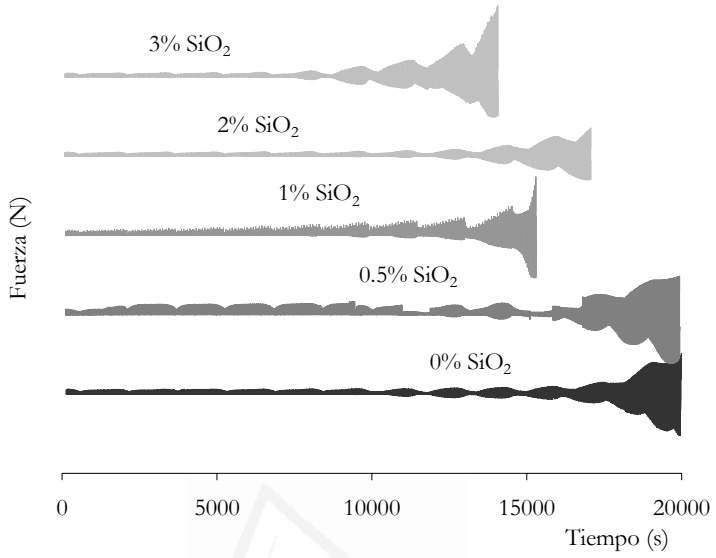


Figura IV.I.7 Monitorización del tiempo de gel de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA para una temperatura de curado de 25ºC.

En consecuencia, del mismo modo que los hidroxilos resultantes de la reacción de curado entre el DGEBA y la amina producen un efecto catalítico, los grupos silanoles libres en la superficie de la sílice pirogénica pueden actuar como catalizadores de la reacción de curado produciendo un efecto sinérgico en la velocidad de curado. Concretamente, tal como se muestra en la Figura IV.I.8, la formación de un enlace de hidrógeno entre el oxígeno del oxirano y un grupo silanol libre de la superficie de la sílice genera un complejo activado que posee un déficit de carga en el carbono en posición antimakornikov que lo hace más susceptible del ataque de un nucleófilo. De este modo, al ser una situación más favorable desde un punto de vista energético, la reacción se desarrolla con una mayor velocidad, siendo esta dicha velocidad tanto mayor conforme aumenta el número de este tipo de complejos activados, es decir, conforme más entrecruzada se encuentra la red híbrida SiO_2/DGEBA+IPDA, o lo que es lo mismo, cuanto mayor es la concentración de sílice pirogénica en las mezclas.

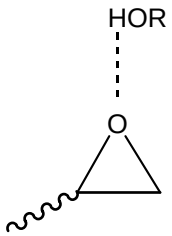


Figura IV.I.8 Complejo oxirano/hidroxilo formado durante la reacción de curado de una resina epoxi.

A pesar de que la viscosidad de las disoluciones aumenta al hacerlo la concentración de sílice pirogénica (Figura IV.I.6), a tiempos cortos, la resistencia que oponen las mezclas al movimiento del vástago durante la realización del experimento es similar independientemente de la cantidad de carga. Con el avance de la reacción de curado se produce un crecimiento lineal de las cadenas de DGEBA que restringe el movimiento de los agregados de sílice en la disolución y genera un mayor número de enlaces de hidrógeno entre los grupos silanol superficiales de la nanosílice y los grupos polares de las cadenas de DGEBA e IPDA. Esta formación de enlaces de hidrógeno es la responsable de la formación de una red híbrida SiO_2/DGEBA+IPDA que justifica el aumento marcado de la viscosidad, y a la vez, acelera el proceso de gelificación (Figura IV.I.9).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

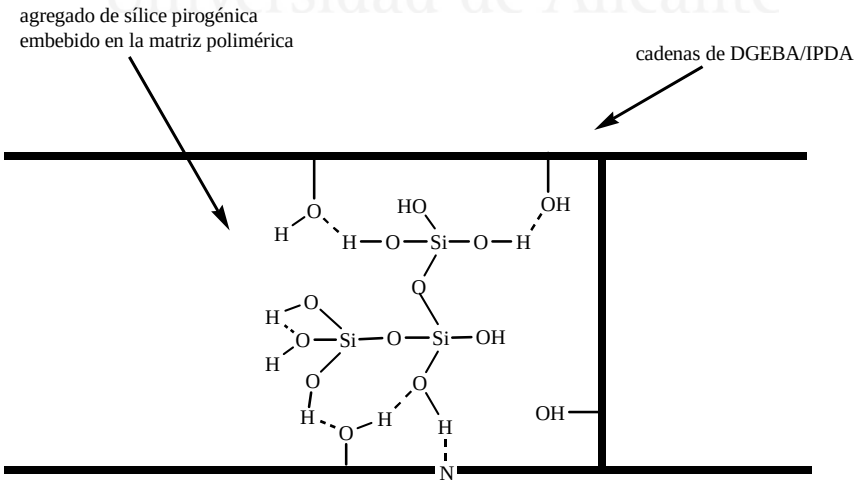


Figura IV.I.9 Red híbrida SiO_2/DGEBA+IPDA.

En consecuencia, el aumento de la cantidad de de sílice, y la formación de distribuciones de tamaño de agregados de sílice más amplias con el aumento de la cantidad de sílice pirogénica, se hace patente cuando la reacción alcanza un grado de conversión suficiente como para permitir la formación de una red tridimensional SiO_2/DGEBA+IPDA, que será tanto más entrecruzada cuanto mayor sea la concentración de sílice pirogénica.

Tabla IV.I.4 Valores de tiempo de gel de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA a una temperatura de curado de 25ºC.

% SiO_2/DGEBA (p/p)	*TIEMPO DE GEL (min)*
0	307
0.5	280
1	208
2	258
3	184

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

a.2 *Determinación del tiempo de gel de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA curados a 40ºC y 60ºC*

La gelificación de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA a 40ºC muestran una tendencia análoga a la observada cuando el curado se produce a 25ºC (Tabla IV.I.5 y Figua B.IV.I.1 del apéndice de este trabajo), pero con tiempos menores. Para la gelificación a 60ºC, los tiempos de gel de las mezclas que tienen carga son menores respecto de la que no contiene carga, sin embargo, no se observan diferencias importantes al aumentar la cantidad de sílice pirogénica. Probablemente, el aumento de temperatura de curado debilita los enlaces de hidrógeno carga-polímero generando una interfase más difusa que resulta en una menor efectividad catalítica. La monitorización del tiempo de gel para las mezclas curadas a 60ºC se encuentra en la Figura B.IV.I.2 del apéndice B de este trabajo.

Tabla IV.I.5 Valores de tiempo de gel de las mezclas SiO_2/DGEBA para una temperatura de curado de 40ºC.

% SiO_2/DGEBA+ IPDA	*TIEMPO DE GEL (min)*
0	125
0.5	80
1	67
2	61
3	54

Finalmente, es necesario considerar que la reacción de curado entre DGEBA e IPDA es exotérmica, y que para temperaturas de curado de 40ºC y 60ºC el calor liberado durante la reacción de curado por unidad de tiempo es mayor que en el curado a 25ºC, de modo que este calor produce un incremento de temperatura que contribuye a la aceleración de la reacción de curado. A este efecto se le denomina autoaceleración térmica [32].

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

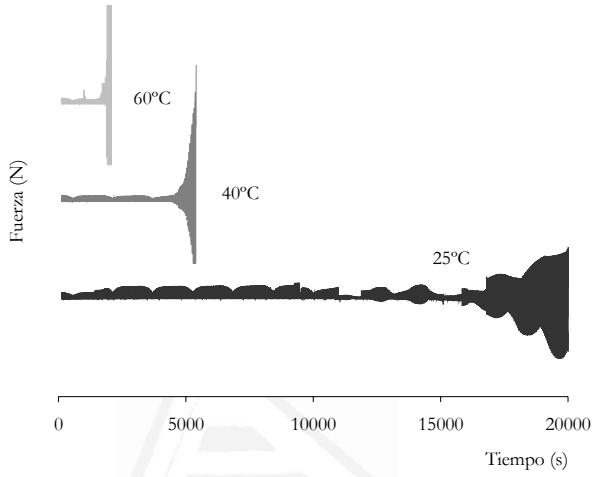
Tabla IV.I.6 Valores de tiempo de gel de las mezclas SiO_2/DGEBA para una temperatura de curado de 60ºC.

% SiO_2/DGEBA+ IPDA	*TIEMPO DE GEL (min)*
0	42
0.5	29
1	22
2	23
3	31

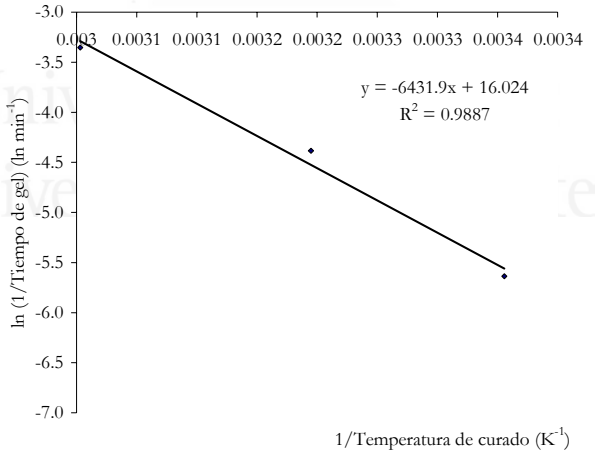
b. *Influencia de la temperatura de curado de mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA en la medida de tiempo de gel*

b.1 Mezcla *0.5% SiO_2/DGEBA+IPDA*

a)



b)



$$\ln\left(\frac{1}{t_{gel}(\text{min})}\right) = 16.024 - 6431.9\frac{1}{T_{curado}(K)}$$

Figura IV.I.10 a) Dependencia del tiempo de gel de la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA con la temperatura de curado. **b)** Ecuación de Arrhenius aplicada a los valores de tiempo de gel de la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA.

La Figura IV.I.10a muestra que el aumento de temperatura de curado provoca un acusado descenso de los tiempos de gel de la mezcla 0.5%SiO_2+IPDA, ya que aumento de temperatura de curado aumenta la energía cinética de las cadenas de polímero y facilita la interacción polímero-polímero, y carga-polímero, y en consecuencia se acelera la reticulación de la resina epoxi. Además, la gelificación de la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA se ajusta a la ley de Arrhenius y da un valor de energía de activación de 53.4 kJ/mol (Figura IV.I.12b).

El resto de mezclas que contienen sílice pirogénica muestran la misma dependencia con la temperatura de curado. (Tablas A.IV.I.1, A.IV.I.2, A.IV.I.3, A.IV.I.4, A.IV.I.5 del apéndice A y Figuras B.IV.I.3, B.IV.I.4, B.IV.I.5 y B.IV.I.6 del apéndice B de este trabajo).

IV.I.4.3.2 Estudio cinético del curado de SiO_2/DGEBA+IPDA mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para calcular las constantes cinéticas de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA se utilizó el método de las entalpías residuales [33, 34]. El procedimiento a seguir consiste en colocar el crisol que contiene la mezcla en un calorímetro diferencial de barrido a temperatura ambiente y subir la temperatura rápidamente hasta la temperatura de curado correspondiente. A continuación, se realiza un experimento isotermo que permite registrar el flujo de calor de la reacción durante la reticulación para la temperatura de curado seleccionada (dH/dt), y cuya curva integrada, una vez finalizado el experimento, corresponde al calor total producido durante la reacción de curado (ΔH_{iso}) en el experimento. Finalmente, se realiza un barrido dinámico de temperatura para calcular la entalpía residual del sistema (ΔH_{res}). La suma de ambas entalpías corresponde al calor total de la reacción de curado, es decir, al calor liberado cuando se alcanza un grado de conversión unidad.

La relación entre el flujo de calor emitido (dH/dt) y el calor de reacción total ($\Delta H_{iso}+\Delta H_{res}$) es equivalente al cambio del grado de conversión respecto del tiempo, es decir, a la velocidad de reacción (ecuación 1).

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH/dt)}{\Delta H_{iso} + \Delta H_{res}} \qquad (1)$$

Por otro lado, como se ha comentado en el apartado anterior, es necesario considerar el efecto autocatalítico de los grupos hidroxilo generados durante la reacción de curado y el efecto catalítico de los grupos silanoles libres de la superficie de la sílice pirogénica.

Por tanto, es necesario contemplar dos posibles mecanismos de curado de las resinas epoxi con aminas, que actúan de forma simultánea y competitiva, cuyas reacciones se indican a continuación [9]:

$$E + A_1 \longrightarrow A_2 + OH \qquad (I)$$

$$E + A_2 \longrightarrow A_3 + OH \qquad (II)$$

$$E + A_1 + OH \longrightarrow A_2 + 2OH \qquad (III)$$

$$E + A_2 + OH \longrightarrow A_3 + 2OH \qquad (IV)$$

donde E es un anillo de oxirano, OH es un grupo silanol, hidroxilo inicial o formado por reacción entre un grupo epoxi y una amina; A_1, A_2, A_3 corresponden a la amina primaria sin reaccionar, a la secundaria tras la transferencia de uno de sus hidrógenos y a la terciaria tras la transferencia de sus dos hidrógenos, respectivamente. La reacción de una amina terciaria no se ha considerado debido a que se precisa emplear temperaturas de curado mayores que las utilizadas en este estudio.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Las dos primeras reacciones, (I) y (II), representan el curado a través de una cinética no catalítica, y las dos últimas, (III) y (IV), describen el curado mediante autocatálisis.

Kamal *et al.* desarrollaron un modelo cinético semi-empírico basado en estos mecanismos de reacción. A lo largo de los años se ha demostrado en diversas publicaciones [32, 35, 36] que este es el modelo es el que mejor describe la cinética autocatalítica y no catalítica de este tipo de sistemas poliméricos.

El modelo desarrollado por Kamal consta de dos funciones dependientes del grado de conversión, una que describe el curado no catalítico (ecuación 2) y otra que describe el curado autocatalítico (ecuación 3).

$$f_1 = (1-\alpha)^n \qquad \text{Modelo no catalítico o de orden n} \qquad (2)$$

$$f_2 = \alpha^m f_1 \qquad \text{Modelo autocatalítico} \qquad (3)$$

Los parámetros n y m corresponden a los exponentes cinéticos del mecanismo no catalítico y autocatalítico respectivamente, y la suma de ambos es el orden de reacción.

Incluyendo las ecuaciones (2) y (3) en la ecuación de la velocidad de reacción (ecuación 1), la expresión final que se obtiene es (ecuación 4):

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \qquad (4)$$

donde k_1 y k_2 son las constantes de velocidad del mecanismo no catalítico y autocatalítico respectivamente.

Por tanto, dado que la velocidad de reacción se obtiene experimentalmente a partir de la relación entre el flujo de calor en un instante t para una temperatura dada y de la entalpía total del sistema, y que el grado de conversión se obtiene por integración parcial de la velocidad de reacción respecto del tiempo, se puede calcular las constantes cinéticas y de los exponentes cinéticos mediante la minimización por iteración de una función objetivo definida como el cuadrado de la diferencia entre los datos experimentales y los teóricos.

El cálculo de las constantes de velocidad de reacción y los exponentes cinéticos se realizó suponiendo que la suma de los órdenes de reacción, m y n, es 3. Esta suposición se basas en estudios previos sobre cinética de curado llevados a cabo por el Dr. P.D. Sepulcre Javaloyes [37] en el Laboratorio de Adhesión y Adhesivos de la Universidad de Alicante.

Finalmente, la relación establecida por Arrhenius entre la temperatura y las constantes de velocidad permite calcular los valores de energía de activación, tanto para el mecanismo no catalítico como para el autocatalítico, de los distintos sistemas SiO_2/DGEBA+IPDA (ecuación 5).

$$k = A\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \qquad (5)$$

a. *Influencia de la concentración de sílice pirogénica en la cinética de curado de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA*

a.1 *Monitorización del curado a 25ºC mediante calorimetría diferencial de barrido*

Los experimentos isotermos realizados en el calorímetro diferencial de barrido durante 360 min a 25ºC permitieron calcular las velocidades de reacción de la Figura IV.I.13.

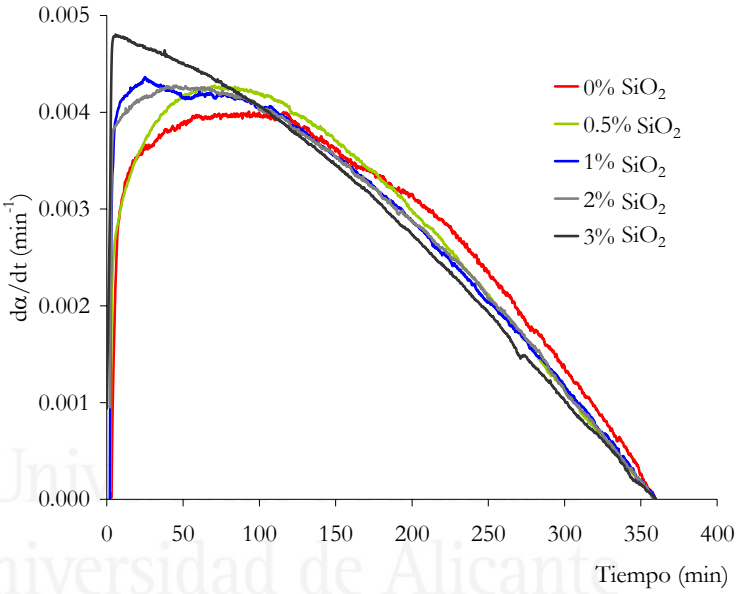


Figura IV.I.11 Monitorización de la cinética de curado de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA a 25ºC. Velocidad de reacción.

En el inicio de la reacción, hasta 100 min, se produce un aumento en la velocidad de reacción y el máximo de las curvas se desplaza a tiempos más cortos con el incremento de la cantidad de sílice pirogénica en el sistema. Para tiempos largos, a partir de 150 min, la tendencia se invierte y la máxima velocidad de reacción corresponde a la mezcla que no contiene sílice pirogénica, en otras palabras, necesita un mayor tiempo de reacción para alcanzar un mismo grado de conversión.

Las constantes de velocidad de reacción (Tabla IV.I.7) concuerdan con las tendencias de la Figura IV.I.12. Por tanto, se corrobora el efecto catalítico que produce

la sílice pirogénica sobre el curado del DGEBA+IPDA, el cual se postuló a partir de las medidas de tiempo de gel. Por otra parte, los órdenes de reacción, tanto el relativo a la contribución cinética como el asociado a la autocatalitica, no varían al incorporar sílice pirogénica al DGEBA ni al variar su cantidad (Tabla IV.I.7).

Tabla IV.I.7 Parámetros cinéticos isotérmicos a 25ºC de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA obtenidos mediante el método de Kamal.

% SiO_2/DGEBA(p/p)	*k_1(min^{-1})*	*k_2 (min^{-1})*	*m*	*n*
0	$4.2x10^{-3}$	$2.2x10^{-4}$	1.2	1.8
0.5	$4.4x10^{-3}$	$5.4x10^{-4}$	1.2	1.8
1	$4.6x10^{-3}$	$6.4x10^{-4}$	1.2	1.8
2	$4.6x10^{-3}$	$5.5x10^{-4}$	1.2	1.8
3	$5.4x10^{-3}$	$6.8x10^{-4}$	1.2	1.8

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

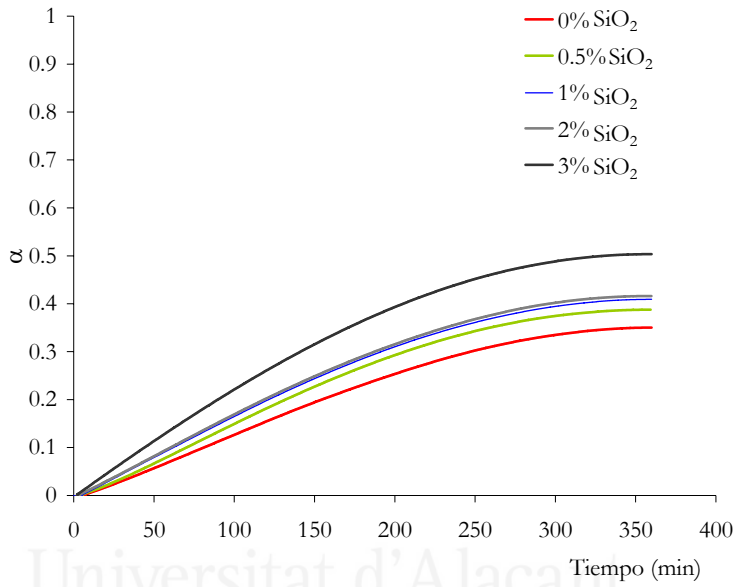
La integración gráfica de la velocidad de reacción respecto del tiempo mediante el método de los trapecios, que calcula del área como el sumatorio de *infinitos* trapecios que constituyen el área total (ecuación 6),

$$A = \frac{1}{2}\left(y_1 + 2\sum_{2}^{n-1} y_2 + y_n \right)\Delta x \qquad (6)$$

donde y representa el flujo de calor para un tiempo x, permitió determinar el grado de conversión de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA para cada instante de la reacción isoterma. Las curvas obtenidas se incluyen en la Figura IV.I.12.

Las curvas de la Figura IV.I.14 indican que el grado de conversión o entrecruzamiento aumenta al adicionar sílice pirogénica al DGEBA y tanto más cuanto mayor es la cantidad de sílice adicionada. Es necesario señalar que la entalpía de reacción de curado cuantificada mediante esta técnica se debe a dos contribuciones: la

formación de enlaces químicos, propios de la reticulación del DGEBA y que son los más energéticos (60-100 kcal/mol), y la formación de enlaces físicos, del tipo enlace de hidrógeno, que a pesar de que son menos energéticos (5-20 kcal/mol) son numerosos debido a las interacciones entre los grupos silanol superficiales de la sílice pirogénica y los grupos polares del DGEBA [38].



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura IV.I.12 Monitorización de la cinética de curado de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA a 25ºC. Grado de conversión o entrecruzamiento (α).

Las tendencias de la Figura IV.I.14 muestran que la red híbrida SiO_2/DGEBA+IPDA es tanto más entrecruzada conforme mayor es la cantidad de sílice pirogénica, y en consecuencia, tanto mayor es el grado de conversión o entrecruzamiento, y tanto más importante es el efecto catalítico de la sílice pirogénica en la reacción de curado.

Asimismo, para una temperatura de curado de 25ºC los grados de conversión o entrecruzamiento que se consiguen para SiO_2/DGEBA+IPDA son pequeños (0.3-0.5), de modo que se precisa una mayor temperatura de curado para obtener el curado completo (es decir un grado de conversión unidad).

a.2 *Monitorización del curado a 40ºC mediante calorimetría diferencial de barrido*

El aumento de la temperatura de curado disminuye las diferencias en la velocidad de reacción (Figura IV.I.13) entre las mezclas que contienen diferentes cantidades de sílice pirogénica. Los parámetros cinéticos (Tabla IV.I.8) muestran la misma tendencia, no obstante, aunque las constantes de velocidad correspondientes al mecanismo cinético de orden n, k_1, son parecidas entre sí, los valores correspondientes al mecanismo autocatalítico, k_2, aumentan al adicionar sílice pirogénica y de forma tanto más acusada cuanto mayor es la cantidad de sílice adicionada, indicando que se produce un efecto catalítico.

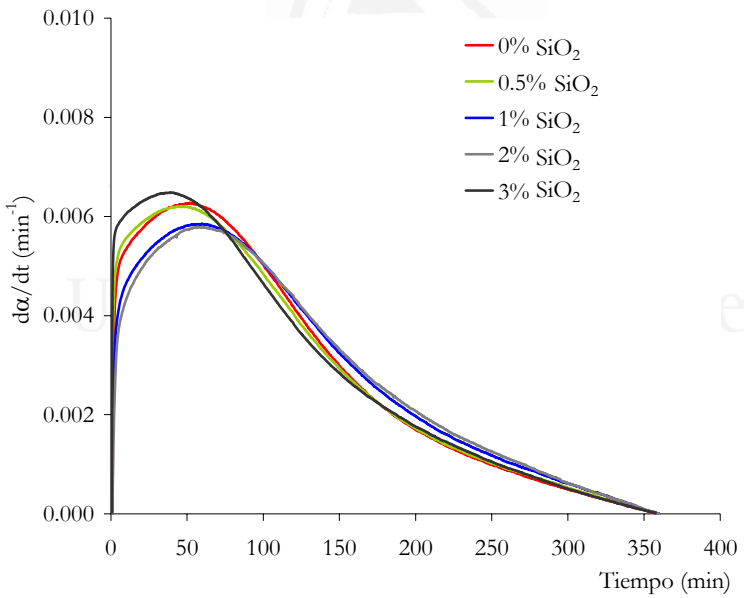


Figura IV.I.13 Monitorización de la cinética de curado de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA a 40ºC. Velocidad de reacción.

La disminución de la efectividad catalítica respecto del aumento de sílice pirogénica en las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA se atribuye al debilitamiento de los enlaces de hidrógeno entre los grupos silanoles de los agregados dispersos de sílice

pirogénica y los grupos hidroxilo del DGEBA debido al aumento de la temperatura de curado. La disminución de las interacciones carga-polímero genera una interfase más difusa, de mayor tamaño, que conduce a una menor efectividad catalítica.

Tabla IV.I.8 Parámetros cinéticos isotérmicos a 40ºC de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA obtenidos mediante el método de Kamal.

% SiO_2/DGEBA(p/p)	*k_1(min^{-1})*	*k_2 (min^{-1})*	*m*	*n*
0	$9.8x10^{-3}$	$9.3x10^{-4}$	1.2	1.8
0.5	$1.0x10^{-2}$	$2.0x10^{-3}$	1.2	1.8
1	$9.7x10^{-3}$	$1.9x10^{-3}$	1.2	1.8
2	$9.2x10^{-3}$	$2.1x10^{-3}$	1.2	1.8
3	$1.1x10^{-2}$	$2.1x10^{-3}$	1.2	1.8

No obstante, al aumentar la temperatura de curado a 40ºC se produce un importante aumento del grado de conversión (Figura IV.I.14), y si bien a tiempos cortos de reacción el grado de conversión o de entrecruzamiento no muestra una tendencia clara respecto de la cantidad de sílice adicionada, conforme aumenta el grado de conversión y aumenta el peso molecular de las cadenas de DGEBA, a partir de 200 min aproximadamente, los grados de conversión aumentan con el contenido de carga. Este comportamiento se debe probablemente a que al aumentar el peso molecular de las cadenas de DGEBA se reduce la energía cinética de las mismas y del mismo modo se restringe el movimiento de la carga pudiéndose restaurar total o parcialmente las interacciones carga-polímero.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

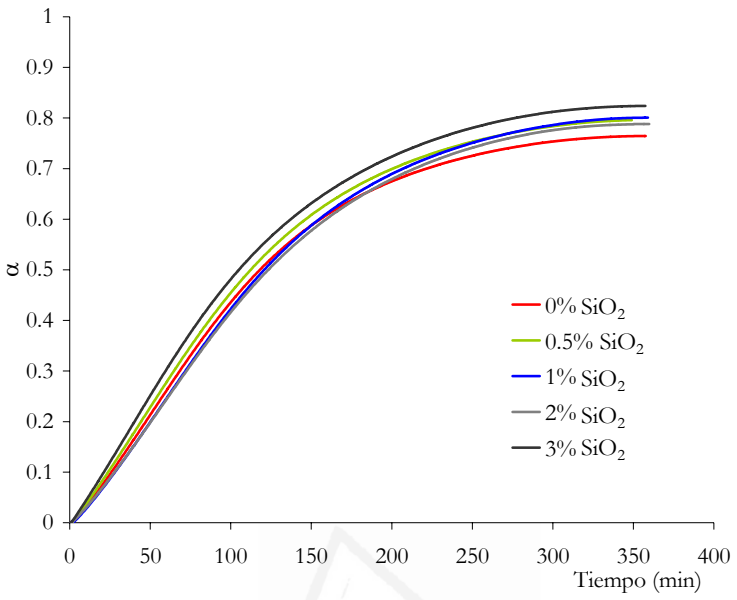


Figura IV.I.14 Monitorización de la cinética de curado de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA a 40ºC. Grado de conversión o de entrecruzamiento (α).

a.3 *Monitorización del curado a 60ºC mediante Calorimetría Diferencial de Barrido*

La Figura IV.I.15 y la Tabla IV.I.8 muestran que para una temperatura de curado de 60ºC aumenta notablemente la velocidad de reacción y se pierde la efectividad catalítica de la sílice pirogénica en las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA; es más, tanto la velocidad de reacción como las constantes cinéticas asociadas a ambos mecanismos son menores para las mezclas que contienen sílice pirogénica. Por tanto el efecto de la temperatura de curado domina las propiedades cinéticas sobre las interacciones carga-polímero. Por otra parte, los grados de conversión aumentan y se consigue el curado total (Figura IV.I.16) de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA pero no existe una tendencia clara respecto de la cantidad de sílice pirogénica.

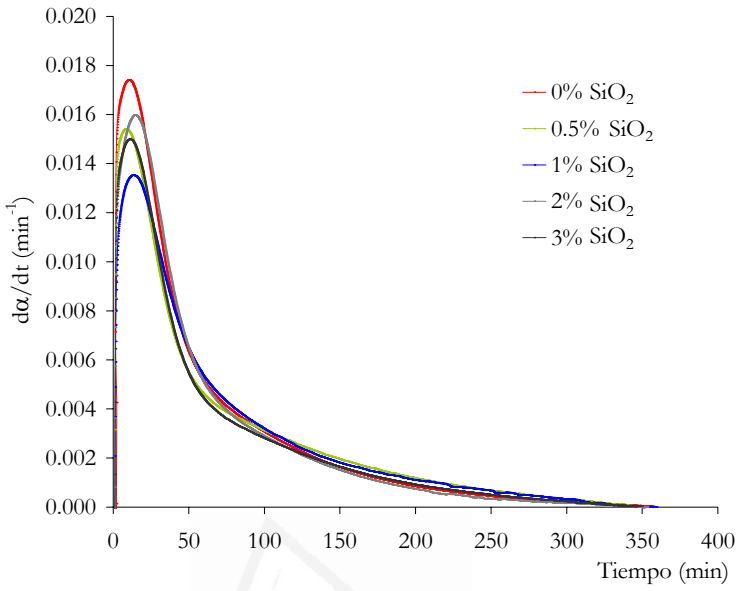


Figura IV.I.15 Monitorización de la cinética de curado de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA a 60ºC. Velocidad de reacción.

Tabla IV.I.9 Parámetros cinéticos isotérmicos a 60ºC de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA obtenidos mediante el método de Kamal.

% SiO_2/DGEBA(p/p)	*k_1(min^{-1})*	*k_2 (min^{-1})*	*m*	*n*
0	$2.7x10^{-2}$	$7.3x10^{-3}$	1.2	1.8
0.5	$2.4x10^{-2}$	$6.1x10^{-3}$	1.2	1.8
1	$1.4x10^{-2}$	$3.5x10^{-3}$	1.2	1.8
2	$1.4x10^{-2}$	$2.7x10^{-3}$	1.2	1.8
3	$2.5x10^{-2}$	$6.6x10^{-3}$	1.2	1.8

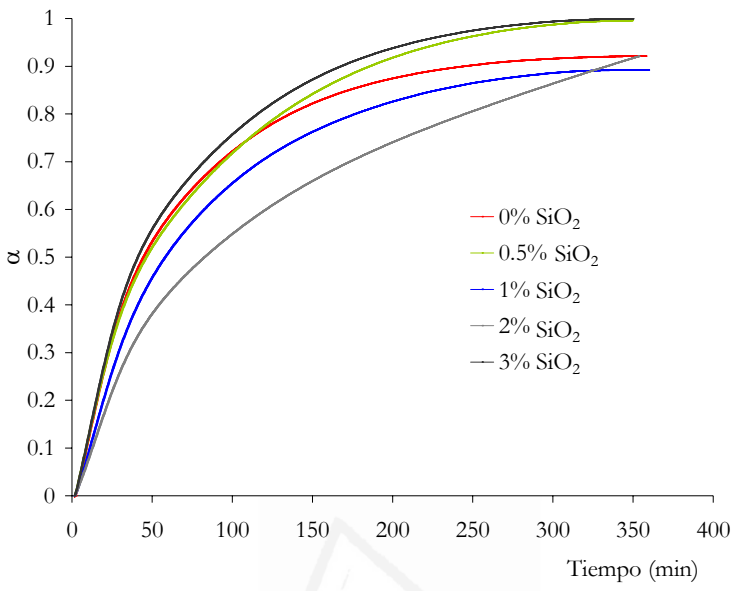


Figura IV.I.16 Monitorización de la cinética de curado de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA a 60ºC. Grado de conversión o entrecruzamiento (α).

a.4 *Energías de activación de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA*

A partir de las constantes de velocidad se determinaron las energías de activación de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA tanto del mecanismo cinético de orden n como del autocatalítico. Los valores obtenidos son similares a los obtenidos mediante el modelo de Kamal y publicados en bibliografía [39].

La Figura IV.I.17 muestra que la introducción de sílice pirogénica disminuye las energías de activación. Este descenso implica que la introducción de sílice pirogénica genera un camino más favorable energéticamente para el curado de la resina epoxi. Este camino se correlaciona con el modelo propuesto en este trabajo de red híbrida SiO_2/DGEBA+IPDA que conduce a un estado de transición como el propuesto en la Figura IV.I.8.

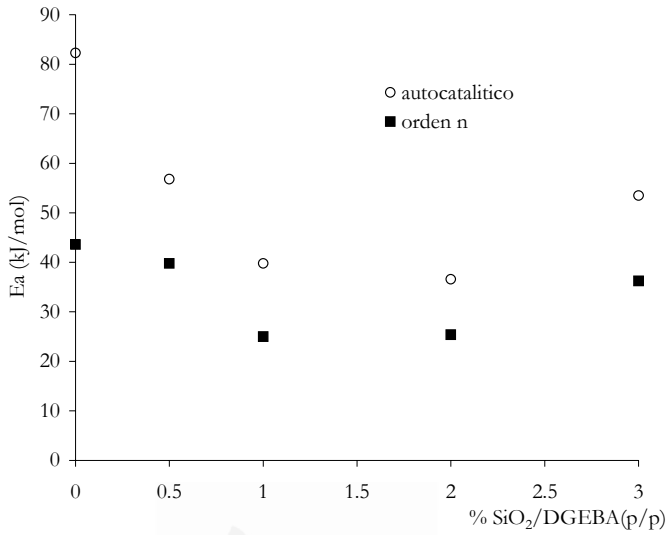


Figura IV.I.17 Dependencia de la energía de activación de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA con la cantidad de sílice pirogénica.

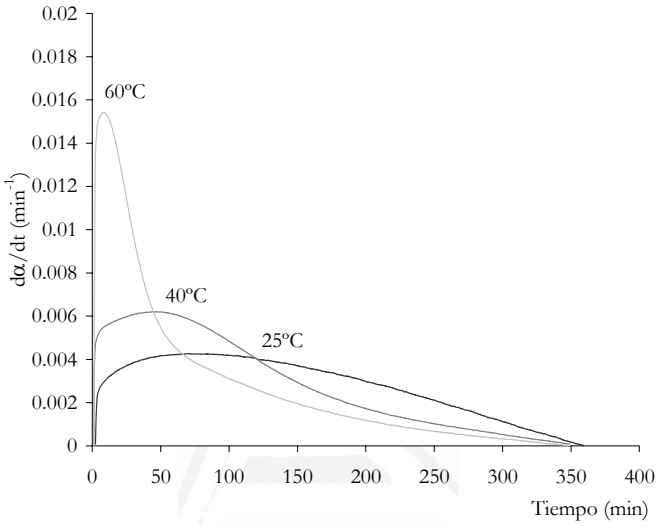
A pesar de que existe un efecto catalítico durante el curado de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA debido a la presencia de sílice pirogénica, las energías de activación correspondientes al modelo cinético de orden n son las de menor magnitud, y en consecuencia es el mecanismo de reacción denominado no catalítico o de orden n por el que transcurre principalmente el curado de estas resinas. Este comportamiento es coherente con las constantes de velocidad obtenidas, ya que únicamente para la temperatura de curado de 25ºC en las muestras que contienen sílice, las constantes cinéticas del mecanismo autocatalítico son mayores que las del mecanismo cinético de orden n.

Finalmente, las energías de activación pasan por un mínimo entre 1-2% SiO_2/DGEBA (p/p), probablemente debido a que para concentraciones mayores de carga, concretamente 3% SiO_2/DGEBA+IPDA, el número de agregados de sílice pirogénica es muy elevado y la distribución de tamaños de los agregados se hace más ancha, tal como se ha mostrado mediante TEM, Figura IV.I.5, de modo que debe de existir un impedimento estérico que puede ser más importante que el efecto catalítico.

b. *Influencia de la temperatura de curado en la cinética de curado de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA*

b.1 Mezcla *0.5% SiO_2/DGEBA+IPDA*

a)



b)

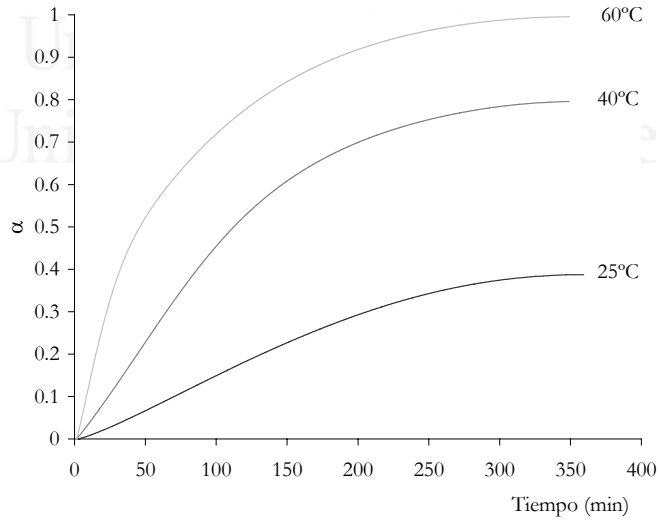


Figura IV.I.18 Monitorización de la cinética de curado para la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA. a) Velocidad de reacción. b) Grado de conversión.

La Figura IV.I.18a muestra que para tiempos cortos, la velocidad de reacción es tanto mayores conforme aumenta la temperatura de curado, mientras que para tiempos largos la velocidad mayor corresponde a la temperatura de curado de 25ºC (ya que necesita un tiempo mayor para reaccionar). Asimismo, los máximos de la curva de velocidad se desplazan a tiempos más cortos con el aumento de la temperatura de curado. En otras palabras, conforme aumenta la temperatura aumenta la energía cinética de las cadenas de DGEBA y de las moléculas de IPDA elevando la probabilidad de encontrarse e interaccionar entre si, y/o con los agregados de sílice pirogénica.

La velocidad de reacción se relaciona directamente con la exotermicidad de la reacción de curado, ya que para las temperaturas de curado de 40ºC y 60ºC existe una contribución añadida a la velocidad de curado que se debe al del calor liberado por el propio sistema al reaccionar (autoaceleración térmica). Además, en la Figura IV.I.18 se observa que existe una correlación entre la velocidad de reacción y el grado de conversión, de modo que el aumento de la velocidad de reacción de curado conduce a un aumento del grado de conversión.

Las demás mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA se comportan de forma análoga al aumentar la temperatura de curado. Las figuras Figuras B.IV.I.7, B.IV.I.8, B.IV.I.9 y B.IV.I.10 del apéndice B de este trabajo incluyen los diferentes resultados experimentales.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV.I.4.4 Recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curados

IV.I.4.4.1 Propiedades térmicas de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)

a.1 *Recubrimientos curados a 25ºC durante 3 días*

La Figura IV.I.19 y la Tabla IV.I.10 muestran que la adición de sílice pirogénica modifica las propiedades térmicas de la resina epoxi. La incorporación de sílice pirogénica aumenta la T_g tanto más conforme mayor es la cantidad de sílice adicionada.

Este comportamiento se correlaciona con la formación de una red híbrida orgánico-inorgánica que es tanto más entrecruzada según aumenta el número de agregados en la mezcla, y por consiguiente, según aumenta la cantidad de sílice (Figura VI.9).

Por otra parte la incorporación y aumento de la cantidad de carga en las mezclas aumenta el área del pico endotérmico correspondiente a la vitrificación ($\Delta H_{vitrificación}$), lo que significa, que a pesar de aumentar el entrecruzamiento de la red tridimensional epoxi con el aumento del contenido de carga, los recubrimientos se encuentran menos reticulados al aumentar la cantidad de carga y en consecuencia existe un mayor número de segmentos amorfos vitrificados (ver Cap. I apartado I.2.3). La existencia de vitrificación se confirma con el aumento de la entalpía residual (ΔH_{res}), que corresponde al calor liberado al reaccionar los segmentos amorfos que no reticulan a 25ºC durante 3 días, cuyo valor aumenta al hacerlo el contenido de carga en los mezclas.

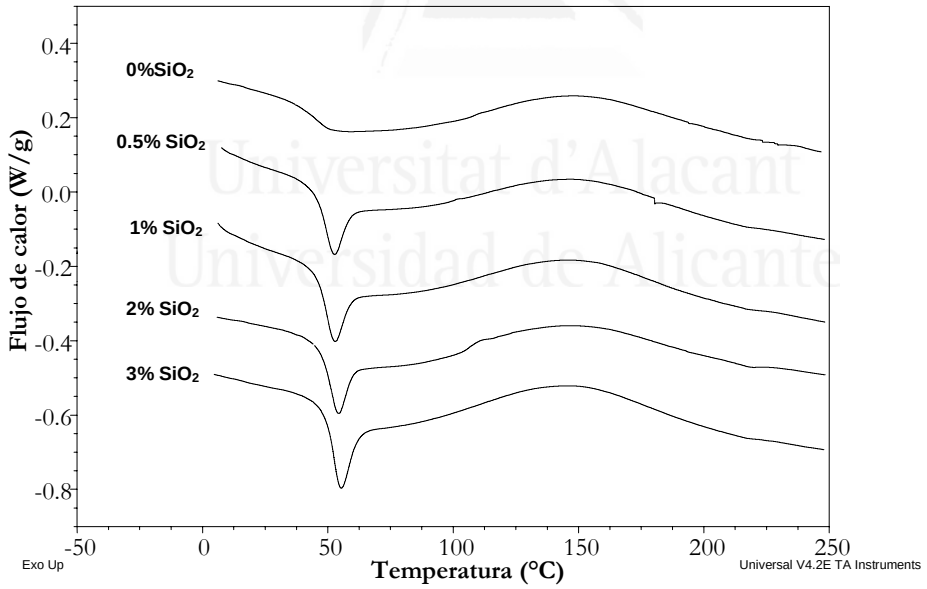


Figura IV.I.19 Termogramas DSC de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curados a 25ºC durante 3 días.

En último lugar se observa como el valor de la temperatura máxima de reacción entre DGEBA e IPDA disminuye según aumenta el contenido en carga, debido

fundamentalmente a que la mayor cantidad de segmentos amorfos en la mezcla facilita la interacción entre ellos, provocando que el pico de reacción comience a menor temperatura (según aumenta la cantidad de carga). Además, el efecto catalítico que ejerce la sílice pirogénica en el curado de la resina DGEBA, debido a la formación de los complejos activados oxirano/hidroxilo, permite el desarrollo de la reacción de curado a una mayor velocidad. (Figura IV.I.11). Lekakou *et al* encontraron resultados similares en el estudio de nanocompuestos epoxi-nanosílice [40].

Tabla IV.I.10 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curados a 25ºC durante 3 días.

% SiO_2/DGEBA(p/p)	*T_g (ºC)*	*$\Delta H_{vitrificación}$ (J/g)*	*ΔH_{res} (J/g)*	*$T_{máx}$ (ºC)*
0	45	---	65.6	151
0.5	49	6.7	66.8	150
1	50	7.0	70.9	149
2	51	7.0	70.6	147
3	53	10.2	79.2	148

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

a.2 *Recubrimientos curados a 40ºC y 60ºC 3 días*

En líneas generales, empleando 40ºC o 60ºC como temperatura de curado, la adición de sílice pirogénica produce un mayor grado de entrecruzamiento del recubrimiento debido a que la presencia de agregados en la red termoestable epoxi suponen un impedimento estérico al movimiento de los segmentos amorfos, y por consiguiente, se requiere un mayor aporte de energía para su movimiento; y por ende, aumentan el valor de la T_g (Figura IV.I.20, Figura B.IV.I.10, Tabla IV.I.10 y Tabla A.IV.I.6). No obstante, la incidencia del contenido de sílice pirogénica no es importante, ya que parece predominar el efecto de la temperatura sobre el de las interacciones carga-polímero, es decir, el aumento de la temperatura conlleva un mayor

grado de reticulación, y por consiguiente, las cadenas de polímero sin reticular poseen un tamaño en comparación con las dimensiones de los agregados cualitativamente menor y no se encuentran diferencias con las distintas distribuciones de tamaños de agregados que aparecen en función del contenido de carga. En consecuencia, aunque aparece vitrificación y se genera una mayor entalpía, los valores son independientes del contenido de sílice pirogénica.

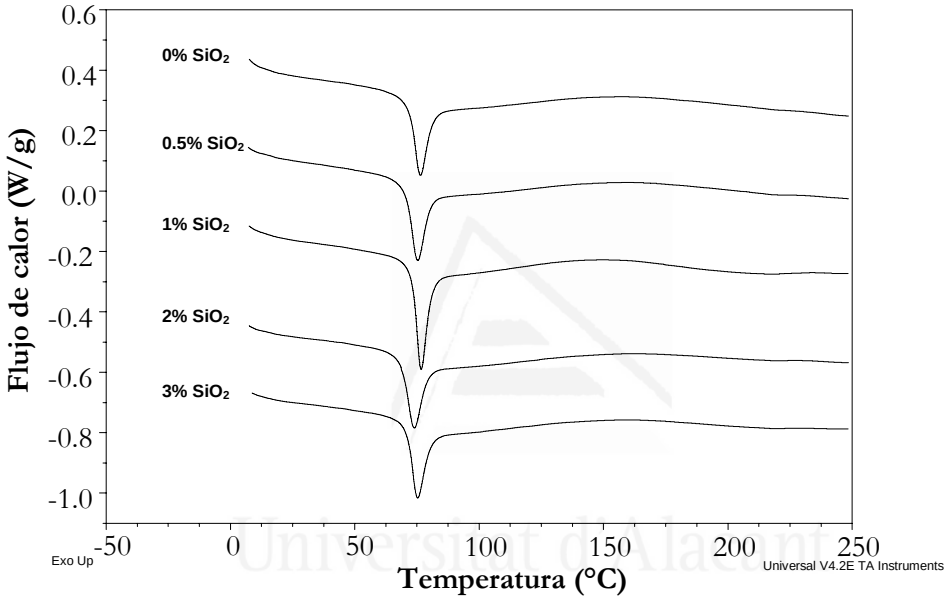


Figura IV.I.20 Termogramas DSC de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curados a 40ºC durante 3 días.

El comportamiento térmico de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curados a 60ºC es análogo, en lo que respecta a la incidencia de cantidad de sílice pirogénica, a los obtenidos al cura a 40ºC, aunque los valores de T_g son mayores y las entalpías residuales menores (Tabla A. IV.I.6 y Figura B.IV.I.10 de los apéndice A y B de este trabajo)

Tabla IV.I.11 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curados a 40ºC durante 3 días.

% SiO_2/DGEBA(p/p)	*T_g (ºC)*	*$\Delta H_{vitrificación}$ (J/g)*	*ΔH_{res} (J/g)*	*$T_{máx}$ (ºC)*
0	73	9.2	36.4	158
0.5	73	9.2	27.9	160
1	75	10.6	24.8	148
2	72	9.4	21.7	160
3	73	8.3	23.5	155

a.3 *Recubrimientos completamente curados (curado ∞)*

Para conseguir el curado total de los recubrimientos epoxi se realizaron diversos barridos adicionales y consecutivos en el horno del equipo DSC, observándose que los resultados del segundo y tercer barrido de calentamiento eran similares. En la Figura IV.I.21 se muestran las curvas DSC del segundo barrido de temperatura de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA

En líneas generales el comportamiento térmico de las mezclas completamente curados es análogo al de las mezclas curados a 40ºC y 60ºC, con la salvedad que han desparecido las entalpías de vitrificación ($\Delta H_{vitrificación}$) y residual (ΔH_{res}), es decir los valores de T_g aumenta al adicionar sílice pirogénica y no dependen de la cantidad adicionada (Tabla IV.I.12 y Figura IV.I.21).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla IV.I.12 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA (segundo barrido).

% SiO_2/DGEBA(p/p)	*T_g (ºC)*	*$\Delta H_{vitrificación}$ (J/g)*	*ΔH_{res} (J/g)*	*$T_{máx}$ (ºC)*
0	91	---	---	---
0.5	94	---	---	---
1	92	---	---	---
2	93	---	---	---
3	95	---	---	---

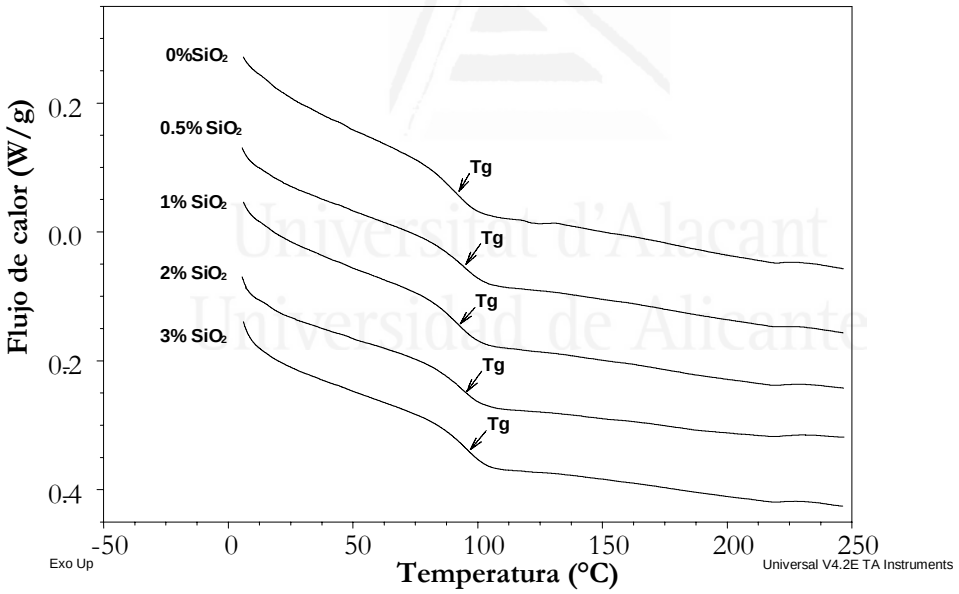


Figura IV.I.21 Termogramas DSC de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA (segundo barrido).

b. *Influencia de la temperatura de curado en las propiedades térmicas de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA reticulados*

b.1 *Recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA*

La evolución del comportamiento térmico del recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA como función de la temperatura de curado se incluye en la Figura IV.I.22 y Tabla IV.I.12.

El aumento de la temperatura de curado aumenta el valor de la T_g y reduce la entalpía de vitrificación y la residual hasta su completa desaparición para un curado completo (i. e. segundo barrido), además, la temperatura máxima de exotermicidad durante el curado se desplaza a temperaturas superiores. Esta evolución de los parámetros térmicos se debe a un aumento del grado de conversión con el aumento de la temperatura de curado que genera una red termoestable SiO_2/DGEBA-IPDA más reticulada y con una mayor estabilidad térmica.

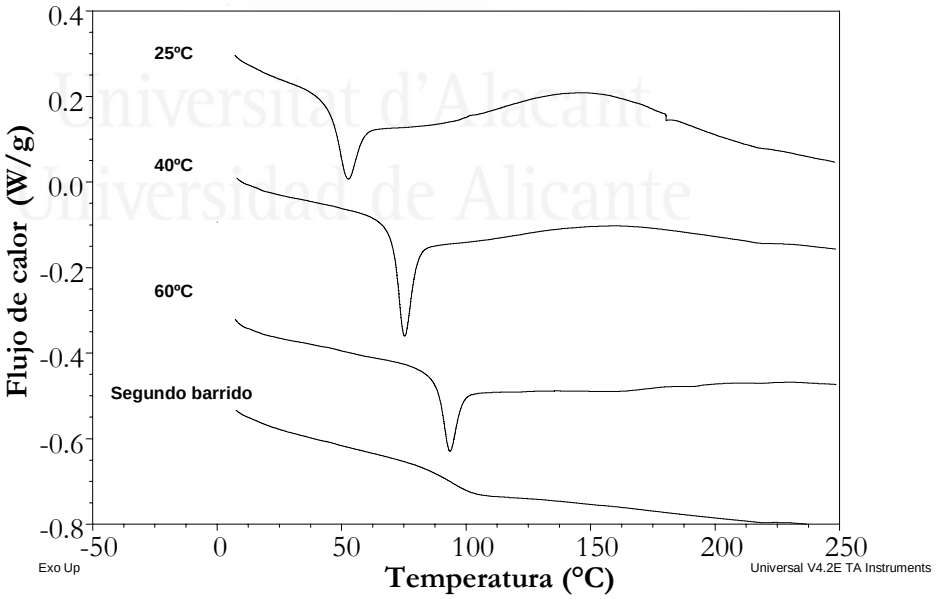


Figura IV.I.22 Termogramas DSC del recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA curado a diferentes temperaturas de curado

Tabla IV.I.13 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC para el recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA curado a diferentes temperaturas durante 3 días.

TEMPERATURA DE CURADO	T_g (ºC)	$\Delta H_{vitrificación}$ (J/g)	ΔH_{res} (J/g)	$T_{máx}$ (ºC)
25	49	6.7	66.8	150
40	73	9.2	27.9	160
60	91	6.0	---	---
Segundo barrido	94	---	---	---

El resto de formulaciones se comportan de forma análoga a la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA y por ello los termogramas DSC y los parámetros térmicos se incluyen en las Figuras B.IV.I.12 a B.IV.I.15 y las Tablas A.IV.I.7 a Tabla A.IV.I.10, de los apéndices de este trabajo.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV.I.4.4.2 Caracterización dinámico-térmico–mecánica de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA

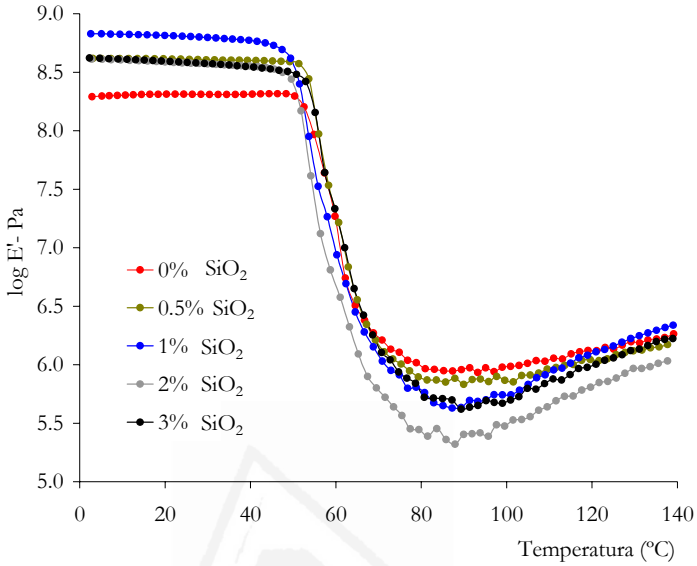
Las propiedades viscoelásticas de las mezclas epoxi curados fueron determinadas mediante análisis dinámico-térmico-mecánico (DMTA) [41] según el procedimiento descrito en el apartado II.2.4.2.

a. *Influencia de la concentración de sílice pirogénica en las propiedades dinámico-térmico-mecánicas de los recubrimientos SiO_2/DGEBA reticulados*

a.1 *Recubrimientos curados 3 días a 25ºC*

El módulo elástico (E') en la zona vítrea, es decir a temperatura inferior a la T_g, (Figura IV.I.23a y Tabla IV.I.13) de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curados a 25ºC durante 3 días aumenta al adicionar sílice pirogénica.

a)



b)

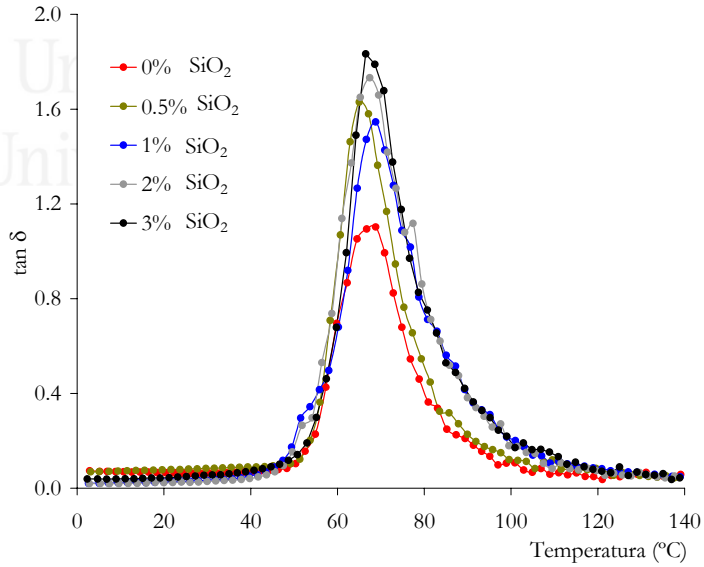


Figura IV.I.23 Propiedades viscoelásticas de los recubrimientos epoxi curados a 25ºC durante 3 días. a) Variación del módulo elástico con la temperatura, b) Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura.

El aumento de E' en la región sub- T_g se atribuye al impedimento estérico que suponen los agregados de sílice pirogénica embebidos en la matriz polimérica. Como se observa en los valores de E' a 25ºC en la Tabla IV.I.14, en las muestras que contienen carga, no existe una tendencia definida con el aumento de la concentración de sílice pirogénica en las mezclas, a pesar de que se obtienen agregados de mayor diámetro. Este comportamiento se debe principalmente a que los segmentos de polímero que tienen movimiento en esta región poseen una extensión de cuatro a ocho átomos, extensión que comparada con los diámetros de los agregados, incluso para la menor concentración de carga estudiada, es muy pequeña, y como consecuencia, no se observan diferencias al variar la cantidad de carga añadida.

Si bien los valores de T_g son similares en todos las mezclas, el análisis de la curva de la tangente de pérdidas frente a la temperatura (Figura IV.I.23b) muestra que tanto la altura en el máximo como el área comprendida bajo la curva aumenta al adicionar sílice pirogénica y tanto más cuanto mayor es la cantidad incorporada al epoxi (Tabla IV.I.14). Por tanto, la adición de sílice pirogénica inhibe las interacciones entre las cadenas poliméricas de manera que se inhibe el curado, siendo esta tendencia tanto más marcada cuanto mayor es la cantidad de sílice que se adiciona. Este fenómeno es consistente con las evidencias observadas mediante DSC que muestran los picos de vitrificación cuando se curan a 25ºC durante 3 días y ensayados.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Por otro lado, ninguno de los recubrimientos muestra un valor de altura de tan δ menor o igual a 1, indicando que a 25ºC no se alcanza un grado de conversión elevado.

Al sobrepasar la T_g (zona de la meseta cauchosa) el valor de E' disminuye en los recubrimientos que contienen sílice pirogénica, y tanto más cuanto mayor es la cantidad adicionada. Por tanto, la sílice pirogénica inhibe la reticulación del epoxi y es una tendencia que concuerda con las variaciones de área y altura de las curvas de variación de la tangente de pérdidas con la temperatura.

Tabla IV.I.14 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para los recubrimientos SiO_2/DGEBA curados a 25ºC durante 3 días.

% SiO_2/DGEBA(p/p)	*E´(25ºC, Pa)*	*Área $_{tan\,\delta}$(ºC)*	*$h_{tan\,\delta}$*	*$T_{tan\,\delta}$ (ºC)*	*E´(100ºC, Pa)*
0	$2.0x10^8$	30	1.1	68.8	$1.1x10^6$
0.5	$4.1x10^8$	38	1.6	65.0	$7.4x10^5$
1	$6.4x10^8$	42	1.5	68.8	$5.5x10^5$
2	$3.8x10^8$	45	1.7	67.4	$3.0x10^5$
3	$3.8x10^8$	45	1.8	66.5	$4.9x10^5$

a.2 *Recubrimientos curados a 40ºC y 60ºC 3 días*

La Tabla IV.I.15 y la Figura B.IV.I.15 del apéndice de este trabajo muestran que los valores de E´ aumentan ligeramente al adicionar más del 1 % de sílice, siendo las diferencias entre los distintas mezclas con carga mucho menores que cuando el curado se realiza a 25ºC. Esta tendencia se atribuye a un mayor grado de reticulación de la resina epoxi, la región amorfa es menor y no se afecta tanto por la incorporación de sílice pirogénica, sino por su mayor grado de reticulación, tal como muestran los altos valores de E' en la meseta cauchosa, los cuales también son mayores que para las mezclas curados a 25ºC. Además los valores obtenidos de área y altura en las curvas de tan δ son muy similares en las mezclas sin carga y con carga.

Cuando se aumenta la temperatura de curado a 60ºC (Tabla IV.I.16 y Figura B.IV.I.16 del apéndice de este trabajo) los resultados obtenidos muestran las mismas tendencias que para las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA curados a 40ºC. No obstante, aumentan los valores de T_g y disminuyen los valores de altura en las curvas de tan δ debido a que se consigue un mayor grado de reticulación.

Tabla IV.I.15 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para los recubrimientos SiO_2/DGEBA curados a 40ºC durante 3 días.

% SiO_2/DGEBA (p/p)	*E´(25ºC, Pa)*	*Área $_{tan}$ δ(ºC)*	*h_{tan} δ*	*T_{tan} δ(ºC)*	*E'(100ºC,Pa)*
0	$3.3x10^8$	26	1.3	78.8	$1.1x10^6$
0.5	$3.3x10^8$	29	1.4	78.4	$5.5x10^5$
1	$4.5x10^8$	27	1.3	77.3	$1.1x10^6$
2	$6.1x10^8$	29	1.4	77.7	$9.9x10^5$
3	$3.9x10^8$	27	1.2	77.7	$1.1x10^6$

Tabla IV.I.16 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para los recubrimientos SiO_2/DGEBA curados a 60ºC durante 3 días.

% SiO_2/DGEBA (p/p)	*E´(25ºC, Pa)*	*Área $_{tan}$ δ(ºC)*	*h_{tan} δ*	*T_{tan} δ (ºC)*	*E´(100ºC, Pa)*
0	$3.0x10^8$	27	1.0	90.5	$2.0x10^6$
0.5	$3.4x10^8$	28	1.2	92.6	$3.0x10^6$
1	$3.4x10^8$	30	1.1	88.6	$2.9x10^6$
2	$3.4x10^8$	27	1.3	89.8	$1.4x10^6$
3	$3.4x10^8$	24	1.0	94.2	$1.9x10^6$

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

b. *Influencia de la temperatura de curado en las propiedades dinámico-térmico-mecánicas de los recubrimientos SiO_2/DGEBA reticulados*

b.1 *Recubrimiento 0.5% SiO_2/DGEBA+IPDA*

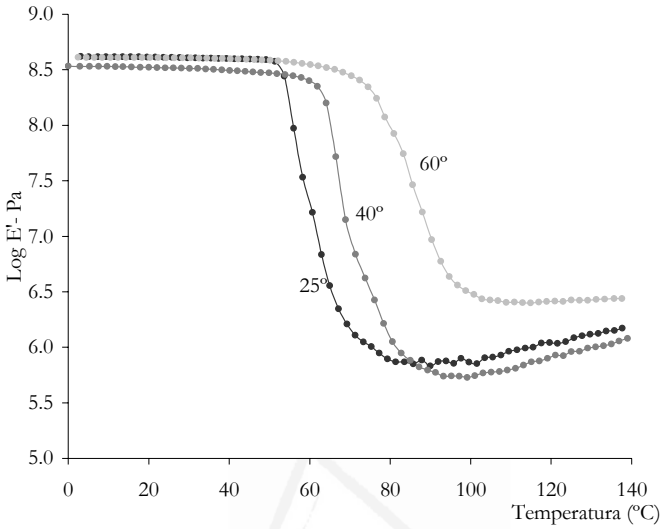
La Figura IV.I.24a indica que el aumento de la temperatura de curado en el recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA no modifica el valor de E' en la zona vítrea debido a que la sílice pirogénica incrementa las interacciones de las cadenas poliméricas a 25ºC; a 40 y 60ºC. Sin embargo, el aumento de la temperatura de curado provoca un aumento de la T_g, e igualmente, el aumento del valor de E' en la meseta cauchosa, tanto más conforme mayor es la temperatura de curado de la mezcla. Esto indica al aumentar la temperatura de curado se obtienen mezclas más reticuladas.

Por otra parte, las curvas de variación de la tangente de pérdidas con la temperatura (Figura IV.I.24b) muestran un desplazamiento acusado a temperaturas superiores del máximo de la curva (i. e. aumento de la T_g), así como una reducción importante en el área de las curvas con el aumento de la temperatura de curado (Tabla IV.I.17). Estas tendencias vuelven a confirmar que se produce una mayor reticulación de la mezcla, y por ende una mayor estabilidad térmica y mecánica, conforme aumenta la temperatura; este comportamiento es consistente con el observado mediante DSC. Sólo para el recubrimiento curado a 60ºC se obtiene un valor de altura máxima de tan δ igual a 1, lo que implica que se produce un curado completo. (Tabla IV.I.17).

Asimismo, las tendencias observadas para los recubrimientos que contienen otras cantidades de sílice pirogénica son iguales, y los datos experimentales se incluyen en las Tablas A.IV.I.11 a A.IV.I.14 y en las Figuras B.IV.I.16 a B.IV.I.18 de los apéndices A y B de este trabajo.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

a)



b)

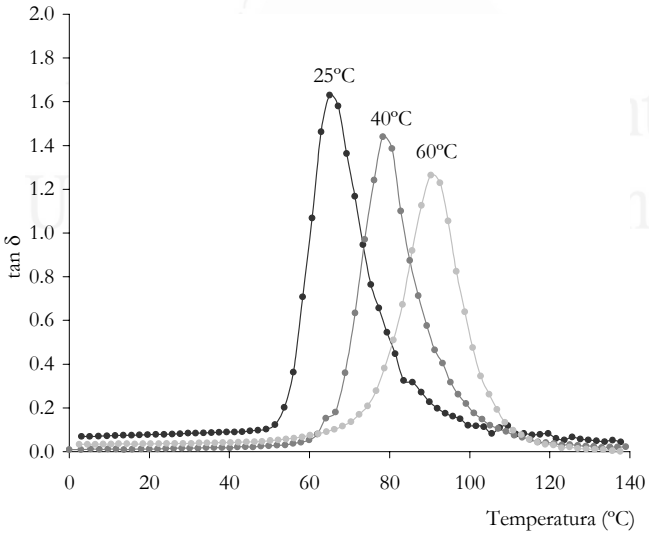


Figura IV.I.24 Propiedades viscoelásticas del recubrimiento 0.5% SiO_2/DGEBA+IPDA curado durante 3 días a distintas temperaturas. a) Variación del módulo elástico con la temperatura b) Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura.

Tabla IV.I.17 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para el recubrimiento 0.5% SiO_2/DGEBA+IPDA curado durante 3 días a distintas temperaturas.

T_{curado} (ºC)	E´(25ºC, Pa)	Área $_{tan}$ δ(ºC)	h_{tan} δ	T_{tan} δ(ºC)	E´(100ºC, Pa)
25	$4.1x10^8$	38	1.6	65.3	$7.4x10^5$
40	$3.3x10^8$	29	1.4	78.4	$5.5x10^5$
60	$3.4x10^8$	28	1.2	92.6	$3.0x10^6$

IV.I.4.5 *Propiedades mecánicas de MME sin consolidar y consolidado con recubrimientos epoxi*

IV.I.4.5.1 Resistencia al impacto

a. *Influencia de la cantidad de sílice pirogénica de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA aplicados sobre piezas de MME*

a.1 *Recubrimientos SiO_2/DGEBA curados a 25ºC durante 3 días*

La Figura IV.I.25 muestra que la consolidación del MME con DGEBA+IPDA mejora la resistencia al impacto respecto del material sin consolidar. Además, la adición de sílice pirogénica provoca un aumento adicional en la resistencia al impacto del MME. No obstante, el aumento de la cantidad de sílice pirogénica en los recubrimientos no afecta a los valores de resistencia al impacto. Dado que la temperatura de realización del ensayo es 25ºC, el comportamiento es consistente con los valores de E' en la zona vítrea de los ensayos DMTA, Tabla IV.I.13 y Figura IV.I.24, ya que a esta temperatura el módulo elástico de los recubrimientos con carga poseen valores bastante similares.

Igualmente, el valor del módulo elástico (DMTA) en la zona vítrea del recubrimiento que no contiene carga es ligeramente inferior que para el resto de

recubrimientos, y del mismo modo la respuesta obtenida en la resistencia al impacto es inferior que para las probetas tratadas con el resto de recubrimientos.

En la Figura IV.I.26 se incluyen las micrografías SEM de los perfiles de fractura de las piezas con menores valores de resistencia a impacto de las réplicas realizadas para el MME consolidado con el recubrimiento que no contiene carga y con el recubrimiento con mayor cantidad de sílice pirogénica. En ambas micrografías se observa que la adhesión del recubrimiento al material pétreo es buena. Asimismo, para el mármol consolidado con el recubrimiento 0%SiO_2/DGEBA+IPDA aparecen las líneas de propagación de la fractura en dirección perpendicular a la superficie marmórea, como resultado de las tensiones transmitidas desde el mármol hasta el recubrimiento durante la fractura. En el caso del material consolidado con el recubrimiento 3%SiO_2/DGEBA+IPDA no se observan estas líneas de propagación, y además la interfase recubrimiento-piedra es más compacta debido a una mayor penetración del polímero en la piedra. No obstante, esta mayor penetración se favorece por la alta porosidad en el mármol MME y puede variar de una pieza de MME a otra.

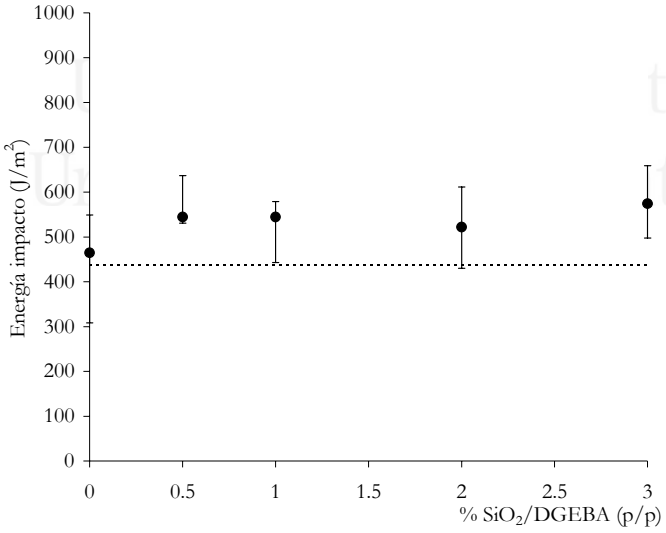


Figura IV.I.25 Resistencia al impacto del MME con recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curado a 25ºC durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

0%SiO_2/DGEBA+IPDA+MME 3%SiO_2/DGEBA+IPDA+MME

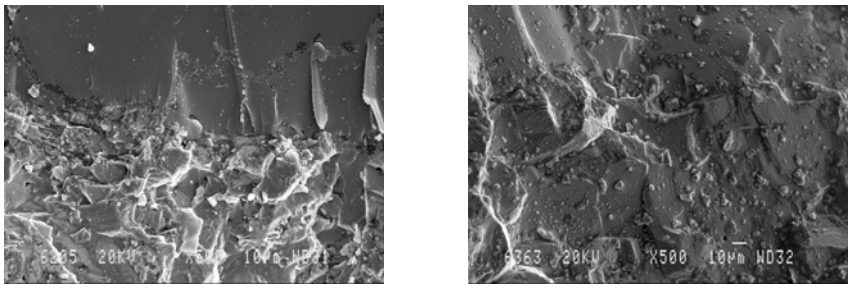


Figura IV.I.26 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas SiO_2/DGEBA+IPDA+MME ensayadas a impacto curadas a 25ºC durante 3 días.

a.2 *Recubrimientos SiO_2/DGEBA curados durante 3 días a 40ºC y 60ºC*

La Figura IV.I.28 muestra que, si bien existe un aumento de la resistencia al impacto respecto del material sin consolidar, no se observan diferencias significativas entre los valores de resistencia al impacto obtenidos en las probetas que contienen recubrimiento con o sin sílice pirogénica. Este comportamiento de nuevo se correlaciona con la tendencia en los valores de módulo elástico en la zona vítrea obtenidos mediante DMTA, los cuales son muy similares entre sí. Por otra parte, los perfiles de fractura (Figura IV.I.30) son muy similares en las piezas con recubrimiento sin y con 3 % de sílice, presentando en ambos casos una buena adhesión.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

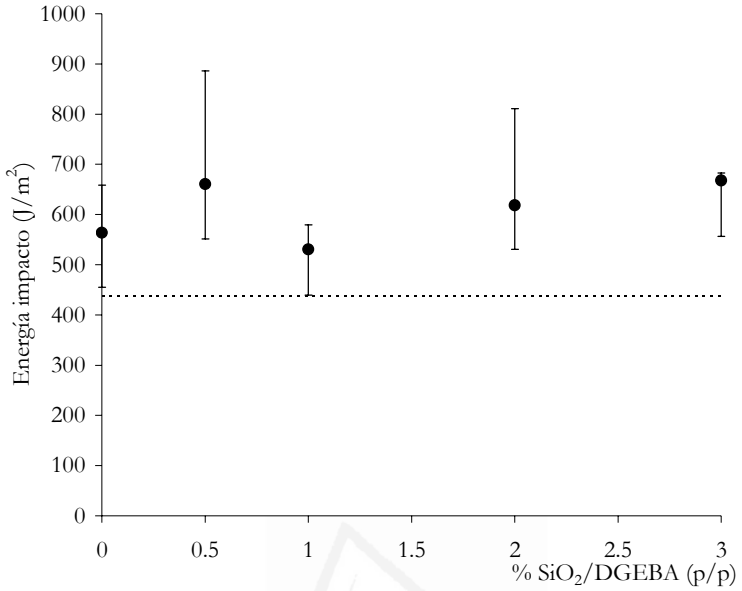


Figura IV.I.28 Resistencia al impacto del MME con recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curado a 40ºC durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

La tendencia observada para las piezas de MME con los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curados a 60ºC durante 3 días, es la misma que en las probetas consolidadas con recubrimientos curados a 40ºC (Figuras B.IV.I.22 y B.IV.I.23 del apéndice B de este trabajo).

0%SiO_2/DGEBA+IPDA+MME 3%SiO_2/DGEBA+IPDA+MME

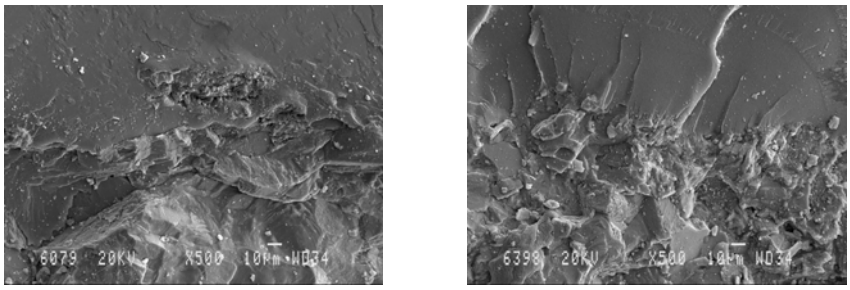


Figura IV.I.29 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas SiO_2/DGEBA+IPDA+MME ensayadas a impacto curadas a 40ºC durante 3 días.

b. *Influencia de la temperatura de curado de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA en la resistencia al impacto del MME consolidado*

b.1 *Recubrimiento 0.5% SiO_2/DGEBA+IPDA*

La Figura IV.I.30 muestra que la consolidación del MME empleando el recubrimiento *0.5% SiO_2/DGEBA+IPDA* produce un aumento de la resistencia al impacto con relación al material sin consolidar. El aumento de la temperatura de curado incrementa moderadamente la resistencia al impacto de las probetas consolidadas, lo que muestra que la adición de sílice pirogénica imparte tenacidad a los recubrimientos curados, lo que concuerda con las tendencias de los valores de E' en la zona vítrea de los ensayos DMTA de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA (Figura IV.I.26).

A modo de ejemplo, en la Figura IV.I.32 se incluyen las micrografías SEM de los perfiles de fractura de las probetas 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA+MME ensayadas a impacto (mínimo valor de energía a impacto de la serie) para las diferentes temperaturas de curado.

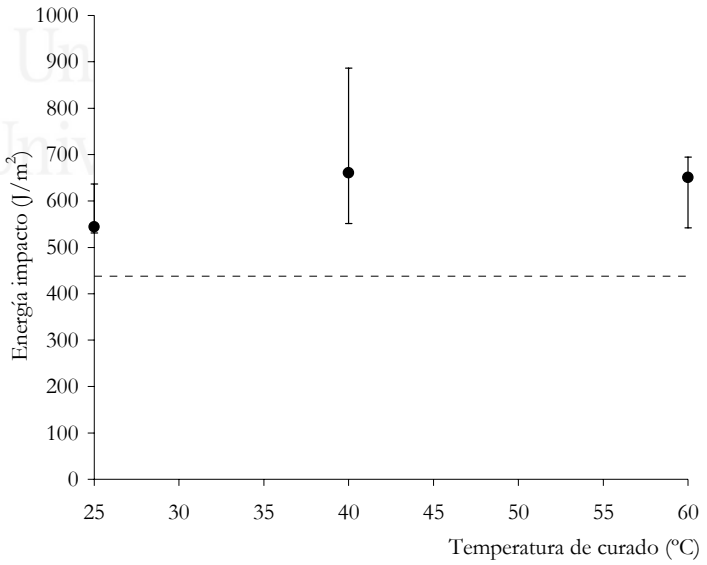


Figura IV.I.30 Resistencia al impacto del MME que contienen el recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA curado durante 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

25ºC **40ºC** **60ºC**

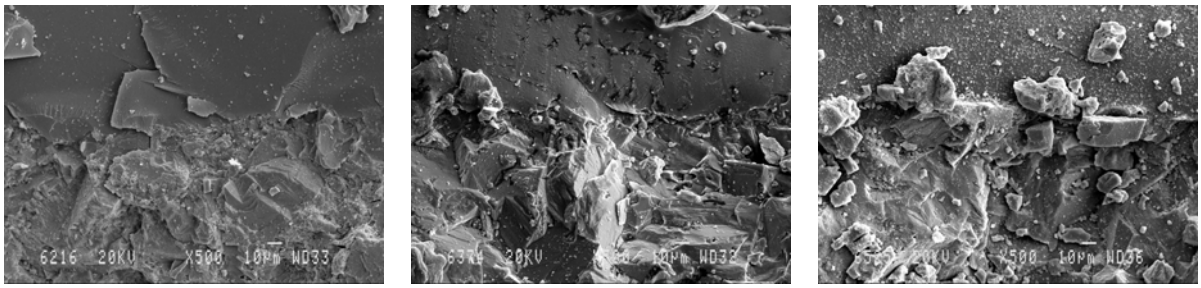


Figura IV.I.31 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas 0.5% SiO_2/DGEBA+IPDA+MME ensayadas a impacto curadas durante 3 días a diferentes temperaturas.

b.2 *Recubrimiento 3% SiO_2/DGEBA+IPDA*

En líneas generales, el comportamiento del MME consolidado con recubrimientos que contienen una mayor cantidad de carga frente a la temperatura de curado es similar al de las probetas 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA+MME. No obstante, como se observa en la Figura IV.I.32 los valores de energía a impacto correspondientes a las probetas de MME consolidadas con recubrimientos de elevada concentración de sílice pirogénica, 2% y 3% SiO_2/DGEBA (p/p), muestran un ligero descenso en los valores de resistencia para las probetas curadas a 60ºC durante 3 días. Este efecto se atribuye a un elevado grado de conversión epoxi a 60ºC y un elevado grado de entrecruzamiento físico favorecido por la presencia de agregados de sílice que genera recubrimientos epoxi rígidos que perjudican y reducen los valores de la resistencia al impacto.

Finalmente se muestran los perfiles de fractura a impacto en la Figura IV.I.33 (mínimo valor de energía a impacto de la serie). Igualmente, que para los casos anteriores se presenta una buena adhesión recubrimiento-MME para todas las temperaturas de curado empleadas.

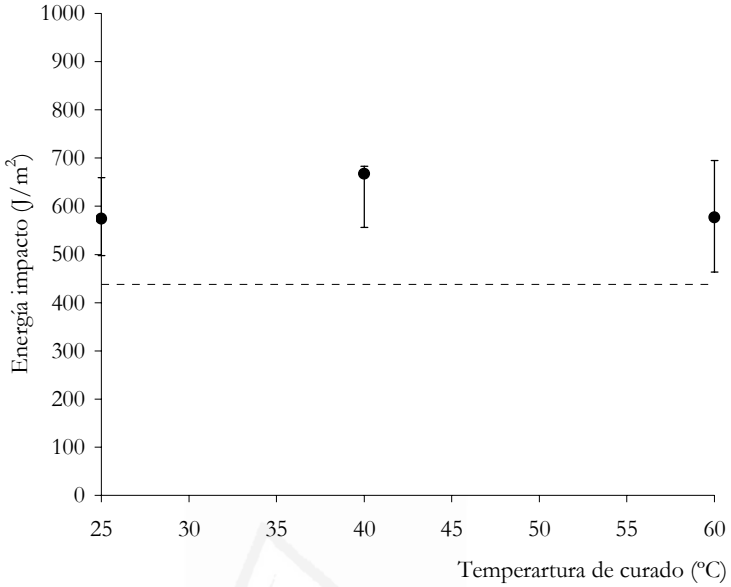


Figura IV.I.32 Resistencia al impacto del MME con recubrimiento 3% SiO_2/DGEBA+IPDA curado durante 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

25ºC **40ºC** **60ºC**

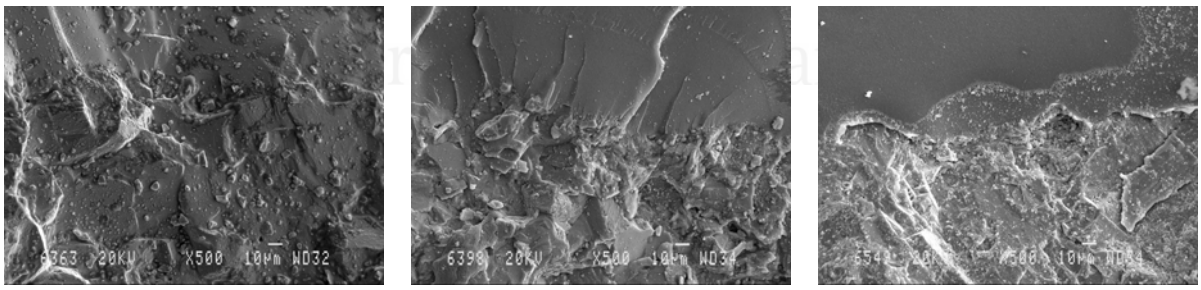


Figura IV.I.33 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas 3%SiO_2/DGEBA+IPDA+MME ensayadas a impacto curadas durante 3 días a diferentes temperaturas.

Los datos experimentales de energía a impacto en función de la temperatura de curado correspondientes a las muestras 0%SiO_2/DGEBA+IPDA+MME, 1%SiO_2/DGEBA+IPDA+MME y 2%SiO_2/DGEBA+IPDA+MME así como las

micrografías SEM de los perfiles de fractura se muestran en las Figuras B.IV.I.24 a B.IV.I.29 del apéndice.

IV.I.4.5.2 Resistencia a la flexión en tres puntos

a. *Influencia de la cantidad de sílice pirogénica de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA en la resistencia a la flexión del MME*

a.1 *Recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA a 25ºC curados durante 3 días*

La Figura IV.I.34 muestra los valores de resistencia a la flexión en tres puntos del MME consolidado con las distintos recubrimientos epoxi. En líneas generales, la dependencia de la resistencia a la flexión en tres puntos respecto de la cantidad de carga para una temperatura de curado de 25ºC es similar a la tendencia observada en resistencia al impacto.

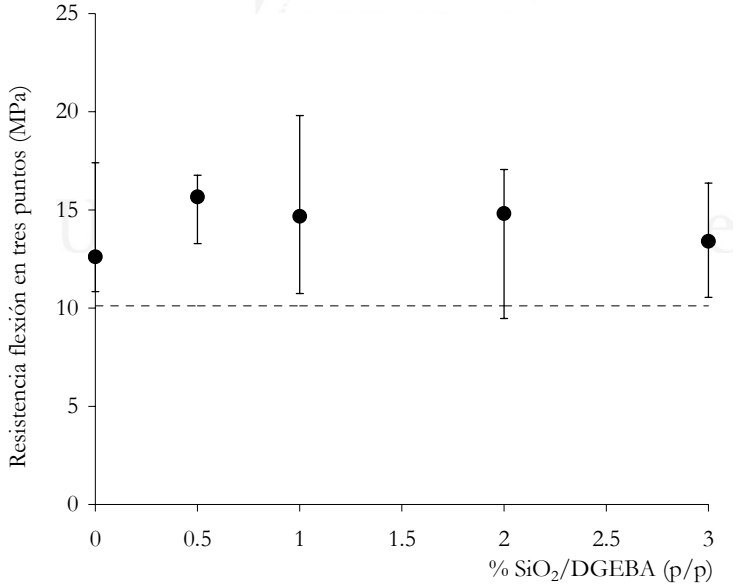


Figura IV.I.34 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME con recubrimiento SiO_2/DGEBA+IPDA curado a 25ºC durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

Por tanto, la aplicación del recubrimiento DGEBA+IPDA (sin carga) mejora la resistencia a la flexión respecto al material sin consolidar, y además la incorporación de sílice pirogénica genera recubrimientos más tenaces y resistentes a la flexión en tres puntos, independientemente de la cantidad de sílice pirogénica.

Los perfiles de fractura correspondientes a las piezas con los menores valores de resistencia a la flexión en tres puntos para el material consolidado con el recubrimiento sin carga y para el material consolidado con el recubrimiento epoxi con mayor cantidad de sílice pirogénica, se incluyen en la Figura IV.I.35. La adhesión de los recubrimientos a la superficie del MME es buena, independientemente de que el recubrimiento contenga o no sílice pirogénica. Sin embargo, a diferencia de las piezas sometidas a impacto, las líneas de propagación de la fractura se encuentran ligeramente inclinadas, particularmente en la pieza de MME con 3%SiO_2/DGEBA+IPDA+MME, como consecuencia de la deformación que sufre la probeta durante el ensayo de flexión en tres puntos.

0%SiO_2/DGEBA+IPDA+MME **3%SiO_2/DGEBA+IPDA+MME**

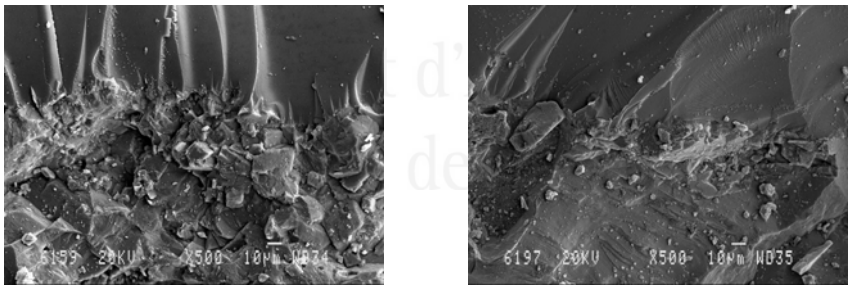


Figura IV.I.35 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas SiO_2/DGEBA+IPDA+MME ensayadas a flexión en tres puntos curadas a 25ºC durante 3 días.

b. *Recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curados a 40ºC y 60ºC durante 3 días*

La Figura IV.I.36 muestra los valores de resistencia a la flexión en tres puntos para las piezas de MME que contienen recubrimientos curados a 40ºC. En líneas generales no se observan grandes diferencias en los valores de resistencia la flexión

obtenidos respecto del contenido en sílice pirogénica de los recubrimientos, salvo en el valor de la resistencia a la flexión del material consolidado con 0.5% SiO_2/DGEBA+IPDA es ligeramente superior al resto.

Esta tendencia es consistente con la observada anteriormente mediante ensayos dinámico-térmico-mecánicos y con la resistencia al impacto. La adición de sílice pirogénica genera agregados en la matriz polimérica formando una red tridimensional híbrida SiO_2/epoxy. Esta red tridimensional, para una temperatura de curado de 25ºC, mejora las propiedades mecánicas del recubrimiento por entrecruzamiento físico, dado que el grado de conversión para esta temperatura de curado es bajo. Sin embargo, para mayores temperaturas de curado, 40ºC y 60ºC, el grado de reticulación es mayor, y a pesar de que también esta red está formada, predomina el efecto térmico.

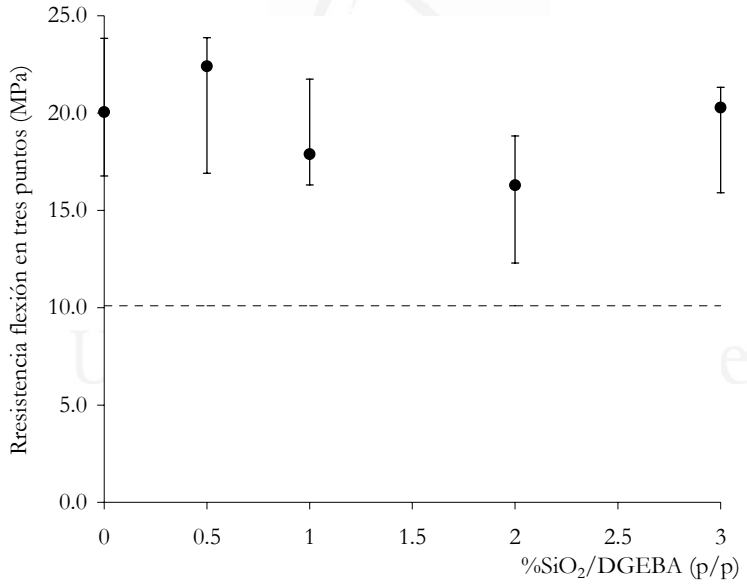


Figura IV.I.36 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME con recubrimiento SiO_2/DGEBA+IPDA curado a 40ºC durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

La Figura B.IV.I.30 del apéndice B de este trabajo incluye los valores de resistencia a la flexión en tres puntos para los recubrimientos curados a 60ºC.

Las micrografías SEM correspondientes al MME consolidado con los recubrimientos epoxi curados a 40ºC (Figura IV.I.37) y 60ºC (Figura B.IV.I.31 del apéndice de este trabajo) son análogas a las del material consolidado a 25ºC.

0%SiO_2/DGEBA+IPDA+MME 3%SiO_2/DGEBA+IPDA+MME

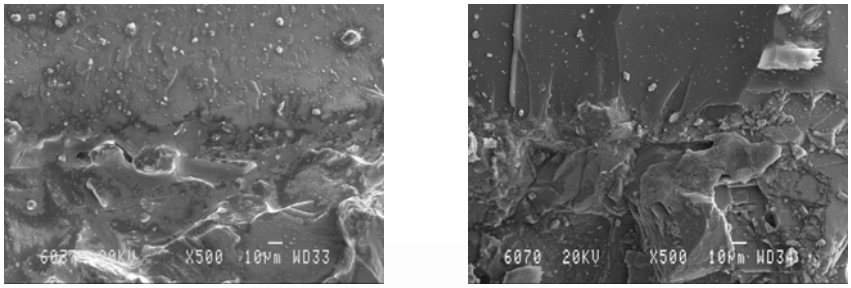


Figura IV.I.37 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas SiO_2/DGEBA+IPDA+MME ensayadas a flexión en tres puntos curadas a 40ºC durante 3 días (menor valor de energía de la serie).

c. *Influencia de la temperatura de curado de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA en la resistencia a la flexión en tres puntos del MME*

c.1 *Recubrimiento 0.5% SiO_2/DGEBA+IPDA*

La Figura IV.I.38 muestra como el aumento de la temperatura de curado mejora la resistencia a la flexión en tres puntos del MME consolidado. De igual modo que para la resistencia al impacto, el aumento de la temperatura de curado genera recubrimientos más reticulados, con un mayor grado de conversión que son más resistentes y tenaces.

La incidencia de la temperatura de curado en el resto de recubrimientos es equivalente a la del MME consolidado con 0.5% SiO_2/DGEBA+IPDA. Los datos experimentales de resistencia a la flexión en tres puntos a distintas temperaturas de curado se incluyen en las Figuras B.IV.I.32, B.IV.I.34, B.IV.I.36 y B.IV.I.38 del apéndice B de este trabajo.

A modo de ejemplo, se incluyen las micrografías de los perfiles de fractura de las piezas tras realizarse el ensayo de resistencia a la flexión en tres puntos de la muestra 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA para las diferentes temperaturas de curado (Figura IV.I.39).

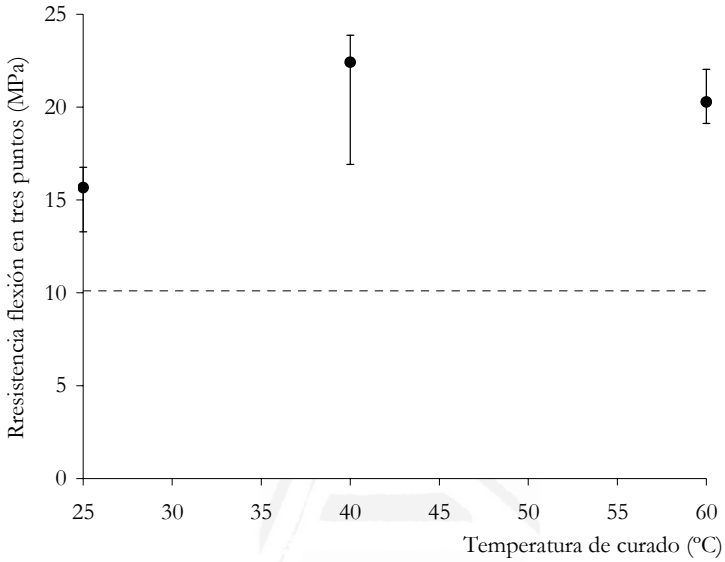


Figura IV.I.38 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME recubierto con 0.5% SiO_2/DGEBA+IPDA curado 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

25ºC **40ºC** **60ºC**

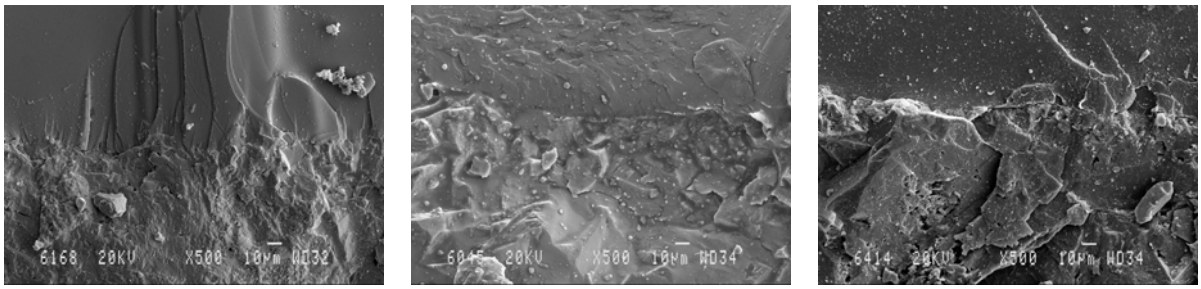


Figura IV.I.39 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas 0.5% SiO_2/DGEBA+IPDA+MME ensayadas a flexión en tres puntos curadas durante 3 días a diferentes temperaturas.

Las micrografías correspondientes al resto de recubrimientos se incluyen en las Figuras B.IV.I.33, B.IV.I.35, B.IV.I.37, y B.IV.I.39 del apéndice B de este trabajo.

IV.I.6 Conclusiones

El objetivo general de este capítulo es mejorar las propiedades mecánicas del mármol para evitar su ruptura durante su elaboración mediante la aplicación de un recubrimiento epoxi reforzado con sílice pirogénica hidrofílica. Los resultados experimentales obtenidos y la discusión de lo msimos ha permitido obtener las siguientes conclusiones.

1) La adición de sílice pirogénica al DGEBA, en el intervalo de cantidades estudiado, genera dispersiones homogéneas de agregados. Asimismo, el aumento de la cantidad de sílice pirogénica aumenta el número de agregados y genera distribuciones de tamaño de agregado más anchas. Por otra parte, existe una buena interacción entre la carga y el prepolímero, que conduce a un elevado grado de dispersión en la matriz epoxi.

2) El estudio reológico de los prepolímeros muestra que la viscosidad aumenta linealmente con la cantidad de carga. Además, todos los prepolímeros con carga presentan un comportamiento Newtoniano.

3) Mediante medidas de tiempo de gel y de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se evalúo la influencia de la incorporación de sílice pirogénica en distintas cantidades al DGEBA en la velocidad de curado de los recubrimientos. La incorporación de sílice pirogénica disminuye el tiempo de gelificación, de forma tanto más acusada conforme mayor es la cantidad de carga, para temperaturas de curado de 25ºC o 40ºC. Sin embargo, a 60ºC, a pesar de que los tiempos de gelificación son menores en los recubrimientos con carga, no se observa una dependencia de la cantidad de carga en la cinética de curado. La sílice pirogénica produce un efecto catalítico en la reacción de curado DGEBA-IPDA, efecto tanto más acusado conforme mayor es la cantidad de carga. Sin embargo, con el aumento de la temperatura de curado el efecto catalítico de la sílice pirogénica en la velocidad de curado se pierde.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

El efecto catalítico de la sílice pirogénica se debe a los grupos silanoles libres de la superficie, los cuales pueden interaccionar con el DGEBA, entre otros con el grupo epóxido, mediante enlace de hidrógeno, retirándole densidad electrónica y haciéndolo más susceptible al ataque del endurecedor amínico; de este modo se forma un complejo activado oxirano/hidroxilo que permite el desarrollo de la reacción de curado a una mayor velocidad. Otra contribución al mecanismo catalítico de la sílice pirogénica se debe a la reducción del volumen libre que se produce al introducir la carga en la matriz polimérica con lo que aumenta la concentración de monómeros DGEBA e IPDA, facilitando la reacción entre ellos. Finalmente, es necesario considerar la elevada polaridad tanto del DGEBA como del IPDA y de la superficie de la sílice pirogénica que permite la interacción entre la superficie de la carga y los monómeros generándose una interfase carga-polímero rica en monómeros que facilita la reacción entre ellos.

Mediante Calorimetría Diferencial de Barrido se estudió el efecto de la incorporación de sílice pirogénica en distintas concentraciones al DGEBA, tanto en las constantes de velocidad como en los exponentes cinéticos (orden de reacción). Para realizar el cálculo de las constantes cinéticas se aplicó el modelo de Kamal que considera que la reacción de curado entre una resina epoxi y una amina se realiza mediante dos mecanismos simultáneos y competitivos, uno no catalítico denominado cinética de orden n (que depende de la concentración de los reactivos), y otro autocatalítico que depende de la concentración de los productos, es decir de los grupos hidroxilo formados tras la reacción entre el DGEBA y el IPDA, y en nuestro caso además de los grupos silanoles de la superficie de la carga. La introducción de sílice pirogénica en el DGEBA acelera la velocidad de reacción de curado y genera recubrimientos tanto más entrecruzados conforme mayor es el contenido de la misma en los recubrimientos a una temperatura de curado de 25ºC. Sin embargo, a temperaturas de curado superiores se pierde la efectividad catalítica. Por tanto, se concluye que los grupos silanoles ejercen un efecto catalítico en la reacción de curado entre el DGEBA y el IPDA a temperatura ambiente, y este efecto disminuye con el aumento de la temperatura de curado debido a un aumento del volumen libre y a que la interfase carga-polímero se hace más difusa.

Asimismo, las energías cinéticas corroboran que la sílice pirogénica cataliza la reacción de curado dado que todas las energías de activación asociadas a los

recubrimientos con carga, tanto del mecanismo catalítico como las del autocatalítico, son menores que las energías de activación correspondientes al recubrimiento sin carga.

4) Se evaluó la dependencia de los valores de tiempo de gel y de la velocidad de reacción con la temperatura de curado. Se determinó que los tiempos de gelificación disminuyen con el aumento de la temperatura de curado y que tienen una dependencia con la temperatura definida por la ley de Arrhenius. Mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se comprobó que el aumento de la temperatura se traduce en un incremento de la velocidad de reacción y del grado de conversión de los recubrimientos.

5) Tanto los valores de la T_g mediante DSC, como la evaluación de del módulo elástico en la zona vítrea mediante DMTA, indican que los recubrimientos con sílice pirogénica curados a 25ºC muestran mejores propiedades térmicas y mecánicas respecto a las del recubrimiento sin carga. Asimismo, esta mejora es tanto más acusada cuanto mayor es la cantidad de carga. Con relación a los recubrimientos curados a mayor temperatura, se observó un aumento en la T_g para los recubrimientos con carga, siendo independiente de la cantidad de sílice pirogénica.

6) La dependencia de las propiedades de los recubrimientos con carga respecto al aumento de la temperatura de curado es similar. Mediante ensayos DSC se observó que las T_g se desplazan a temperaturas superiores y la entalpía residual asociada disminuye. Los ensayos DMTA mostraron un aumento del módulo elástico al adicionar sílice pirogénica y un aumento del mismo en la meseta cauchosa; de igual modo, el máximo de la curva de tangente de pérdidas disminuye y su área también. Por otro lado, el aumento de la temperatura de curado genera un sólido más reticulado y tenaz, es decir con mejores propiedades mecánicas y térmicas.

7) Las propiedades mecánicas del mármol MME, tanto de resistencia al impacto como a la flexión en tres puntos, aumentan al incorporar un recubrimiento y aun más cuando éste contiene sílice pirogénica. Este comportamiento es consistente con el análisis DMTA de los recubrimientos curados durante 3 días a temperatura ambiente que mostró que la adición de sílice pirogénica produce un aumento de E´ en la zona vítrea.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

De igual modo en los ensayos DMTA no se encontraron diferencias en los valores de módulo elástico en la zona vítrea al variar el contenido de carga en los recubrimientos curados a 40ºC y 60ºC, tampoco se observó una mejora de la resistencia al impacto o de la flexión en tres puntos con la incorporación de sílice pirogénica a los recubrimientos. Este comportamiento se atribuye a un mayor grado de reticulación de los recubrimientos.

8) Las propiedades mecánicas de las piezas de MME consolidadas mostraron que la consolidación con DGEBA+IPDA mejora tanto la resistencia al impacto como la resistencia a la flexión en tres puntos para cualquiera de las temperaturas de curado. El aumento de la temperatura de curado mejora los valores de resistencia al impacto y a la flexión en tres puntos. Sin embargo, en recubrimientos con un elevado contenido en carga se observó un descenso en la resistencia al impacto para una temperatura de curado de 60ºC.

En términos generales se concluye que la incorporación de sílice pirogénica al DGEBA mejora sus propiedades como consolidante de piedra natural, ya que no presenta problemas de dispersión en el DGEBA y permite ajustar la viscosidad del prepolímero para facilitar su aplicación sobre el mármol. Asimismo, permite controlar los tiempos de gelificación para una temperatura de curado menor de 60ºC, cataliza la velocidad de reacción de curado para bajas temperaturas de curado (que por otro lado son las temperaturas que más tiempo necesitan para que el polímero reticule), y genera sólidos más entrecruzados.

Finalmente, la incorporación de sílice pirogénica al DGEBA es beneficiosa ya que mejora la resistencia al impacto y a la flexión en tres puntos respecto del material sin consolidar y consolidado con recubrimiento sin carga, lo que evita el uso de hornos para realizar el curado de las resinas.

En consecuencia, para futuros estudios se opta por la formulación 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA como recubrimiento para piedra natural ya que aumenta la resistencia al impacto y a la flexión del material pétreo, empleando una cantidad mínima de carga.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV.I.6 Bibliografía

[1] P. D. Sepulcre Javaloyes, J. M. Martín Martínez, Aplicación de un Recubrimiento de Resina Epoxi como Refuerzo de Diferentes Mármoles de la Comunidad Valenciana, *ROC Máquina*, **71**, 34-38 (2002).

[2] V. Pascual Sánchez, M. S. Estébanez Rodríguez, J. M.Martín Martínez, Addition of Fumed Silica to Increase the Mechanical Performance of Epoxy Resin Coatings for Marron Emperador Marble, Proceedings Eurofillers 2003, Alicante, España, Septiembre 2003. B34, 365-368.

[3] F. J. Soro Gigante, Enviromental Impact of the Natural Stone Industry in the Town of Novelda, I Congreso Internacional Retos Medioambientales en el Sector de la Piedra Natural, Cáceres, España 2007. 2.1, 57-62.

[4] B. Jáuregui Beloqui, J. C. Fernández García, A. C. Órgilés Barceló, M. M. Mahiques Bujanda, J. M. Martín Martínez, Rheological Properties of Thermoplatic Polyurethane Adhesive Solutions Containing Fumed Silicas of Different Surface Areas, *International Journal of Adhesión & Adhesives*, **19**, 321-328 (1999).

[5] A. M. Torró Palau, J. C. Fernández García, A. C. Orgilés Barceló, J. M.Martín Martínez, Characterization of Polyurethanes Containing Different Silicas, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **21**, 1-9 (2001).

[6] A.-J. Zhu, S. S. Sternstein, Non-Linear Viscoelasticity of Nanofilled Polymers: Interfaces Chains Statistics and Properties Recovery Kinetics, *Composites Science and Technology*, **63**, 1163-1126 (2003).

[7] I. Isik, U. Yilmazer, G. Bayram, Impact Modified Epoxi/Montmorillonite Nanocomposites: Synthesis and Characterization, *Polymer*, **44**, 6371-6377.

[8] D. Ratna, O. Becker, R. Krishnamurthy, G. P. Simon, R. J. Varley, Nanocomposites Based on a Combination of Epoxy Resin, Hyperbranched Epoxy and a Layered Silicate, *Polymer*, **44**, 7449-7457 (2003).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

[9] F. González García, N. Galego Fernández, Estudio de la Reacción de Curado del Sistema Éter Glicidílico del Bisfenol-A (DGEBA) y Dietielentriamina (DETA) por Calorimetría Diferencial de Barrido, *Polímeros: Ciencia y Tecnología*, **10**, 218-223 (2000).

[10] A. Butrón, I. Katime, Seguimiento del Curado de Sistemas de Recubrimiento Epoxi por Calorimetría Diferencial de Barrido, Proceedings Eurocoat 98, Barcelona, España, Septiembre 1998, 727-741.

[11] J. E. K. Schawe, A Description of Chemical and Diffusion Control in Isothermal Kinetics of Cure Kinetics, *Thermichimica Acta*, **388**, 299-312 (2002).

[12] W. Brostow, N. M. Glass, Cure Progress in Epoxy Systems: Dependence on Temperature and Time, *Materials Research Innovations*, **7**, 125-132 (2003).

[13] L. Núñez, J. Taboada, F. Fraga, M. R. Núñez, Kinetic Study and Time-Temperature-Transformation Cure Diagram for an Epoxy-Diamine System, *Journal of Applied Polymer Science*, **66**, 1377-1388 (1997).

[14] N. Altman, P. J. Halley, The Effect of Fillers on the Chemorheology of Highly Filled Epoxy Resin: I. Effects on Cure Transitions and Kinetics, *Polymer International*, **52**, 113-119 (2003).

[15] N. Altman, P. J. Halley, J. Cooper-White, J. Lange, The Effect of Silica Filler On The Gelation And Vitrification Of Highly Epoxy-Amine Thermosets, *Macromolecular Symposia*, **169**, 171-177 (2001).

[16] J. Milette, C. T. Yim, L. Reven, DNMR Study of Hydrophilic and hydrophobic silica dispersions in EBBA liquid crystals, *Journal of Physical Chemistry*, **112**, 3322-3327 (2008).

[17] Technical Bulletin Aerosil, Aerosil for Unsaturated Poliéster Resins and Vinyl Ester Resins, nº 54 (Degussa AG, Dusseldorf). Cap 11, p. 28.

[18] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera, R. Martínez, Determinación Estructural de Compuestos Orgánicos, (Springer, Bruker Española S. A., Barcelona, 2001). 1ª ed., Cap. 6, pp. 245-312.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

[19] T. Jesionowski, J. Zurawska, A. Krysztafkieicz, M. Pokora, D. Waszak, W. Tylus, Physicochemical and Morphological Properties of Hydrated Silicas Precipitated Following Alkoxysilane Surface Modification, *Applied Surface Science*, **205**, 212-224 (2003).

[20] P. K. Jal, M. Sudarshan, A. Saha, S. Patel, B. K. Mishra, Síntesis and Characterization of Nanosilica Prepared by Precipitation Method, *Colloids and Surfaces A,* **240**, 173-178 (2004).

[21] J. M. Martín Martínez. *Caracterización de la Textura Porosa de Carbones Activos mediante el Uso de Adsorbatos de distinto Tamaño Molécular,* Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Granada, (1981). Cap. 2, p. 30.

[22] S.–X. Zhou, L.-M. Wu, J. Sun, W.-D. Shen, Effect of Nanosilica on the Properties of Polyester Based Polyurethane, *Journal of Applied Polymer Science*, **88**, 189-193 (2003).

[23] http://www.uga.edu/~caur/temnote1.htm#e

[24] http://www.fch.vutbr.cz/udalosti/mol/sbornik99/lednicky1.pdf

[25] V. Pascual Sánchez, J. M. Martín-Martínez, Influence of the Curing Temperature in the Mechanical and Thermal Properties of Nanosilica Filled Epoxy Resin Coating, *Macromolecular Symposia,* **233**, 137-146 (2006).

[26] Technical Information Bayer AG, Coatings, Colorants, and Special Raw Materials, Bayer Inorganic Pigments for the plastics and Rubber Industry (Bayer AG, Leverkusen, 2000).

[27] H. Barthel, M. Heinemann, M. Stintz, B. Wessely, Particles Sizes of Fumed Silica, *Chemical Engineering Technology*, **21**, 745-752 (1998).

[28] H. Barthel, M. Heinemann, M. Stintz, B.Wessely, *Part. Syst. Charact.,* 16, 169-176 (1999).

[29] S.–X. Zhou, L.-M. Wu, J. Sun, W.-D. Shen, The Change of the Properties of Acrylic-Based Polyurethane Via Addition of Nano-Silica, *Progress in Organic Coatings*, **45**, 33-42 (2002).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

[30] Technical Bulletin Aerosil, Aerosil for Unsaturated Poliéster Resins and Vinyl Ester Resins, nº 54, (Degussa AG, Dusseldorf). Cap 11, pp. 7-8.

[31] J. Macan, H. Ivanković, M. Ivanković, H. J. Mencer, Study of Cure Kinetics of Epoxy-Silica Organic-Inorganic Hibrids Materials, *Thermochimica Acta*, **414**, 219-225 (2004).

[32] M. Luján Auad, *Sín*tesis, Caracterización y Propiedades de Materiales a Partir de Resinas de Vinil Éster, Tesis doctoral, INTEMA, Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, Mar de Plata, (1999). Cap. 5, pp. 1-18.

[33] A. Butrón, I. Katime, Seguimiento del Curado de Sistemas de Recubrimiento Epoxi por Calorimetría Diferencial de Barrido*, Proceedings Eurocoat 98*, (Barcelona, 1998). pp. 727-741.

[34] I. Katime Amashta, Aplicaciones de la Calorimetría Diferencial de Barrido en el Estudio de Cinéticas de Curado, *Pinturas y Acabados Industriales*, **39**, 34-40 (1997).

[35] L. Barral, J. Cano, J. López-Bueno, P. Nogueira, A. Torres, C. Ramírez, M. J. Abad, Cure Kinetics of Amine-Cured Diglycidyl Ether of Bisphenol a Epoxy Blended with Poly(Ether Imide), *Thermochimica Acta*, **344**, 127-136 (2000).

[36] N. Sbirrazzuoli, S. Vyazovkin, Learning about Cure Mechanisms from Isoconversional Analysis of DSC Data, *Thermochimica Acta,* **388**, 289-298 (2002).

[37] P. D. Sepulcre Javaloyes. Caracterización y Recubrimientos Epoxi y su Aplicación como Consolidantes de Mármoles de la Provincia de Alicante (Crema Marfil, Rojo Alicante y Marrón Emperador), Tesis Doctoral, Universidad de Alicante Alicante, (2001), Cap. 2 pp 81-82.

[38] J. Zhou, J. P. Lucas, Hygrothermal Effects of Epoxy Resin. Part I: The Nature of Water in Epoxy*, Polymer,* **40**, 5505-5512 (1999).

[39] M. Legrand, V. Bellenger, Estimation of the Cross-Linking Ratio and Glass Transition Temperature during Curing of Amine-Crosslinked Epoxies*, Composites Science and Technology,* **61**, 1485-1489 (2001).

[40] C. Lekakou, I. Kontodimopoulos, A. K. Murugesh, Y. L. Chen, D. A. Jesson, J. F. Watts, P. A. Smith, Processability Studies of Silica Theromoset Polymer Matrix Nanocomposites, *Polymer Engineering and Science*, **48(2)**, 216-222 (2008).

[41] K. P. Menard, Dynamic Mechanical Analysis. A Practical Introduction,, (CRC Press, Florida, 1999). 1ª ed., Cap. 1, pp 1-15. Cap. 5, pp 95-100.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV.II. Incidencia del tipo de endurecedor amínico en las propiedades de recubrimientos epoxi con sílice pirogénica

Efecto de la temperatura de curado

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV.II.1 Introducción

Las interacciones que establece la sílice pirogénica con el medio polimérico, resina epoxi y endurecedor, dependen de la polaridad y proporción de los ingredientes en el recubrimiento, y como resultado de estas interacciones se define la distribución de tamaño de agregados embebidos en la matriz polimérica, directamente relacionada con la homogeneidad de las disoluciones adhesivas, y responsable del comportamiento reológico y de la modificación de las propiedades térmicas y mecánicas de los recubrimientos.

En líneas generales, los trabajos de investigación que analizan la modificación de propiedades de recubrimientos epoxi mediante la incorporación de cargas se centran en las características de la carga, tales como su naturaleza química, tamaño de partícula, superficie específica, contenido, etc [1, 2, 3, 4]. Sin embargo, hoy en día, que los adhesivos y recubrimientos son materiales tecnológicamente muy complejos, con infinidad de aditivos, no se puede minusvalorar la presencia de los materiales de partida: resina y endurecedor, con una elevada influencia en las propiedades del material final debido a la importante proporción de estos ingredientes en las formulaciones adhesivas epoxi.

En este trabajo de tesis doctoral se ha establecido que la incorporación de 0.5% en peso de sílice pirogénica hidrofílica mejora las propiedades térmicas y mecánicas del recubrimiento DGEBA curado con IPDA, así como la consolidación de mármol MME. Por ello, en este capítulo se adicionarán tres endurecedores amínicos alifáticos a DGEBA conteniendo 0.5% en perso de sílice pirogénica y se analizarán sus propiedades, con particular incidencia en las interacciones entre la sílice pirogénica y el agente de curado.

Los resultados y su discusión de dividen en cinco apartados:

-Morfología de la sílice pirogénica dispersa en la matriz epoxi. La dispersión de la sílice pirogénica en la matriz epoxi curada con diferentes endurecedores amínicos se analizó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Asimismo, a partir de las micrografías TEM, se estableció la distribución de tamaños de los dominios de sílice pirogénica en la matriz polimérica curada con los distintos endurecedores.

-Caracterización del prepolímero 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor. Se analizan las propiedades reológicas del prepolímero 0.5%SiO_2/DGEBA con los diferentes agentes

de curado, con particular incidencia en la efectividad de la sílice pirogénica como agente tixotrópico.

-Determinación del tiempo de gel de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor a distintas temperaturas de curado (25ºC, 40ºC y 60ºC).

-Caracterización de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curadas durante 3 días a diferentes temperaturas (propiedades térmicas y viscoelásticas) mediante DSC y DMTA de los recubrimientos curados.

-Evaluación de las propiedades mecánicas (resistencia al impacto y resistencia a la flexión en tres puntos) de piezas de mármol MME consolidado con recubrimientos 0.5% SiO_2/DGEBA+endurecedor (diferentes aminas alifáticas) curados a 25ºC, 40ºC y 60ºC. Finalmente, se analizará el modo de fractura del mármol con los diferentes recubrimientos mediante microscopía electrónica de barrido..

IV.II.2 Objetivos

a. *Objetivo general*

Emplear diferentes endurecedores amínicos alifáticos para el curado de 0.5% SiO_2/DGEBA y evaluar sus propiedades, así como su efectividad en la consolidación de piezas de mármol MME.

b. *Objetivos específicos*

-Analizar las propiedades reológicas de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor con particular incidencia en las interacciones de la sílice pirogénica con el agente de curado.

-Estudiar las modificaciones producidas en el tiempo de gel, propiedades térmicas y dinámico-térmico-mecánicas de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

como consecuencia de la incorporación de sílice pirogénica y en función del agente de curado.

-Evaluar la influencia de la temperatura de curado en el tiempo de gel, propiedades térmicas y dinámico-térmico-mecánicas del recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+ endurecedor en función del agente de curado.

-Analizar las propiedades mecánicas de piezas de mármol MME consolidado con un 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor en función del agente de curado.

-Evaluar la influencia de la temperatura de curado en las propiedades mecánicas de piezas de mármol MME consolidado con 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor en función del agente de curado.

IV.II.3 Materiales

La descripción y caracterización del DGEBA y del MME se realizó en el apartado II.1 del capítulo II de este trabajo. La descripción y caracterización de la sílice pirogénica hidrofílica (Aerosil 200) se incluye en el apartado IV.I.3.1 del Capitulo IV.I de esta tesis.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Los endurecedores empleados en este capítulo son tres fórmulas comerciales compuestas por aminas alifáticas y referenciadas como IPDA, IPDAdil e IPDA-TETA y se caracterizaron en el apartado III.3.1 del Capitulo III de esta tesis.

IV.II.4 Resultados y discusión

IV.II.4.1 *Análisis de los dominios de sílice pirogénica*

IV.II.4.1.1 Morfología de la sílice pirogénica dispersa en la matriz epoxi en función del endurecedor amínico

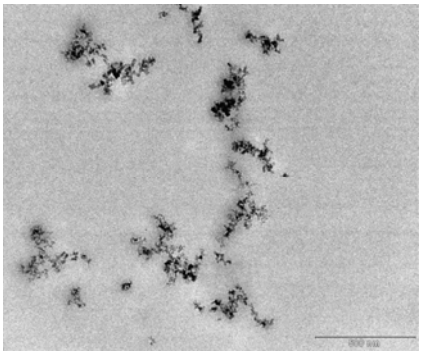
a. *Recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedores curados a 25ºC*

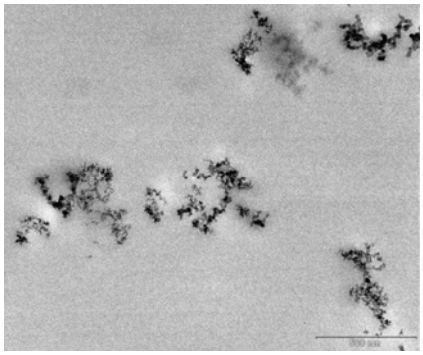
Tres son los factores más importantes involucrados en la morfología, tamaño y distribución de los dominios de sílice pirogénica en la matriz epoxi: la cantidad de carga, el modo de dispersión, y la interacción de la carga con los demás reactivos. En este capítulo se mantienen fijas la cantidad de la sílice pirogénica en el DGEBA (0.5% en peso), y el modo de preparación de las mezclas (ver apartado II.2.3), por lo que el único factor que determinará las distribuciones de tamaños de los dominios de sílice será la interacción entre la carga, el DGEBA y los endurecedores.

En la Figura IV.II.1 se incluyen las micrografías TEM de los recubrimientos reticulados con los diferentes endurecedores amínicos. Las distribuciones del tamaño de los dominios de sílice embebidos en la matriz epoxi se muestran en la Figura IV.II.2.

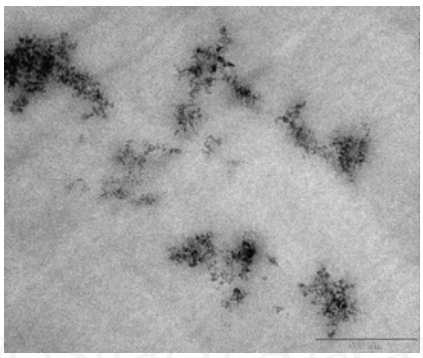
La Figura IV.II.1 muestra una homogénea distribución de agregados de sílice pirogénica en forma de racimos, algo más compacta en el recubrimiento curado con IPDA-TETA. De hecho, según la Figura IV.II.2, el tamaño de la mayoría de las partículas se comprende entre 200 y 500 nm, lo que según la norma DIN 53 206 parte 1 (08/72) [4, 5, 6, 7], indica que dominios de sílice pirogénica se encuentran como agregados (estructura secundaria de partículas sinterizadas con diámetro comprendido entre 100 y 500 nm), y que en ningún caso existen aglomerados (estructura terciaria de agregados interconectados mediante enlace físico con diámetro comprendido entre 10 y 50 μm). En consecuencia, el modo de dispersión de la carga empleado garantiza dispersiones adecuadas independientemente del tipo de endurecedor amínico empleado.

0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA **0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil**





0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura IV.II.1 Micrografías TEM de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedores (x60000).

Las distribuciones de tamaños de agregados de sílice son muy similares para los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA y 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil. Únicamente el máximo tamaño de partícula aumenta de 200 nm en el recubrimiento curado con IPDA a 300nm en el que se cura con IPDAdil. Esto indica que la menor polaridad del IPDAdil (como consecuencia de la existencia de un diluyente aromático) reduce la interacción con la sílice pirogénica y genera mayores agregados por interacciones preferenciales entre las partículas de la carga.

Sin embargo, el recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA muestra una distribución de tamaños de agregados más ancha, 400-500 nm, debido a la existencia de TETA en la formulación del endurecedor. Las cadenas lineales del TETA poseen

cuatro grupos amino, los cuales pueden interaccionar con los grupos silanoles de la superficie de la sílice pirogénica (Figura IV.II.3), actuando como puente entre las partículas de sílice pirogénica aumentando el tamaño de los agregados de sílice [8].

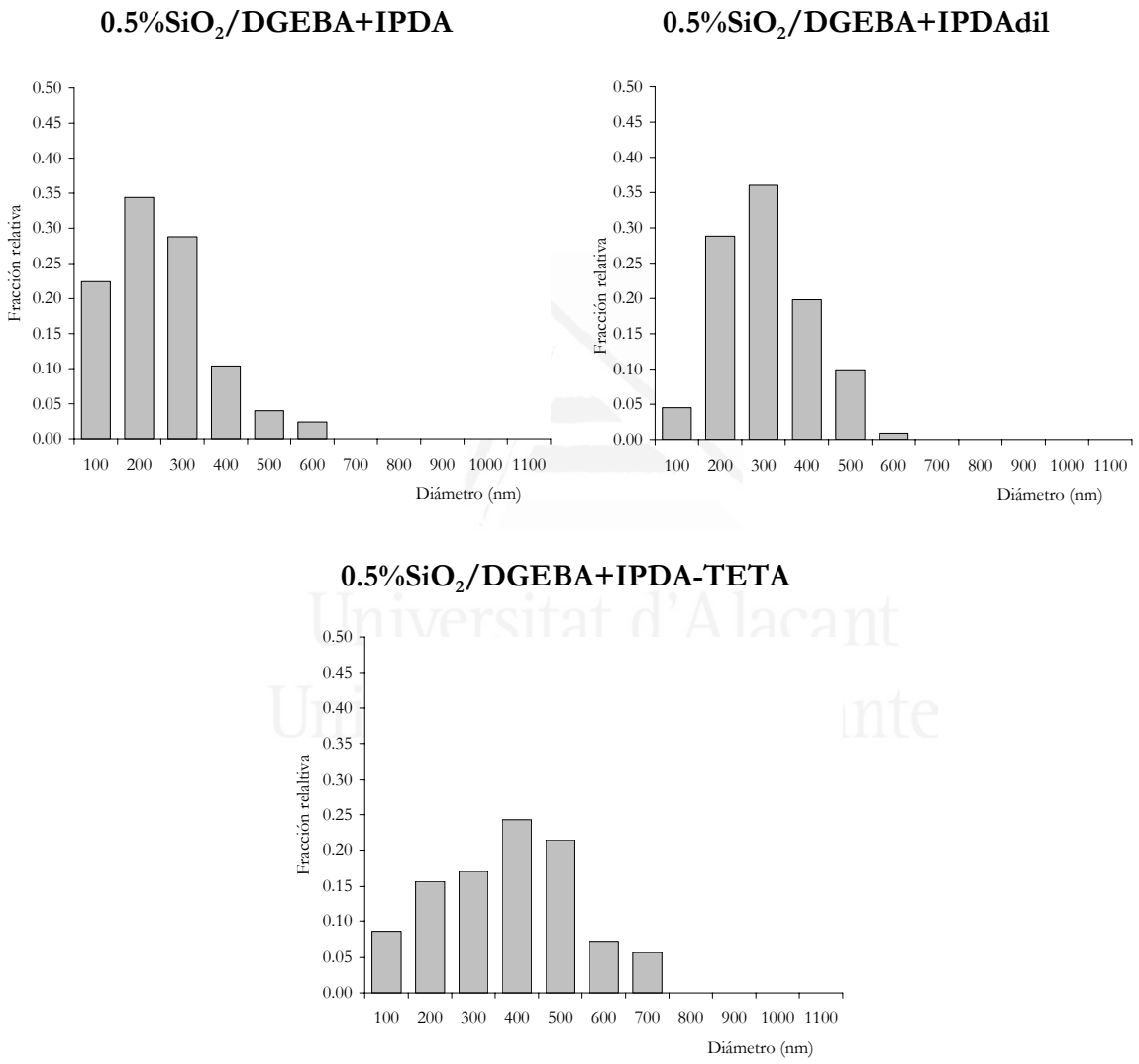


Figura IV.II.2 Distribución de tamaño de los dominios de sílice pirogénica embebidos en la matriz epoxi.

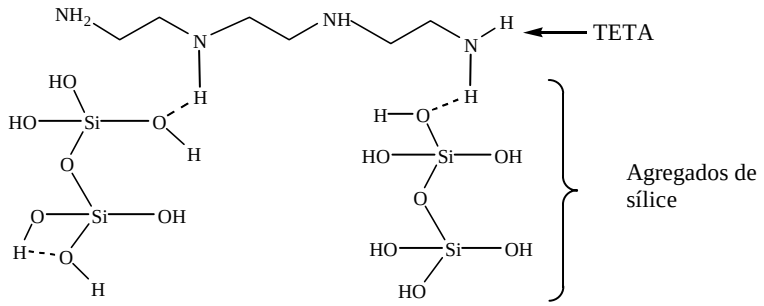


Figura IV.II.3 Estructura tipo puente formada por la molécula TETA y los agregados de sílice pirogénica

b. *Influencia de la temperatura de curado en la morfología y distribución de tamaño de los dominios de sílice pirogénica de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedores*

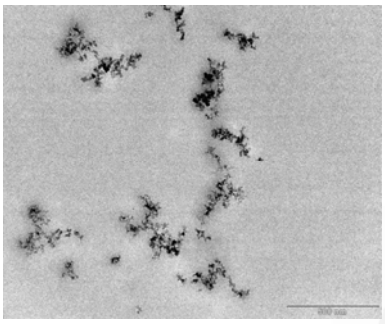
Con el propósito de comprobar si la temperatura de curado de los recubrimientos tiene influencia sobre la distribución y tamaño de los agregados de sílice pirogénica se realizó la cuantificación de tamaño de agregados en películas curadas durante tres días a 25ºC y 60ºC. En la Figura IV.II.4 se adjuntan las micrografías TEM de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA, 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil y 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA para las dos temperaturas de curado propuestas, e igualmente, en la Figura IV.II.5 se detallan las distribuciones de tamaño de agregado de los citados recubrimientos.

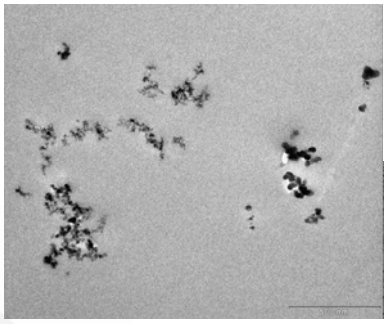
La Figuras IV.II.5 muestra cierto ensanchamiento de las curvas de distribución de tamaño de partícula para todas las mezclas curadas a 60ºC, sin embargo, el aumento de la cola de la curva consecuencia del aumento de la temperatura de curado corresponde a fracciones relativas de población no significativas respecto de los máximos de las curvas. Asimismo, se confirma que el efecto de la temperatura de curado no es muy dramático, dado que los máximos de las curvas (i.e. máximos de población) para las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA y 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil permanecen entre 200 y 300 nm de diámetro de agregado de sílice pirogénica, y para la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA, a

pesar de que se observa una mutación del máximo de la curva de 400 nm a 300 nm con el aumento de la temperatura de curado, no se observa una modificación significativa en la morfología de la curva.

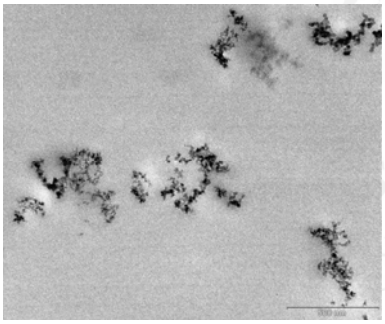
25ºC **60ºC**

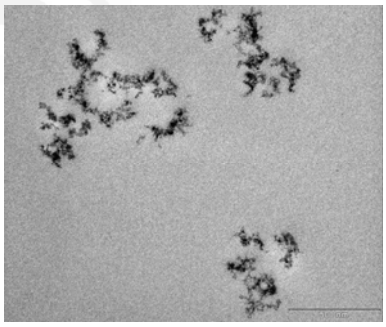
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA **0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA**



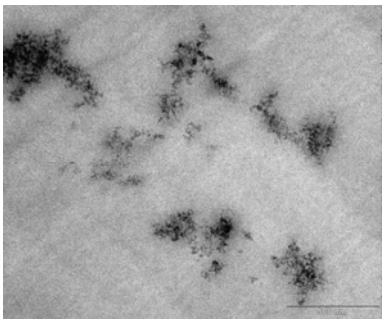


0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil **0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil**





0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA **0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA**



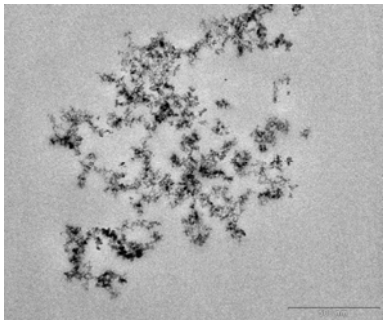


Figura IV.II.4 Micrografías TEM de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedores curados a 25ºC y 60ºC obtenidas a 60000 aumentos.

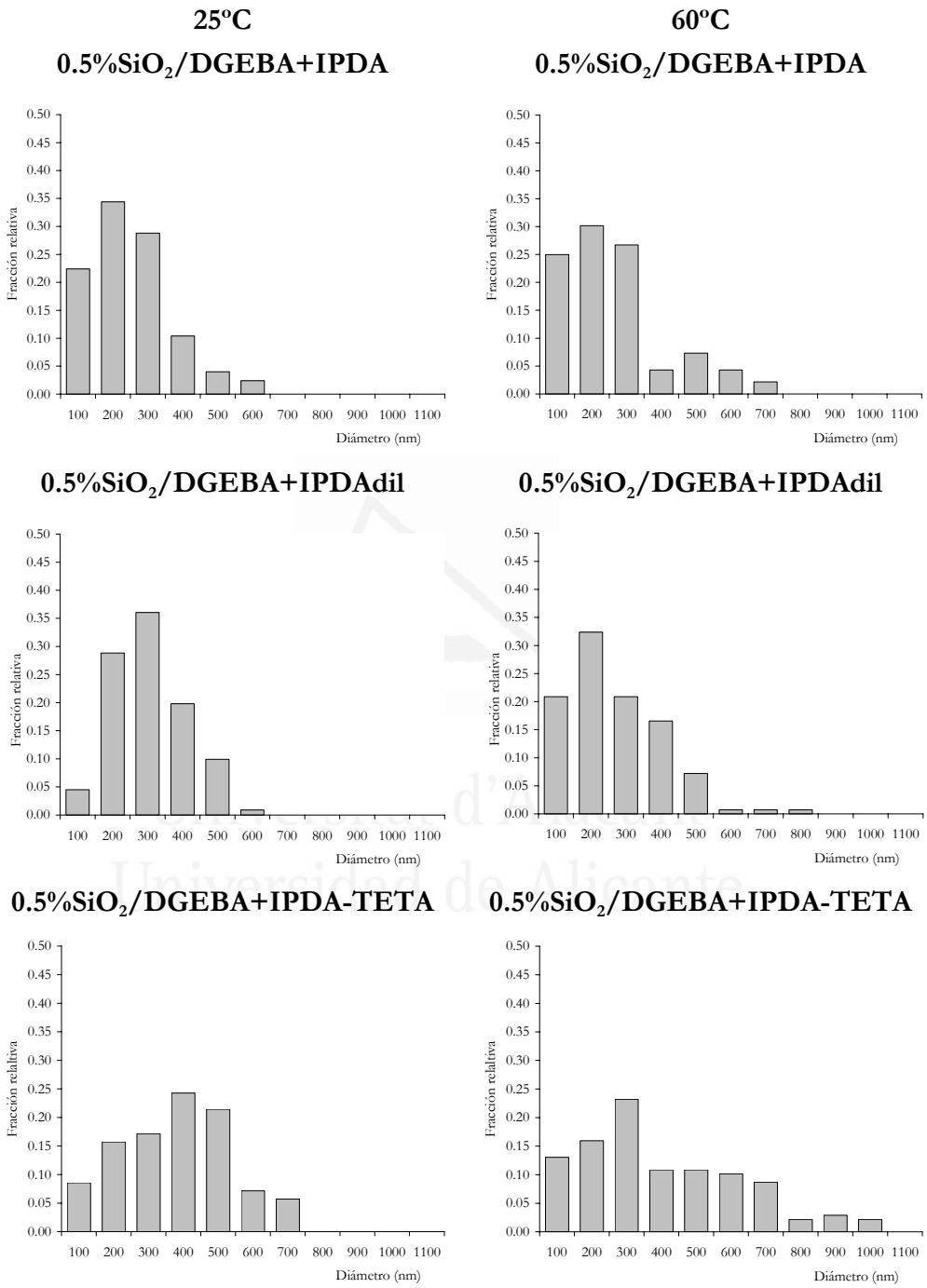


Figura IV.II.5 Distribución de tamaño de los dominios de sílice pirogénica embebidos en la matriz epoxi en función de la temperatura de curado.

En consecuencia, independientemente de la temperatura de curado de las mezclas, atendiendo a los diámetros de tamaño de dominio de sílice reflejados en las curvas de distribución, se cumple que la sílice pirogénica se encuentra en todos los casos como agregado y no aglomerado [4, 7], y en consecuencia se garantiza, un grado dispersión óptimo y homogéneo.

IV.II.4.2 *Prepolímero 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedores*

IV.II.4.2.1 Propiedades reológicas de las disoluciones 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor. Eficiencia como agente tixotrópico de la sílice pirogénica en función del endurecedor

La viscosidad y el régimen de flujo de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor dependen principalmente de las propiedades reológicas de la resina y del endurecedor, de la presencia de carga (modo de incorporación/dispersión), y las interacciones que se establecen entre todos ellos.

Se incorporó el endurecedor a la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA e inmediatamente después se analizaron las propiedades reológicas. En la Figura IV.II.6 se muestran las curvas de flujo de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor, y en la Figura IV.II.7 las mismas curvas de flujo respecto de sus homólogas sin carga (DGEBA+IPDA, DGEBA+IPDAdil y DGEBA+IPDA-TETA). En ambas figuras, los símbolos rellenos corresponden al ciclo de aumento de velocidad de deformación y los símbolos huecos al ciclo de disminución de la velocidad de deformación en las curvas de flujo.

La viscosidad de la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA disminuye al adicionar endurecedor, en mayor magnitud al adicionar IPDA y en menor al adicionar IPDA-TETA (Figura IV.II.6). Tal como se discutió en el Capítulo III los valores de viscosidad de los agentes de curado son menores que los del prepolímero 0.5%SiO_2/DGEBA, con un orden decreciente de viscosidad IPDA-TETA>IPDAdil>IPDA, y en consecuencia, la adición de los agentes de curado a la mezclas supone una reducción de la viscosidad de las mezclas adhesivas en una medida consistente con la viscosidad de los endurecedores (Figura IV.II.6), este análisis se realizó en profundidad en el Capítulo III, apartado III.4.1.1.a.

En segundo lugar, la sílice pirogénica también interviene en las valores de viscosidad de las mezclas de 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor. Las micrografías TEM (Figura IV.II.2) muestran que la distribución de tamaños de agregados más ancha y de mayor tamaño corresponde a la mezcla curada con IPDA-TETA, por lo que la sílice pirogénica parece contribuir en mayor medida a incrementar la viscosidad de la mezcla (Figura IV.II.7), lo que parece consistente con la diferencia de viscosidades de las mezclas con y sin carga para los distintos endurecedores (Tabla IV.II.1). Del mismo modo, las distribuciones de tamaños de los agregados de sílice pirogénica no difieren significativamente entre 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA y 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil, y en consecuencia, la contribución de la sílice pirogénica a la viscosidad de las mezclas es muy similar.

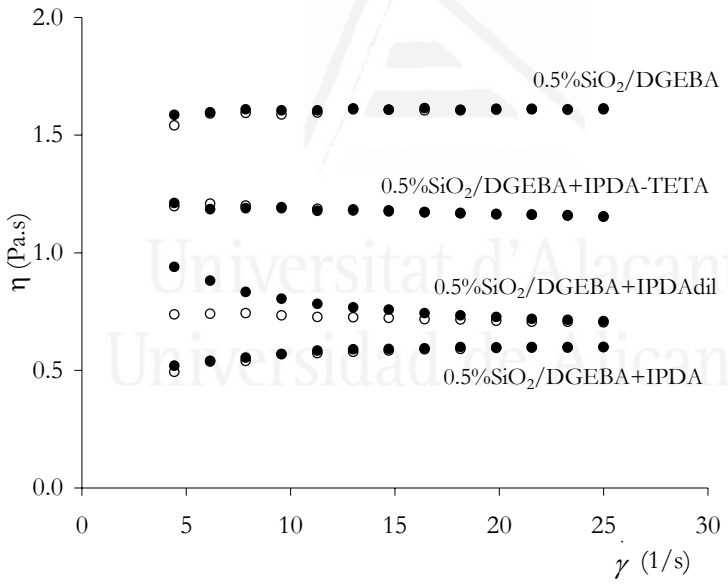
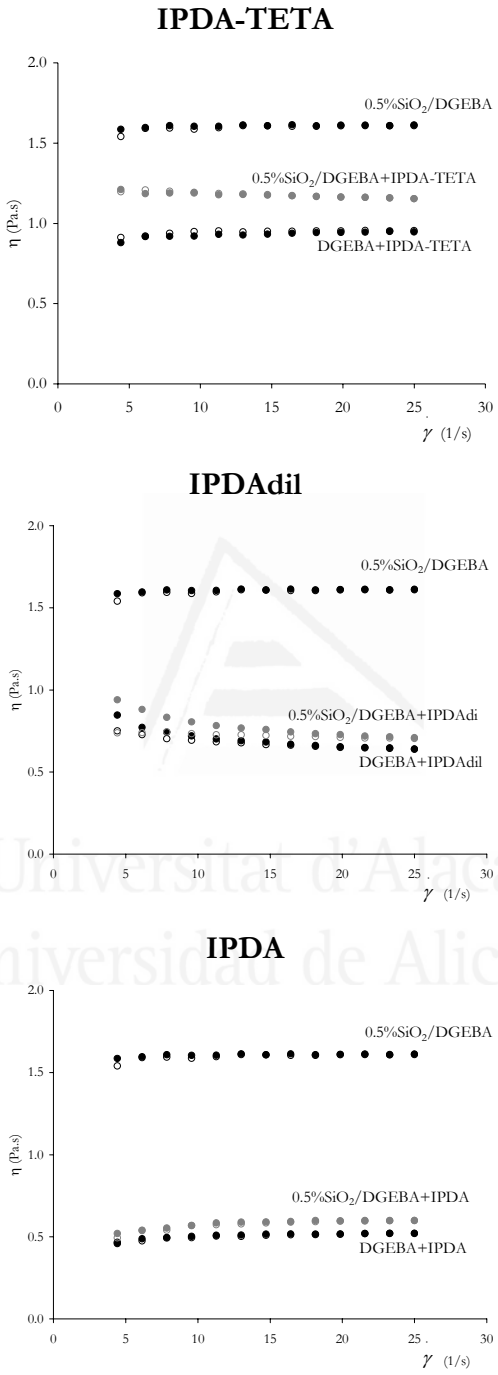


Figura IV.II.6 Curvas de flujo de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor respecto de 0.5%SiO_2/DGEBA.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura IV.II.7 Curvas de flujo de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor respecto de 0.5%SiO_2/DGEBA y DGEBA+endurecedor.

Además, todas las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedores salvo 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil tienen un comportamiento Newtoniano, es decir que la viscosidad es independiente de la velocidad de deformación [9].0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil muestra pseudoplasticidad y tixotropía, ya que la viscosidad disminuye con el aumento de la velocidad de cizalla y aparece un ciclo de histéresis (Figuras IV.II.6 y IV.II.7) [10]. La tixotropía y pseudoplasticidad en 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil no se debe a la sílice pirogénica, ya que en el apartado IV.I.4.2.1 del capítulo IV.I se ha mostrado que la incorporación de 0.5% de sílice pirogénica no genera pseudoplasticidad. El responsable de la pseudoplasticidad y tixotropía en la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil es el endurecedor, ya que al comparar la curva de flujo de la mezcla DGEBA+IPDAdil con su homóloga carente de carga (Figura IV.II.V.7), se observa que muestra tixotropía y pseudoplasticidad.

La aplicación del modelo de Casson a las curvas de flujo produce líneas rectas, a partir de los cuales se calculan los valores de esfuerzo umbral y de viscosidad para una deformación a cizalla infinita. Los valores obtenidos se incluyen en la Tabla IV.II.2, junto con los valores de índice de pseudoplasticidad, calculados como la relación entre la viscosidad inicial (η_0) y la de cizalla infinita (η_{inf}), y del área tixotrópica.

El análisis de los parámetros obtenidos indican que no es necesario aplicar esfuerzo para deformar las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA y 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA, mientras se requiere un esfuerzo mayor de 0.21 Pa.s para deformar la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil, ya que presenta pseudoplasticidad. Conjuntamente, el mayor valor de viscosidad a cizalla infinita corresponde a la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA y se debe a la mayor viscosidad del endurecedor y a la distribución más amplia de agregados de sílice pirogénica. Finalmente, el empleo de IPDAdil como endurecedor imparte tixotropía a la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA.

Tabla IV.II.1 Viscosidad y diferencia de viscosidades de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor y DGEBA+endurecedor para un valor de deformación a cizalla de 25 s^{-1}.

DISOLUCIÓN ADHESIVA	$\eta(\dot{\gamma}=25\ s^{-1})$ *(Pa.s)*	$\Delta\eta$ *(0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor -DGEBA+endurecedor)*
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA	1.16	0.2
DGEBA+ IPDA-TETA	0.96	
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil	0.70	0.06
DGEBA+IPDAdil	0.64	
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA	0.60	0.08
DGEBA+IPDA	0.52	

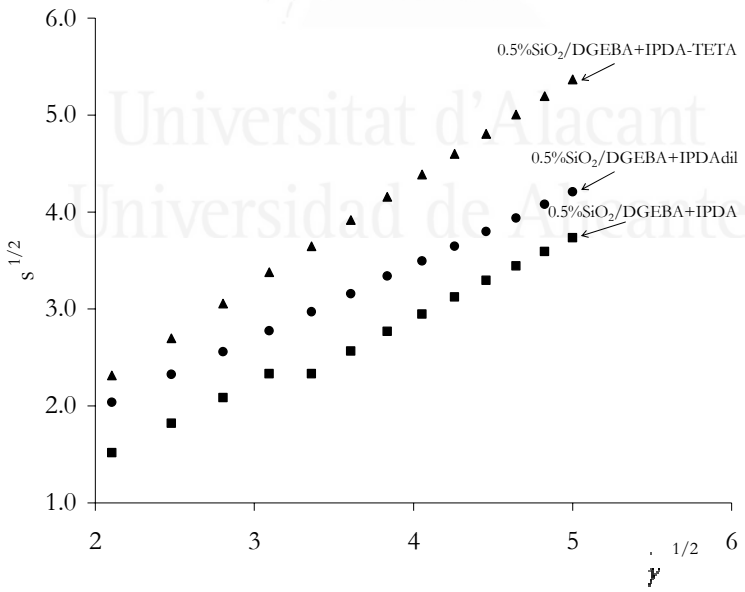


Figura IV.II.8 Representaciones del modelo de Casson aplicado a las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor.

Tabla IV.II.2 Modelo de Casson aplicado a las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor

DISOLUCIÓN ADHESIVA	σ_0 *(Pa)*	η_{inf} *(Pa.s)*	*STI* (η_0/ η_{inf})	*ÁREA TIXOTRÓPICA* (Pa/s.cm^3)
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA	0.008	1.12	1.06	---
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil	0.214	0.56	1.49	0.136
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA	0.006	0.57	0.97	0.018

IV.II.4.3 *Determinación del tiempo de gel del de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA curadas con los diferentes endurecedores amínicos*

IV.II.4.3.1 Determinación del tiempo de gel.

La determinación del tiempo de gel se realizó tal como se encuentra descrito en el apartado II.2.5.1 de este trabajo.

a. *Influencia del tipo de endurecedor en la medida de tiempo de gel*

a.1 *Determinación del tiempo de gel de la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 25ºC*

Los factores directamente implicados en la determinación del tiempo de gel de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor son dos fundamentalmente: el tipo de endurecedor, y la presencia de sílice pirogénica y su interacción con el medio polimérico, que tal como se ha discutido en el apartado IV.II.4.1.1.a es dependiente del tipo de endurecedor empleado.

El tiempo de gel aumenta con el orden: IPDAdil>IPDA>IPDA-TETA independientemente de que la mezcla contenga sílice o no pirogénica; la incorporación de sílice pirogénica reduce el valor de tiempo de gel de todas las mezclas, independientemente del agente de curado.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tal como se discutió en el apartado III.4.2.1.a.1 el endurecedor IPDA-TETA reduce el tiempo de gel en mayor medida que el resto de endurecedores debido a que contiene TETA, una molécula con un mayor número de grupos amino (4 grupos amino/molécula) que la molécula IPDA, la cual es el componente esencial de los otros endurecedores (2 grupos amino/molécula). Asimismo, la molécula TETA es una molécula lineal con mayor capacidad de movimiento y rotación que la molécula IPDA, y por consiguiente tiene una mayor capacidad de interacción con los grupos oxirano facilitando la reacción de curado. Finalmente, hay que destacar que el fenómeno de la autocatálisis (i. e. aumento de la velocidad de curado a baja temperatura consecuencia de la catálisis producida por los grupos hidroxilos endógenos generados a partir de la propia reacción de curado) es mayor en el caso de los recubrimientos curados con IPDA-TETA dado que al poseer una mayor densidad de grupos amino en el endurecedor la densidad de grupos hidroxilo susceptibles de catalizar la reacción de curado también es mayor, no obstante, este fenómeno tiene un menor significado en los recubrimientos con sílice incorporada dado que la concentración de hidroxilo exógeno presente en la superficie de los agregados de sílice pirogénica es considerable.

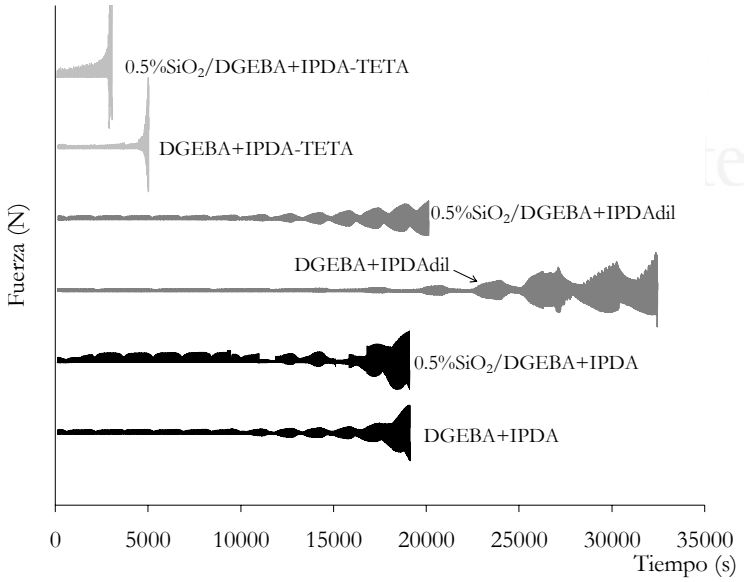


Figura IV.II.9 Monitorización del tiempo de gel de las mezclas DGEBA+endurecedor y 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curado a 25ºC.

Tal como se discutió en el apartado IV.I.4.3.1.a.1 la adición de sílice pirogénica acorta los valores de tiempo de gel debido a la formación de una red híbrida orgánico-inorgánica que produce un aumento de la viscosidad de las mezclas. Además, la sílice pirogénica tiene un importante efecto autocatalítico a 25ºC (apartado IV.I.4.3.2).

Tabla IV.II.3 Valores de tiempo de gel de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA y DGEBA curados con los diferentes endurecedores amínicos a 25ºC.

MEZCLA	*TIEMPO DE GEL (min)*
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA	38
DGEBA+IPDA-TETA	79
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil	310
DGEBA+IPDAdil	428
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA	280
DGEBA+IPDA	303

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

a.2 *Determinación del tiempo de gel de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA curadas con diferentes endurecedores amínicos a 40ºC y 60ºC*

Las tendencias en los valores del tiempo de gel de las mezclas DGEBA+endurecedor y 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curadas a 40ºC (Figura IV.II.10 y Tabla IV.II.4) y 60ºC (Figura B.IV.II.1 y Tabla A.IV.II.1 del apéndice de este trabajo) son similares a las curadas a 25ºC, aunque los valores son menores. Así, el endurecedor IPDA-TETA produce el menor valor de tiempo de gel y la adición de sílice pirogénica reduce el tiempo de gel independientemente del endurecedor.

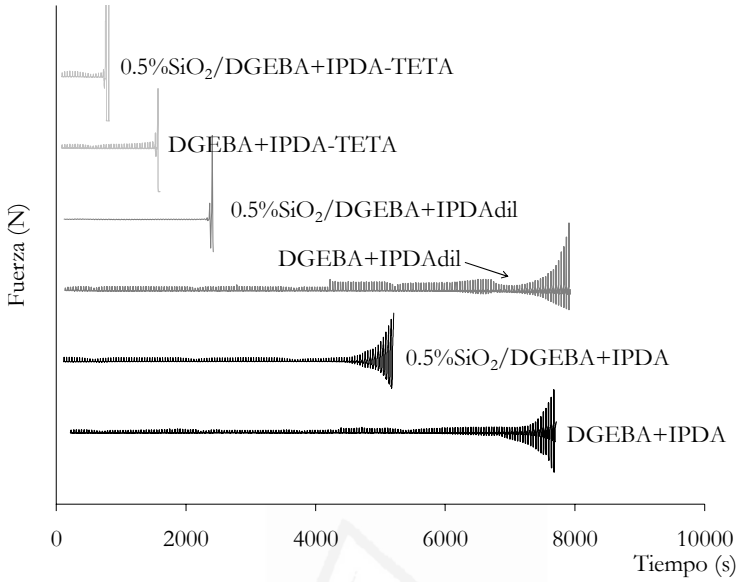


Figura IV.II.10 Monitorización del tiempo de gel de las mezclas DGEBA+endurecedor y 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curado a 40ºC.

Tabla IV.II.4 Valores de tiempo de gel de la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA y DGEBA curada con diferentes endurecedores amínicos a 40ºC.

MEZCLA	*TIEMPO DE GEL (min)*
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA	13
DGEBA+IPDA-TETA	26
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil	39
DGEBA+IPDAdil	126
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA	62
DGEBA+IPDA	123

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

b. *Influencia de la temperatura de curado en el tiempo de gel*

Una temperatura de curado de 40ºC permite minimizar el valor de tiempo de gel (Tabla IV.II.5, Figura IV.II.11) para la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA, no variando significativamente al aumentar la temperatura a 60ºC. Este fenómeno fue visualizado en el apartado III.4.2.b.1, y además, en este caso el comportamiento se acusa como consecuencia de la introducción de sílice pirogénica en la formulación del recubrimiento. Finalmente, el valor que se obtuvo de energía de activación de la gelificación al aplicar la relación de Arrhenius fue de 30.8 kJ/mol.

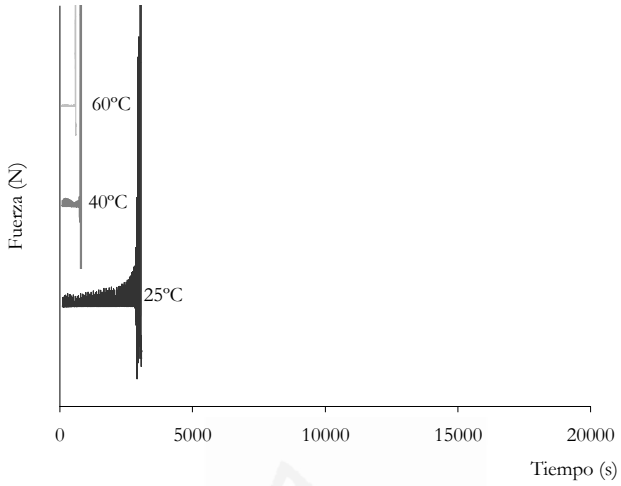
La dependencia del tiempo de gel con la temperatura para la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA se realizó en el apartado IV.I.4.3.1.b.1, mientras que la de la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil es similar a la de 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA (Tabla A.IV.II.2 y Figura B.IV.II.2 del apéndice de este trabajo).

Tabla IV.II.5 Tiempo de gel de la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA curada a diferentes temperaturas.

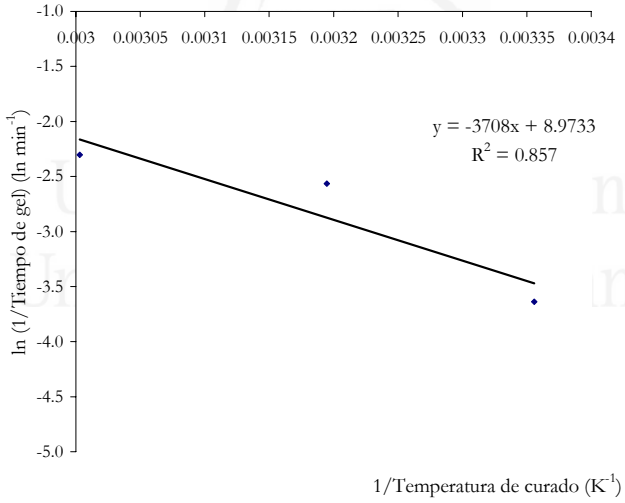
TEMPERATURA DE CURADO (ºC)	*TIEMPO DE GEL (min)*
25	38
40	13
60	10

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

a)



b)



$$\ln\left(\frac{1}{t_{gel}(\min)}\right) = 8.9733 - 3708\frac{1}{T_{curado}(K)}$$

Figura IV.II.11 a) Dependencia del tiempo de gel del recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA con la temperatura de curado. **b)** Ecuación de Arrhenius aplicada a los valores de tiempo de gel del recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA.

IV.II.4.4 *Recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA curados con los diferentes endurecedores amínicos*

IV.II.4.4.1 Propiedades térmicas de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA curados con los diferentes endurecedores obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)

a. *Influencia del tipo de endurecedor en las propiedades térmicas del recubrimiento* 0.5%SiO_2/DGEBA *curado*

a.1 *Recubrimientos curados a 25ºC durante 3 días*

La Figura IV.II.12 muestra los termogramas DSC de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curadas a 25ºC durante 3 días. El recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA muestra la mayor estabilidad térmica, siendo la de 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA intermedia, y la de 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil la menor. Los valores de las T_{gs} siguen las mismas tendencias (Tabla IV.II.6). Tal como se explicó en profundidad en el anterior capítulo, este comportamiento es consecuencia directa de la estructura del endurecedor empleado: la estructura cicloalifática del IPDA da lugar a un mayor valor de T_g como consecuencia del impedimento estérico que representa la movimiento de los segmentos no reticulados. Respecto al IPDA-TETA se obtiene un valor de T_g intermedio debido al compromiso entre la flexibilidad debida a la estructura lineal del TETA, y a la mayor densidad de reticulación debido al mayor número de grupos amino/mol. Finalmente, el diluyente en el endurecedor IPDAdil actúa como plastificante disminuyendo el valor de la T_g de la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil. Conjuntamente, la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA presenta vitrificación a 25ºC.

En líneas generales, la adición de un 0.5% (p/p) de sílice pirogénica a los recubrimientos DGEBA implica un aumento del valor de la T_g independientemente del tipo de endurecedor empleado resultado del impedimento estérico que supone la presencia de agregados de sílice embebidos en la matriz polimérica (ver Tabla IV.II.6), este comportamiento fue observado y analizado anteriormente en los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA en el apartado IV.I.4.4.1.a.1 del Capítulo IV.I.

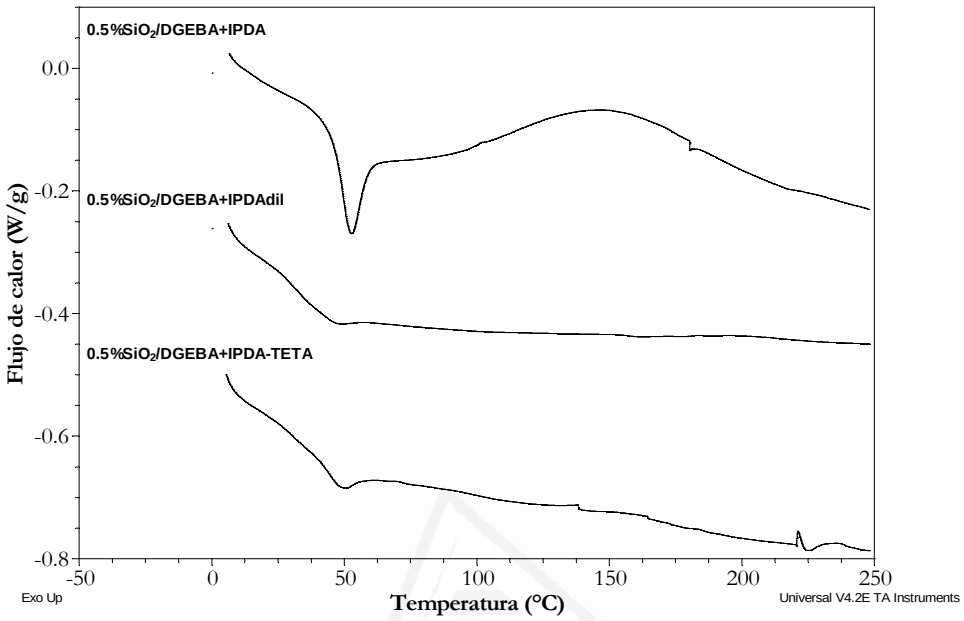


Figura IV.II.12 Termogramas DSC de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curadas a 25ºC durante 3 días

Tabla IV.II.6 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC para el recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curado a 25ºC durante 3 días.

RECUBRIMIENTO	T_g (ºC)	$\Delta H_{vitrificación}$ (J/g)	ΔH_{res} (J/g)	$T_{máx}$ (ºC)
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA	49	6.7	66.8	150
DGEBA+IPDA	45	---	65.6	151
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil	30	---	---	---
DGEBA+IPDAdil	29	---	13.8	160
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA	44	---	---	---
DGEBA+IPDA-TETA	40	---	2.8	148

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

a.2 *Recubrimientos curados a 40ºC y 60ºC durante 3 días*

En general, las propiedades térmicas de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curados a 40ºC (Figura B.IV.II.3 y Tabla A.IV.II.3 del apéndice de este trabajo) y 60ºC (Figura B.IV.II.4, Tabla A.IV.II.4 del apéndice de este trabajo) muestran un comportamiento análogo a las curadas a 25ºC, en otras palabras, la estabilidad térmica depende directamente de la estructura del endurecedor amínico, y la adición de 0.5% de sílice pirogénica hidrofílica produce un aumento en el valor de T_g .

a.3 Recubrimientos completamente curadas (curado ∞)

Se realizó un segundo barrido de calentamiento DSC de las mezclas epoxi para conseguir el curado completo (Figura IV.II.13). En líneas generales las tendencias observadas son análogas a las obtenidas anteriormente, ya que la estabilidad térmica depende del endurecedor y la adición de 0.5% de sílice pirogénica aumenta la estabilidad térmica. Finalmente, cabe destacar que la vitrificación y la entalpía residual desaparecen cuando se produce el curado completo.

Tabla IV.II.7 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curados completamente (segundo barrido).

RECUBRIMIENTO	T_g (ºC)	$\Delta H_{vitrificación}$ (J/g)	ΔH_{res} (J/g)	$T_{máx}$ (ºC)
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA	94	---	---	---
DGEBA+IPDA	91	---	---	---
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil	40	---	---	---
DGEBA+IPDAdil	41	---	---	---
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA	50	---	---	---
DGEBA+IPDA-TETA	40	---	---	---

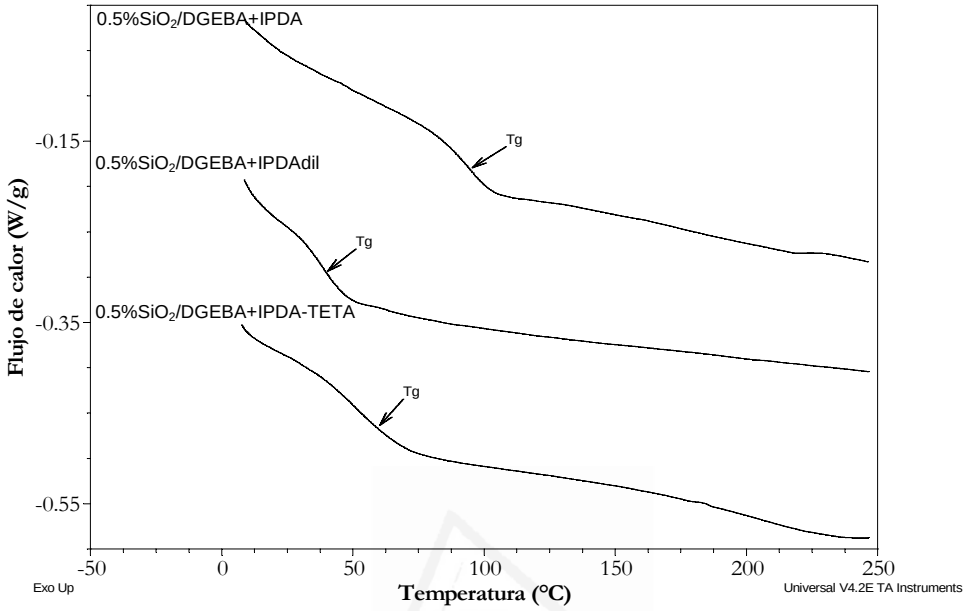


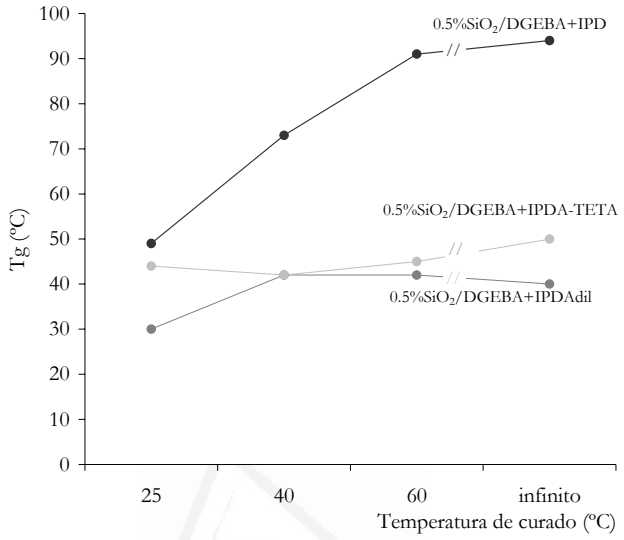
Figura IV.II.13 Termogramas DSC de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA (segundo barrido).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

b. *Influencia de la temperatura de curado en las propiedades térmicas de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor*

En la Figura IV.II.14 se muestra la evolución de los valores de T_g y ΔH_{res} de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor en función de la temperatura de curado. El recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA presenta los mayores valores de T_g y de entalpía residual a cualquier temperatura. Asimismo, el recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA presenta valores de T_g y de entalpía residual intermedios, y finalmente, el recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IDPAdil presenta los menores valores de T_g y de entalpía residual.

a)



b)

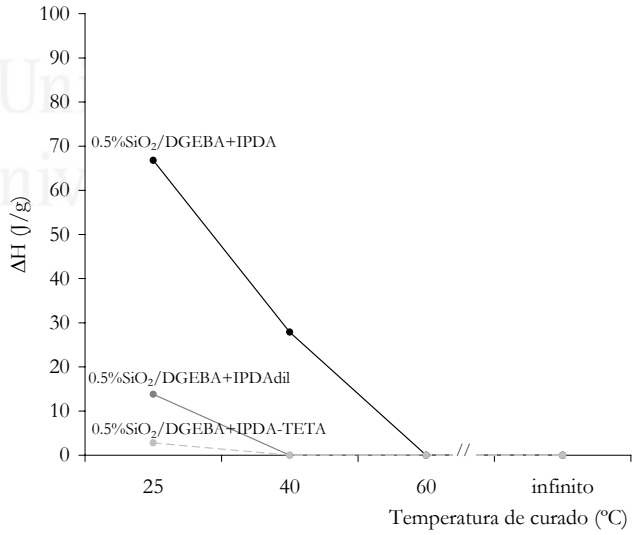


Figura IV.II.14 a) Evolución de la T_g y **b)** de la entalpía residual de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curados durante 3 días en función de la temperatura de curado

Con relación a la influencia de la temperatura de curado, es el recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA la que muestra una mayor pendiente en el gráfico, en otras palabras, sus propiedades térmicas son altamente dependientes de la temperatura, y por ello, para un aumento de temperatura dado el incremento en estabilidad térmica que experimenta es mayor que para el resto de recubrimientos. Finalmente, se observa como la estabilidad térmica de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA y 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil es menos dependiente de la temperatura tal como lo demuestra la menor pendiente de sus curvas. Es más, el recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil alcanza el óptimo en su valor de T_g para unas condiciones de curado de 40ºC durante 3 días no mostrando modificaciones al incrementar la temperatura de curado.

IV.II.4.4.2 Caracterización dinámico-térmico–mecánica del recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos [11]

a.2 *Influencia del tipo de endurecedor en las propiedades dinámico-térmico-mecánicas de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor*

a.2 Recubrimientos curadas a 25ºC durante 3 días

La Figura IV.II.15 muestra las curvas de variación del módulo de almacenamiento y de la tangente de pérdidas con la temperatura de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor. Algunos parámetros determinados a partir de estas curvas se incluyen en la Tabla IV.II.8, y muestran que las propiedades viscoelásticas de las mezclas dependen del endurecedor amínico.

Los valores de E' medidos a 25ºC (Tabla IV.II.8) no muestran diferencias significativas en los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA y 0.5%SiO_2/DGEBA+ IPDAdil, sin embargo, el recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA presenta un valor de E' notablemente menor a esta temperatura. Conjuntamente, los recubrimientos curados con IPDA o IPDAdil exhiben un valor estable de E' a la temperatura de uso del recubrimiento, mientras que el recubrimiento curado con IPDA-TETA se encuentra en plena caída de E' consecuencia de haber alcanzado la T_g.

Este comportamiento implica que el recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA ha alcanzado un estado cauchoso o gomoso a esta temperatura.

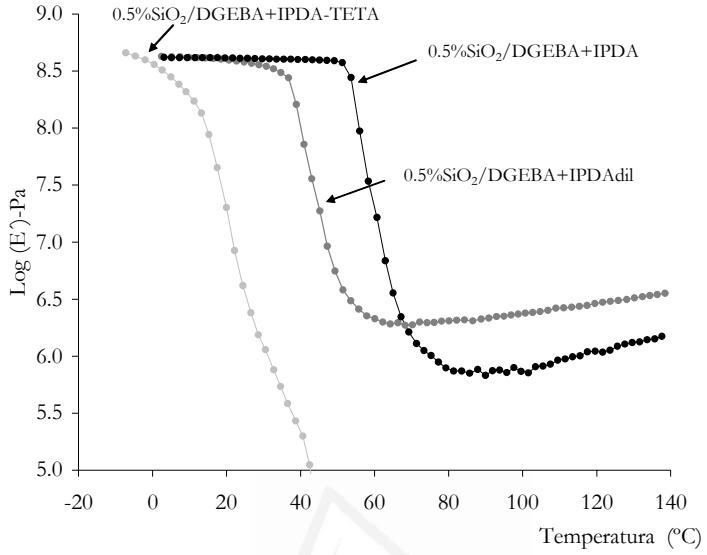
Los valores de T_g, tanto determinados como el punto de inflexión de la curva del módulo elástico o como el máximo de la tangente de pérdidas, muestran un menor valor en la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA (cercano a 25ºC), mientras que los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil ó 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA presentan mayores valores de T_g (49.3 y 65.0ºC respectivamente), por lo que son rígidos a temperatura ambiente.

El particular comportamiento del recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA se debe a la estructura lineal del TETA, que presenta capacidad de rotación libre, y por tanto, dota de mayor flexibilidad a la mezcla [12]. Sin embargo, el empleo de IPDAdil o IPDA como agente de curado implica la obtención de recubrimientos más rígidos debido a la presencia del anillo hidrocarbonado de seis eslabones del IPDA que actúa como un impedimento estérico.

El análisis del área y la altura de las curvas de tan δ muestran una tendencia análoga, ya que el recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA posee un área y altura de tan δ muy superior a las de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil y 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA lo que implica que presenta menor grado de reticulación, y más flexibilidad. Además, en ningún recubrimiento la altura de tan δ es igual o inferior a 1, lo que significa que los recubrimientos en estas condiciones de curado tienen un comportamiento viscoso superior al elástico, y por tanto no alcanzan un elevado grado de conversión.

Finalmente, el análisis del valor de E' en la zona de la meseta cauchosa (E' 100ºC-Tabla IV.II.8) muestra que la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA presenta un valor pequeño, mientras que la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil reticula más que la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA (superior valor de E' medido a 100ºC, menor valor de área y altura de tan δ en el máximo de la curva) [13].

a)



b)

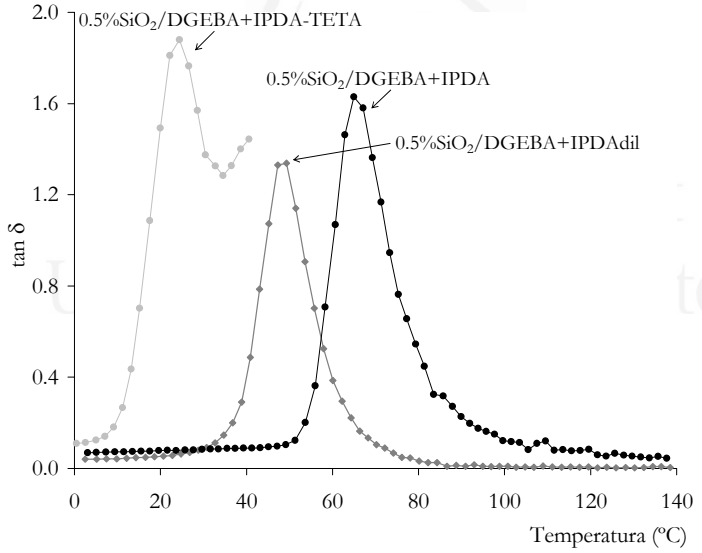


Figura IV.II.15 Propiedades viscoelásticas del recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curado durante 3 días a 25ºC. a) Variación del módulo elástico con la temperatura, b) Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura

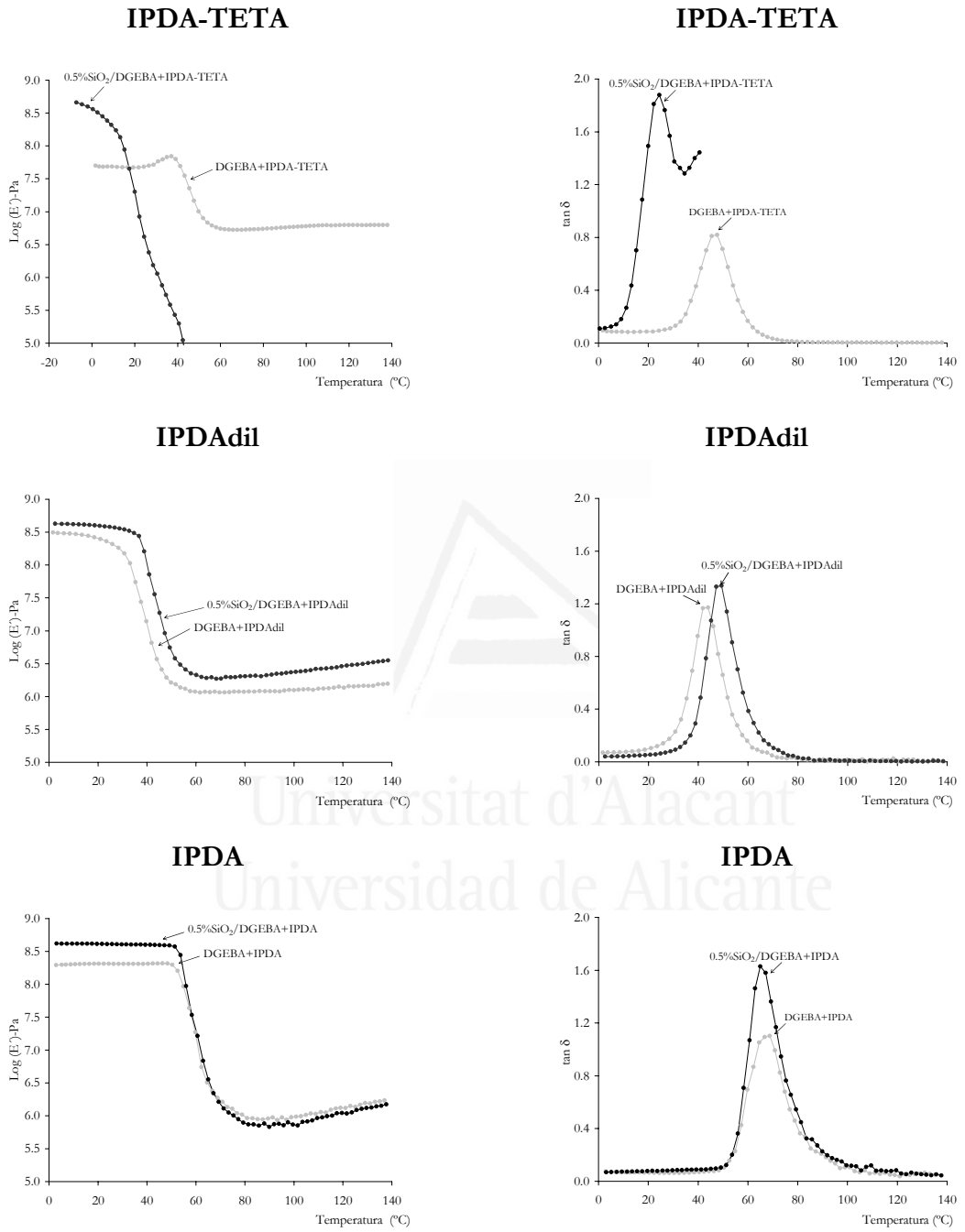
Tabla IV.II.8 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para el recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos durante 3 días a 25ºC.

RECUBRIMIENTO	*E´(25ºC, Pa)*	*Área $_{tan\,\delta}$(ºC)*	*$h_{tan\,\delta}$*	*$T_{tan\,\delta}$ (ºC)*	*E´(100ºC, Pa)*
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA	$4.1x10^6$	52	1.9	24.4	---
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil	$3.8x10^8$	25	1.3	49.3	$2.4x10^6$
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA	$4.1x10^8$	38	1.6	65.0	$7.4x10^5$

En la Figura IV.II.16 se incluyen las curvas de variación del módulo elástico y tan δ con la temperatura de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor comparadas con las de los recubrimientos sin carga, DGEBA+endurecedor. En todas las mezclas, independientemente del tipo de endurecedor amínico, la adición de sílice pirogénica aumenta el modulo elástico en la zona vítrea. Este comportamiento se atribuye a la formación de un red híbrida orgánico-inorgánica que restringe el moviendo de las cadenas de DGEBA+endurecedor (i. e. disminución del volumen libre), y como consecuencia aumenta el módulo elástico.

Asimismo, la incorporación de sílice pirogénica provoca un aumento de los valores de altura y área de tan δ, por lo que la incorporación de sílice pirogénica reduce el grado de reticulación de las mezclas y genera una región amorfa. Este comportamiento se hace especialmente patente en la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA donde se observa un acusado descenso del valor de la T_g, asociado a un notable aumento de área y altura de tan δ.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura IV.II.16 Propiedades viscoelásticas del recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor respecto del recubrimiento DGEBA+endurecedor curados a 25ºC durante 3 días.

a.2 Recubrimientos curados a 40ºC y 60ºC durante 3 días

El análisis de E' en función de temperatura para los recubrimientos curados a 40ºC durante 3 días (Figura IV.II.17), indica que el recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA continúa siendo el más flexible a la temperatura de uso del recubrimiento ya que posee un menor valor de E' en la zona vítrea, sin embargo, en estas condiciones de curado las diferencias en las propiedades dinámico-térmico-mecánicas entre los recubrimientos se acortan debido a un mayor grado de reticulación de los sistemas como consecuencia del aumento de la temperatura de curado.

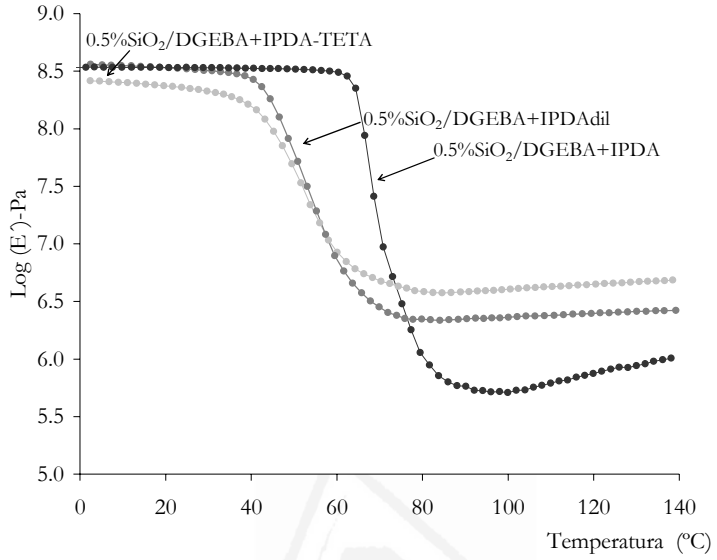
Asimismo, al aumentar la temperatura de curado se igualan los valores de T_{gs} de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA y 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil, mientras que la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA sigue presentando el mayor valor de T_g.

El análisis del área y altura de tan δ, así como del valor de E' determinado a 100ºC (Tabla IV.II.9), muestran que 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA es el recubrimiento con mayor grado de reticulación, ya que posee el menor valor de área y altura de tan δ, y el mayor valor de E' en la meseta cauchosa, indicando la importante incidencia de la temperatura en el curado de la misma, esta tendencia se correlaciona con el mayor número de grupos amino por mol de endurecedor capaz de establecer un mayor número de interacciones químicas.

Tabla IV.II.9 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para el recubrimiento 0.5%SiO_2 /DGEBA+endurecedor curado durante 3 días a 40ºC.

RECUBRIMIENTOS	*E´(25ºC, Pa)*	*Área $_{tan\,\delta}$(ºC)*	*$h_{tan\,\delta}$*	*$T_{tan\,\delta}$ (ºC)*	*E´(100ºC, Pa)*
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA	$2.2x10^8$	19	0.8	56.0	$4.0\ x10^6$
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil	$3.3x10^8$	21	0.9	57.4	$2.3x10^6$
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA	$3.3x10^8$	29	1.4	78.4	$5.5x10^5$

a)



b)

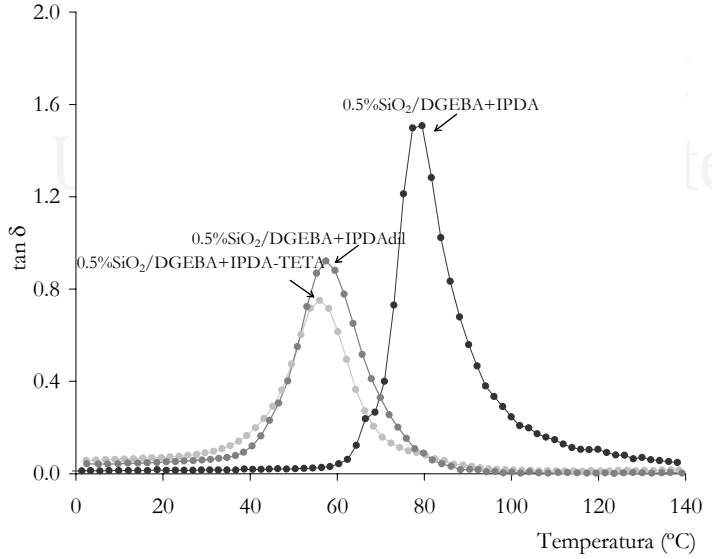


Figura IV.II.17 Propiedades viscoelásticas del recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curado a 40ºC durante 3 días. a) Variación del módulo elástico con la temperatura, b) Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura.

Finalmente, respecto de la incidencia de la adición de sílice pirogénica a los recubrimientos (Figura IV.II.17), se deduce, a pesar de que los recubrimientos con carga acercan su comportamiento viscoelástico a los recubrimientos sin carga debido a la mayor reticulación consecuencia del aumento de la temperatura de curado, que la incorporación de sílice pirogénica, en líneas generales, aumenta el módulo elástico en la zona vítrea, aumenta el valor T_g, y aumenta el área y altura de la curva de tan δ. Este comportamiento implica que la incorporación de sílice genera sólidos más resistentes mecánica y térmicamente, consecuencia de la formación de una red híbrida orgánico-inorgánica que aumenta la tenacidad de los recubrimientos.

Tabla IV.II.10 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para el recubrimiento 0.5%SiO_2 /DGEBA+endurecedor amínicos durante 3 días a 60ºC.

RECUBRIMIENTO	*E´(25ºC, Pa)*	*Área $_{tan\ \delta}$(ºC)*	*$h_{tan\ \delta}$*	*$T_{tan\ \delta}$ (ºC)*	*E´(100ºC, Pa)*
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA	$2.4x10^8$	19	0.8	54.9	$4.8x10^6$
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil	$3.3x10^8$	22	1.0	60.0	$2.6\ x10^6$
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA	$3.4x10^8$	28	1.2	92.6	$3.0x10^6$

Al aumentar la temperatura de curado a 60ºC (Tabla IV.II.10 y Figuras B.IV.II.5 y B.IV.II.6 del apéndice B de este trabajo) se igualan las propiedades viscoelásticas de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor y 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor.

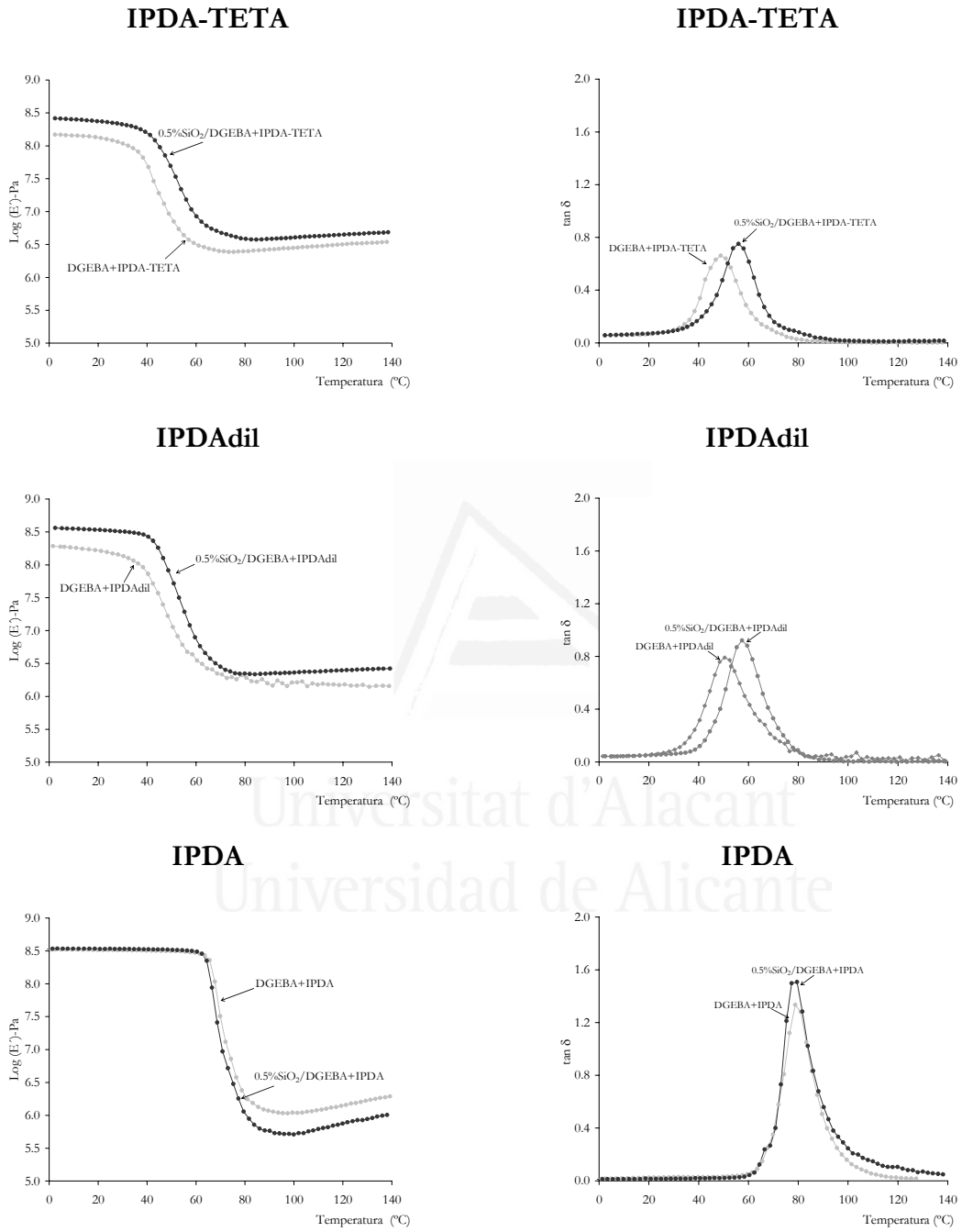


Figura IV.II.18 Propiedades viscoelásticas del recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor respecto del recubrimiento DGEBA+endurecedor curados a 40ºC durante 3 días.

b. *Influencia de la temperatura de curado en las propiedades dinámico-térmico-mecánicas de la mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor*

b.1 *Recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA*

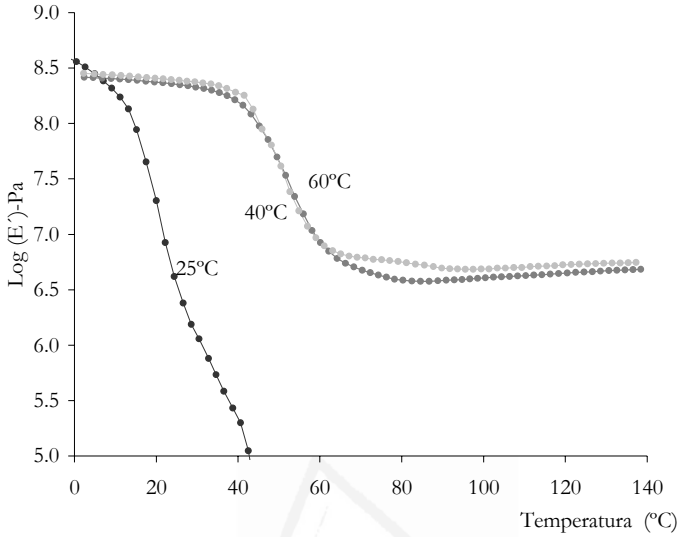
La Figura IV.19.a y la Tabla IV.II.11 muestran que el aumento de la temperatura de curado de 25 a 40ºC provoca un aumento de la T_g en el recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA, a la vez que se desplaza el máximo de tan δ a mayor temperatura y se reduce el área y la altura. Por tanto, el aumento de la temperatura de curado produce un mayor grado de reticulación de esta mezcla. Un aumento de la temperatura de curado entre 40 y 60ºC, sin embargo, no afecta ni al grado de reticulación ni a las propiedades viscoelásticas del recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA.

Tabla IV.II.11 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para el recubrimiento 0.5%SiO_2 /DGEBA+IPDA-TETA curado a diferentes temperaturas.

T_{curado} (ºC)	E´(25ºC, Pa)	Área $_{tan\ \delta}$(ºC)	$h_{tan\ \delta}$	$T_{tan\ \delta}$ (ºC)	E´(100ºC, Pa)
25	4.1×10^6	52	1.9	24.4	------
40	2.2×10^8	19	0.8	56.0	4.0×10^6
60	2.4×10^8	19	0.8	54.9	4.8×10^6

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

a)



b)

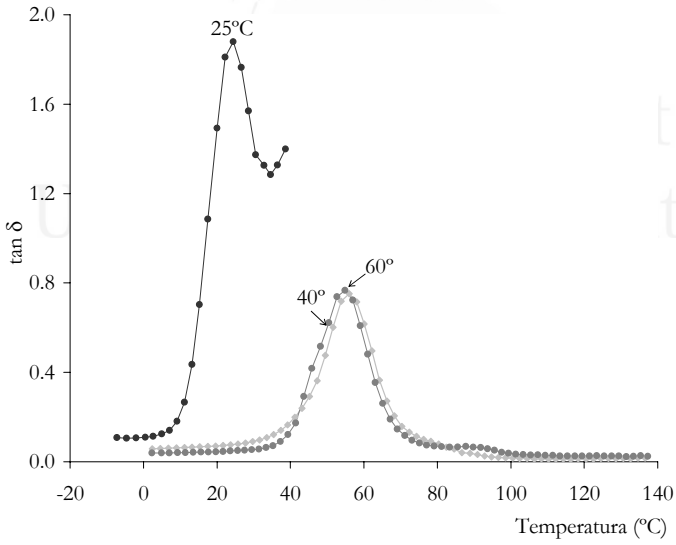


Figura IV.II.19 Propiedades viscoelásticas de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA curados durante 3 días a diferentes temperaturas. a) Variación del módulo elástico con la temperatura, b) Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura.

b.2 *Recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA y 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil*

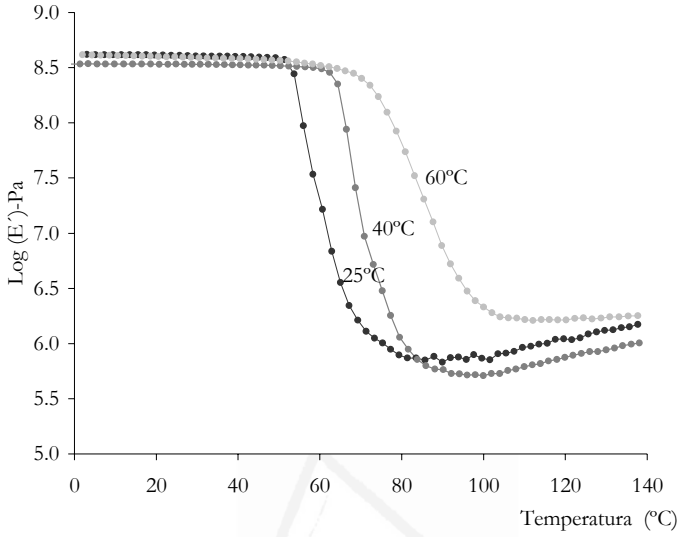
En líneas generales, las propiedades viscoelásticas de los recubrimientos 0.5% SiO_2/DGEBA+IPDA y 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil son parecidas. Sin embargo, las propiedades dinámico-térmico-mecánicas de la mezcla 0.5% SiO_2/DGEBA+IPDA (Figura IV.II.20, Tabla IV.II.12) aumentan tanto más cuanto mayor es la temperatura de curado, tal como lo indican los valores de la T_g, los valores de E' en la meseta cauchosa, y la reducción gradual del área como la altura de la curva de la tangente de pérdidas.

Las propiedades viscoelásticas de la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil (Figura B.IV.II.7, Tabla A.IV.II.5) son intermedias, ya que como en la mezcla 0.5% SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA se consigue el curado completo a 40ºC pero las propiedades viscoelásticas a 25ºC son más parecidas a las de la mezcla 0.5% SiO_2/DGEBA+IPDA.

Tabla IV.II.12 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para el recubrimiento 0.5%SiO_2 /DGEBA+IPDA curado a diferentes temperaturas.

T_{curado} (ºC)	E´(25ºC, Pa)	Área $_{tan\,\delta}$(ºC)	$h_{tan\,\delta}$	$T_{tan\,\delta}$ (ºC)	E´(100ºC, Pa)
25	$4.1x10^8$	38	1.6	65.3	$7.4\ x10^5$
40	$3.3x10^8$	29	1.4	78.4	$5.5\ x10^5$
60	$3.4x10^8$	28	1.2	92.6	$3.0x10^6$

a)



b)

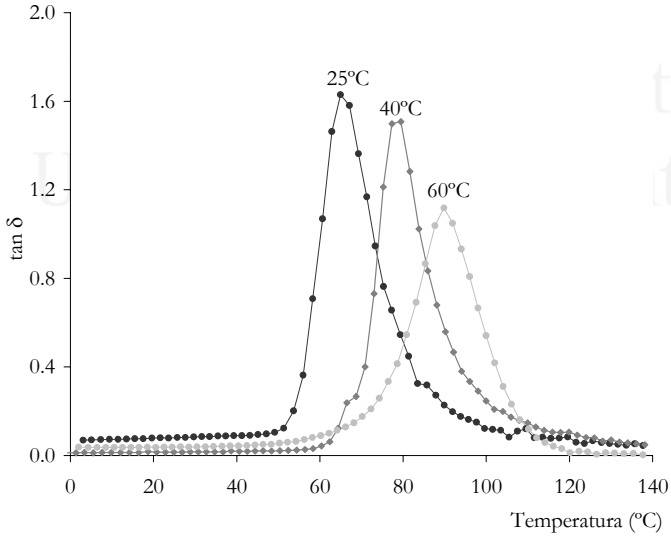


Figura IV.II.20 Propiedades viscoelásticas de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA curados durante 3 días a diferentes temperaturas. a) Variación del módulo elástico con la temperatura, b) Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura.

IV.II.4.5 Propiedades mecánicas de MME sin consolidar y consolidado con recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor

IV.II.4.5.1 Resistencia al impacto

a. Influencia del tipo de endurecedor en la resistencia al impacto de piezas de MME con recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor

a.1 *Recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curados a 25ºC durante 3 días*

La Figura IV.II.21 muestra que la aplicación del recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor aumenta el valor de energía al impacto del MME. El mayor valor de de energía al impacto corresponde a los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA y 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil, debido a su mayor flexibilidad a 25ºC. De hecho, esta tendencia concuerda con los inferiores valores de módulo elástico a esta temperatura obtenidos mediante DMTA a la temperatura de suo del recubrimiento ($E'\text{-}25ºC_{0.5\%SiO2/DGEBA+IPDA\text{-}TETA}=4.1x10^6$ Pa< $E'\text{-}25ºC_{0.5\%SiO2/DGEBA+IPDAdil}=3.8x10^8$ Pa< $E'\text{-}25ºC_{0.5\%SiO2/DGEBA+IPDA}=4.1x10^8$ Pa).

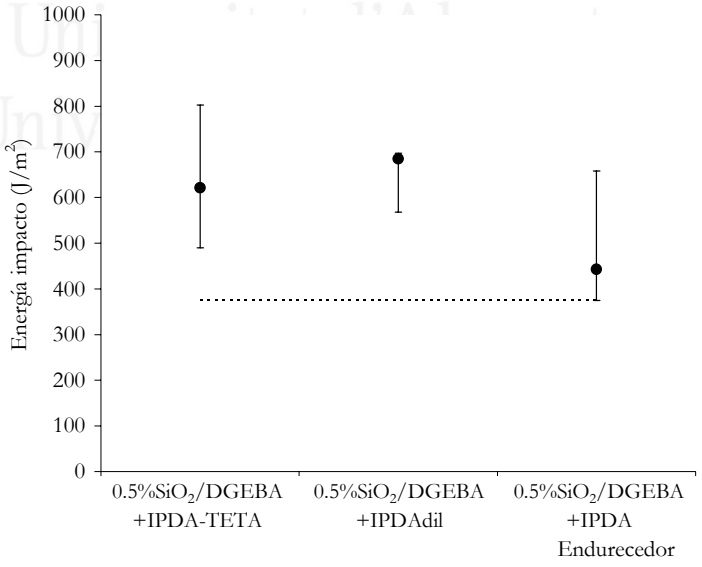
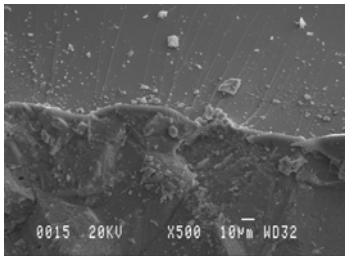


Figura IV.II.21 Energía a impacto de MME+0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curado durante 3 días a 25ºC. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

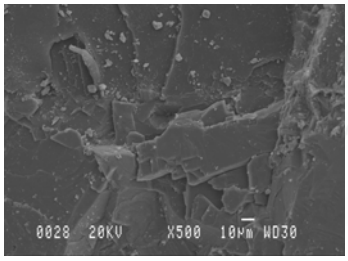
CON SÍLICE PIROGÉNICA

Mínimo valor de energía a impacto

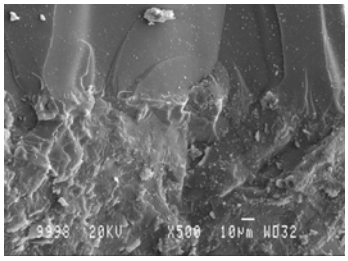
MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA



MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil



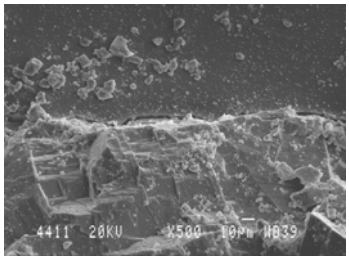
MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA



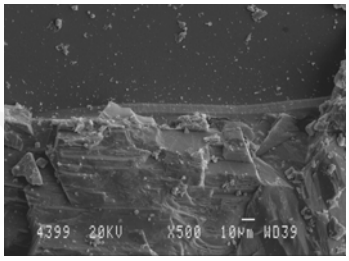
SIN SÍLICE PIROGÉNICA

Mínimo valor de energía a impacto

MME+DGEBA+IPDA-TETA



MME+DGEBA+IPDAdil



MME+DGEBA+IPDA

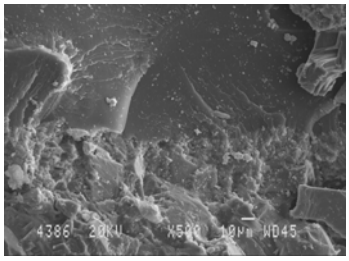


Figura IV.II.22 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura a impacto de las probetas MME+0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor y MME+DGEBA+endurecedor curadas durante 3 días a 25ºC.

Las micrografías SEM correspondientes a los perfiles de fractura tras realizarse los ensayos de resistencia al impacto de las piezas de MME con recubrimiento epoxi con sílice pirogénica (Figura IV.II.22) muestran una buena adhesión mármol-

recubrimiento. En las piezas de mármol MME con 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA se observa una mejor adhesión de la interfase respecto de la obtenida con el recubrimiento sin carga, ya que en éste aparecen fisuras en la interfase.

Por otra parte, cabe destacar que las líneas de propagación de la ruptura se intensifican en los recubrimientos según aumenta su rigidez, en otras palabras, según aumenta el valor de módulo elástico determinado mediante DMTA (i. e. E'-25ºC, MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA< MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil< MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA). Estas tendencias son análogas en las piezas de MME recubiertas con DGEBA+endurecedor sin carga, aunque de un modo menos acusado, dado que los valores de módulo en la zona vítrea son de menor magnitud.

a.2 *Recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curados durante 3 días a 40ºC y 60ºC.*

La Figura IV.II.23 muestra que el aumento de la temperatura de curado a 40ºC reduce las diferencias entre los valores de energía a impacto del MME con recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor respecto al curado a 25ºC. Lo mismo se visualizó en las piezas de MME con recubrimiento DGEBA+endurecedor sin sílice pirogénica curadas a 40ºC.

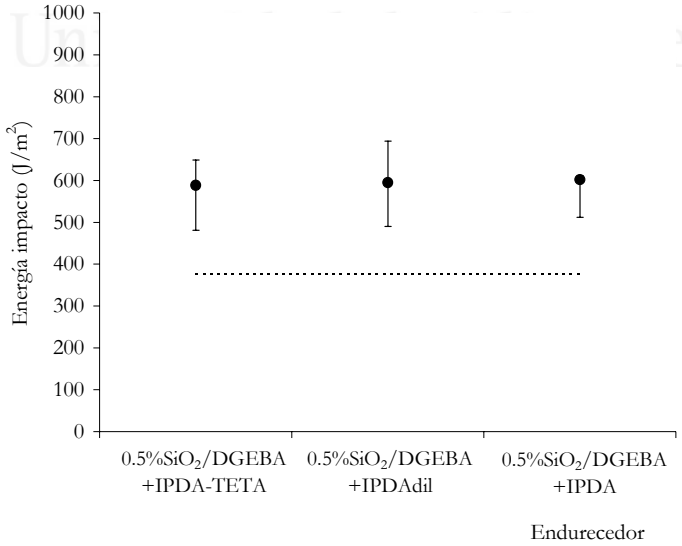
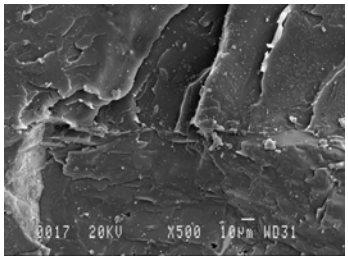


Figura IV.II.23 Energía a impacto de MME+0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curado durante 3 días a 40ºC. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

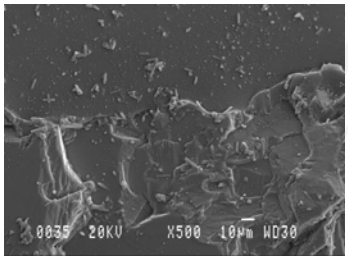
CON SÍLICE PIROGÉNICA

Mínimo valor de energía a impacto

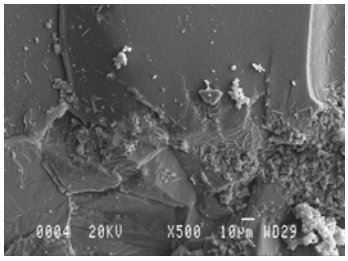
MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA



MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil



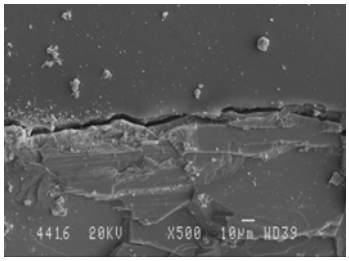
MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA



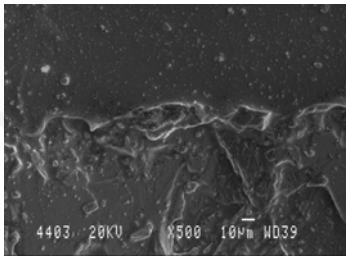
SIN SÍLICE PIROGÉNICA

Mínimo valor de energía a impacto

MME+DGEBA+IPDA-TETA



MME+DGEBA+IPDAdil



MME+DGEBA+IPDA

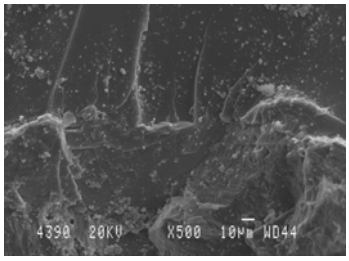


Figura IV.II.24 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura a impacto de las probetas MME+0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor y MME+DGEBA+endurecedor curadas durante 3 días a 40ºC.

La resistencia al impacto de las piezas de MME con recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curadas a 60ºC durante 3 días muestran el mismo

comportamiento que las piezas curadas a 40ºC (Figuras B.IV.II.8 y B.IV.II.9 del apéndice de este trabajo).

Los perfiles de fractura a impacto de las muestras curadas a 40ºC indican que los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor confieren una mayor adhesión al material pétreo que los recubrimientos DGEBA+endurecedor. Este fenómeno es especialmente patente en el caso de los recubrimientos curados con IPDA-TETA donde se visualiza una fisura en la interfase piedra-recubrimiento en la pieza de MME con recubrimiento sin sílice pirogénica incorporada.

b. *Influencia de la temperatura de curado en la resistencia al impacto de probetas de MME con recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor*

b.1 *Recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA e 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil*

La Figura IV.II.25 muestra que el aumento de la temperatura de curado provoca un descenso en el valor de energía al impacto, como consecuencia de la pérdida de flexibilidad del recubrimiento, tal como se muestran los valores de E'-25ºC determinados mediante DMTA (E'-25ºC$_{Tcurado=25ºC}$=4.1x10^6 Pa, E'-25ºC$_{Tcurado=40ºC}$=2.2x10^8 Pa, E'-25ºC$_{Tcurado=60ºC}$=2.4x10^8 Pa).

Las micrografías SEM de los perfiles de fractura de las piezas de mármol MME con recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA (Figura IV.II.26) muestran que con el aumento de la temperatura de curado las líneas de propagación de la ruptura se hacen más intensas, como consecuencia de una mayor rigidez del recubrimiento. Asimismo, la adición de sílice pirogénica a la formulación del recubrimiento mejora la adhesión al mármol MME.

El comportamiento del MME consolidado con recubrimiento DGEBA+IPDAdil es análogo al del IPDA-TETA (Figuras B.I.V.II.10 y B.IV.II.11 del apéndice de este trabajo).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

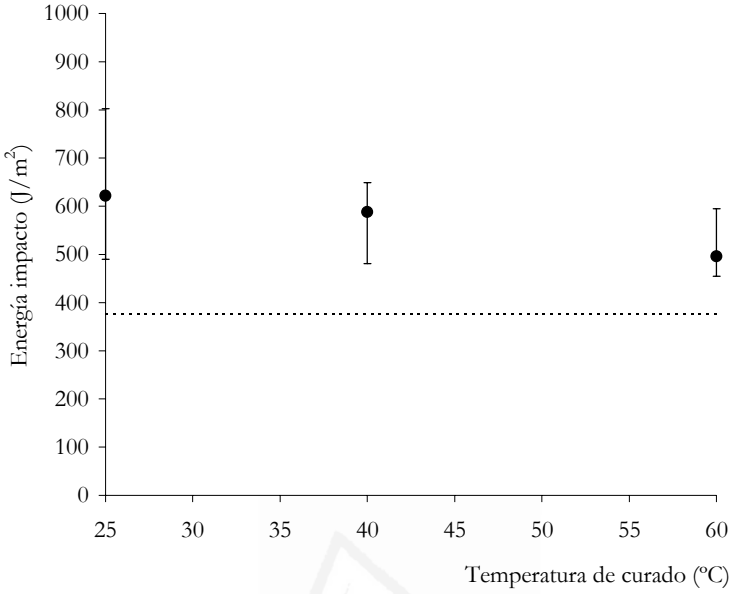


Figura IV.II.25 Energía a impacto de las probetas MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA curadas durante 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA

Mínimo valor de energía a impacto

25ºC **40ºC** **60ºC**

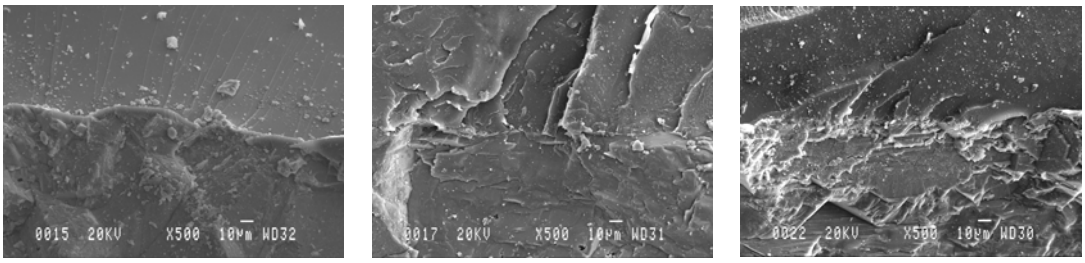


Figura IV.II.26 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA ensayadas a impacto curadas durante 3 días a distintas temperaturas.

b.2 *Recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA*

Tal como se señaló en el apartado III.4.4.1.b.2 del Capítulo III de este trabajo, los recubrimientos DGEBA curados con IPDA son rígidos para todas las temperaturas de curado, como consecuencia de la estructura cicloalifática del endurecedor IPDA, tanto cuando contienen o no sílice pirogénica. En consecuencia, mejoran las propiedades mecánicas del mármol MME al aumentar la tenacidad de los recubrimientos, que es tanto mayor según aumenta la reticulación (es decir, al aumentar la temperatura de curado).

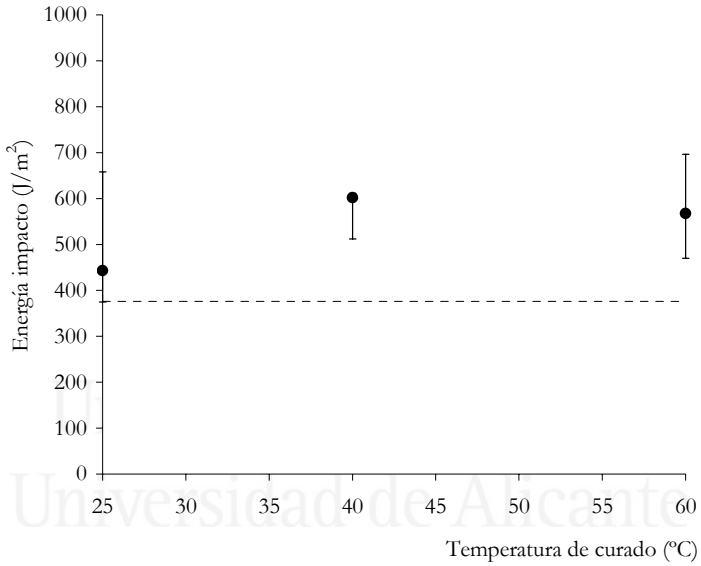


Figura IV.II.27 Energía a impacto de las probetas MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA curadas durante 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

Las micrografías SEM de las piezas de MME con recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA tras realizarse el ensayo de resistencia al impacto se incluyen en la Figura B.I.V.II.12 del apéndice B de este trabajo.

IV.II.4.5.2 Resistencia a la flexión en tres puntos

a. Influencia del tipo de endurecedor en la resistencia a la flexión en tres puntos de piezas de MME con recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor

a.1 *Recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curados días a 25ºC durante 3*

El empleo de recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor mejora la resistencia a la flexión en tres puntos respecto del MME sin consolidar (Figura IV.II.28). Sin embargo, a diferencia de la resistencia al impacto, no se encuentran diferencias significativas en los valores de resistencia a la flexión en tres puntos cuando se usan diferentes endurecedores.

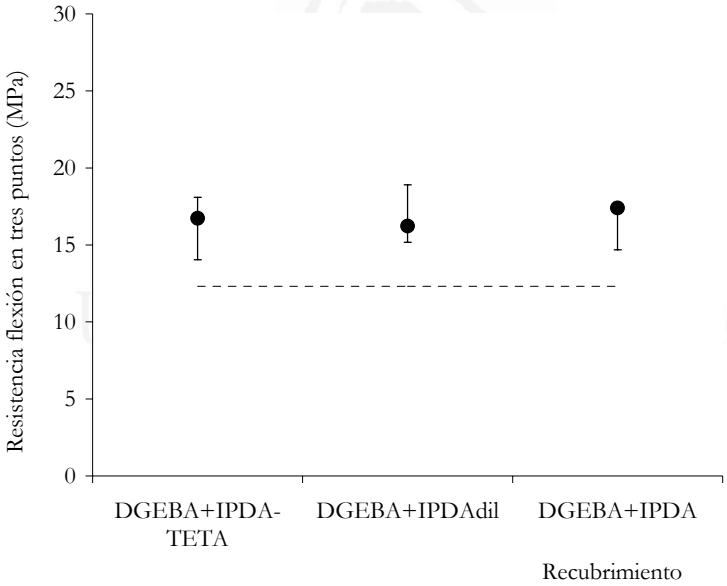
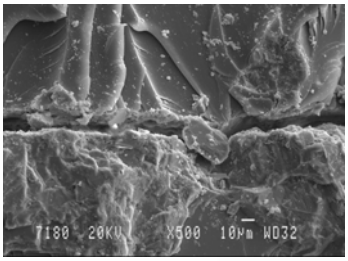


Figura IV.II.28 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME +0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curado durante 3 días a 25ºC. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

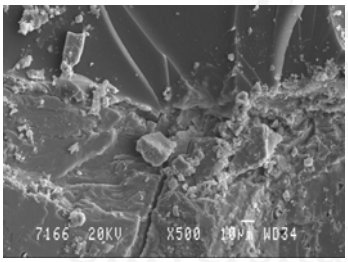
CON SÍLICE PIROGÉNICA

Mínimo valor de energía a impacto

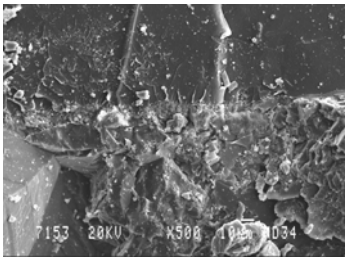
MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA



MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil



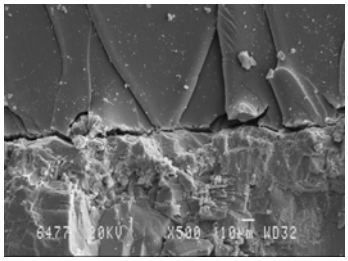
MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA



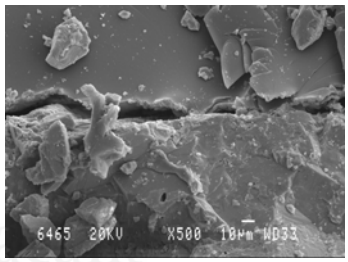
SIN SÍLICE PIROGÉNICA

Mínimo valor de energía a impacto

MME+DGEBA+IPDA-TETA



MME+DGEBA+IPDAdil



MME+DGEBA+IPDA

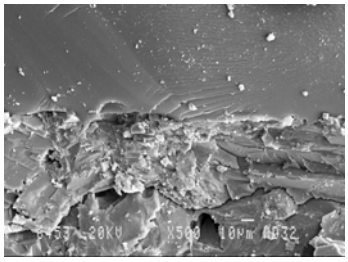


Figura IV.II.29 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura a flexión de las probetas MME+0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor y MME+DGEBA+endurecedor curadas durante 3 días a 25ºC.

Las micrografías SEM de los perfiles de fractura (Figura IV.II.29) indican que la adición de 0.5% SiO_2 al DGEBA mejora la adhesión del recubrimiento al material

pétreo. El MME consolidado con el recubrimiento epoxi curado con IPDA-TETA pasa de tener un fallo de adhesión en la interfase a un fallo de cohesión en el material pétreo (se observa una fina capa de MME pegada al recubrimiento); asimismo, la fisura observada en la interfase MME-DGEBA+IPDAdil desaparece al adicionar sílice pirogénica. Finalmente, las líneas de propagación de fractura se hacen más intensas debido a la mayor rigidez de los recubrimientos tras adicionar sílice pirogénica, es decir, debido al mayor valor de módulo elástico en la zona vítrea tras la adición de sílice; esta tendencia es especialmente patente en los recubrimientos curados con IPDA-TETA e IPDAdil donde existe un mayor aumento de módulo tras la adición de la sílice pirogénica.

a.2 *Recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curados a 40ºC durante 3 días*

Tanto realizando el curado a 40ºC (Figura IV.II.30) como a 60ºC durante tres días (Figura B.IV.II.13 del apéndice final de este trabajo) se obtiene un mejor valor de resistencia al flexión al emplear IPDA para realizar el curado.

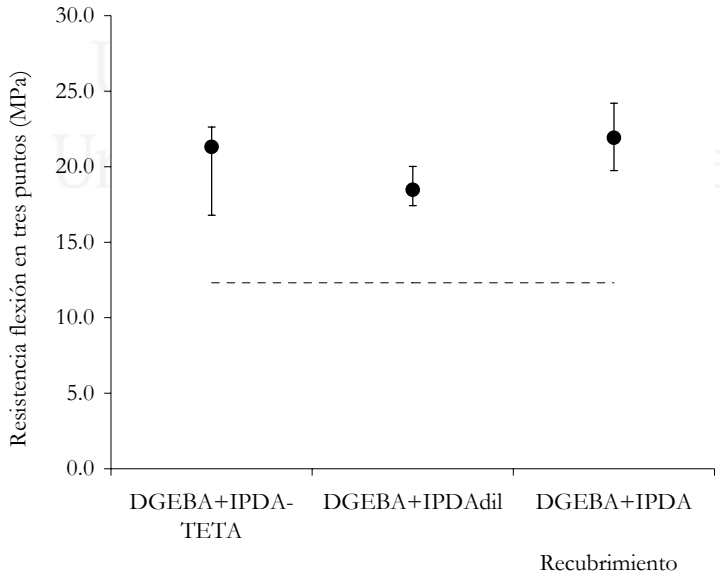


Figura IV.II.30 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME +0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curado durante 3 días a 40ºC. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

Las tendencias de las micrografías SEM son análogas a las observadas al curar a 25ºC durante tres días (Figuras B.IV.II.14 y B.IV.II.15 del apéndice final de este trabajo). La adición de sílice pirogénica al recubrimiento curado con IPDA-TETA aumenta la adhesión, los recubrimientos curados con IPDAdil muestran fallo de cohesión en el MME y los recubrimientos curados con IPDA no muestran fisuras en la interfase. Igualmente, la adición de sílice pirogénica aumenta la rigidez de los recubrimientos y como consecuencia se encuentra más marcadas las líneas de propagación de la fractura.

b. *Influencia de la temperatura de curado en la resistencia a la flexión en tres puntos de piezas de MME con recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor*

b.1 *Recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA e 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA*

El aumento de la temperatura de curado de 25ªC a 40ºC aumenta el valor de resistencia a la flexión del MME consolidado; sin embargo, al aumentar la temperatura de curado a 60ºC no se mejora la resistencia a la flexión en tres puntos cuando se cura con IPDA-TETA o IPDA (Figura IV.II.30 y Figura B.IV.II.16 del apéndice final).

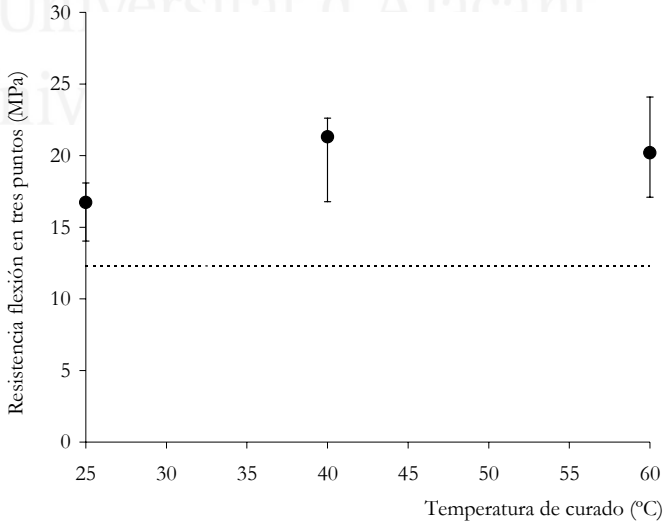


Figura IV.II.31 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME recubierto con 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA curado 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

Las micrografías SEM de los perfiles de fracturas se incluyen en las Figuras B.IV.II.17 y B.IV.II.18 del apéndice de este trabajo.

b.2 *Recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil*

El aumento de la temperatura de curado mejora la resistencia a la flexión del mármol MME con recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil. Las micrografias SEM de los perfiles de fractura se incluyen en la Figura B.IV.II.19 del apéndice final de este trabajo.

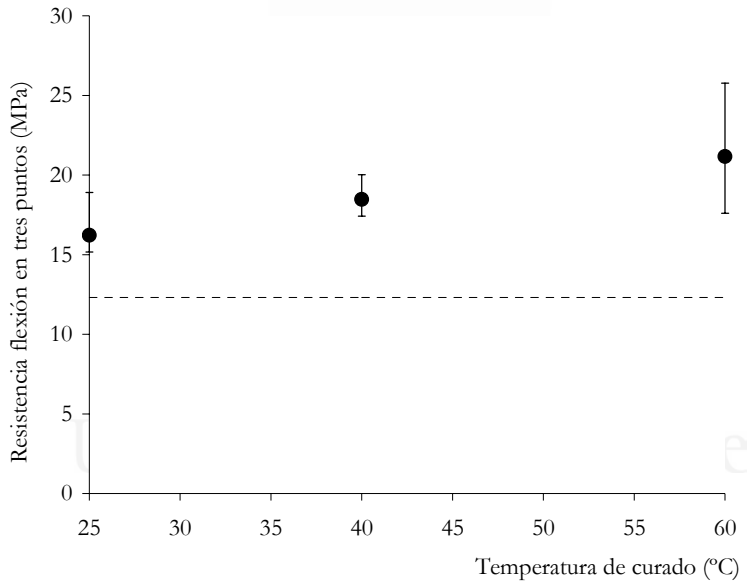


Figura IV.II.32 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME recubierto con 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil curado 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

IV.II.5 Conclusiones

La adición de 0.5% de sílice pirogénica al recubrimiento DGEBA mejora sus propiedades térmicas y mecánicas para cualquiera de los endurecedores empleados en este trabajo. Asimismo, en este capítulo se aúnan las variables consideradas en los Capítulos III y IV.I, donde se analizaron por separado los efectos de la adición de sílice pirogénica hidrofílica y de diferentes endurecedores amínicos en las propiedades de resinas epoxi. Los resultados experimentales obtenidos y la discusión de los mismos han permitido obtener las siguientes conclusiones.

1) Los dominios de sílice pirogénica se encuentran como agregados en los recubrimientos epoxi independientemente del endurecedor empleado. No se encontraron diferencias importantes entre las curvas de distribución de tamaños de agregados de sílice, aunque se obtiene un mayor tamaño medio en la matriz epoxi curada con IPDA-TETA.

2) El aumento de la temperatura de curado (25ºC→60ºC) ensancha las curvas de distribución de tamaños de agregados de sílice pirogénica para todos los endurecedores empleados. Sin embargo, el ensanchamiento generado se corresponde a una cola de fracciones relativas poco significativas respecto del máximo de las curvas.

3) La viscosidad de la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA se reduce con la adición del agente de curado en una magnitud consistente con la viscosidad del endurecedor. Asimismo, la adición de la sílice pirogénica aumenta la viscosidad en una magnitud proporcional a la distribución de tamaños de agregados. La mezcla con IPDA-TETA posee una viscosidad superior que las mezclas que contienen IPDA ó IPDAdil.

4) Las tendencias en los valores de tiempo de gel de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor y DGEBA+endurecedor son similares para todas las temperaturas de curado. La adición de sílice pirogénica reduce los valores del tiempo de gel independientemente del endurecedor.

5) Las propiedades térmicas (T_g, ΔH_{res}, etc) de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor y DGEBA+endurecedor son similares para todas las

temperaturas de curado. No obstante, en términos generales, la adición de sílice pirogénica aumenta la T_g.

6) Las propiedades térmicas de la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA son más dependientes de la temperatura de curado que las mezclas que contienen IPDA-TETA ó IPDAdil. De hecho, la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil alcanza su mayor valor de T_g curando a 40ºC durante 3 días.

7) Las propiedades viscoelásticas de las mezclas epoxi dependen del tipo de endurecedor, siguiendo las mismas pautas las mezclas que no contienen sílice pirogénica. La incorporación de un 0.5% de sílice pirogénica hidrofílica a los recubrimientos DGEBA implica un aumento de módulo en la zona vítrea, y un aumento del área y altura de la curva tan δ, en otras palabras, la adición de un 0.5% de sílice pirogénica a los recubrimientos DGEBA representa un aumento de la estabilidad mecánica y de la tenacidad de los recubrimientos a su temperatura de uso (zona vítrea), como consecuencia de la formación de una red tridimensional orgánico-inorgánica responsable de un mayor entrecruzamiento, y en consecuencia, de un menor volumen libre.

8) El aumento de la temperatura de curado disminuye las diferencias en las propiedades viscoelásticas obtenidas empleando los diferentes endurecedores.

9) La incorporación de sílice pirogénica a los recubrimientos epoxi mejora la adhesión en la interfase mármol MME-recubrimiento para todas las temperaturas de curado. Para una temperatura de curado de 25ºC, los recubrimientos más flexibles dotan de mejores propiedades mecánicas a las piezas de MME. El aumento de la temperatura de curado a 40ºC reduce las diferencias en los valores de energía a impacto del MME con recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA empleando diferentes endurecedores. Finalmente, la resistencia a la flexión se optimiza al aplicar el recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA al MME.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV.II.6 Bibliografía

[1] V. Pascual Sánchez, M. S. Estébanez Rodríguez, J. M. Martín Martínez, Addition of Fumed Silica to Increase the Mechanical Performance of Epoxy Resin Coatings for Marron Emperador Marble, Proceedings Eurofillers 2003, Alicante, España, Septiembre 2003. B34, 365-368.

[2] V. Pascual Sánchez, J. M. Martín-Martínez, Influence of the Curing Temperature in the Mechanical and Thermal Properties of Nanosilica Filled Epoxy Resin Coating, *Macromolecular Symposia,* **233**, 137-146 (2006).

[3] N. Altman, P. J. Halley, J. Cooper-White, J. Lange, The Effect of Silica Filler On The Gelation And Vitrification Of Highly Epoxy-Amine Thermosets, *Macromolecular Symposia*, **169**, 171-177 (2001).

[4] H. Barthel, M. Heinemann, M. Stintz, B. Wessely, Particles Sizes of Fumed Silica, *Chemical Engineering Technology*, **21**, 745-752 (1998).

[5] V. Pascual Sánchez, J. M. Martín-Martínez, Influence of the Curing Temperature in the Mechanical and Thermal Properties of Nanosilica Filled Epoxy Resin Coating, *Macromolecular Symposia,* **233**, 137-146 (2006).

[6] Technical Information Bayer AG, Coatings, Colorants, and Special Raw Materials, Bayer Inorganic Pigments for the plastics and Rubber Industry (Bayer AG, Leverkusen, 2000).

[7] H. Barthel, M. Heinemann, M. Stintz, B. Wessely, *Part. Syst. Charact.,* 16, 169-176 (1999).

[8] Technical Bulletin Pigments, Aerosil for solvent-free epoxy resins Synthetic, nº27 (Degussa AG, Germany).Cap. 2, p. 7.

[9] L. M. Quinzani, Curso Intensivo sobre Reología de Líquidos Poliméricos, (Cooperación Iberoamericana, Red CYTED-Ciencia y Tecnología para el desarrollo,

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Laboratorio de Adhesión y Adhesivos-Universidad de Alicante, INESCOP-instituto tecnológico del calzado y conexas), Alicante, España, Septiembre 2001.

[10] E. Vallés, Curso Corto de Reología, (Red CYTED-Ciencia y Tecnología para el desarrollo, Laboratorio de Adhesión y Adhesivos-Universidad de Alicante, INESCOP-instituto tecnológico del calzado y conexas), Alicante, España, Julio 2000.

[11] Kevin P. Menard, Dynamic Mechanical Analysis. A Practical Introduction, (CRC Press, Florida, 1999). 1ª ed., Cap. 1, pp 1-15. Cap. 5, pp 95-100.

[12] R. B. Seymour, Ch. E. Carear, Jr Introducción a la Química de los Polímeros, (Editorial Reverté, España, 1998), 3ª ed., Cap. 2,pp. 28-39.

[13] B.-S. Chiou, P. E. Schoen, Effects of Crosslinking on Thermal and Mechanical Properties of Polyurethanes, *Journal of Applied Polymer Science*, **83**, 212-223 (2002).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

V. Propiedades de recubrimientos epoxi-sílice pirogénica con diferente polaridad superficial

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

V.1 Introducción

En los capítulos anteriores de este trabajo se ha mostrado que la sílice pirogénica hidrofílica, que contiene grupos silanoles polares en su superficie, muestra un elevado grado de dispersión y homogeneidad en el seno de recubrimientos epoxi, creando una red híbrida orgánico-inorgánica que mejora las propiedades térmicas y mecánicas de los mismos.

Sin embargo, a pesar de que la adición de sílice pirogénica hidrofílica aumenta la viscosidad de las disoluciones adhesivas, y permite ajustar este valor en función de la concentración de carga incorporada, no es capaz de cambiar el régimen de flujo como consecuencia de la elevada compatibilidad entre la sílice y la matriz polimérica, al menos en la s cantidadades estudiadas en este trabajo. Conjuntamente, los sistemas epoxi emplean aminas cicloalifáticas, aromáticas, etc, como agentes de curado, en general, productos altamente polares y compatibles con la sílice pirogénica hidrofílica, capaces de desestabilizar la red inorgánico-orgánica que conforman carga y matriz epoxi, y en consecuencia, capaces de reducir el valor de viscosidad inicial de la disolución adhesiva sílice-epoxi.

En líneas generales, la reducción de la polaridad/hidrofilicidad de la superficie de la sílice pirogénica implica la obtención de dominios de sílice en la matriz epoxi de mayor tamaño, siempre dependiendo de la cantidad de carga adicionada, capaces de conferir pseudoplastidad y tixotropía a las mezclas epoxi y de obtener valores de viscosidad estables independientemente de la incorporación del agente de curado [1, 2]. Además, se ha mostrado que la adición de sílice pirogénica hidrofóbica permite el ajuste y control de las propiedades reológicas de distintas disoluciones adhesivas, así como disminuye la higroscopicidad de los adhesivos, y por ende ralentiza su envejecimiento [3, 4].

En este capítulo se compara la efectividad del empleo de una sílice pirogénica hidrofóbica con una hidrofílica en las propiedades de recubrimientos epoxi basados en DGEBA para realizar la consolidación de piezas de mármol MME. Se evaluarán las propiedades reológicas de las mezclas, así como la capacidad de dispersión de la carga en la matriz polimérica, el valor de tiempo de gel, la estabilidad térmica y propiedades viscoelásticas, y finalmente, su eficacia como refuerzo de mármol MME.

Los resultados experimentales y su discusión de dividen en cinco apartados:

-Morfología de la sílice pirogénica hidrofóbica dispersada en la matriz epoxi La dispersión de la sílice pirogénica en la matriz epoxi es directamente dependiente de la

polaridad de la superficie de la carga y de la matriz polimérica. En consecuencia, con el propósito de conocer el grado de dispersión y el tamaño de los dominios de la carga en función de la naturaleza de la sílice se cuantificó a partir de las micrografías TEM la distribución de tamaño de los dominios de sílice pirogénica hidrofílica/hidrofóbica.

-Análisis reológico de las mezclas DGEBA-endurecedor con sílice hidrofóbica.

-Determinación del tiempo de gel de las mezclas DGEBA-endurecedor con sílice hidrofóbica empleando una temperatura de curado de 40ºC.

-Evaluación de las propiedades térmicas y viscoelásticas mediante DSC y DMTA respectivamente de las mezclas DGEBA-endurecedor con sílice hidrofóbica curadas a 40ºC durante 3 días.

-Evaluación de las propiedades mecánicas de piezas de mármol MME consolidado con recubrimiento epoxi con sílice hidrofóbica curados a 40ºC durante 3 días. Se analizará también el modo de fractura mediante microscopía electrónica de barrido.

V.2 Objetivos

a. *Objetivo general*

Comparar la efectividad de la incorporación de sílices pirogénica hidrofóbica e hidrofílica a DGEBA en las propiedades reológicas de las mezclas, así como evaluar las propiedades térmicas y viscoelásticas y la consolidación de piezas de mármol MME.

b. *Objetivos específicos*

-Determinar el grado de dispersión de las sílices pirogénicas hidrofóbica e hidrofílica en la matriz epoxi.

-Analizar las propiedades reológicas de las mezclas que contienen sílices pirogénicas hidrofóbica e hidrofílica.

-Estudiar las modificaciones producidas en el tiempo de gel, propiedades térmicas y dinámico-térmico-mecánicas de las mezclas que contienen sílices pirogénicas hidrofóbica e hidrofílica.

-Analizar las propiedades mecánicas de piezas de MME consolidado con recubrimientos epoxi que contienen sílices pirogénicas hidrofóbica e hidrofílica.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

V.3 Materiales

La descripción y caracterización del DGEBA, así como del MME se realizó en el apartado II.1 del capítulo II de este trabajo. La descripción y caracterización del endurecedor empleado en este capítulo, IPDA, se incluye en el apartado III.3.1 del Capítulo III, y la caracterización de la sílice pirogénica hidrofílica (Aerosil 200) se incluye en el apartado IV.I.3.1 del Capítulo IV.I de esta tesis.

V.3.1 *Sílice pirogénica hidrofóbica (Aerosil R805)*

Aerosil R805 es una sílice pirogénica de naturaleza hidrofóbica no porosa, preparada por Degussa mediante la modificación superficial de la sílice pirogénica hidrofílica *Aerosil 200*. Los grupos silanoles libres de la superficie del *Aerosil 200* (densidad superficial de grupos hidroxilo = 5 OH/nm^2 [5]) reaccionan con trimetoxy octilsilano, $C_8H_{17}Si(OR)_3$ [6, 7], para sustituir los grupos OH polares por grupos hidrocarbonados no polares (densidad superficial de grupos hidroxilo = 0.44 OH/nm^2 [5]). Los grupos funcionales de las superficies de las sílices pirogénicas se esquematizan en la Figura V.1. Algunas características físicas de la sílice *Aerosil R805* se incluyen en la Tabla V.1.

En este capítulo, se han adicionado 0.5% y 2% en peso de sílice pirogénica R805 (hidrofóbica) o A200 (hidrofílica), respecto del DGEBA; el curado se realiza con IPDA en cantidades estequiométricas (21 phr) a 40ºC durante 3 días.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

AEROSIL 200 (hidrofílica) *AEROSIL R805(hidrofóbica)*

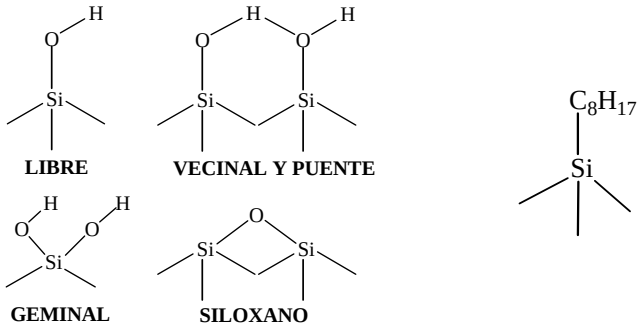


Figura V.1 Grupos funcionales presentes en las superficies de las sílices pirogénicas Aerosil 200 (hidrofilica) y Aerosil R805 (hidrofóbica).

Tabla V.1 Algunas propiedades físico-químicas de la sílice pirogénica Aerosil R805 [8].

PROPIEDAD	*VALOR*
Superficie específica (BET)	150m^2/g (nominal), 150 m^2/g (experimental)
Tamaño medio de partícula	12 nm (nominal), 25nm (experimental)
Densidad aparente	ca. 50 g/l
Densidad real	ca. 90 g/l
Pérdida durante el secado(1)	<0.5%
Pérdida por ignición(2)	5-7%
pH de la dispersion al 4% p/p	3.5-5.5
Contenido en SiO_2(3)	>99.8%
Contenido en Al_2O_3(3)	<0.05%
Contenido en Fe_2O_3(3)	<0.01%
Contenido en TiO_2(3)	<0.03%
Contenido en HCl(3)	<0.025%

(1) 2 horas a 105ºC.
(2) 2 horas a 1000ºC basado en el material obtenido en (1).
(3) Basado en el material obtenido en (2).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

V.3.1.1 Caracterización mediante espectroscopía FTIR

En la Figura V.2 se incluyen los espectros IR de transmisión de las sílices pirogénicas R805 y A200. En las Tablas V.2 y V.3 se incluye la asignación de las bandas más características de ambos espectros.

Tal como se observa en la Figura V.2 ambos espectros son similares y con multitud de bandas en común, la principal diferencia detectada en el espectro R805 respecto del de A200 es la aparición de las bandas comprendidas en el intervalo espectral 2960-2857 cm^{-1} asociadas a la tensión de grupos metilos y metilenos de las cadenas de octilsilano. Asimismo, cabe destacar que la banda ubicada a 3436 cm^{-1} relacionada con tensión O-H asociado es considerablemente menor que la banda homóloga encontrada en el espectro de A200, igualmente, se detecta como

desaparece la banda ubicada a 1633 cm^{-1} asociada a deformación del enlace O-H de agua fisisorbida, este comportamiento es consecuencia directa de dos factores: la naturaleza hidrofóbica de la sílice R805, que por tanto fisisorbe menos agua del medio, y de su menor densidad de grupos silanol en superficie.

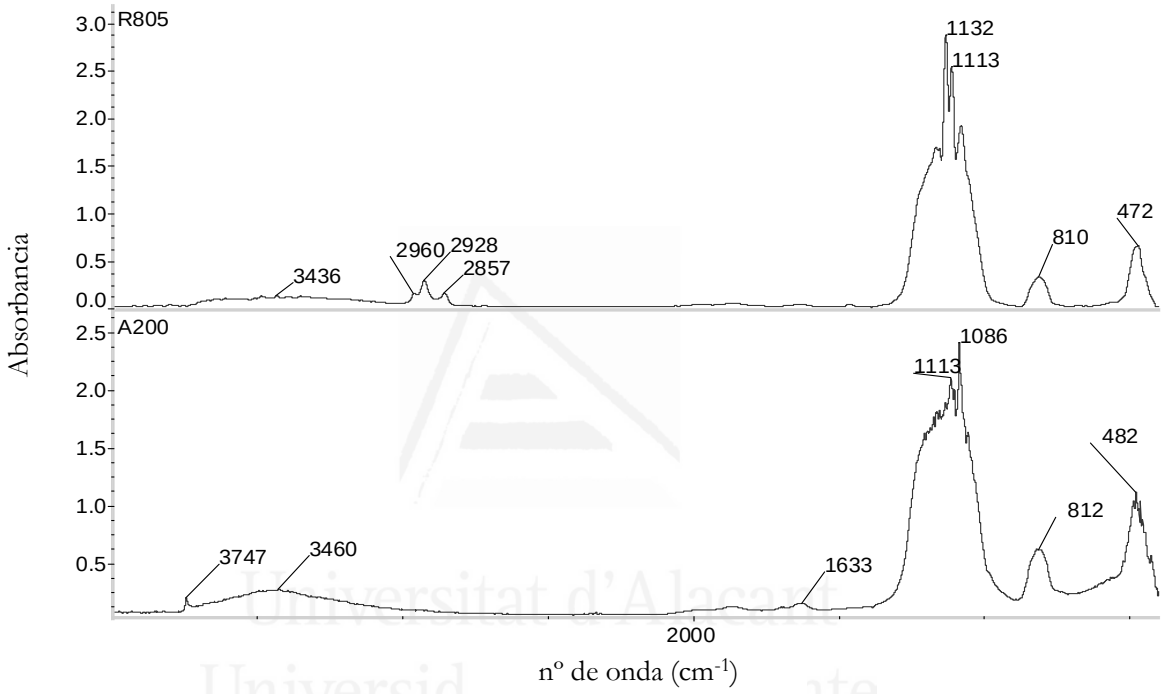


Figura V.2 Espectros FTIR de transmisión de las sílices pirogénicas A200 y R805.

Tabla V.2 Asignación de bandas más importantes del espectro FTIR de la sílice pirogénica R805 [9].

NÚMERO DE ONDA (cm^{-1})	*ASIGNACIÓN*
3436	-OH asociado st (silanol+agua fisisorbida) [10]
2960, 2928, 2857	$-CH_3$, $-CH_2-$ st
1132, 1113	Si-O-Si st as
810	O-H δ (silanol) [11]
472	Si-O balanceo [11]

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla V.3 Asignación de bandas más importantes del espectro FTIR de la sílice pirogénica A200 [9].

NÚMERO DE ONDA (cm^{-1})	*ASIGNACIÓN*
3747	-OH libre st
3460	-OH asociado st (silanol+agua fisisorbida) [10]
1623	O-H δ (agua fisisorbida)
1113	Si-O-Si st as.
812	O-H δ (silanol) [11]
482	Si-O balanceo [11]

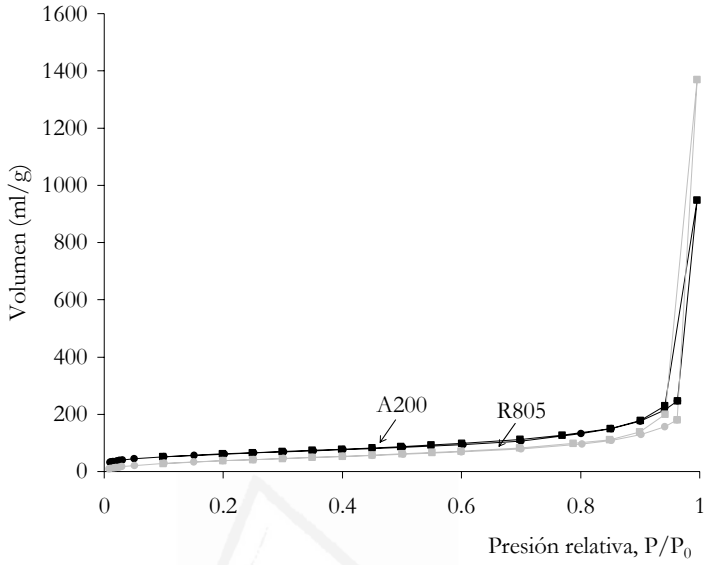
V.3.1.2 Isoterma de adsorción de nitrógeno a 77K

Las isotermas de nitrógeno a 77K de las sílices pirogénicas A200 y R805 se incluyen en la Figura V.3. Ambas isotermas al tipo II de la clasificación BDDT (Brunauer, Deming, Deming y Teller), características de sólidos no porosos con adsorción mono-multicapa.

Aunque, según bibliografía [12, 13], la capacidad de adsorción de una sílice pirogénica no debería afectarse por el tratamiento con silanos, la sílice R805, con menor densidad de grupo silanol en su superficie, presenta una menor capacidad de adsorción de N_2 que la sílice hidrofílica A200. Igualmente, en la zona de baja presión relativa (Figura V.3b) se muestra que la interacción sílice–nitrógeno es menor para la sílice R805 que para A200. Resultados similares fueron obtenidos en el Laboratorio de Adhesión y Adhesivos por J. Vega Baudrit al incorporar sílices pirogénicas de diferente polaridad superficial a un adhesivo de poliuretano [14].

Se aplicó el modelo B. E. T. (Brunauer, Emmett y Teller) a ambas isotermas de adsorción para calcular la superficie específica, S, y la constante C, una magnitud relacionada con las interacciones adsorbente-adsorptivo. Los resultados obtenidos se incluyen en la Tabla V.4.

a)



b)

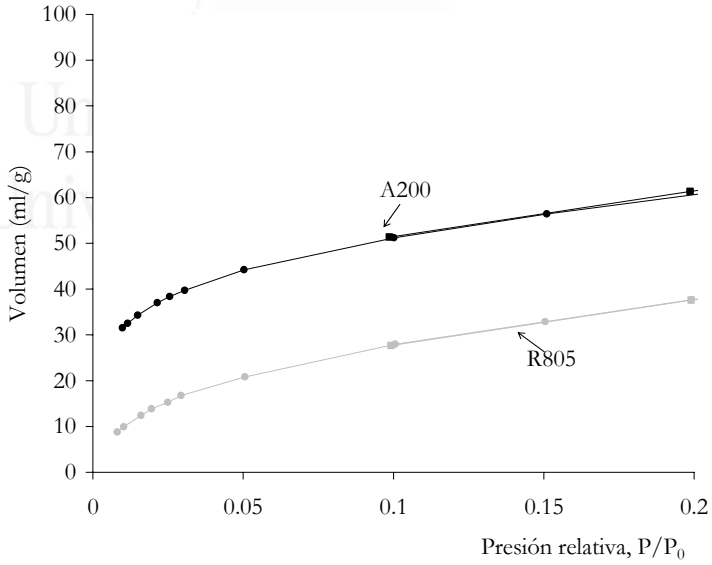


Figura V.3 a) Isotermas de adsorción de N_2 a 77K de A200 y R805. **b**) Detalle de las isotermas a baja presión relativa. (o) corresponde a adsorción y (□) corresponde a desorción.

En la Tabla V.4 se observa una reducción en la superficie específica, así como del valor del parámetro C, al disminuir la densidad de grupos silanol en la superficie de las sílices. Esta disminución se debe al proceso de silanización al que se somete la sílice pirogénica A200 para hidrofobizarla y convertirla en R805, que aglomera la sílice disminuyendo su superficie específica y aumentando el tamaño primario de partícula (Tamaño medio$_{A200\ ,\ experimental}$=20nm, Tamaño medio $_{R805,\ experimental}$=25 nm).

A la vista de los resultados se concluye que se trata de dos isotermas típicas tipo II, asociadas a sólidos no porosos, cuyos valores experimentales de superficie específica están en consonancia con los valores nominales proporcionados por Degussa.

Tabla V.4 Parámetros calculados mediante la aplicación B. E. T. a las isotermas de adsorción de N_2/77K de las sílice pirogénicas.

PARÁMETROS	*VALOR*	
	A200	*R805*
V_m (ml/g)	49	34
S (m^2/g)	214	150
C	144	25

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

V.3.1.3 Caracterización mediante TEM

En la Figura V.2 se incluyen las micrografías TEM a distintos aumentos de las dos sílices pirogénicas. La sílice pirogénica R805, de naturaleza hidrofóbica, se encuentra más aglomerada que la sílice pirogénica hidrofílica A200; este comportamiento se atribuye al proceso de silanización de sílice para hidrofobizarla. Este comportamiento es consistente con el observado en las isotermas de adsorción de N_2 a 77K.

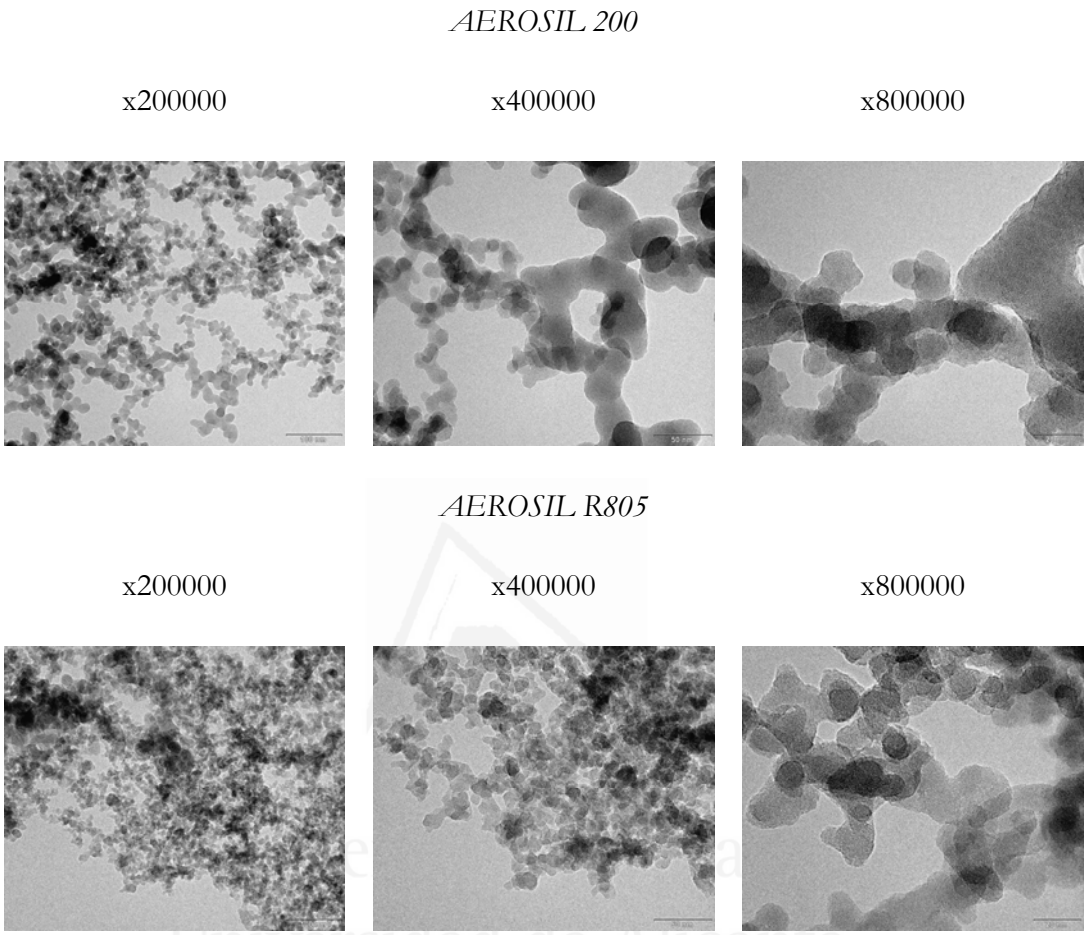


Figura V.4 Micrografías TEM de A200 y R805

V.4 Resultados y discusión

V.4.1 *Análisis de los dominios de sílice pirogénica*

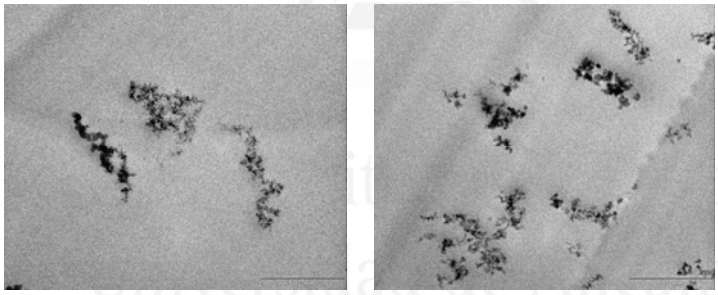
V.4.1.1 Morfología y distribución de la sílice pirogénica hidrofílica/hidrofóbica dispersa en la matriz epoxi

A la vista de las micrografías, Figura V.5, se deducen dos hechos importantes. En primer lugar, el aumento de la concentración de sílice pirogénica aumenta el número de dominios de sílice embebidos en la matriz DGEBA independientemente del tipo de sílice pirogénica empleada. En segundo lugar, en el caso del recubrimiento

2%R805/DGEBA+IPDA se observa la aparición de dominios de sílice de gran tamaño, hasta 1800nm de diámetro, respecto del tamaño de dominio más frecuente observado en el resto de recubrimientos (200-400nm). En otras palabras, el recubrimiento 2%R805/DGEBA+IPDA posee un menor grado de dispersión y homogeneidad que el resto de formulaciones adhesivas, y por tanto, la sílice R805 aparece con un intervalo de tamaño de dominio más amplio.

Este comportamiento está directamente relacionado con la polaridad de la superficie de la sílice R805. La sílice R805 es una sílice esencialmente hidrofóbica, es decir, de baja polaridad superficial, consecuencia de las cadenas hidrocarbonadas de octilsilano presentes en su superficie. La diferencia de polaridad de la sílice R805 respecto del medio polimérico, DGEBA, dificulta el establecimiento de interacciones físicas, por ello la sílice se aglomera sobre si misma formando dominios de mayor tamaño, y así minimiza el área de contacto sílice/matriz polimérica.

0.5%A200/DGEBA+IPDA **2%A200/DGEBA+IPDA**



0.5%R805/DGEBA+IPDA **2%R805/DGEBA+IPDA**

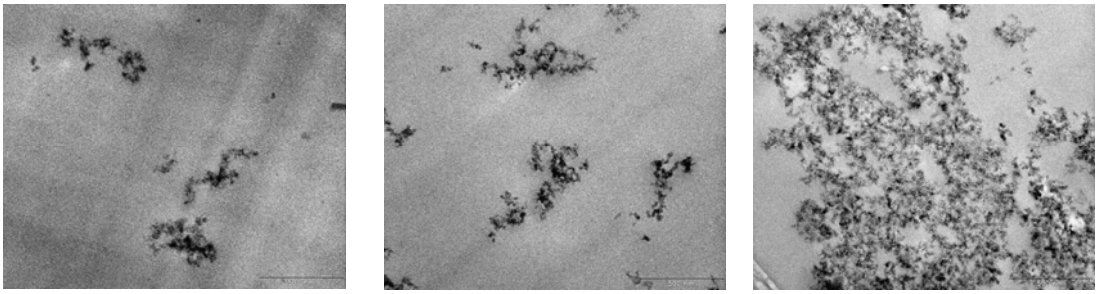


Figura V.5 Micrografías TEM de los recubrimientos curados 0.5%-2%A200/DGEBA+IPDA y 0.5%-2%R805/DGEBA+IPDA obtenidas a 60000 aumentos.

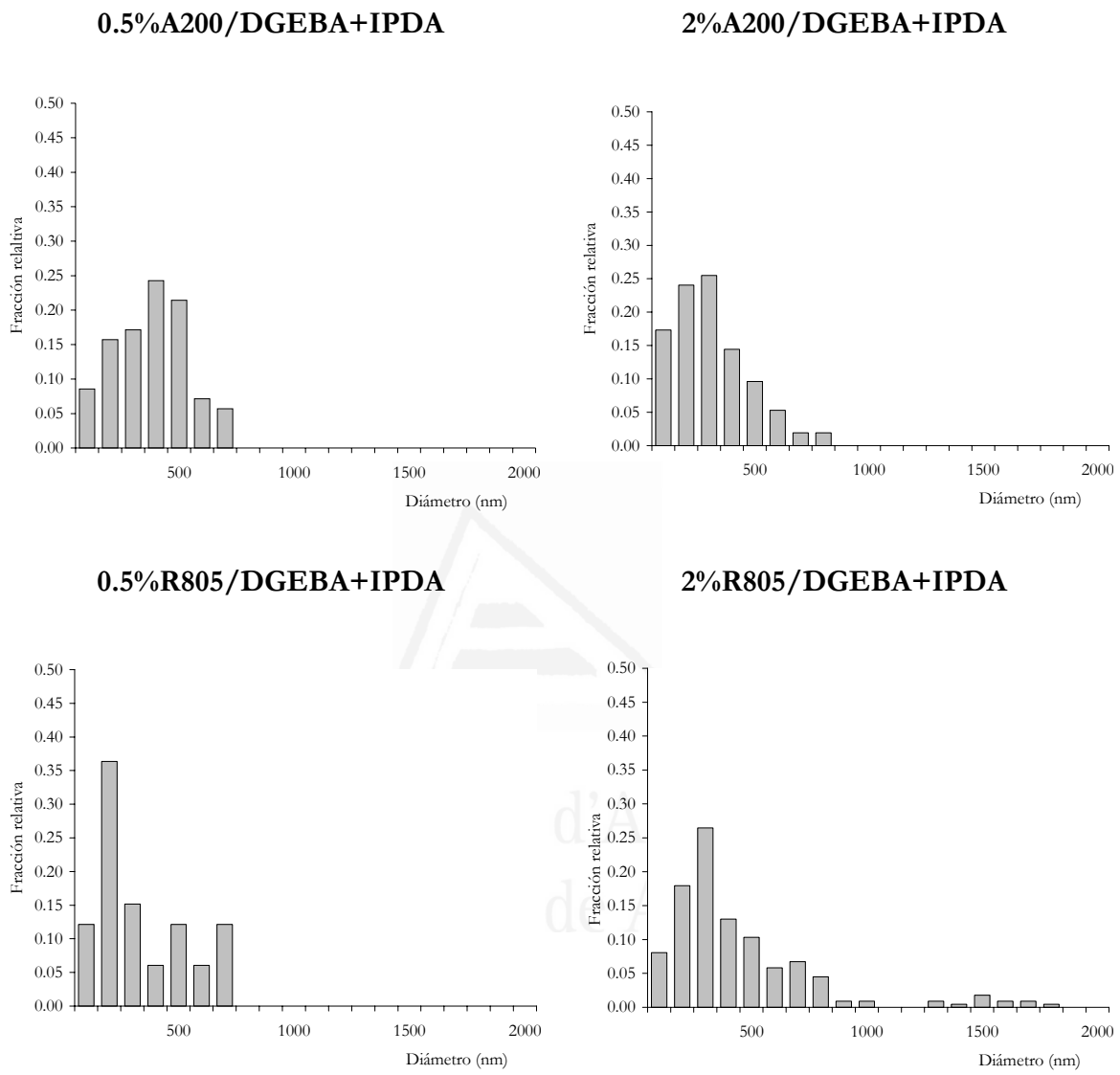


Figura V.6 Distribución de tamaño de dominio de sílice pirogénica 0.5%-2%A200/DGEBA+IPDA y 0.5%-2%R805/DGEBA+IPDA.

Este comportamiento no es patente para el recubrimiento 0.5%R805/DGEBA+IPDA debido al modo de incorporación de la carga a la resina DGEBA. El método del pregel mediante agitación mecánica (ver apartado II.2.3 del Capítulo II) optimiza la dispersión de la carga en la matriz epoxi, y para bajas concentraciones es capaz de garantizar un grado de dispersión óptimo, sin embargo, al aumentar la concentración al 2% (p/p) R805/DGEBA pesa

más el factor baja polaridad de la superficie de la carga frente al modo de incorporación de la sílice, y por consiguiente, surge la heterogeneidad en los valores de diámetro de R805.

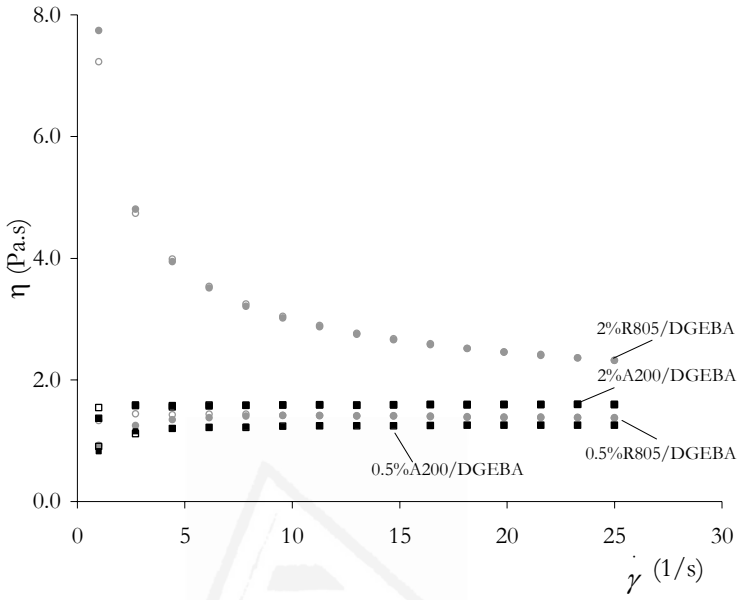
El análisis de las distribuciones de tamaño de dominio de sílice, Figura V.6, confirma la hipótesis anterior. Se observa claramente la aparición de una cola en la curva asociada a 2%R805/DGEBA+IPDA que indica la aparición de dominios de sílice de elevado tamaño. Asimismo, atendiendo a la norma DIN 53/206 parte 1 (08/72) [15, 16, 17, 18], los dos recubrimientos con sílice A200 poseen la mayoría de la población, fracción relativa del 90% aprox., catalogada como agregados dado que tienen un diámetro igual o menor a 500 nm; sin embargo, para el recubrimiento 2%R805/DGEBA+IPDA, se observa una fracción relativa del 25% aprox. que corresponde a un diámetro de sílice comprendido entre 600 y 1800nm, que a pesar que no se cataloga como aglomerado dado que tienen un tamaño de dominio menor a 10 μm, es posible que tengan influencia en el régimen de flujo, i.e. propiedades reológicas, consecuencia de su elevado tamaño.

V.4.2 *Prepolímero epoxi con sílice hidrofílica o hidrofóbica. Influencia de la polaridad superficial de sílice pirogénica en la eficiencia como agente tixotrópico.*

En la Figura V.7 se muestran las curvas de flujo de los recubrimientos con A200 ó R805 incorporada. Los símbolos rellenos corresponden a la rama de aumento de velocidad de cizalla y los símbolos huecos están asociados a la rama de descenso de la velocidad de cizalla.

En primer lugar se observa como los valores de viscosidad correspondientes a los recubrimientos con sílice R805 son mayores que los obtenidos para los recubrimientos con sílice A200 para un mismo valor de concentración y velocidad de cizalla. Este comportamiento es consistente con la distribución de tamaño de agregados de los recubrimientos que son más anchas para los recubrimientos con sílice hidrofóbica.

a)



b)

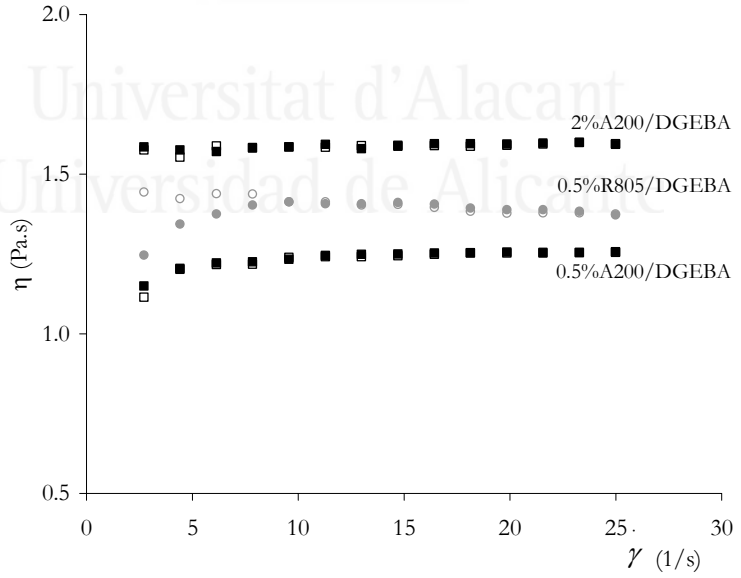


Figura V. 7 Curvas de flujo de las disoluciones adhesivas A200 ó R805/DGEBA. **a)** Curva completa, **b)** detalle de la curva.

En segundo lugar es muy destacable el comportamiento pseudoplástico del prepolímero 2%R805/DGEBA frente al comportamiento Newtoniano del resto de mezclas. Igualmente este hecho está directamente relacionado con la distribución de tamaño de agregados de los recubrimientos; concretamente, en la curva de distribución asociada al prepolímero 2%R805/DGEBA se observa una fracción relativa de población, 0.25 aprox., con un diámetro de dominio mayor a 500 nm, en otras palabras, con tamaño de dominio mayor al considerado como agregado. En consecuencia, en este recubrimiento se están formando estructuras secundarias (que llamaremos *aglomerados)* a partir de los agregados de sílice pirogénica R805, que son responsables de la elevada viscosidad inicial del recubrimiento para una velocidad de cizalla nula. No obstante, estas estructuras secundarias son susceptibles de ser desestabilizadas mediante vibración, agitación o molienda resultando en agregados de menor tamaño y en un descenso de la viscosidad (i. e. pseudoplasticidad).

Se aplicó el método de Casson [19, 20] a las curvas de flujo de los recubrimientos, Figura V.8, los parámetros obtenidos se incluyen en la Tabla V.5.

Las rectas obtenidas a partir del modelo de Casson son consistentes con las curvas de flujo representadas en la Figura V.7, el esfuerzo aplicado (s) necesario para obtener una determinada deformación a cizalla ($\dot{\gamma}$) es mayor según aumenta la concentración de sílice en los recubrimientos independientemente del tipo de sílice empleada, y es mayor en los recubrimientos con sílice hidrofóbica incorporada independientemente del valor de concentración de carga.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

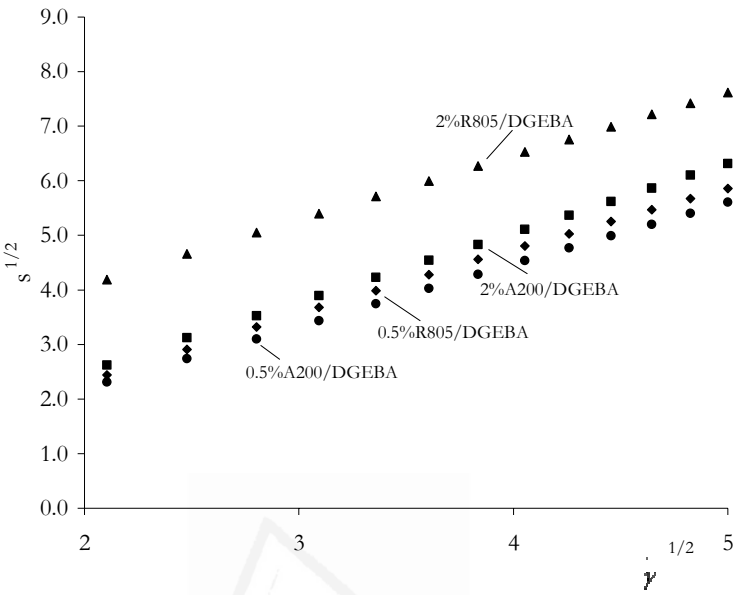


Figura V.8 Representaciones del modelo de Casson aplicado a las disoluciones A200 ó R805/DGEBA.

Los parámetros calculados a partir del modelo de Casson indican que sólo el recubrimiento 2%R805/DGEBA necesita un esfuerzo umbral significativamente diferente de cero para comenzar a fluir, así como, es el único que presenta pseudoplasticidad, tal como indica su valor STI superior a la unidad. Finalmente, la carencia de área tixotrópica indica que el restablecimiento de los *aglomerados* de sílice R805 es inmediato tras el cese de la agitación.

Tabla V.5 Modelo de Casson aplicado a las mezclas A200 ó R805/DGEBA.

DISOLUCIÓN ADHESIVA	σ_0 (Pa)	η_{inf} (Pa.s)	STI (η_0/η_{inf})	*ÁREA TIXOTRÓPICA (Pa/s.cm^3)*
0.5%A200/DGEBA	0.006	1.29	0.94	0.008
0.5%R805/DGEBA	0.040	1.39	0.90	---
2%A200/DGEBA	---	1.62	0.96	---
2%R805/DGEBA	1.740	1.39	5.21	---

V.4.3 *Determinación del tiempo de gel de los recubrimientos sílice pirogénica/DGEBA+IPDA*

La determinación el tiempo de gel se realizó tal como se describe en el apartado II.2.5.1 de este trabajo para una temperatura de curado de 40ºC.

A continuación de adjuntan los experimentos de tiempo de gel realizados a 40ºC de los recubrimientos con sílice pirogénica A200 ó R805 (Figura V.9).

El comportamiento del curado de las mezclas es análogo respecto de la concentración de sílice pirogénica, se observa como el aumento de la concentración de carga resulta en un acortamiento del valor de tiempo de gel. Este fenómeno se correlaciona con el ensanchamiento que sufren las curvas de distribución de tamaño de dominio de sílice con el aumento de concentración de carga. Tal como se observó mediante TEM, conforme aumenta la concentración de sílice, el número y tamaño de los dominios crece, y por consiguiente, se obtiene una red inorgánico-orgánica más entrecruzada, que se hace patente con el avance de la reacción de curado, y afecta directamente al tiempo de gel disminuyendo su valor.

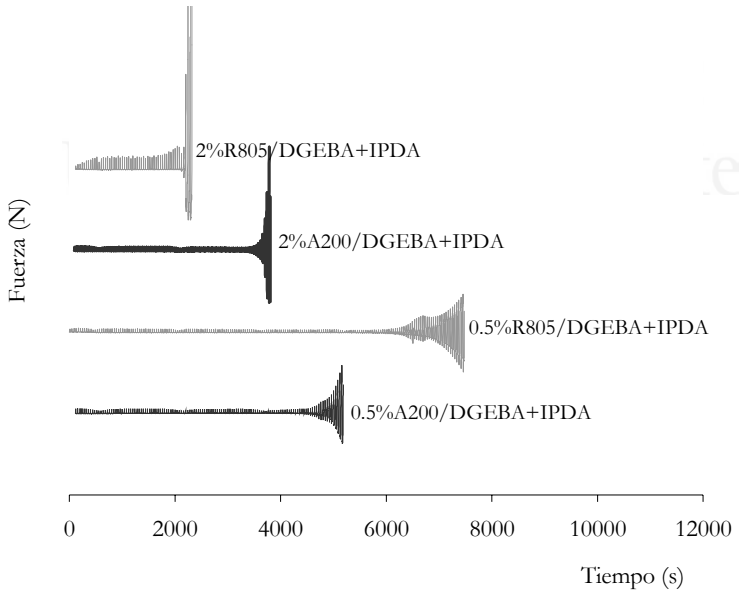


Figura V.9 Monitorización del tiempo de gel de las mezclas A200 ó R805/DGEBA+IPDA curadas a 40ºC

Por otro lado, las diferencias en los valores de tiempo de gel, empleando una misma concentración de carga, al incorporar sílices pirogénicas con diferente polaridad superficial (Tabla V.6) surgen como combinación de dos factores fundamentalmente: la distribución del tamaño de dominio de sílice y el efecto catalítico de la sílice pirogénica A200.

En primer lugar, para una concentración de sílice pirogénica del 0.5% (p/p) respecto del DGEBA, se observa como el mayor valor de tiempo de gel se obtiene al adicionar la sílice hidrofóbica, R805. Al revisar las curvas de tamaño de dominio de sílice asociadas a esta concentración (Figura V.6), se advierte como la población se comprende en ambos casos en un intervalo de diámetro de dominio entre 100 y 700 nm, con la única diferencia que para la sílice R805 las fracciones relativas asociadas a los mayores diámetros de sílice son algo superiores, no obstante, en líneas generales, son curvas muy similares. Como resultado de estas curvas se debería obtener tiempos de gel parejos para ambas sílices, o posiblemente, un valor ligeramente menor para la sílice de carácter hidrofóbico; sin embargo, tal como muestran los resultados, el valor de tiempo de gel asociado a la sílice A200, esencialmente hidrofílica, es significativamente menor. Este comportamiento es consecuencia del comportamiento catalítico de los grupos silanoles presentes en la superficie A200, tal como se analizó y discutió en el apartado IV.I.4.3.2 del Cap. IV.I, responsables de un aumento de la velocidad de curado, y por consiguiente del descenso del valor del tiempo de gel.

Respecto la concentración del 2% SiO_2/DGEBA (p/p) la tendencia se invierte, y es la sílice R805 la que posee el menor valor de tiempo de gel. En este caso, el evidente ensanchamiento de la curva de distribución de tamaño para la sílice R805 contribuye en mayor medida que el efecto catalítico de los grupos silanoles de la sílice A200. En otras palabras, la aparición de *aglomerados* de sílice R805 genera una viscosidad (ver apartado V.4.2) tal que resulta en un aumento de la resistencia que ofrece la disolución adhesiva al movimiento del vástago de medida de tiempo de gel. Asimismo, este comportamiento es tanto más acusado conforme avanza la reacción de curado, y por ende, se produce un acortamiento del valor de tiempo de gel para esta concentración y esta sílice.

Tabla V.6 Valores de tiempo de gel de las mezclas A200 y R805/DGEBA+IPDA para una temperatura de curado de 40ºC.

MEZCLA	*TIEMPO DE GEL (min)*
0.5%A200/DGEBA+IPDA	80
0.5%R805/DGEBA+IPDA	113
2%A200/DGEBA+IPDA	61
2%R805/DGEBA+IPDA	31

V.4.4 *Recubrimientos sílice pirogénica/DGEBA+IPDA curados*

V.4.4.1 Propiedades térmicas de los recubrimientos sílice pirogénica/DGEBA+IPDA obtenidas mediante calorimetría diferencial e barrido (DSC)

a. *Recubrimientos A200 ó R805/DGEBA+IPDA curadas a 40ºC durante 3 días*

Tanto la Figura V.10 como la Tabla V.7 muestran que la adición de sílice pirogénica hidrofílica A200 genera valores superiores de T_g para todas las cantidades de carga adicionada. La mayor compatibilidad entre la sílice A200 y la matriz polimérica DGEBA, resultado de la elevada polaridad de ambos materiales, permite el establecimiento de un mayor número de interacciones físicas, enlaces de hidrógeno, Van der Waals, y por ello se genera una red orgánico-inorgánica con un mayor número de puntos de anclaje (debido a que los dominios de sílice A200 son de menor tamaño y más numerosos para una misma concentración), es decir, más entrecruzada, que dota de mayor estabilidad térmica al recubrimiento.

Asimismo, cabe destacar el menor valor de entalpía residual obtenido en ambos recubrimientos con sílice A200, indicando un mayor grado de reticulación y entrecruzamiento. Este fenómeno, además de estar relacionado con la menor polaridad de la sílice R805 que minimiza el establecimiento de interacciones físicas, se asocia con el fenómeno de catálisis producido por los grupos silanoles presentes en la superficie de la sílice A200 (apartado IV.I.4.3.2 del Cap. IV.I).

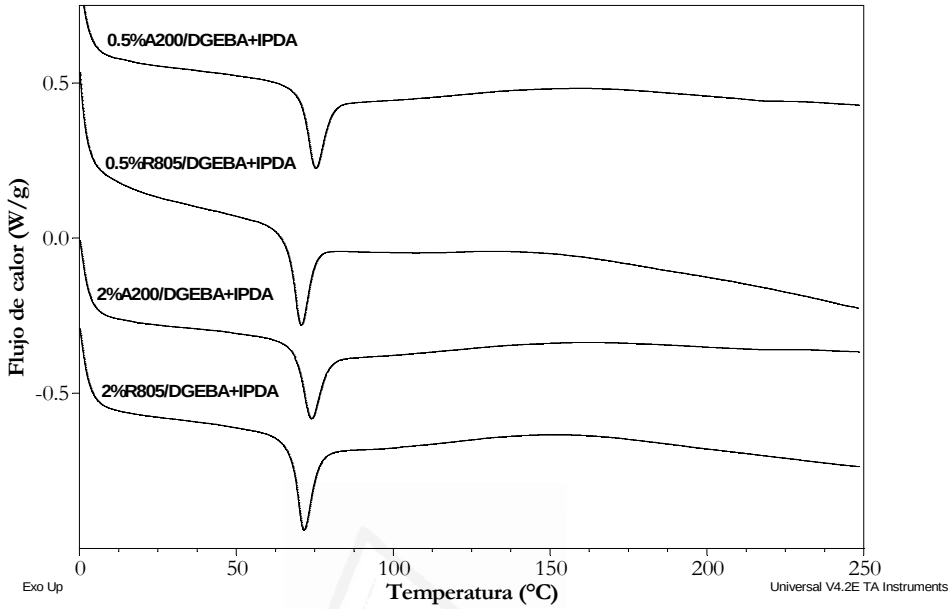


Figura V.10 Termogramas DSC de los recubrimientos A200 ó R805/DGEBA+IPDA curados a 40ºC

Tabla V.7 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC de los recubrimientos A200 y R805/DGEBA+IPDA curados a 40ºC durante 3 días.

RECUBRIMIENTO	T_g *(ºC)*	$\Delta H_{vitrificación}$ *(J/g)*	ΔH *(J/g)*	$T_{máx}$ *(ºC)*
0.5%A200/DGEBA+IPDA	73	9.2	27.8	160
0.5%R805/DGEBA+IPDA	68	10.6	41.6	154
2%A200/DGEBA+IPDA	72	9.4	21.7	160
2%R805/DGEBA+IPDA	69	10.7	41.6	157

Todos los termogramas DSC muestran vitrificación independientemente de la cantidad y el tipo de sílice. No obstante, parece que la vitrificación es más marcada al emplear sílice hidrófoba R805, indicando que existe una mayor proporción de segmentos no reticulados, lo que concuerda con los mayores valores de entalpía residual.

b. *Recubrimiento A200 ó R805/DGEBA+IPDA completamente curadas (curado ∞)*

No se encontraron diferencias significativas en los termogramas de los recubrimientos con curado completo respecto de la concentración o tipo de sílice pirogénica, posiblemente debido al elevado grado de reticulación de los recubrimientos (Figura V.11, Tabla V.8).

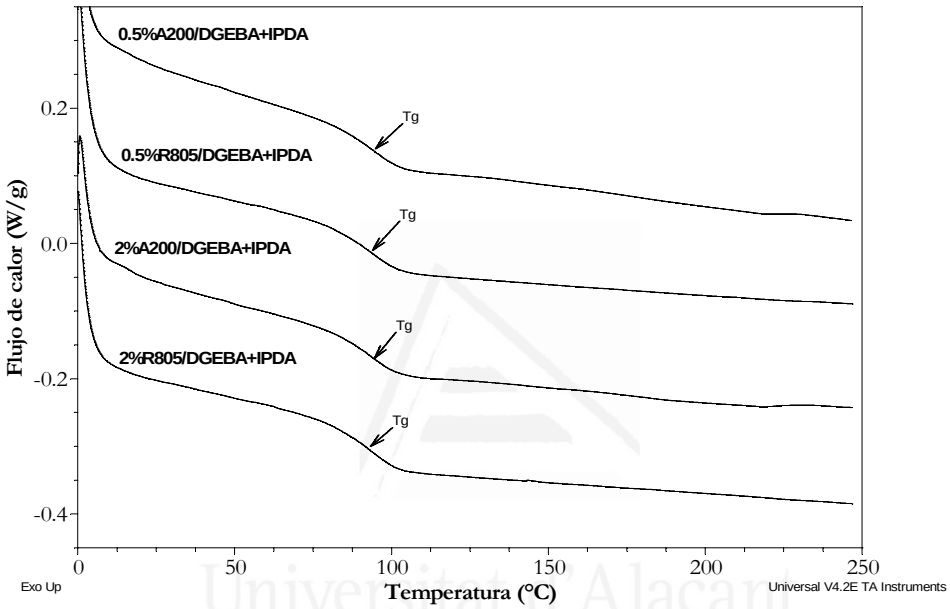


Figura V.11 Termogramas DSC de los recubrimientos A200 ó R805/DGEBA+IPDA curados completamente (segundo barrido)

Tabla V.8 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC de los recubrimientos A200 y R805/DGEBA+IPDA (segundo barrido).

RECUBRIMIENTO	T_g *(ºC)*	*ΔH (J/g)*	$T_{máx}$ *(ºC)*
DGEBA+IPDA	91	---	---
0.5%A200/DGEBA+IPDA	94	---	---
0.5%R805/DGEBA+IPDA	94	---	---
2%A200/DGEBA+IPDA	93	---	---
2%R805/DGEBA+IPDA	93	---	---

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

V.4.4.2 Caracterización dinámico-térmico-mecánica de los recubrimientos sílice pirogénica/DGEBA+IPDA curados a 40ºC

Las propiedades viscoelásticas de los recubrimientos curados se determinaron mediante análisis dinámico-térmico-mecánico (DMTA) empleando un equipo DMA *Q-800* de *TA Instruments*.

Las Figuras V.9 y V.10 muestran que para las dos cantidades de sílice pirogénica A200 se obtienen unas mejores propiedades viscoelásticas en las mezclas epoxi. Así, los recubrimientos con sílice hidrofílica A200 poseen mayor valor de módulo en la zona vítrea (E'-25ºC), mayor valor de T_g, menor valor de área debajo de la curva de tangente de pérdidas y mayor valor de módulo a temperaturas superiores a la T_g (E'-140ºC, mayor densidad de reticulación) que los recubrimientos homólogas con sílice hidrofóbica R805.

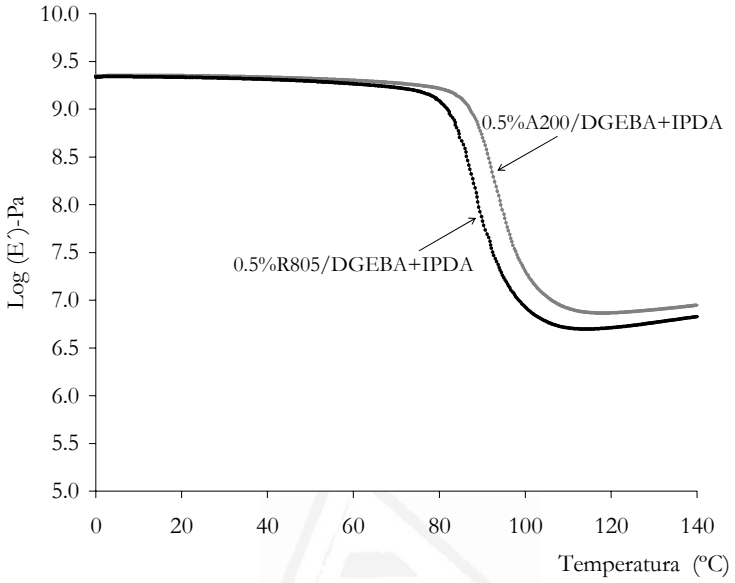
En consecuencia, la sílice pirogénica hidrofílica A200, cuya superficie posee una elevada polaridad, compatibiliza en mayor medida que la sílice hidrofóbica R805 con la matriz polimérica polar, generando una red inorgánico-orgánica más entrecruzada, con un mayor número de puntos de anclaje (agregados de sílice), que resultan en una mejora de la estabilidad térmica y mecánica de los recubrimientos (Figura V.14). Asimismo, dado que la cantidad del 0.5% de sílice A200 proporciona los menores tamaños de agregado (Figura V.6), es ésta la que presenta mejores propiedades viscoelásticas (Figura V.12).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla V.9 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para los recubrimientos A200 y R805/DGEBA+IPDA curados durante 3 días a 40ºC.

RECUBRIMIENTO	*E´(25ºC, Pa)*	*Área $_{tan\,\delta}$(ºC)*	*$h_{tan\,\delta}$*	*$T_{tan\,\delta}$(ºC)*	*E'(140ºC,Pa)*
0.5%A200/DGEBA+IPDA	$2.2x10^9$	24	1.3	97.5	$8.8x10^6$
0.5%R805/DGEBA+IPDA	$2.1x10^9$	26	1.3	91.8	$6.7x10^5$
2%A200/DGEBA+IPDA	$2.0x10^9$	25	1.4	96.0	$7.7x10^6$
2%R805/DGEBA+IPDA	$1.9x10^9$	27	1.4	93.8	$7.5x10^6$

a)



b)

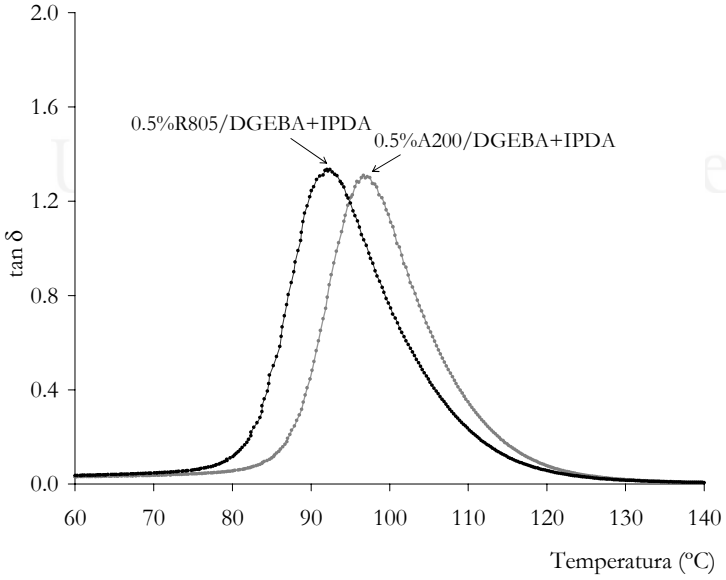
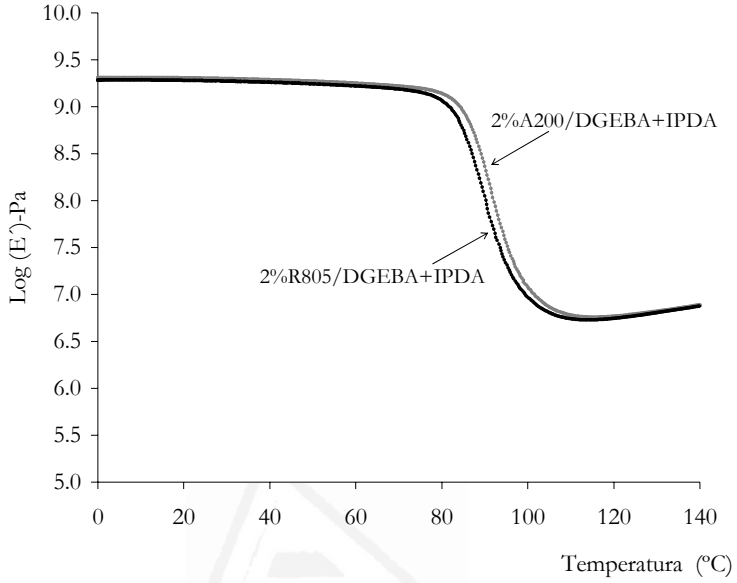


Figura V.12 Propiedades viscoelásticas de los recubrimientos 0.5%A200/DGEBA+IPDA y 0.5%R805/DGEBA+IPDA curados a 40ºC durante 3 días. **a)** Variación del módulo elástico con la temperatura, **b)** variación de la tangente de pérdidas con la temperatura

a)



b)

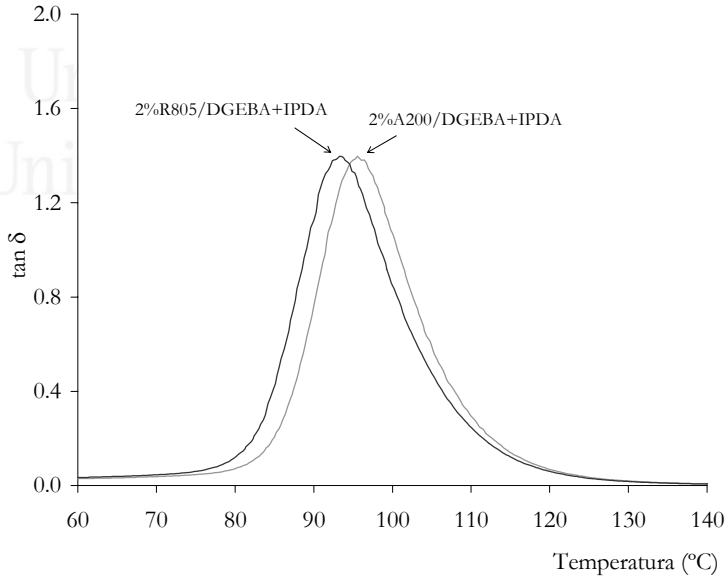


Figura V.13 Propiedades viscoelásticas de los recubrimientos 2%A200/DGEBA+IPDA y 2%R805/DGEBA+IPDA curados a 40ºC durante 3 días. **a)** Variación del módulo elástico con la temperatura, **b)** variación de la tangente de pérdidas con la temperatura

V.4.5 *Propiedades mecánicas de MME sin consolidar y consolidado con recubrimientos sílice pirogénica/DGEBA+IPDA curados*

V.4.5.1 Resistencia al impacto

La Figura V.14 muestra que todos los recubrimientos epoxi aumentan la energía al impacto respecto del mármol MME sin consolidar. No obstante, la mejora es superior al emplear recubrimientos con sílice hidrofílica A200, independientemente de la cantidad adicionada. Esta tendencia se correlaciona con los resultados de los experimentos DMTA y DSC.

Los perfiles de fractura tras realizarse los ensayos de resistencia al impacto (Figura V.15) muestran una excelente adhesión en todos los casos. En algunos casos las líneas de propagación de la fractura, y concretamente, en 2%A200/DGEBA+IPDA muestran inclusiones de mármol en el recubrimiento.

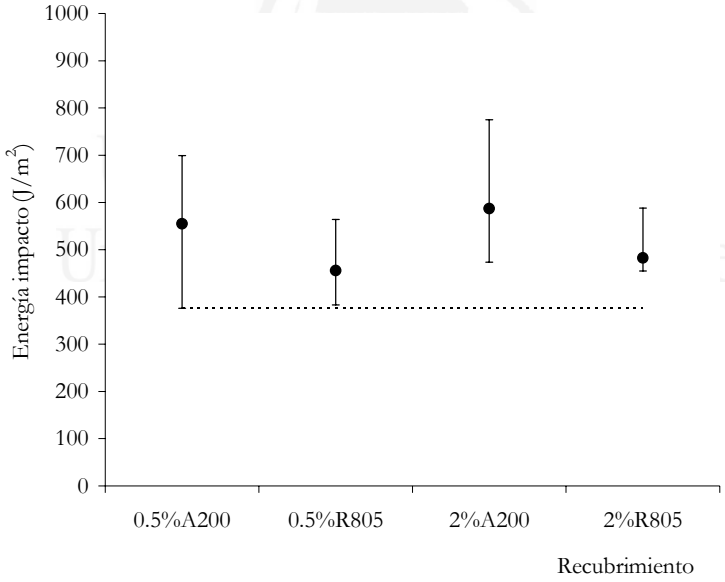


Figura V.14 Resistencia al impacto del MME con recubrimientos A200 ó R805/DGEBA+IPDA curados a 40ºC durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

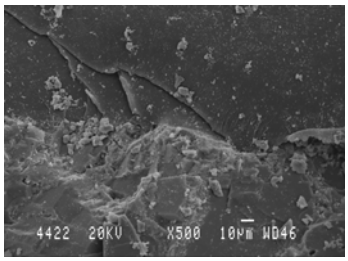
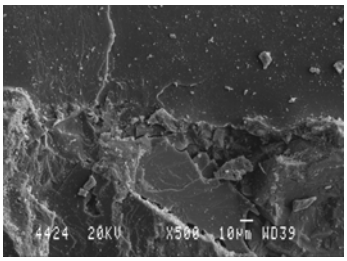
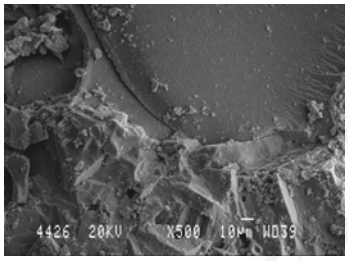
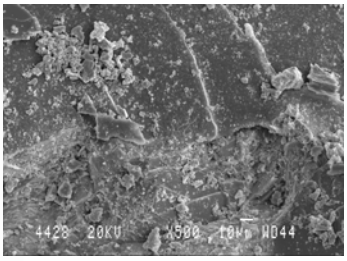
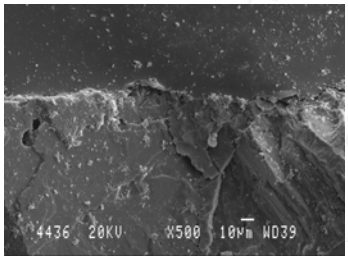
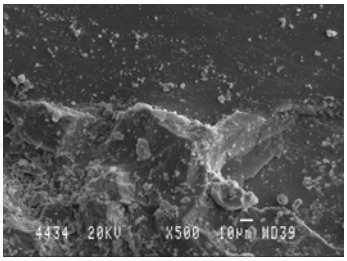
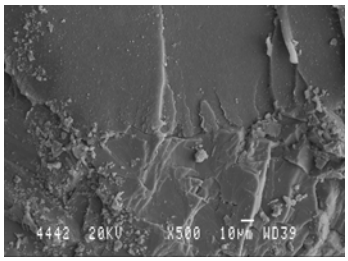
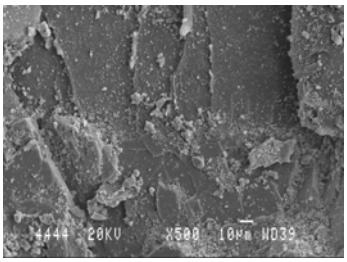
Máximo valor de energía a impacto	**Mínimo valor de energía a impacto**
MME+0.5%A200/DGEBA+IPDA	**MME+0.5%A200/DGEBA+IPDA**
	
MME+2%A200/DGEBA+IPDA	**MME+2%A200/DGEBA+IPDA**
	
MME+0.5%R805/DGEBA+IPDA	**MME+0.5%R805/DGEBA+IPDA**
	
MME+2%R805/DGEBA+IPDA	**MME+2%R805/DGEBA+IPDA**
	

Figura V.15 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura del MME con recubrimientos A200 ó R805/DGEBA+IPDA curados a 40ºC durante 3 días.

V.4.5.2 Resistencia a la flexión en tres puntos

La aplicación de recubrimientos A200 ó R805/DGEBA+IPDA mejora la resistencia a la flexión en tres puntos del mármol MME respecto del material sin consolidar. No obstante, no afectan ni la polaridad de la sílice pirogénica ni su cantidad (Figura V.16).

Los perfiles de fractura obtenidos tras la realización de los ensayos a flexión en tres puntos (Figura V.17) muestran una excelente adhesión en todos los casos. Al igual que en los perfiles de fractura tras realizar los ensayos de resistencia al impacto, se observan inclusiones de piedra en el recubrimiento en algunos casos.

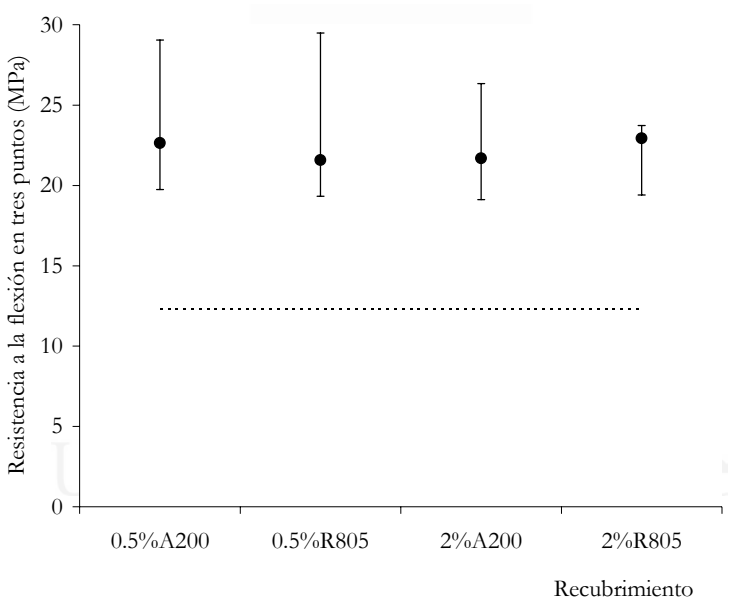
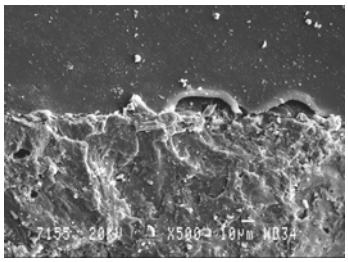
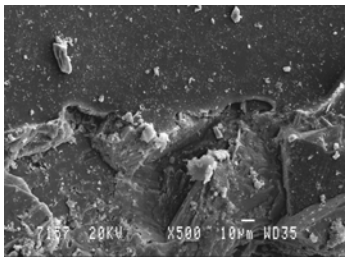


Figura V.16 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME con recubrimientos A200 ó R805/DGEBA+IPDA curados durante 3 días a 40ºC. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

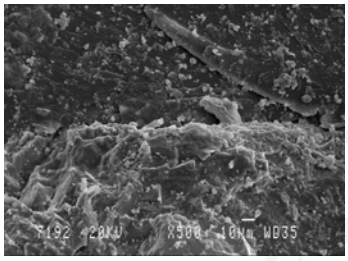
Máximo valor de energía a impacto **Mínimo valor de energía a impacto**

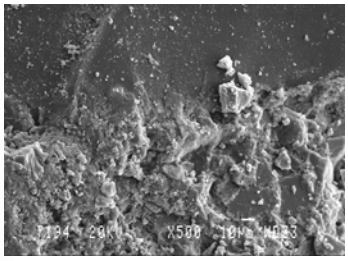
MME+0.5%A200/DGEBA+IPDA **MME+0.5%A200/DGEBA+IPDA**



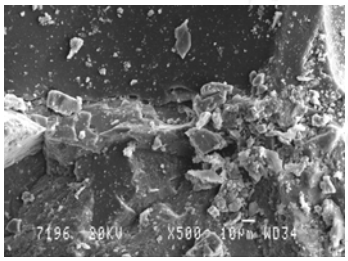


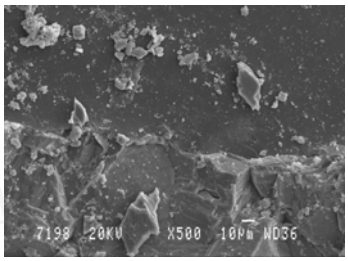
MME+2%A200/DGEBA+IPDA **MME+2%A200/DGEBA+IPDA**



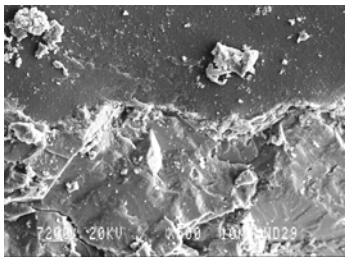


MME+0.5%R805/DGEBA+IPDA **MME+0.5%R805/DGEBA+IPDA**





MME+2%R805/DGEBA+IPDA **MME+2%R805/DGEBA+IPDA**



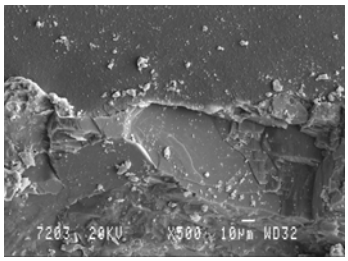


Figura V.17 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura del MME con recubrimientos A200 ó R805/DGEBA+IPDA curados a 40ºC durante 3 días.

V.V Conclusiones

Los resultados experimentales obtenidos en este capítulo muestran que la sílice pirogénica hidrofílica A200 otorga mejores propiedades mecánicas al recubrimiento DGEBA, y por consiguiente, refuerza en mayor medida al MME, especialmente en la resistencia al impacto. No obstante, la incorporación de sílice pirogénica hidrofóbica R805 también mejora las propiedades mecánicas del MME respecto del material sin consolidar, y además imparte pseudoplasticidad y tixotropía.

El análisis de los resultados experimentales y la discusión de los mismos permiten obtener las siguientes conclusiones:

1) El proceso de silanización de sílice A200 para la obtención de la sílice R805 aglomera las partículas obteniendo un diámetro medio de partícula mayor.

2) La incorporación del 2% en peso de sílice pirogénica hidrofóbica R805 a la resina epoxi produce dominios de sílice de mayor tamaño (hasta 1800 nm) debido a la baja polaridad de la superficie de la sílice hidrófoba que minimiza el área de contacto con el DGEBA y el IPDA, ambos polares.

3) La distribución de tamaños de dominios de sílice confirmó que para la sílice hidrofílica A200 la mayoría de las partículas se encuentran como agregados, independientemente de la cantidad de carga. Sin embargo, para el 2% en peso de la sílice hidrofóbica R805 aparecen colas en la curva de partículas de sílice más grandes (500 a 800nm).

4) La viscosidad de las mezclas R805/DGEBA es mayor que las de las mezclas A200/DGEBA para todas las cantidades estudiadas. Asimismo, la mezcla 2%R805/DGEBA muestra una importante pseudoplasticidad debido a la presencia de una red tridimensional de agregados de sílice interconectados (*aglomerados*).

5) Los valores de tiempo de gel dependen de la cantidad de sílice hidrofóbica o hidrofílica en la resina epoxi. Para una cantidad del 0.5% en peso de ambas sílices A200 y R805 se obtienen curvas de distribución de tamaños de dominios similares, por lo que el factor que determina el mayor tiempo de gel en las mezclas con sílice hidrofílica es el factor catalítico de los grupos silanoles en la superficie (0.5%A200/DGEBA+IPDA posee el menor valor de tiempo de gel). Para el 2% en peso de sílice, se invierte la tendencia, y prima más el factor distribución de tamaños de dominios de la sílice, por lo que 2%R805/DGEBA+IPDA tiene el menor valor de tiempo de gel.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

6) Con relación a las propiedades térmicas y mecánicas de las resinas epoxi, es la sílice pirogénica hidrofílica A200 la que compatibiliza en mayor medida con la matriz polimérica y permite el establecimiento de un mayor número de enlaces físicos, en otras palabras, maximiza el contacto carga-polímero, y por consiguiente, genera una red inorgánico-orgánica más entrecruzada, que resulta en una mejora de la estabilidad térmica y mecánica de las resinas epoxi (mayor valor de T_g para todas las cantidades de sílice). Dado que el 0.5% A200 proporciona los menores agregados, es la que dota de mejores propiedades térmicas y viscoelásticas a la resina epoxi.

7) De acuerdo con las propiedades térmicas y viscoelásticas, son los recubrimientos con sílice hidrofílica A200 los que confieren un mayor refuerzo al mármol MME, y en consecuencia, mejoran en mayor medida la resistencia al impacto del MME consolidado. No obstante, no se encontraron diferencias significativas respeto de la polaridad o cantidad de carga en la resistencia a la flexión en tres puntos.

V.6 Bibliografía

[1] Technical Bulletin Aerosil, Aerosil for solvent free epoxi resins, nº 27, (Degussa AG, Dusseldorf). Cap 2, pp. 7-9, Cap 11, p. 28.

[2] Technical Bulletin Aerosil, Aerosil for Unsaturated Polyester Resins and Vinyl Ester Resins, nº 54, (Degussa AG, Dusseldorf). Cap 11, pp. 7-8.

[3] J. Vega Baudrit, M. Sibaja-Ballestero, P. Vázquez, R. Torregrosa-Maciá, J. M. Martín Martínez, Properties of Thermoplastic Polyurethane Adhesives containing Nanosilicas with Different Specific Surface Area and Silanol Content. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **27**, 469-479 (2007).

[4] H. Shirono, Y. Amano, M. Kawaguchi, T. Kato, Characteristics of Alkyltrimethoxysilane-Treated Fumed Silicas and Rheological Behavior of Fumed Silica Suspensions in an Epoxy Resin, *Journal of Colloid and Interface Science*, **239 (2)**, 555-562 (2001)

[5] J. Milette, C. T. Yim, L. Reven, DNMR Study of Hydrophilic and Hydrophobic Silica Dispersions in EBBA Liquid Crystals, *Journal of Physical Chemistry*, **112**, 3322-3327 (2008).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

[6] L. Elias, F. Fenouillot, J. C. Majeste, Ph. Cassagnau, Morphology and Rheology of Immiscible Polymer Blends Filled with Silica Nanoparticles, *Polymer*, **48**, 6029-6040 (2007).

[7] T. A. Diakonov, B. Huang, A. Hamoudi, D. H. Burns, Y. Liu, W. T. K. Stevenson, Poly(benzyloxy ethyl methacrylate): Preparation by Free Radical Polymerization and by Group Transfer Polymerization; with Subsequent Debenzylation to Form Poly(2-hydroxyethyl methacrylate), *European Polymer Journa*l, **36**, 1779-1793 (2000).

[8] Technical Bulletin Pigments, Synthetic silicas for sealants, nº 63, (Degussa AG, Dusseldorf). Cap 11, p. 33.

[9] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera, R. Martínez, Determinación Estructural de Compuestos Orgánicos, (Springer, Bruker Española S. A., Barcelona, 2001). 1ª ed., Cap. 6, pp. 245-312.

[10] T. Jesionowski, J. Zurawska, A. Krysztafkieicz, M. Pokora, D. Waszak, W. Tylus, Physicochemical and Morphological Properties of Hydrated Silicas Precipitated Following Alkoxysilane Surface Modification, *Applied Surface Science*, **205**, 212-224 (2003).

[11] P. K. Jal, M. Sudarshan, A. Saha, S. Patel, B. K. Mishra, Síntesis and Characterization of Nanosilica Prepared by Precipitation Method, *Colloids and Surfaces A,* **240**, 173-178 (2004).

[12] B. Jáuregui Beloqui, J. C. Fernández García, A. C. Orgilés Barceló, M. M. Mahiques Bujanda, J. M. Martín Martínez, Rheological Properties of Thermoplatic Polyurethane Adhesive Solutions Containing Fumed Silicas of Different Surface Areas, *International Journal of Adhesión and Adhesives*, **19**, 321-328 (1999).

[13] B. Jáuregui Beloqui, J. C. Fernández García, A. C. Órgilés Barceló, M. M. Mahiques Bujanda, J. M. Martín Martínez, Thermoplatic Polyurethane-Fumed Silica Composite: Influence of the Specific Surface Area of Fumed Silica on the Viscoelastic and Adhesion Properties. *Journal of Adhesión Science and Technology*, **13**, 695-711 (1999).

[14] J. Vega Baudrit, M. Sibaja-Ballestero, P. Vázquez, R. Torregrosa-Maciá, J. M. Martín Martínez, Properties of Thermoplastic Polyurethane Adhesives containing Nanosilicas

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

with Different Specific Surface Area and Silanol Content. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **27**, 469-479 (2007).

[15] V. Pascual Sánchez, J. M. Martín Martínez, Influence of the Curing Temperature in the Mechanical and Thermal Properties of Nanosilica Filled Epoxy Resin Coating, *Macromolecular Symposia,* **233**, 137-146 (2006).

[16] Technical Information Bayer AG, Coatings, Colorants, and Special Raw Materials, Bayer Inorganic Pigments for the plastics and Rubber Industry (Bayer AG, Leverkusen, 2000).

[17] H. Barthel, M. Heinemann, M. Stintz, B. Wessely, Particles Sizes of Fumed Silica, *Chemical Engineering Technology*, **21**, 745-752 (1998).

[18] H. Barthel, M. Heinemann, M. Stintz, B. Wessely, *Part. Syst. Charact.,* 16, 169-176 (1999).

[19] A. M. Torró Palau, J. C. Fernández García, A. C. Orgilés Barceló, J. M. Martín Martínez, Characterization of Polyurethanes Containing Different Silicas, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **21**, 1-9 (2001).

[20] Ch. W. Macosko, Rheology Principles, Measurements and Applications, (Wiley-VCH, EEUU, 1993). 1ª ed, Cap. 2, p. 95.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

VI. Conclusiones

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Conclusiones

E El objetivo general de este trabajo es mejorar las propiedades mecánicas del mármol *Marrón Emperador (MME)*, y de este modo evitar la ruptura de las piezas de mármol durante su elaboración. Paralelamente se han caracterizado resinas epoxi basadas en DGEBA curadas con diferentes endurecedores y a diferentes temperaturas, así como se ha analizado el efecto de la incorporación de nanocargas de sílice, variando tanto su contenido como su polaridad (hidrofílica e hidrofóbica).

Aunque se han presentado diferentes conclusiones en cada capítulo de resultados y discusión, se pueden señalar las siguientes conclusiones generales :

1) La estructura del endurecedor incide directamente en la cinética de curado, las propiedades térmicas y mecánicas de los recubrimientos, así como define el mecanismo de consolidación de MME independientemente de que la formulación contenga nanosílice. La estructura lineal de la molécula alifática TETA dota de una mayor velocidad de curado y de una relativa flexibilidad al epoxi curado, mientras que el curado con IPDA e IPDAdil aumenta el valor del tiempo de gel y genera recubrimientos más rígidos a la temperatura de uso del recubrimiento. En consecuencia, el mecanismo de consolidación de los recubrimientos curados con IPDA-TETA se basa en la flexibilidad del sólido y el de las mezclas curadas con IPDA o IPDAdil se fundamenta en la tenacidad del recubrimiento.

2) La incorporación de sílice pirogénica a las mezclas DGEBA+endurecedor genera una red híbrida orgánico-inorgánica cuya estructura viene definida por la distribución de tamaños de partículas de la sílice pirogénica hidrofílica en las mezclas. Este parámetro define la influencia de la sílice en las propiedades reológicas, cinéticas, térmicas y mecánicas de las resinas epoxi.

   En líneas generales, la incorporación de sílice pirogénica hidrofílica aumenta la viscosidad pero no cambia el régimen de flujo, acorta los valores de tiempo de gel, cataliza la reacción de curado epoxi-amina a 25ºC, aumenta el valor de la T_g, del módulo de almacenamiento en la zona vítrea y del área y altura de tan δ. Asimismo, mejora las propiedades mecánicas del mármol MME consolidado respecto del material sin consolidar, así como consolidado con el recubrimiento homólogo carente de sílice.

Igualmente, estas tendencias son tanto más acusadas cuanto mayor es la cantidad de sílice pirogénica adicionada.

3) El aumento de la temperatura de curado incrementa el grado de conversión y entrecruzamiento de los recubrimientos generando materiales más tenaces independientemente de que la formulación contenga nanosílice. En consecuencia, la influencia de la sílice pirogénica hidrofílica disminuye con el aumento de la temperatura de curado.

4) La incorporación de sílice pirogénica hidrofóbica aumenta la viscosidad del DGEBA en mayor medida que la hidrofílica, y cambia el régimen de flujo de Newtoniano a pseudoplástico al adicionar 2% en peso de sílice hidrofóbica. Este comportamiento está directamente relacionado con la baja polaridad de la superficie de la sílice hidrofóbica que favorece la formación de dominios de partículas de mayor tamaño, *aglomerado*s. Debido a que la sílice pirogénica hidrofílica compatibiliza en mayor medida con el DGEBA (polar), se favorece la creación de una red orgánico-inorgánica más entrecruzada que dota de mejores propiedades térmicas y viscoelásticas a los recubrimientos (mayor valor de T_g y de módulo de almacenamiento en la zona vítrea), y en consecuencia, otorga un mayor grado de refuerzo al mármol MME respecto a los efectos que producen las resinas epoxi con sílice hidrofóbica.

5) La incorporación de sílice pirogénica hidrofílica al DGEBA optimiza la resistencia al impacto y a la flexión en tres puntos respecto del material consolidado con recubrimiento sin carga y sin necesidad de aplicar temperatura para realizar el curado de las resinas epoxi.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Apéndice A. Tablas

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla A.III.1 Valores de tiempo de gel del recubrimiento DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 60ºC.

MEZCLA	*TIEMPO DE GEL (min)*
DGEBA+IPDA-TETA	17
DGEBA+IPDAdil	40
DGEBA+IPDA	43

Tabla A.III.2 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC para DGEBA+IPDA curado a diferentes temperaturas durante 3 días.

TEMPERATURA DE CURADO	T_g *(ºC)*	*ΔH (J/g)*	$T_{máx}$ *(ºC)*
25	45	65.5	151
40	73	9.2	158
60	88	8.3	162
Segundo barrido	91	---	---

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla A.III.3 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC para DGEBA+IPDAdil curado a diferentes temperaturas durante 3 días.

TEMPERATURA DE CURADO	T_g (ºC)	ΔH (J/g)	$T_{máx}$ (ºC)
25	29	13.8	160
40	39	---	---
60	40	---	---
Segundo barrido	41	---	---

Tabla A.III.4 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC para DGEBA+IPDA-TETA curado a diferentes temperaturas durante 3 días.

TEMPERATURA DE CURADO	T_g (ºC)	ΔH (J/g)	$T_{máx}$ (ºC)
25	40	2.8	148
40	39	---	---
60	37	---	---
Segundo barrido	40	---	---

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla A.IV.I.1 Dependencia del tiempo de gel del recubrimiento 0%SiO_2/DGEBA+ IPDA en función de la temperatura de curado.

TEMPERATURA DE CURADO (ºC)	*TIEMPO DE GEL (min)*
25	307
40	125
60	42

Tabla A.IV.I.2 Dependencia del tiempo de gel del recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+ IPDA en función de la temperatura de curado.

TEMPERATURA DE CURADO (ºC)	*TIEMPO DE GEL (min)*
25	280
40	80
60	29

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla A.IV.I.3 Dependencia del tiempo de gel del recubrimiento 1%SiO_2/DGEBA+ IPDA en función de la temperatura de curado.

TEMPERATURA DE CURADO (ºC)	*TIEMPO DE GEL (min)*
25	208
40	67
60	22

Tabla A.IV.I.4 Dependencia del tiempo de gel del recubrimiento 2%SiO_2/DGEBA+ IPDA en función de la temperatura de curado.

TEMPERATURA DE CURADO (ºC)	*TIEMPO DE GEL (min)*
25	258
40	61
60	23

Tabla A.IV.I.5 Dependencia del tiempo de gel del recubrimiento 3%SiO_2/DGEBA+ IPDA en función de la temperatura de curado.

TEMPERATURA DE CURADO (ºC)	*TIEMPO DE GEL (min)*
25	184
40	54
60	31

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla A.IV.I.6 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curadas a 60ºC durante 3 días.

%SiO_2/DGEBA(p/p)	*T_g (ºC)*	*$\Delta H_{vitrificación}$ (J/g)*	*ΔH_{res} (J/g)*	*$T_{máx}$ (ºC)*
0	88	9.8	8.3	162
0.5	91	6.0	---	---
1	91	6.0	---	---
2	92	8.1	11.6	161
3	91	7.2	9.7	160

Tabla A.IV.I.7 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC para el recubrimiento 0% SiO_2/DGEBA+IPDA curada a diferentes temperaturas durante 3 días.

TEMPERATURA DE CURADO(ºC)	*T_g (ºC)*	*$\Delta H_{vitrificación}$ (J/g)*	*ΔH_{res} (J/g)*	*$T_{máx}$ (ºC)*
25	45	---	65.6	151
40	73	9.2	36.4	158
60	88	9.8	8.3	162
Segundo barrido	91	---	---	---

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla A.IV.I.8 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC para el recubrimiento 1% SiO_2/DGEBA+IPDA curada a diferentes temperaturas durante 3 días.

TEMPERATURA DE CURADO(ºC)	T_g *(ºC)*	$\Delta H_{vitrificación}$ *(J/g)*	ΔH_{res} *(J/g)*	$T_{máx}$ *(ºC)*
25	50	7.0	70.9	149
40	75	10.6	24.8	148
60	91	6.0	---	---
Segundo barrido	92	---	---	---

Tabla A.IV.I.9 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC para el recubrimiento 2% SiO_2/DGEBA+IPDA curada a diferentes temperaturas durante 3 días.

TEMPERATURA DE CURADO(ºC)	T_g *(ºC)*	$\Delta H_{vitrificación}$ *(J/g)*	ΔH_{res} *(J/g)*	$T_{máx}$ *(ºC)*
25	51	7.0	70.6	147
40	72	9.4	21.7	160
60	92	8.1	11.6	161
Segundo barrido	93	---	---	---

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla A.IV.I.10 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC para el recubrimiento 3% SiO_2/DGEBA+IPDA curada a diferentes temperaturas durante 3 días.

TEMPERATURA DE CURADO(ºC)	T_g *(ºC)*	$\Delta H_{vitrificación}$ *(J/g)*	ΔH_{res} *(J/g)*	$T_{máx}$ *(ºC)*
25	53	10.2	79.2	148
40	73	8.3	23.5	155
60	91	7.2	9.7	160
Segundo barrido	95	---	---	---

Tabla A.IV.I.11 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para el recubrimiento 0% SiO_2/DGEBA+IPDA curada durante 3 días a distintas temperaturas.

T_{curado} *(ºC)*	*E´(25ºC, Pa)*	*Área* $_{tan\ \delta}$*(ºC)*	$h_{tan\ \delta}$	T_g*-tan* δ *(ºC)*	*E´(100ºC, Pa)*
25	$2.0x10^8$	30	1.1	68.8	$1.1x10^6$
40	$3.3x10^8$	26	1.3	78.8	$1.1x10^6$
60	$3.0x10^8$	27	1.0	90.5	$2.0\ x10^6$

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla A.IV.I.12 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos el recubrimiento 1% SiO_2/DGEBA+IPDA curada durante 3 días a distintas temperaturas.

T_{curado} (ºC)	E´(25ºC, Pa)	Área $_{tan\ \delta}$(ºC)	$h_{tan\ \delta}$	T_g-tan δ (ºC)	E´(100ºC, Pa)
25	$6.4x10^8$	42	1.5	68.8	$5.5x10^5$
40	$4.5x10^8$	27	1.3	77.3	$1.1x10^6$
60	$3.4x10^8$	30	1.1	88.6	$2.9x10^6$

Tabla A.IV.I.13 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para el recubrimiento 2% SiO_2/DGEBA+IPDA curada durante 3 días a distintas temperaturas.

T_{curado} (ºC)	E´(25ºC, Pa)	Área $_{tan\ \delta}$(ºC)	$h_{tan\ \delta}$	T_g-tan δ (ºC)	E´(100ºC, Pa)
25	$3.8x10^8$	45	1.7	67.4	$3.3x10^5$
40	$6.1x10^8$	29	1.4	77.7	$9.9x10^5$
60	$3.4x10^8$	27	1.3	89.8	$1.9\ x10^6$

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla A.IV.I.14 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para el recubrimiento 3% SiO_2/DGEBA+IPDA curada durante 3 días a distintas temperaturas.

T_{curado} (ºC)	E´(25ºC, Pa)	Área $_{tan\ \delta}$(ºC)	$h_{tan\ \delta}$	T_g-tan δ (ºC)	E´(100ºC, Pa)
25	$3.8x10^8$	45	1.8	65.5	$4.9x10^5$
40	$3.9x10^8$	27	1.2	77.7	$1.1x10^6$
60	$3.4x10^8$	24	1.0	94.2	$1.9\ x10^6$

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla A.IV.II.1 Tiempo de gel a 60ºC de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA y DGEBA curadas con diferentes endurecedores amínicos.

RECUBRIMIENTO	*TIEMPO DE GEL (min)*
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA	10
DGEBA+IPDA-TETA	17
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil	16
DGEBA+IPDAdil	40
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA	31
DGEBA+IPDA	42

Tabla A.IV.II.2 Tiempo de gel de la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil curada a diferentes temperaturas.

TEMPERATURA DE CURADO (ºC)	*TIEMPO DE GEL (min)*
25	310
40	39
60	16

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla A.IV.II.3 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC de la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curada a 40ºC durante 3 días.

RECUBRIMIENTO	T_g (ºC)	$\Delta H_{vitrificación}$ (J/g)	ΔH_{res} (J/g)	$T_{máx}$ (ºC)
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA	73	9.2	36.4	158
DGEBA+IPDA	73	9.2	27.9	160
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil	42	---	---	---
DGEBA+IPDAdil	39	---	---	---
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA	42	---	---	---
DGEBA+IPDA-TETA	39	---	---	---

Tabla A.IV.II.4 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC de la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curada a 60ºC durante 3 días.

RECUBRIMIENTO	T_g (ºC)	$\Delta H_{vitrificación}$ (J/g)	ΔH_{res} (J/g)	$T_{máx}$ (ºC)
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA	91	9.8	8.3	162
DGEBA+IPDA	88	6.0	---	---
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil	39	--	--	--
DGEBA+IPDAdil	40	---	---	---
0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA	45	---	---	---
DGEBA+IPDA-TETA	37	---	---	---

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla A.IV.II.5 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para la mezcla 0.5%SiO_2 /DGEBA+IPDAdil curada a diferentes temperaturas.

T_{curado} (ºC)	E´(25ºC, Pa)	Área $_{tan\ \delta}$(ºC)	$h_{tan\ \delta}$	Tg- tan δ (ºC)	E´(100ºC, Pa)
25	$3.8x10^8$	24	1.3	49.3	$2.4\ x10^6$
40	$3.3x10^8$	20	0.9	57.4	$2.3\ x10^6$
60	$3.3x10^8$	21	1.0	59.9	$2.6x10^6$

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Apéndice B. Figuras

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

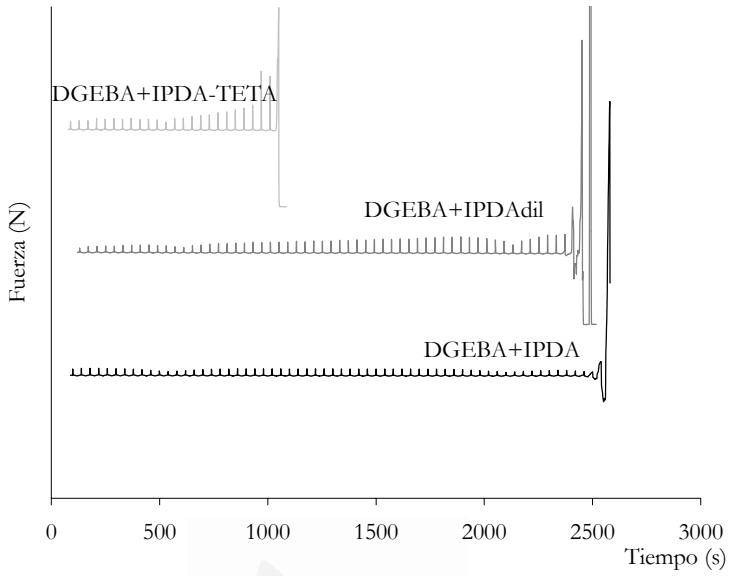


Figura B.III.1 Valores del tiempo de gel de las mezclas de DGEBA con diferentes endurecedores amínicos curadas a 60ºC.

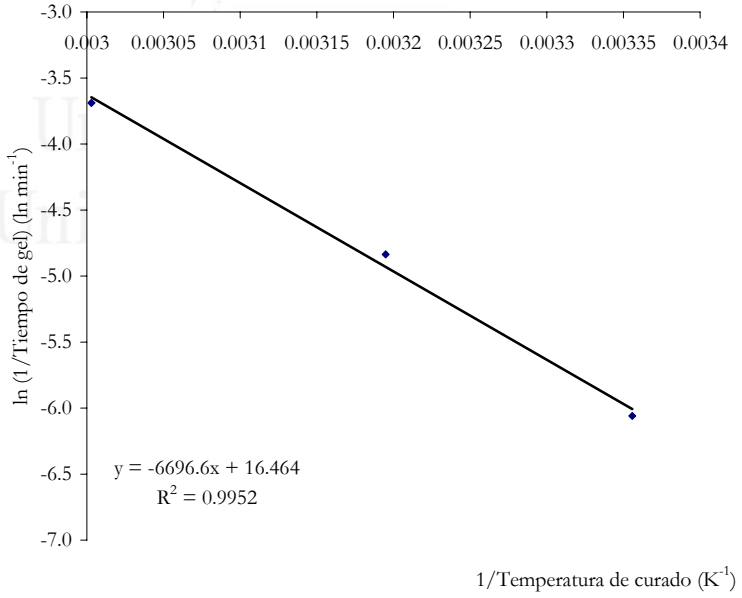


Figura B.III.2 Ecuación de Arrhenius aplicada a los valores de tiempo de gel y temperaturas de curado de la reacción entre DGEBA e IPDAdil.

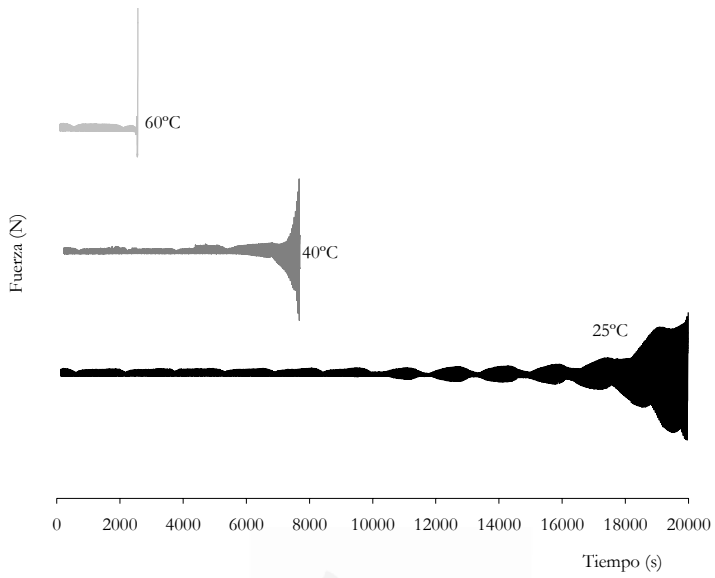
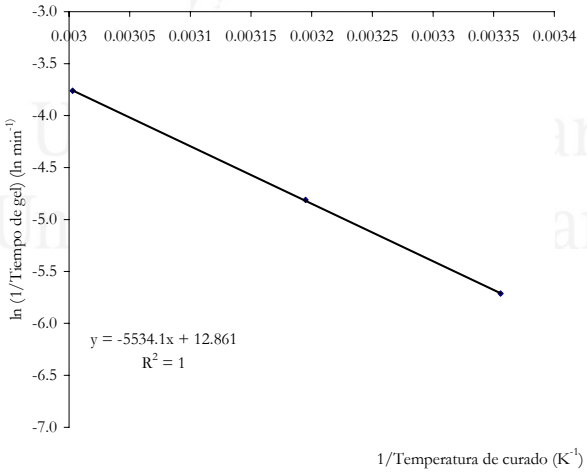


Figura B.III.3 Valores del tiempo de gel de la mezcla DGEBA-IPDA curada a diferentes temperaturas.



$$\ln\left(\frac{1}{t_{gel}(\min)}\right) = 12.861 - 5534.1\frac{1}{T_{curado}(K)}$$

Figura B.III.4 Ecuación de Arrhenius aplicada a la mezcla DGEBA- IPDA.

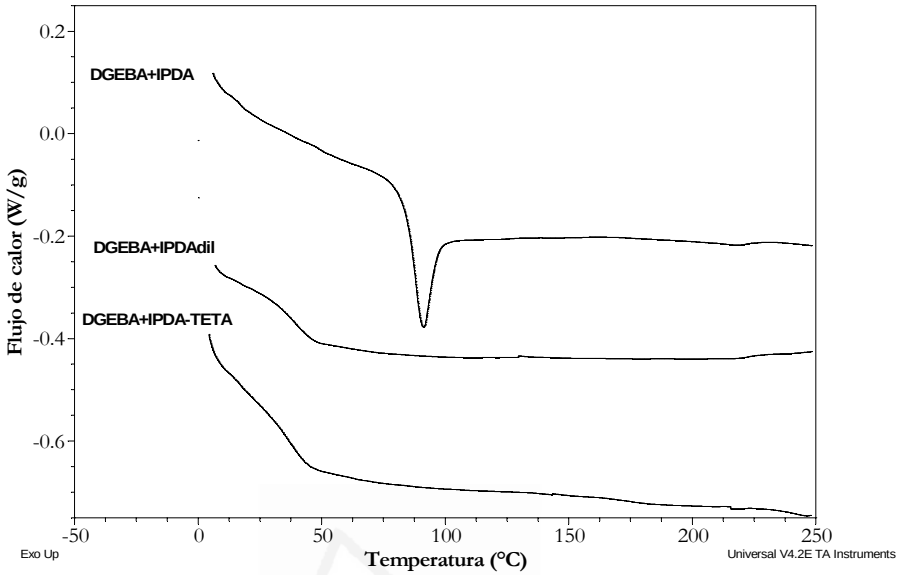


Figura B.III.5 Termogramas DSC del DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 60ºC durante 3 días.

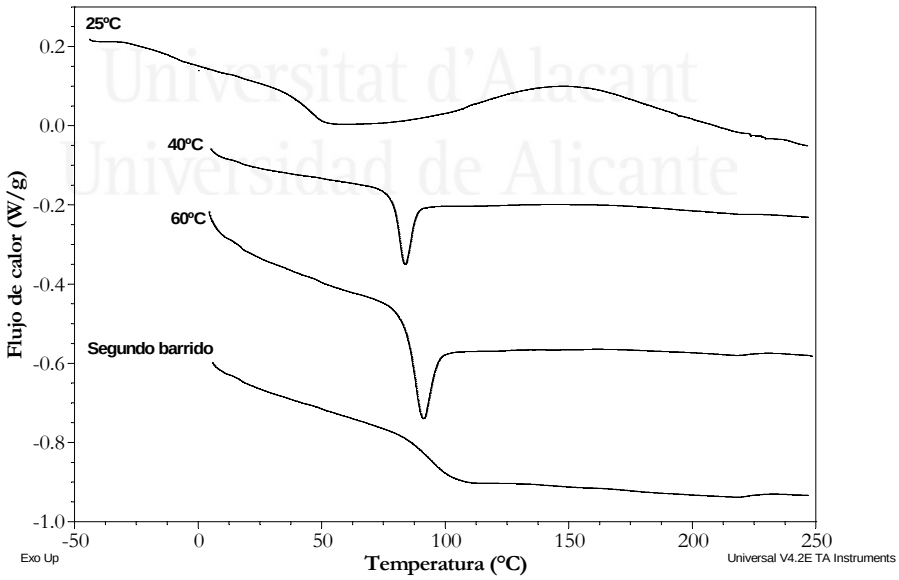


Figura B.III.6 Termogramas DSC del DGEBA+IPDA curado a diferentes temperaturas durante 3 días.

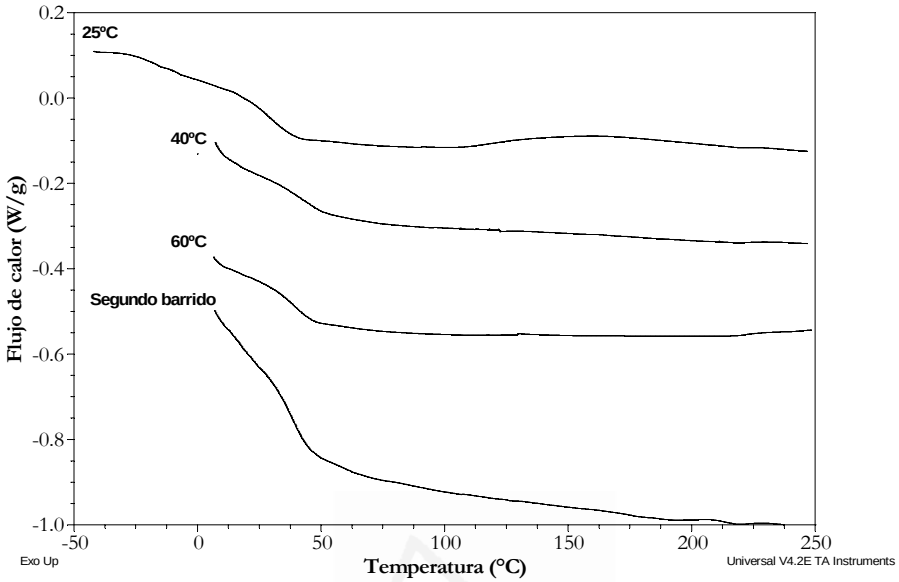


Figura B.III.7 Termogramas DSC del DGEBA+IPDAdil curado a diferentes temperaturas durante 3 días.

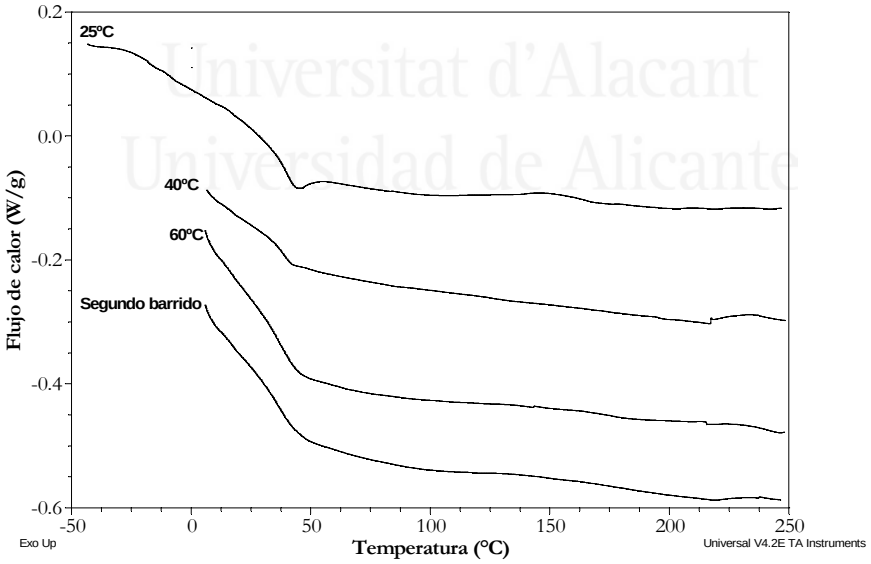
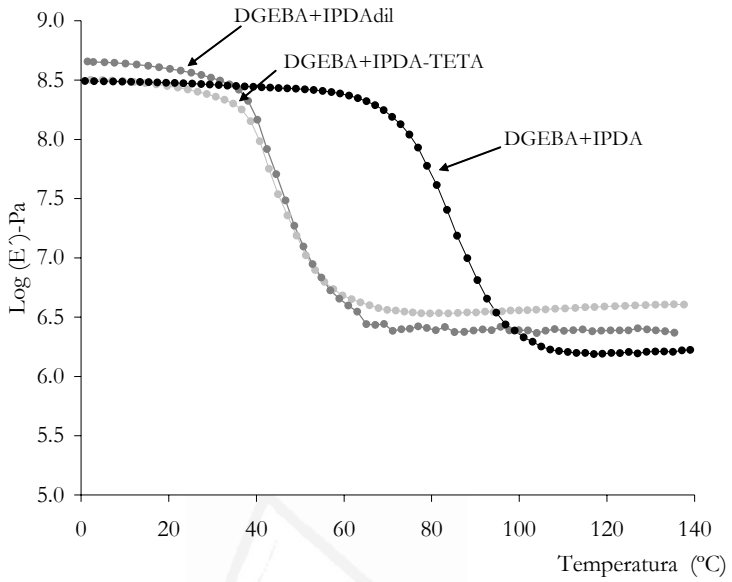


Figura B.III.8 Termogramas DSC del DGEBA+IPDA-TETA curado a diferentes temperaturas durante 3 días.

a)



b)

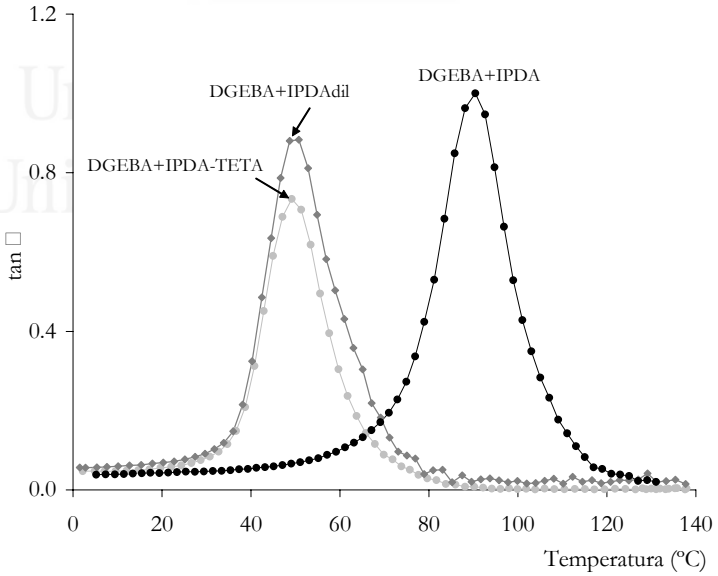


Figura B.III.9 Propiedades viscoelásticas del DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 60ºC durante 3 días. **a)** Variación del módulo elástico con la temperatura, **b)** Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura.

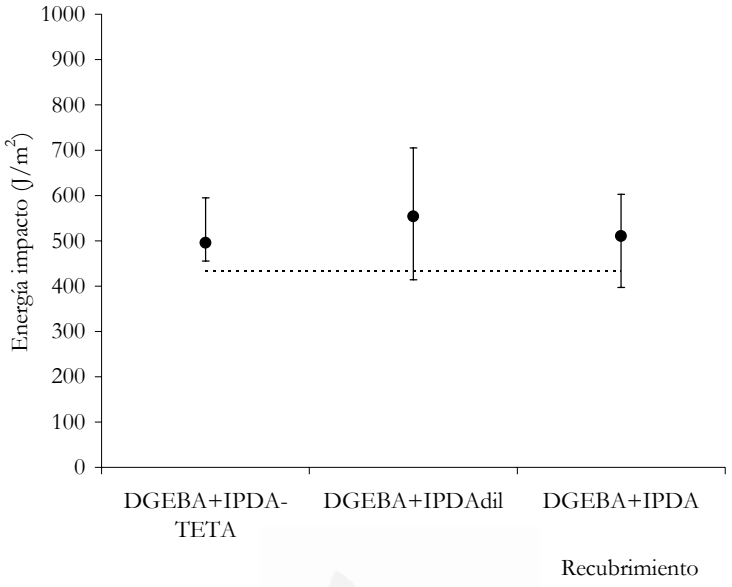


Figura B.III.10 Valores de energía a impacto del MME con recubrimiento epoxi curado con diferentes endurecedores amínicos durante 3 días a 60ºC. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

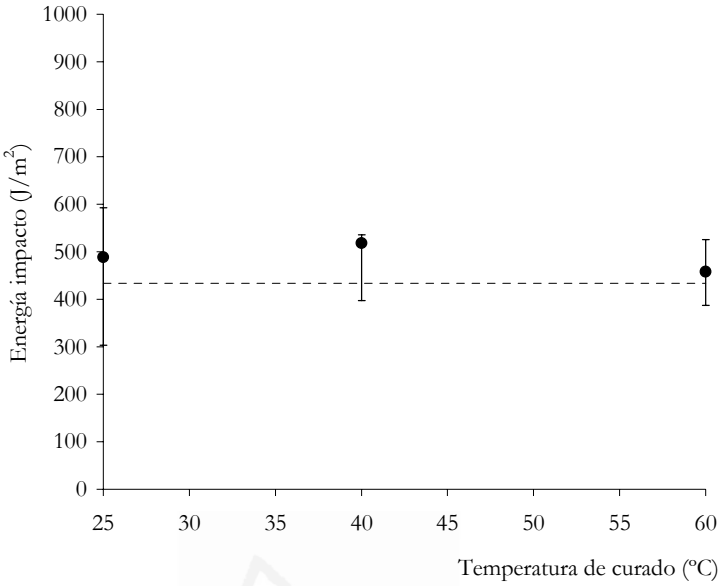
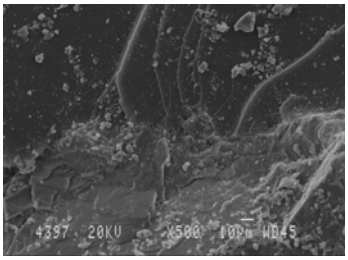


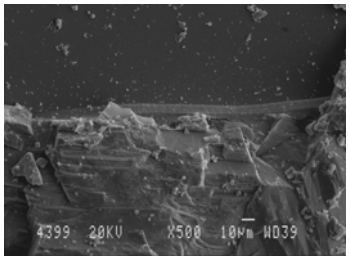
Figura B.III.11 Valores de energía a impacto de las piezas MME con recubrimiento DGEBA+IPDAdil curadas durante 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

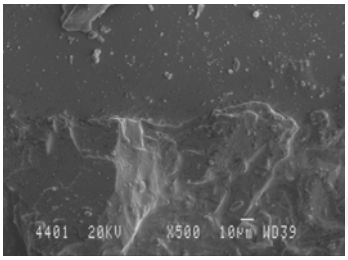
Máximo valor de energía al impacto **Mínimo valor de energía a impacto**

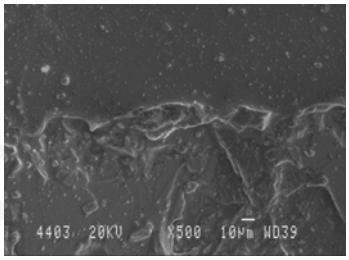
25ºC **25ºC**



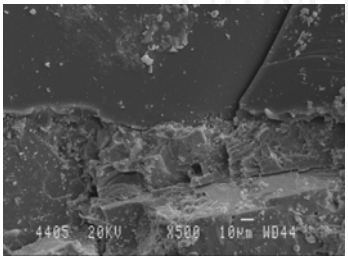


40ºC **40ºC**





60ºC **60ºC**



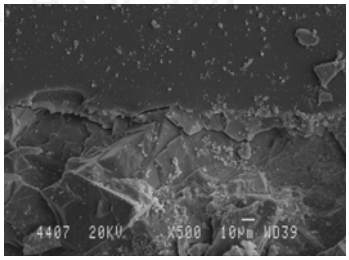
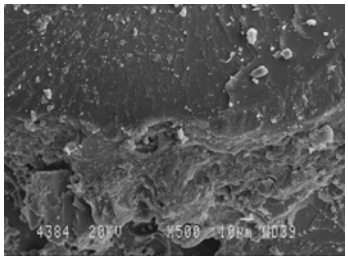
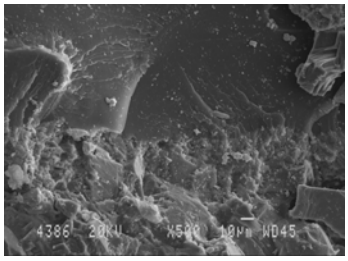


Figura B.III.12 Micrografías SEM (x 500) de los perfiles de fractura de las piezas de mármol MME con DGEBA+IPDAdil curadas durante 3 días a distintas temperaturas tras realizarse el ensayo de resistencia al impacto.

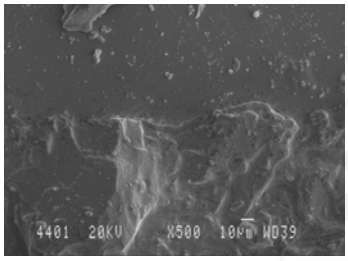
Máximo valor de energía al impacto **Mínimo valor de energía a impacto**

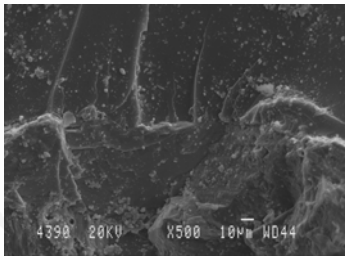
25ºC **25ºC**



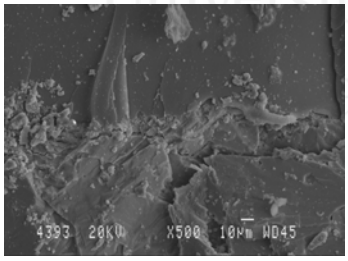


40ºC **40ºC**





60ºC **60ºC**



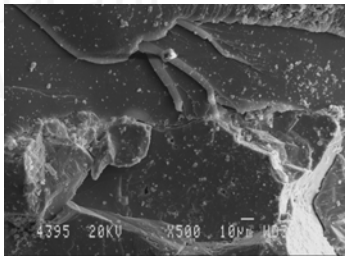
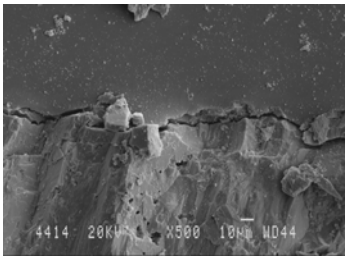
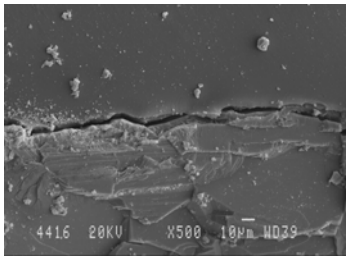


Figura B.III.13 Micrografías SEM (x 500) de los perfiles de fractura de las piezas de mármol MME con DGEBA+IPDA curadas durante 3 días a distintas temperaturas tras realizarse el ensayo de resistencia al impacto.

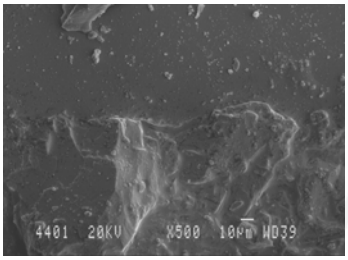
Máximo valor de energía a flexión **Mínimo valor de energía a flexión**

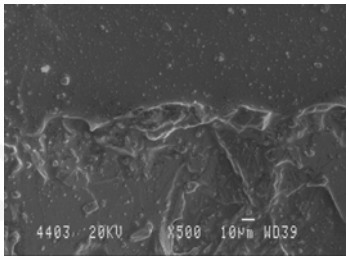
MME+DGEBA+IPDA-TETA **MME+DGEBA+IPDA-TETA**



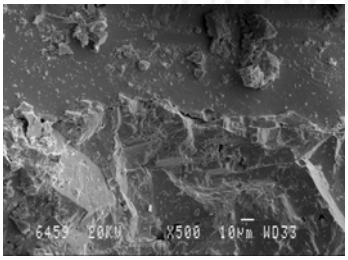


MME+DGEBA+IPDAdil **MME+DGEBA+IPDAdil**





MME+DGEBA+IPDA **MME+DGEBA+IPDA**



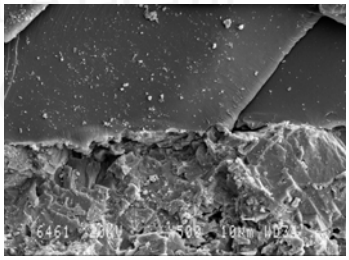
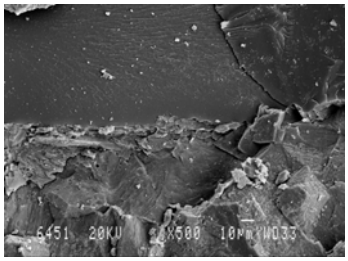
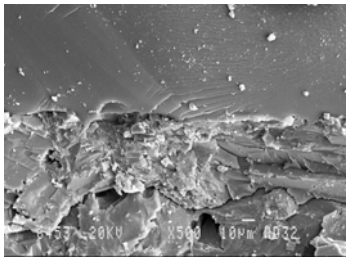


Figura B.III.14 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura del MME ensayado a flexión en tres puntos con recubrimiento DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos durante 3 días a 40ºC.

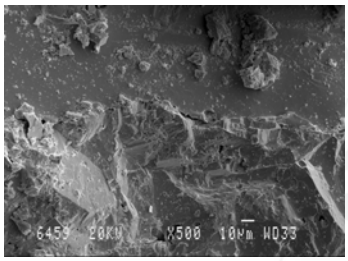
Máximo valor de energía a flexión **Mínimo valor de energía a flexión**

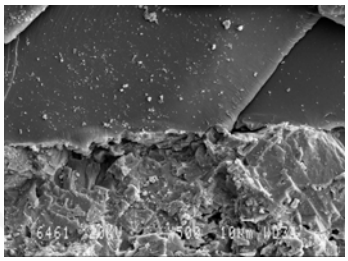
25ºC **25ºC**



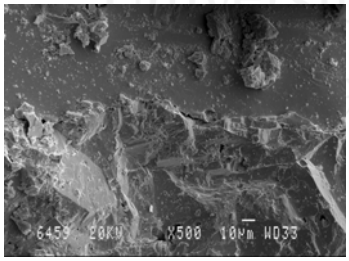


40ºC **40ºC**





60ºC **60ºC**



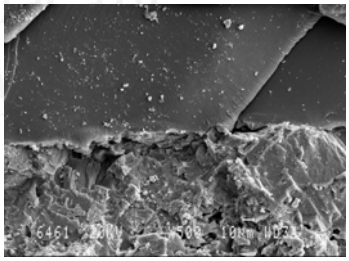


Figura B.III.15 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas de MME con recubrimiento DGEBA+IPDA ensayadas a flexión curadas a diferentes temperaturas durante 3 días.

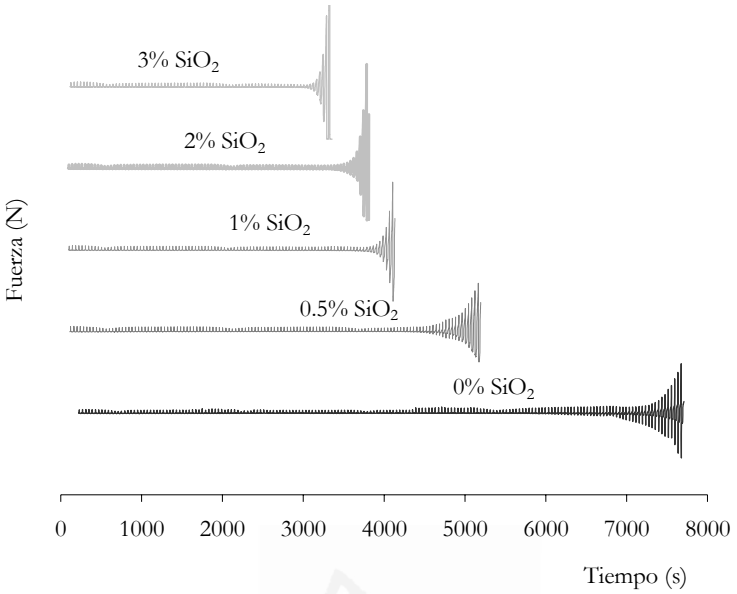


Figura B.IV.I.1 Monitorización del tiempo de gel de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA a una temperatura de curado de 40ºC

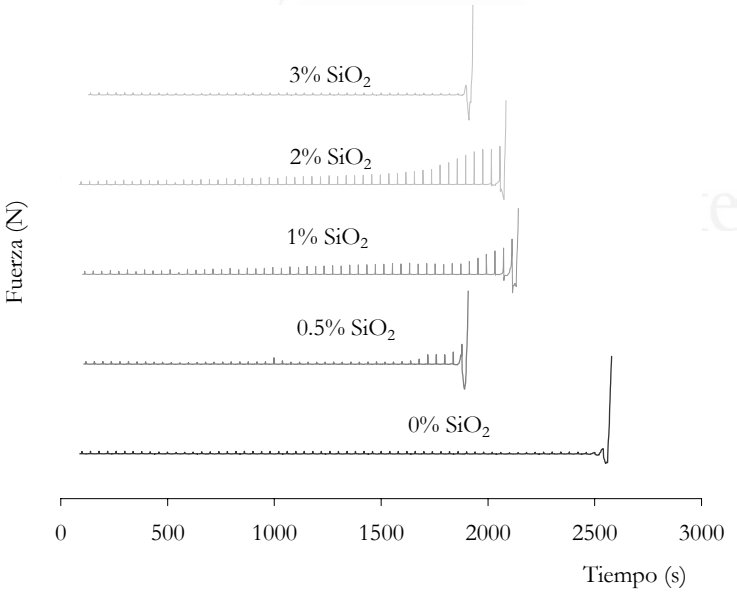
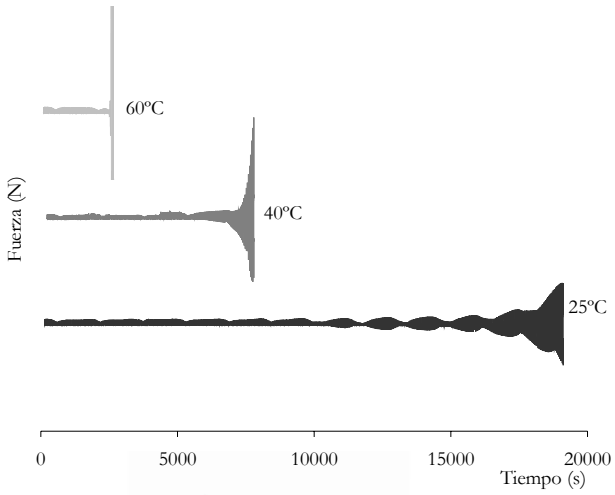
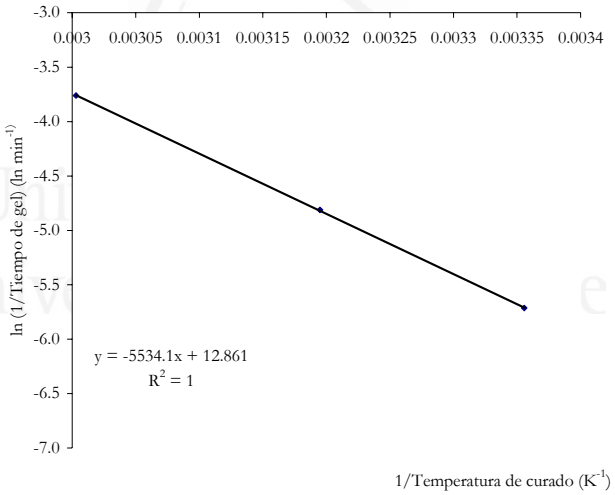


Figura B.IV.I.2 Monitorización del tiempo de gel de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA a una temperatura de curado de 60ºC.

a)



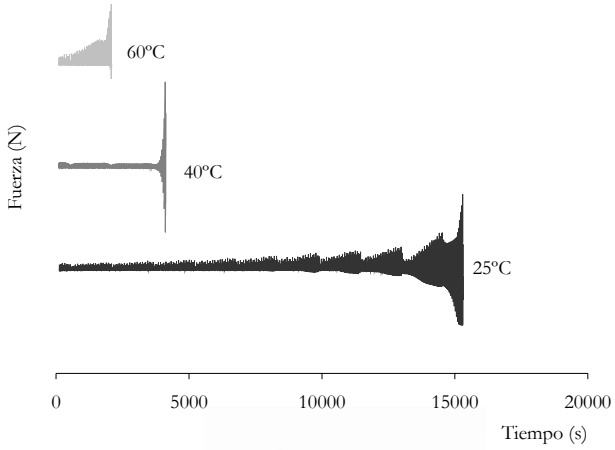
b)



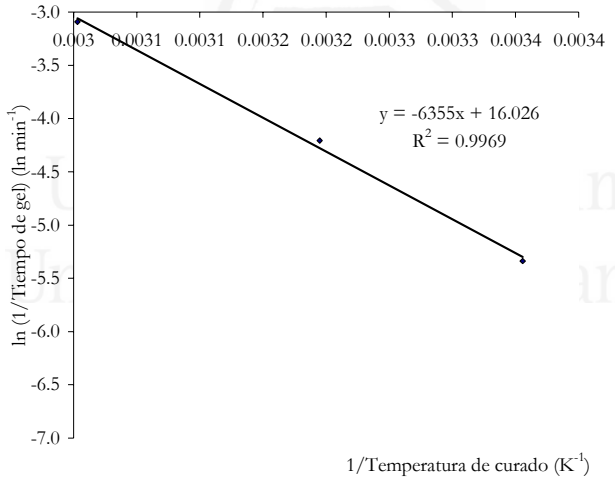
$$\ln\left(\frac{1}{t_{gel}(\text{min})}\right) = 12.861 - 5534.1\frac{1}{T_{curado}(K)}$$

Figura B.IV.I.3 a) Dependencia del tiempo de gel de la mezcla SiO_2/DGEBA+IPDA con la temperatura de curado. **b)** Ecuación de Arrhenius aplicada a los valores de tiempo de gel de la mezcla SiO_2/DGEBA+IPDA.

a)



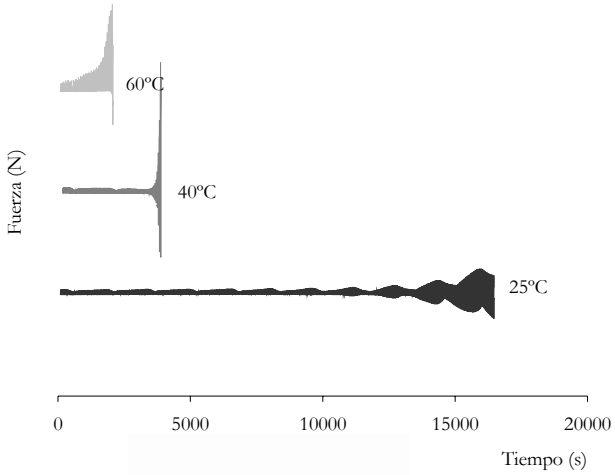
b)



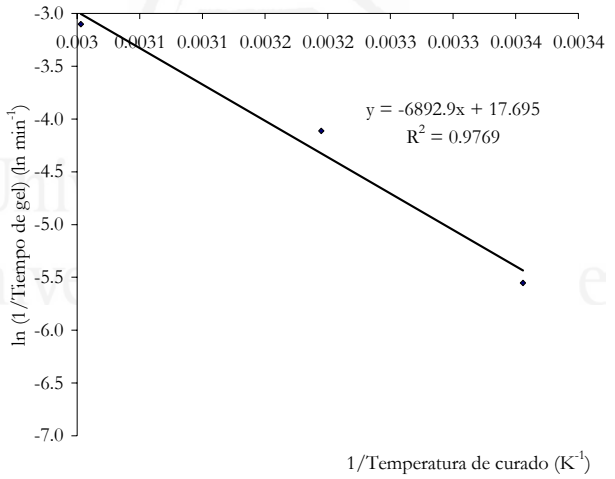
$$\ln\left(\frac{1}{t_{gel}(\min)}\right) = 16.026 - 6355\frac{1}{T_{curado}(K)}$$

Figura B.IV.I.4 a) Dependencia del tiempo de gel de la mezcla 1%SiO_2/DGEBA+IPDA con la temperatura de curado. **b)** Ecuación de Arrhenius aplicada a los valores de tiempo de gel de la mezcla 1%SiO_2/DGEBA+IPDA.

a)



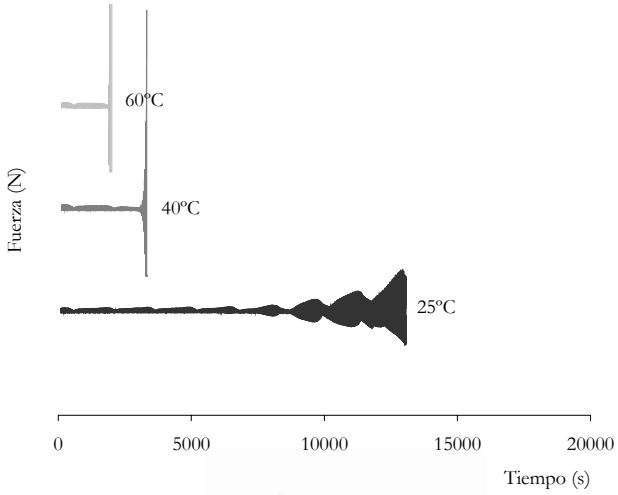
b)



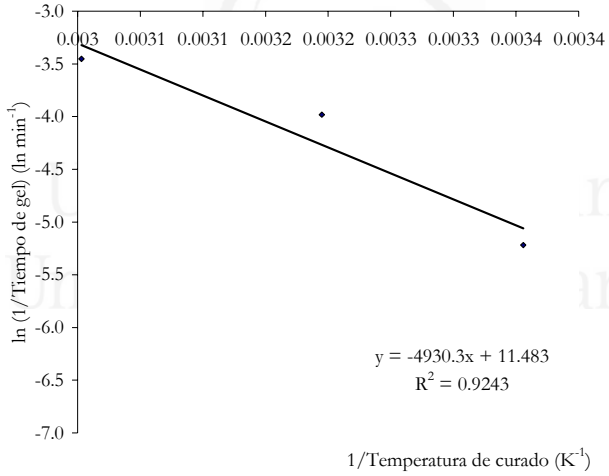
$$\ln\left(\frac{1}{t_{gel}(\text{min})}\right) = 17.695 - 6892.9\frac{1}{T_{curado}(K)}$$

Figura B.IV.I.5 a) Dependencia del tiempo de gel de la mezcla 2%SiO_2/DGEBA+IPDA con la temperatura de curado. **b)** Ecuación de Arrhenius aplicada a los valores de tiempo de gel de la mezcla 2%SiO_2/DGEBA+IPDA.

a)



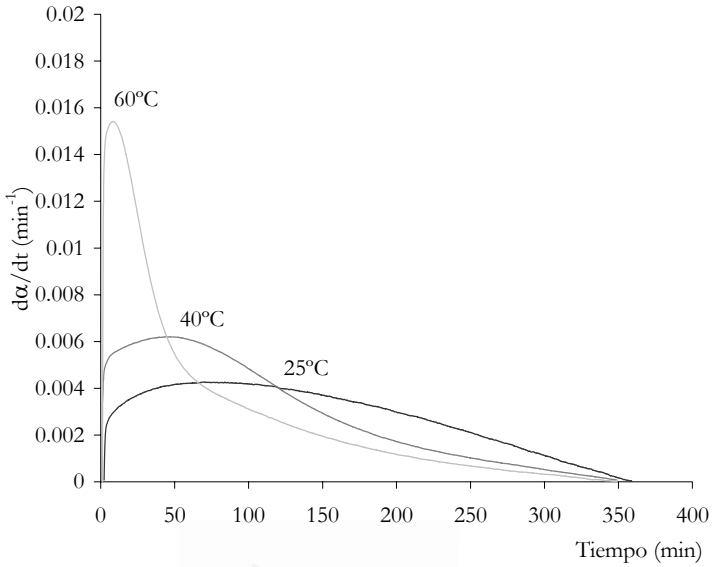
b)



$$\ln\left(\frac{1}{t_{gel}(\text{min})}\right) = 11.483 - 4930.3\frac{1}{T_{curado}(K)}$$

Figura B.IV.I.6 a) Dependencia del tiempo de gel de la mezcla 3%SiO_2/DGEBA+IPDA con la temperatura de curado. **b)** Ecuación de Arrhenius aplicada a los valores de tiempo de gel de la mezcla 3%SiO_2/DGEBA+IPDA.

a)



b)

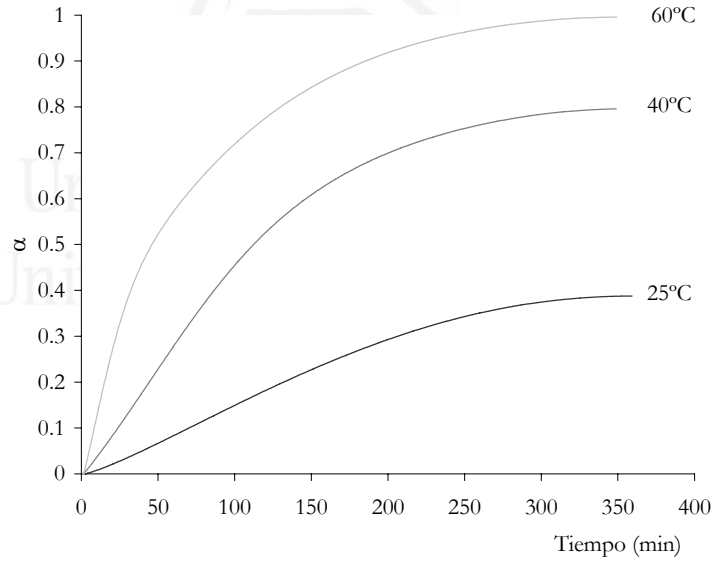
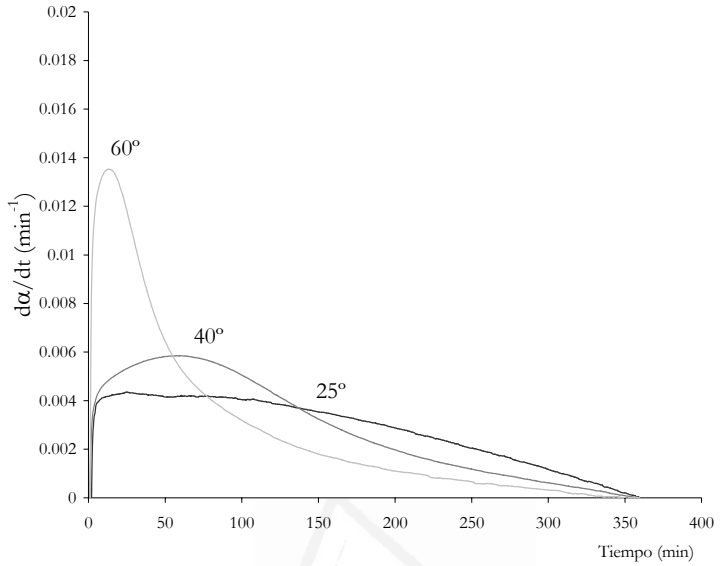


Figura B.IV.I.7 Monitorización de la cinética de curado para la mezcla 0% SiO_2/DGEBA+IPDA. **a)** Velocidad de reacción. **b)** Grado de conversión o de entrecruzamiento.

a)



b)

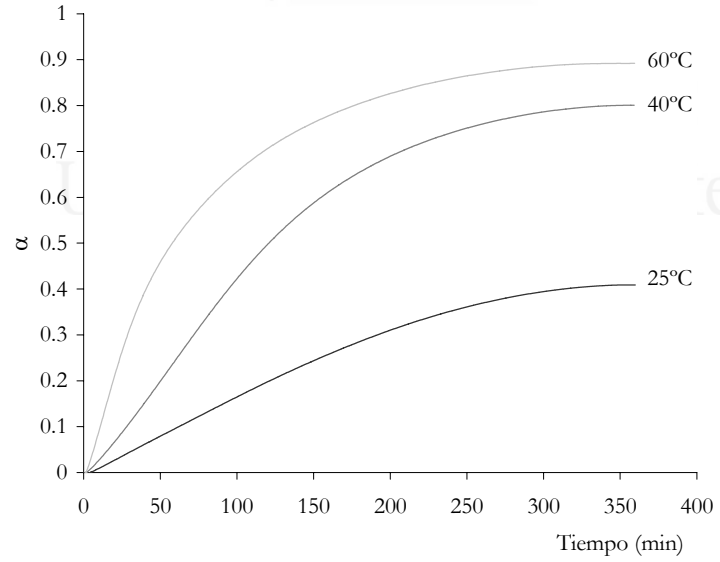
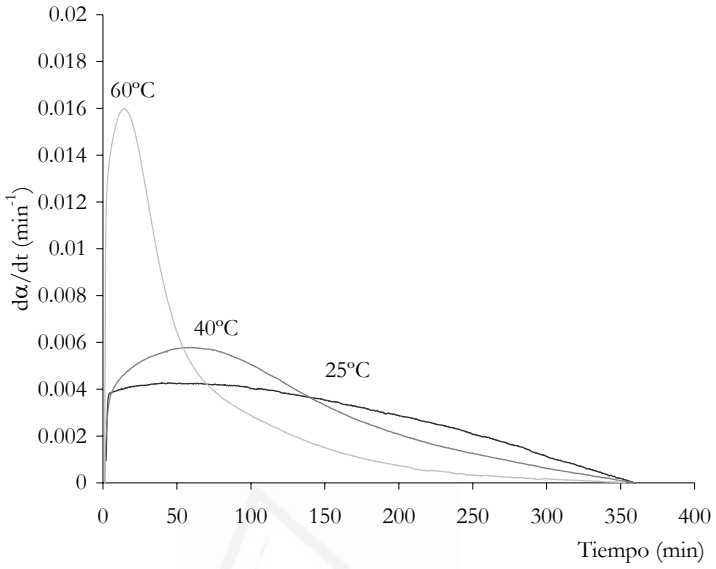


Figura B.IV.I.8 Monitorización de la cinética de curado para la mezcla 1% SiO_2/DGEBA+IPDA. **a)** Velocidad de reacción. **b)** Grado de conversión o de entrecruzamiento.

a)



b)

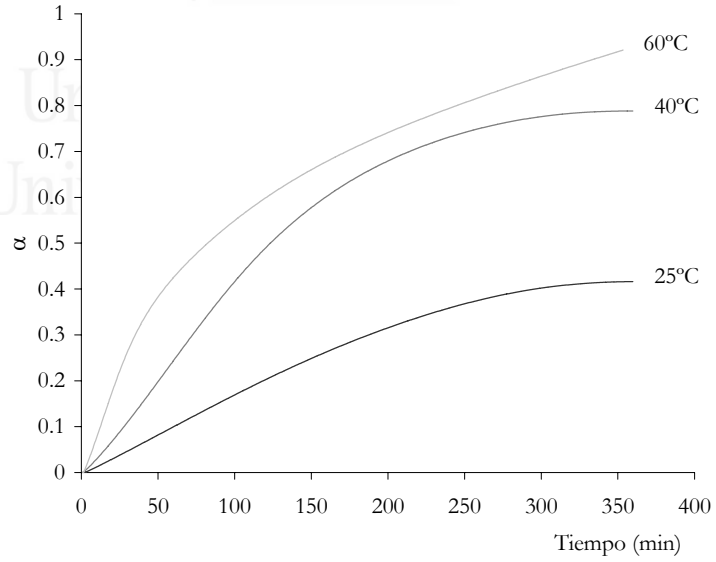
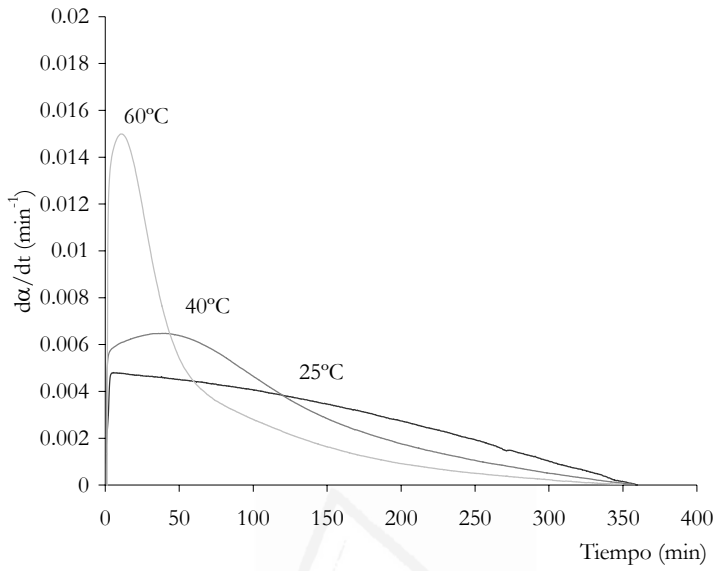


Figura B.IV.I.9 Monitorización de la cinética de curado para la mezcla 2% SiO_2/DGEBA+IPDA. **a)** Velocidad de reacción. **b)** Grado de conversión o de entrecruzamiento.

a)



b)

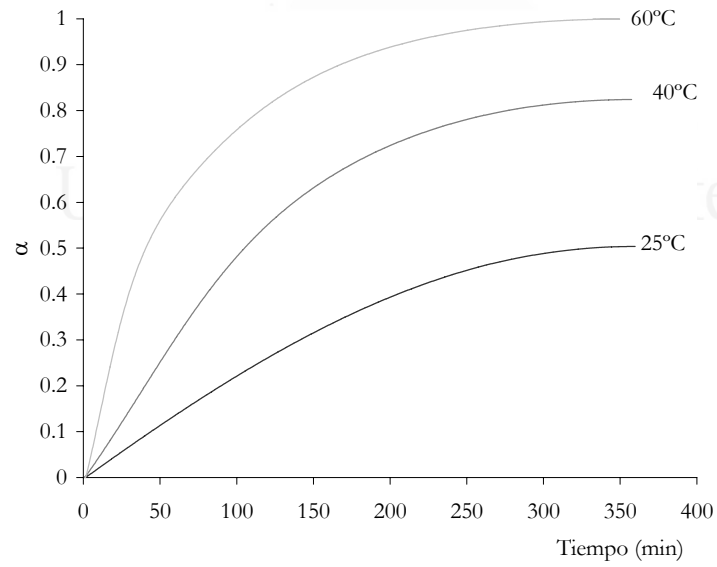


Figura B.IV.I.10 Monitorización de la cinética de curado para la mezcla 3% SiO_2/DGEBA+IPDA. **a)** Velocidad de reacción. **b)** Grado de conversión o de entrecruzamiento.

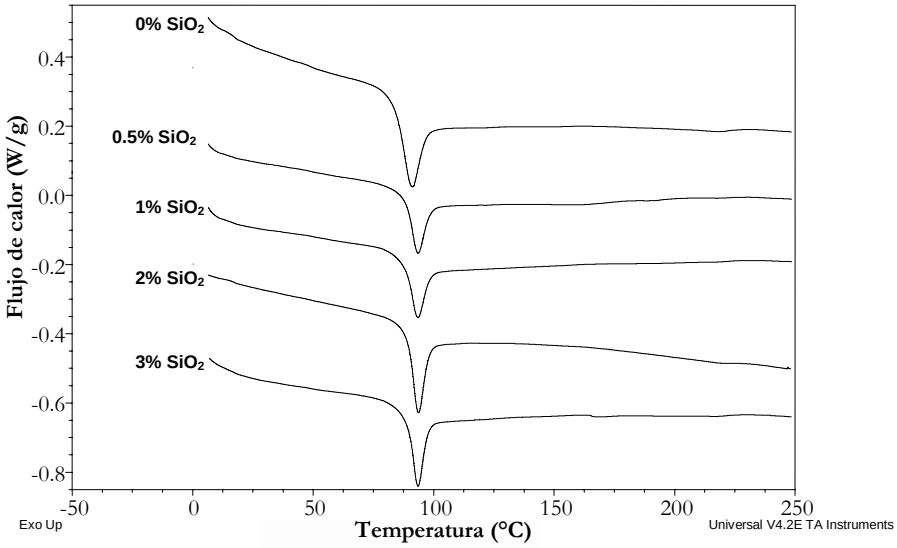


Figura B.IV.I.11 Termogramas DSC de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curados a 60ºC durante 3 días.

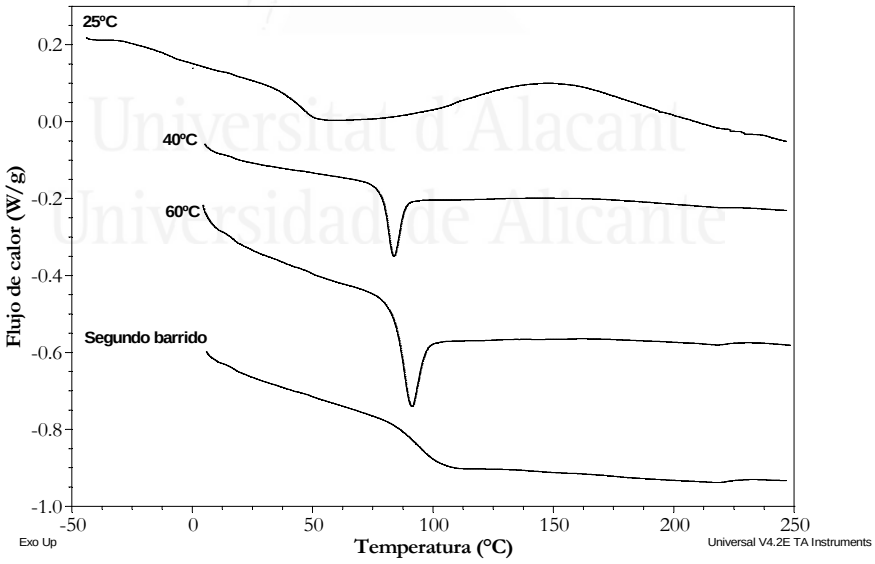


Figura B.IV.I.12 Termogramas DSC del recubrimiento 0%SiO_2/DGEBA+IPDA curado a diferentes temperaturas.

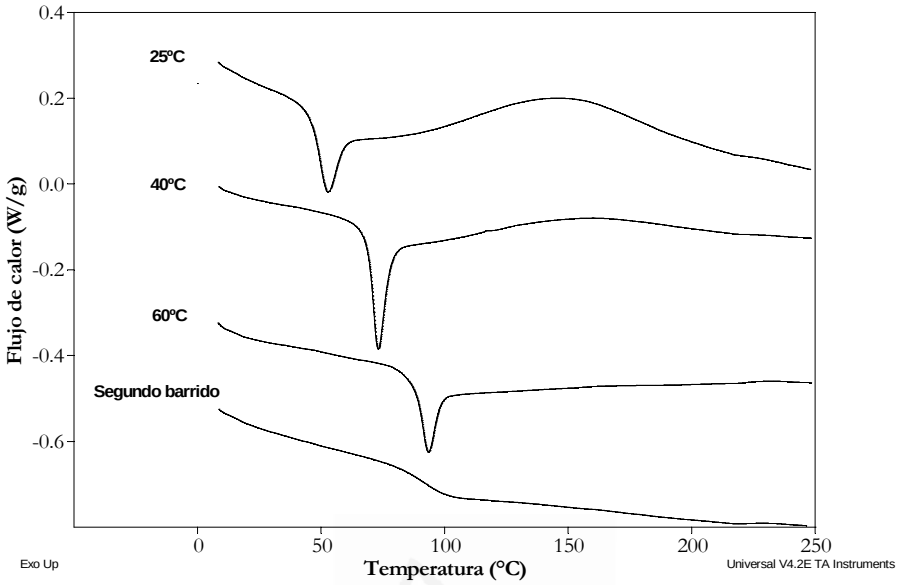


Figura B.IV.I.13 Termogramas DSC del recubrimiento 1%SiO_2/DGEBA+IPDA curado a diferentes temperaturas.

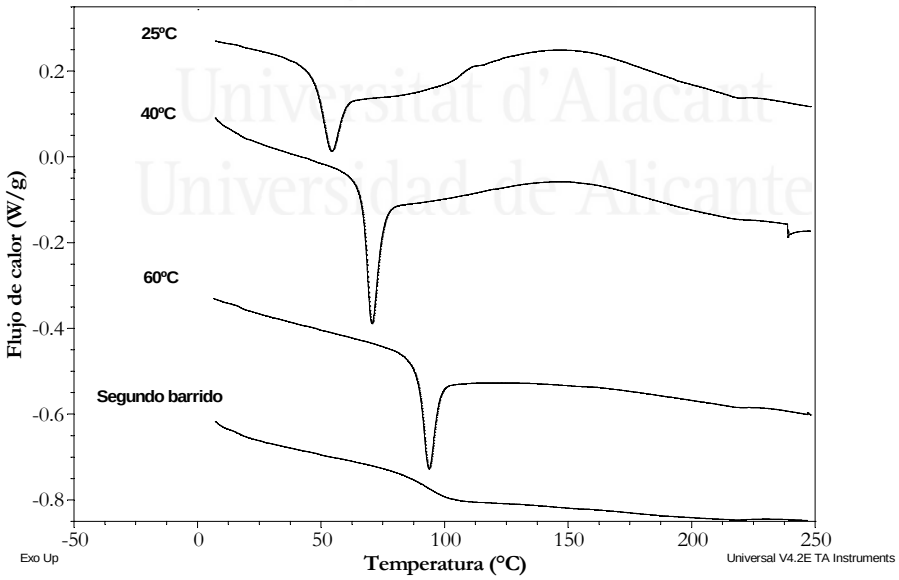


Figura B.IV.I.14 Termogramas DSC del recubrimiento 2%SiO_2/DGEBA+IPDA curado a diferentes temperaturas.

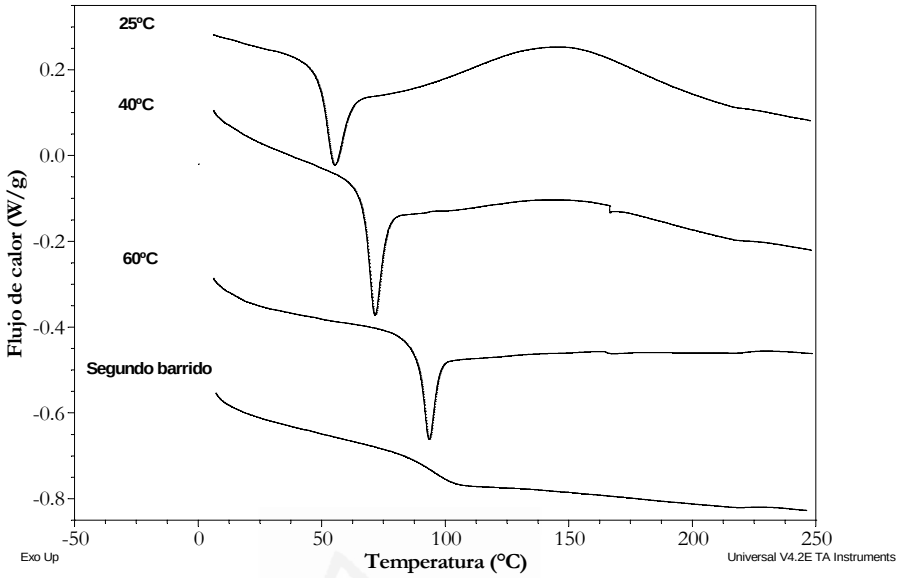
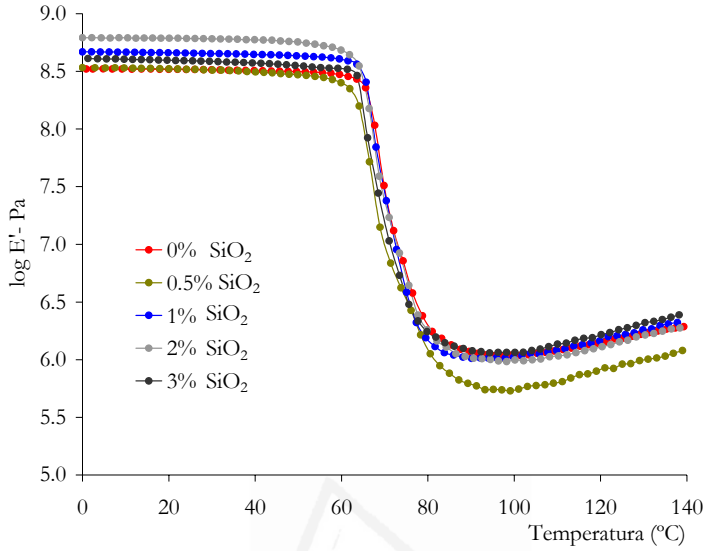


Figura B.IV.I.15 Termogramas DSC del recubrimiento 3%SiO_2/DGEBA+IPDA curado a diferentes temperaturas.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

a)



b)

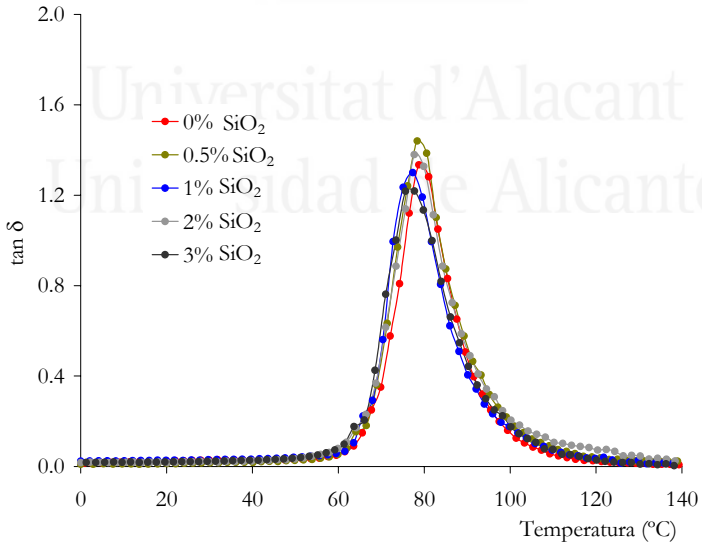
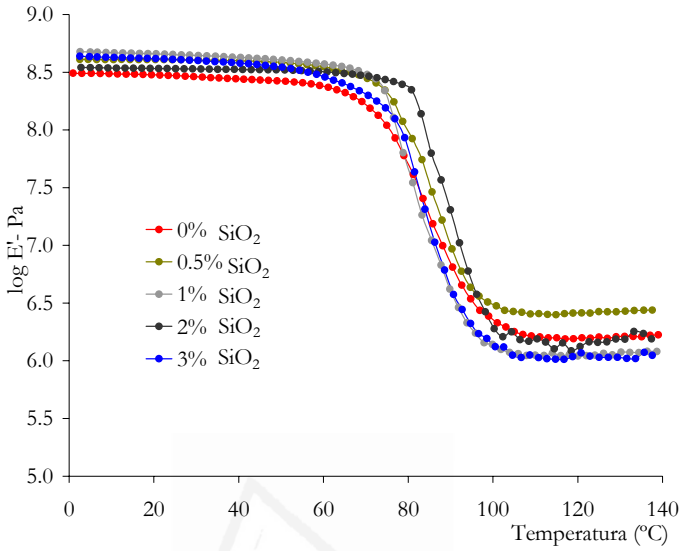
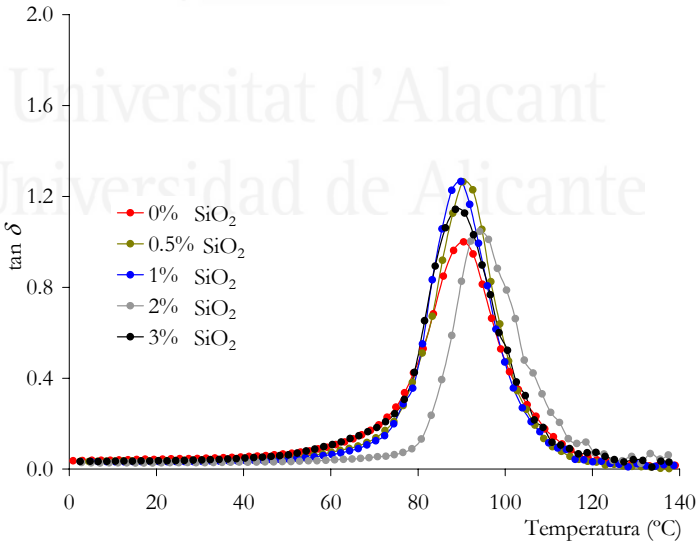


Figura B.IV.I.16 Propiedades viscoelásticas de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curados a 40ºC durante 3 días. **a)** Variación del módulo elástico con la temperatura, **b)** Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura.

a)



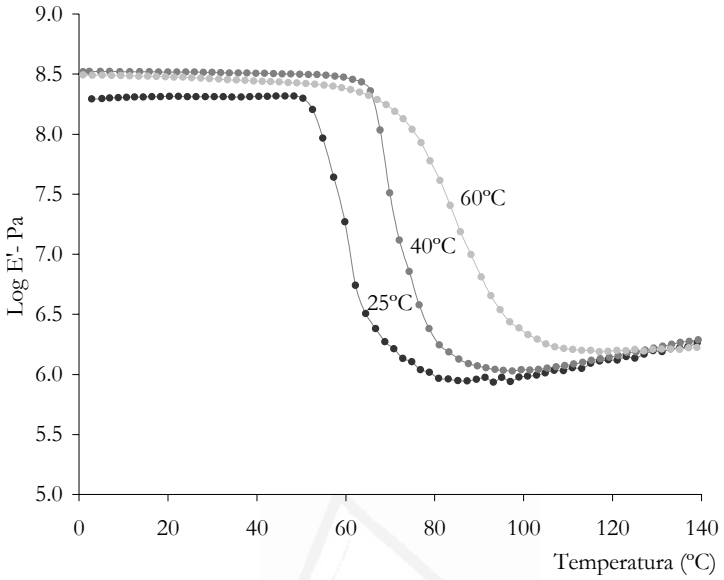
b)



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura B.IV.I.17 Propiedades viscoelásticas de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curados a 60ºC durante 3 días. **a)** Variación del módulo elástico con la temperatura, **b)** Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura

a)



b)

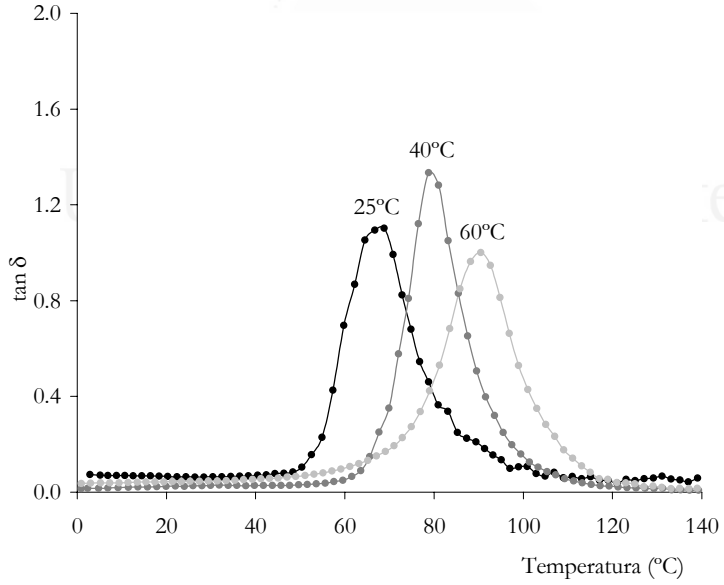
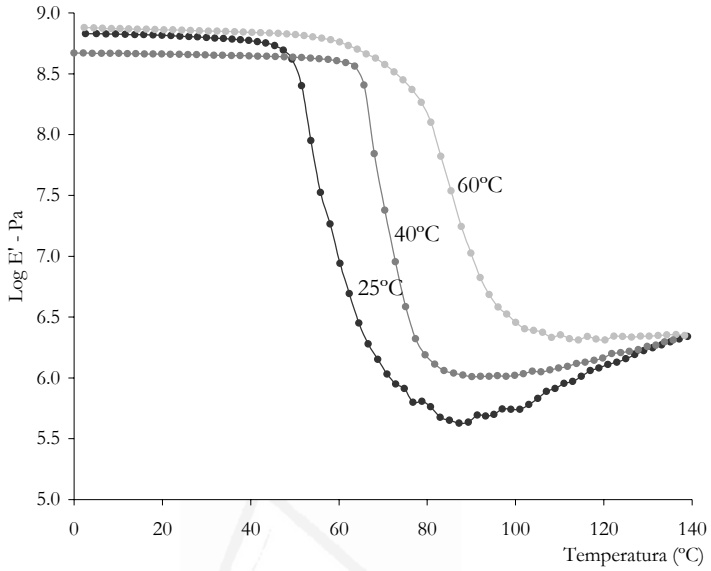
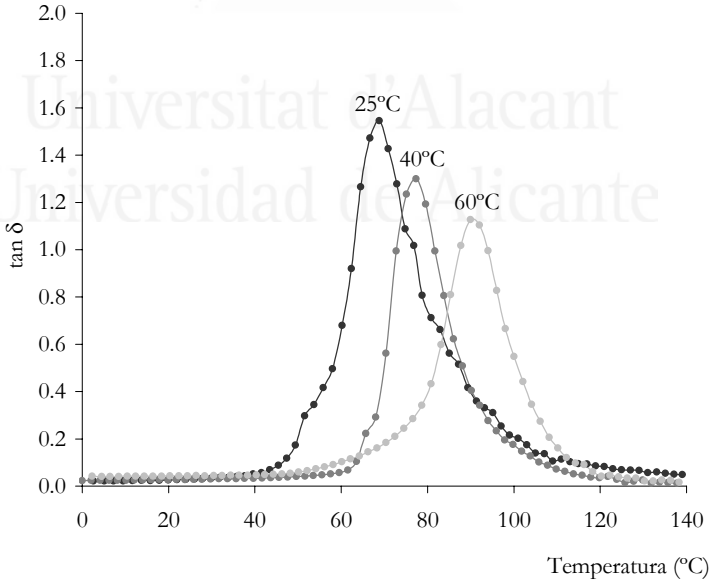


Figura B.IV.I.18 Propiedades viscoelásticas de los recubrimientos 0% SiO_2/DGEBA+IPDA curados durante 3 días a distintas temperaturas. **a)** Variación del módulo elástico con la temperatura, **b)** Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura

a)



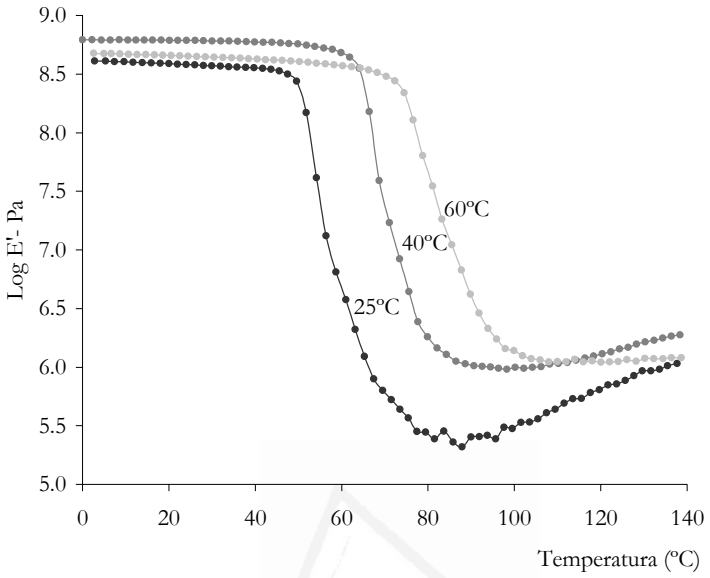
b)



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura B.IV.I.19 Propiedades viscoelásticas de los recubrimientos 1% SiO_2/DGEBA+IPDA curados durante 3 días a distintas temperaturas. **a)** Variación del módulo elástico con la temperatura, **b)** Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura.

a)



b)

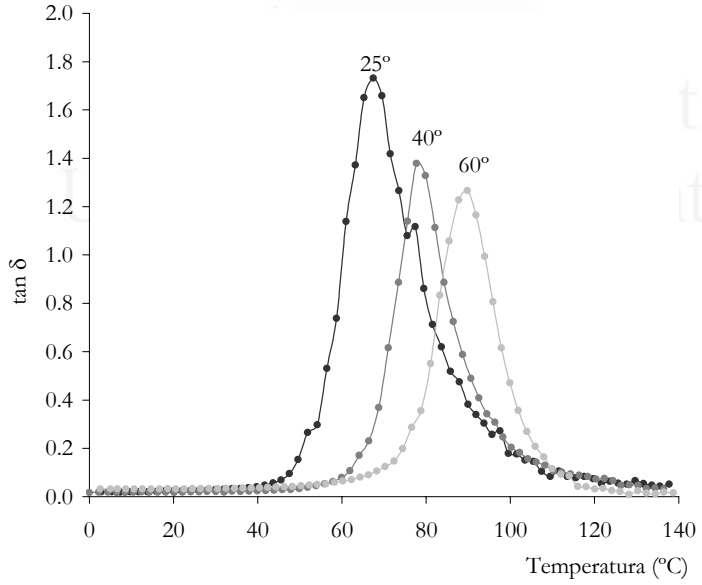
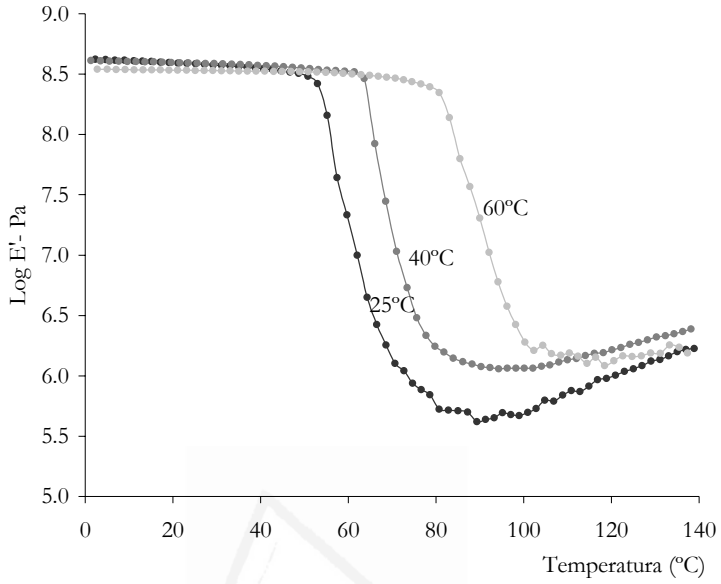


Figura B.IV.I.20 Propiedades viscoelásticas de los recubrimientos 2% SiO_2/DGEBA+IPDA curados durante 3 días a distintas temperaturas. **a)** Variación del módulo elástico con la temperatura, **b)** Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura.

a)



b)

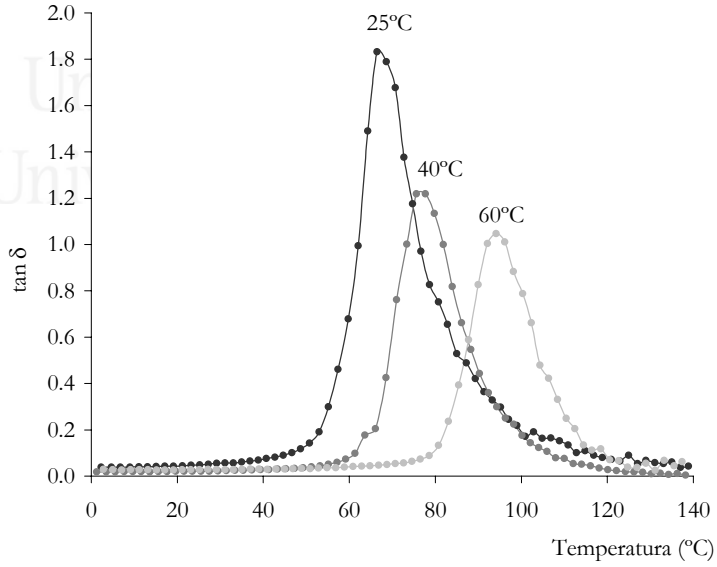


Figura B.IV.I.21 Propiedades viscoelásticas de los recubrimientos 3% SiO_2/DGEBA+IPDA curados durante 3 días a distintas temperaturas. **a)** Variación del módulo elástico con la temperatura, **b)** Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura.

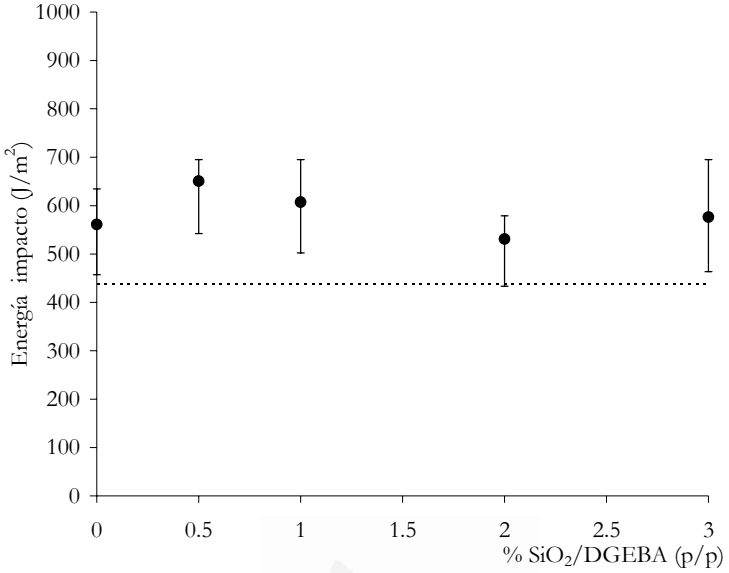


Figura B.IV.I.22 Resistencia al impacto del MME con recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curados a 60ºC durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

0%SiO_2/DGEBA+IPDA+MME 3%SiO_2/DGEBA+IPDA+MME

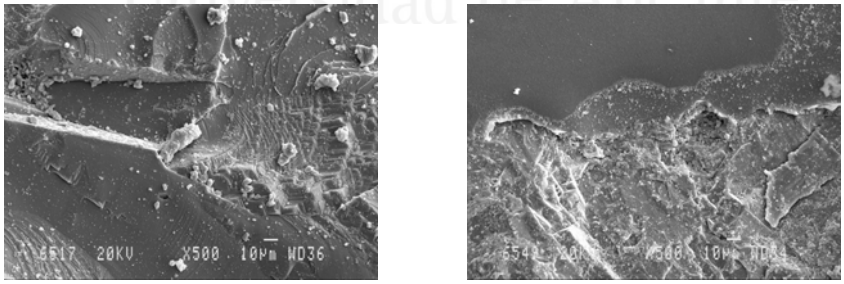


Figura B.IV.I.23 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con SiO_2/DGEBA+IPDA curadas durante a 60ºC 3 días tras realizarse el ensayo de resistencia al impacto.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

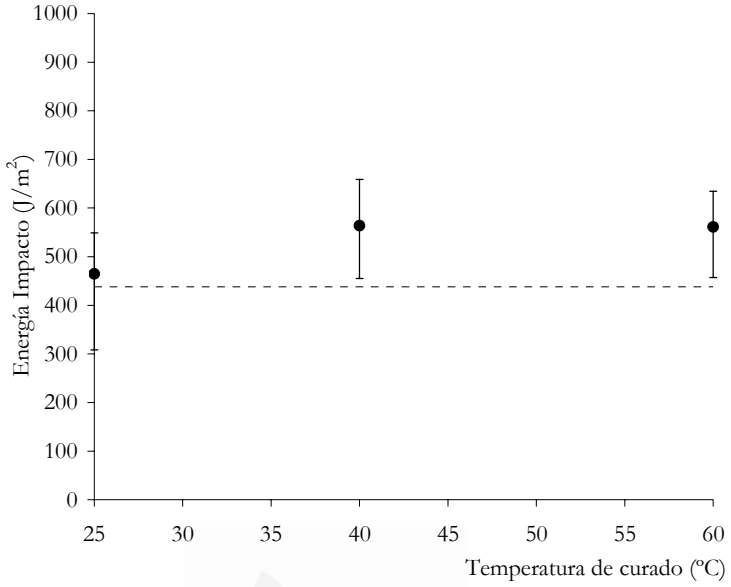


Figura B.IV.I.24 Resistencia al impacto del MME con recubrimiento 0% SiO_2/DGEBA+IPDA curado durante 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

25ºC **40ºC** **60ºC**

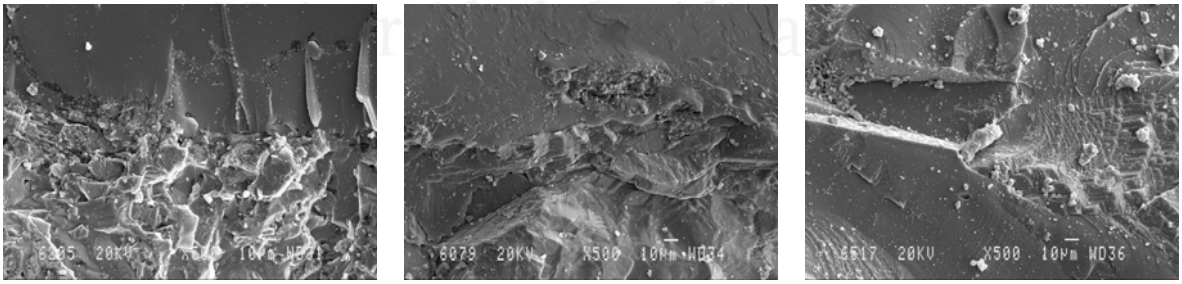


Figura B.IV.I.25 Micrografías SEM (X500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con 0% SiO_2/DGEBA+IPDA curadas durante 3 días a diferentes temperaturas tras realizarse el ensayo de resistencia al impacto.

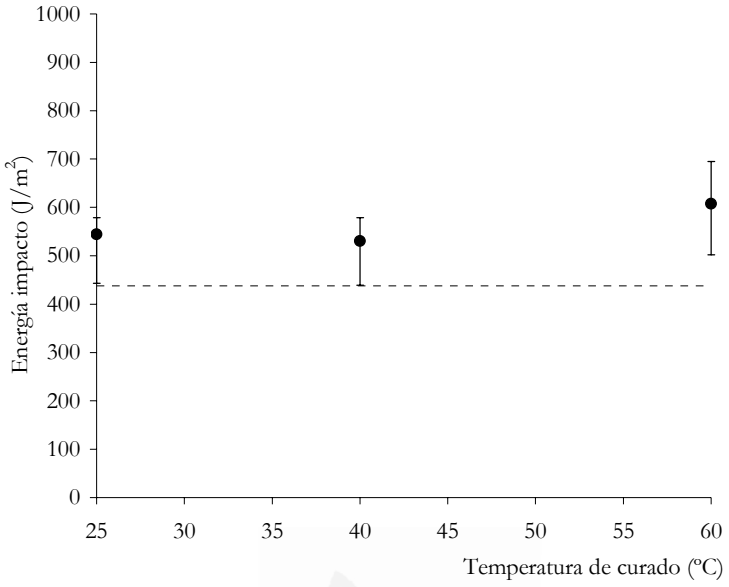


Figura B.IV.I.26 Resistencia al impacto del MME con recubrimiento 1% SiO_2/DGEBA+IPDA curado durante 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

25ºC **40ºC** **60ºC**

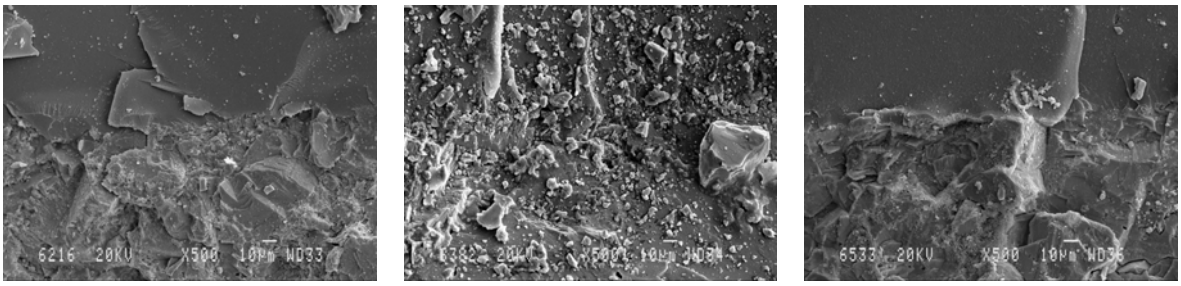


Figura B.IV.I.27 Micrografías SEM (X500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con 1% SiO_2/DGEBA+IPDA curadas durante 3 días a diferentes temperaturas tras realizarse el ensayo de resistencia al impacto.

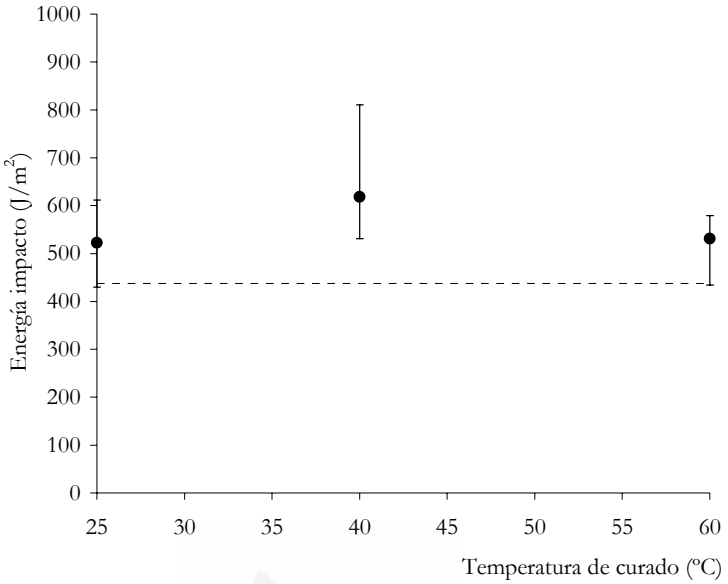


Figura B.IV.I.28 Resistencia al impacto del MME con recubrimiento 2% SiO_2/DGEBA+IPDA curado durante 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

25ºC **40ºC** **60ºC**

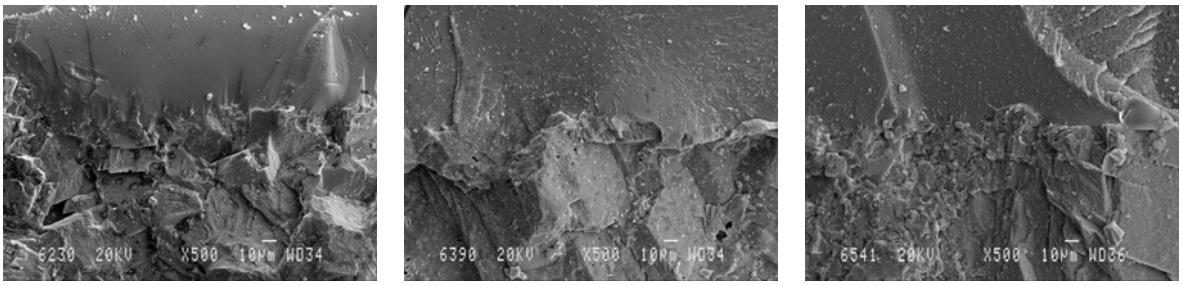


Figura B.IV.I.29 Micrografías SEM (X500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con 2% SiO_2/DGEBA+IPDA curadas durante 3 días a diferentes temperaturas tras realizarse el ensayo de resistencia al impacto.

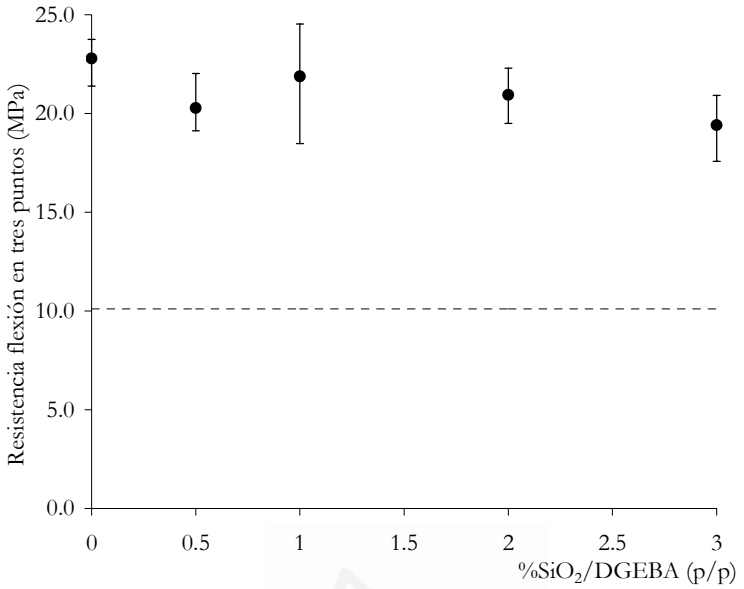


Figura B.IV.I.30 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME con recubrimiento SiO_2/DGEBA+IPDA curado a 60ºC durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

0%SiO_2/DGEBA+IPDA+MME 3%SiO_2/DGEBA+IPDA+MME

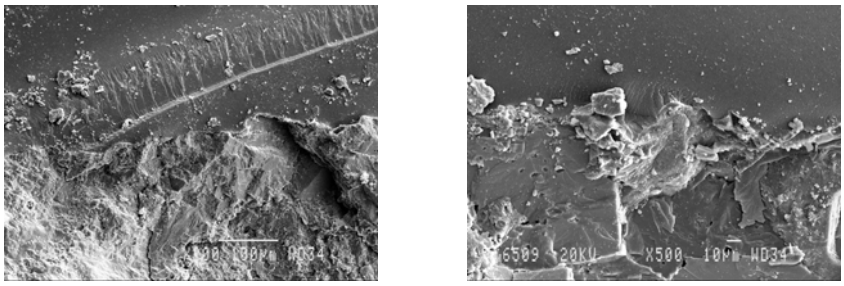


Figura B.IV.I.31 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con SiO_2/DGEBA+IPDA curadas a 60ºC durante 3 días tras realizarse el ensayo de resistencia a la flexión.

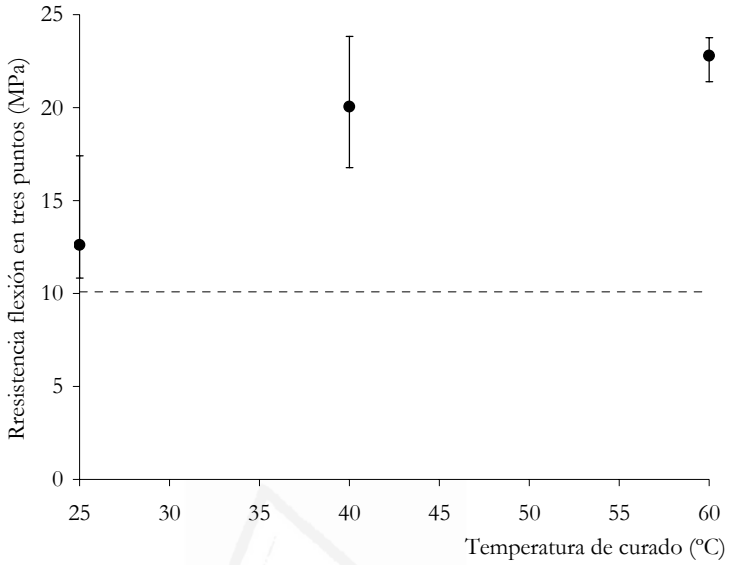


Figura B.IV.I.32 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME con recubrimiento 0% SiO_2/DGEBA+IPDA curado durante 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

25ºC **40ºC** **60ºC**

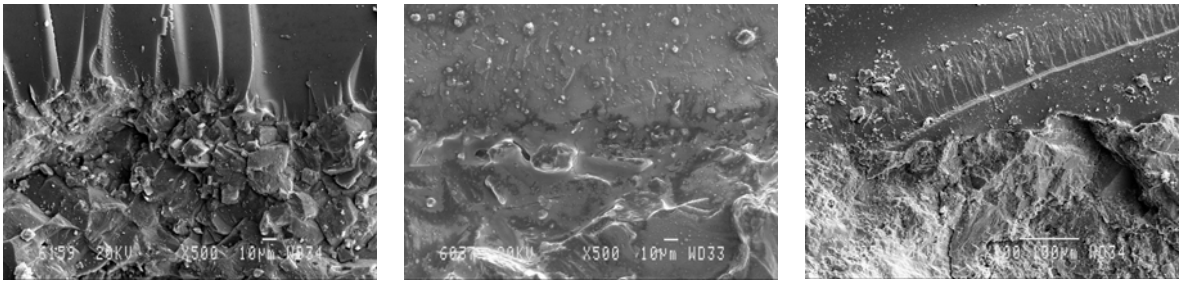


Figura B.IV.I.33 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con 0% SiO_2/DGEBA+IPDA curadas durante 3 días a diferentes temperaturas tras realizarse el ensayo de resistencia a la flexión en tres puntos.

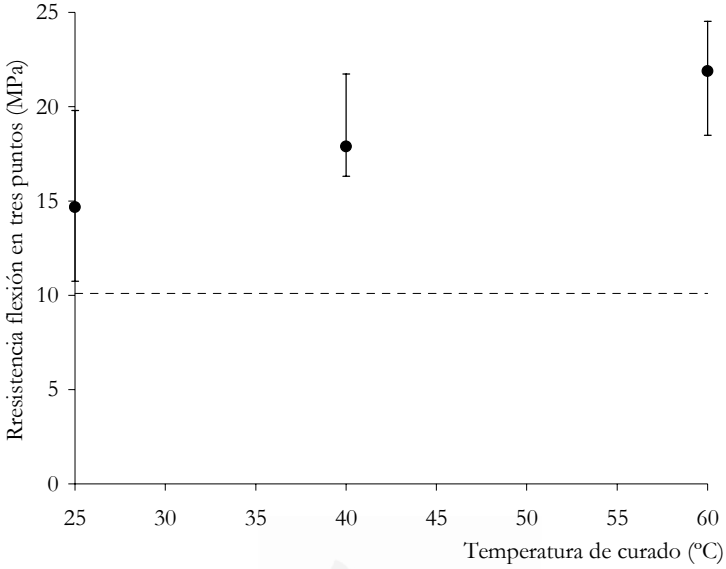


Figura B.IV.I.34 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME con recubrimiento 1% SiO_2/DGEBA+IPDA curado durante 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

25ºC **40ºC** **60ºC**

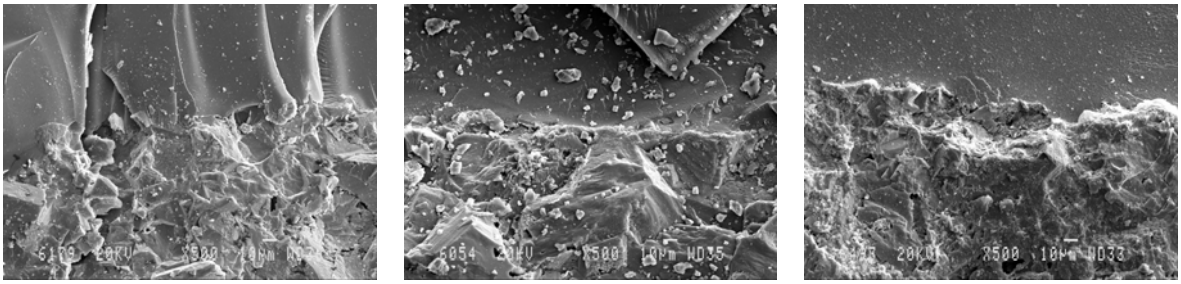


Figura B.IV.I.35 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con 1% SiO_2/DGEBA+IPDA curadas durante 3 días a diferentes temperaturas tras realizarse el ensayo de resistencia a la flexión en tres puntos.

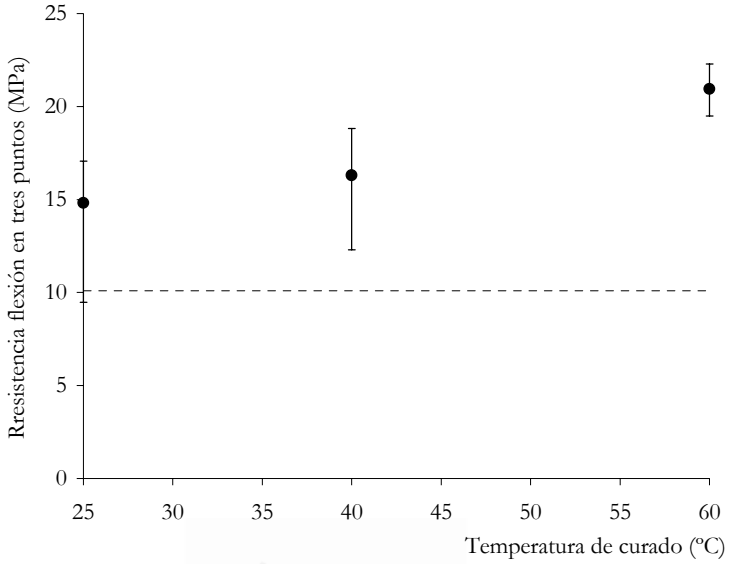


Figura B.IV.I.36 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME con recubrimiento 2% SiO_2/DGEBA+IPDA curado durante 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

25ºC **40ºC** **60ºC**

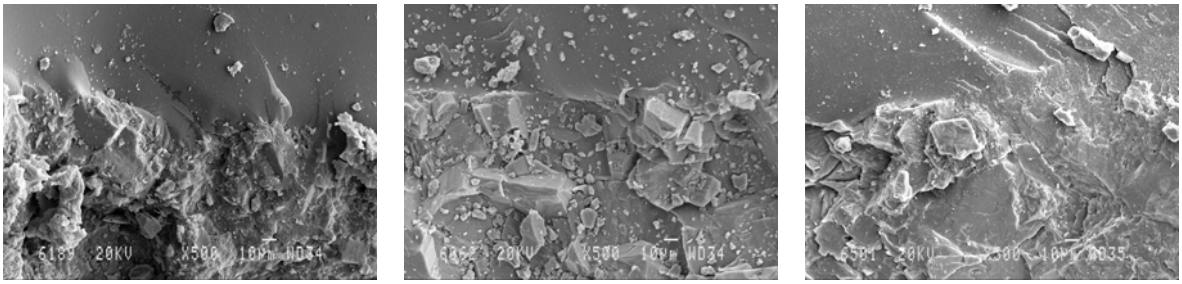


Figura B.IV.I.37 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con 2% SiO_2/DGEBA+IPDA curadas durante 3 días a diferentes temperaturas tras realizarse el ensayo de resistencia a la flexión en tres puntos.

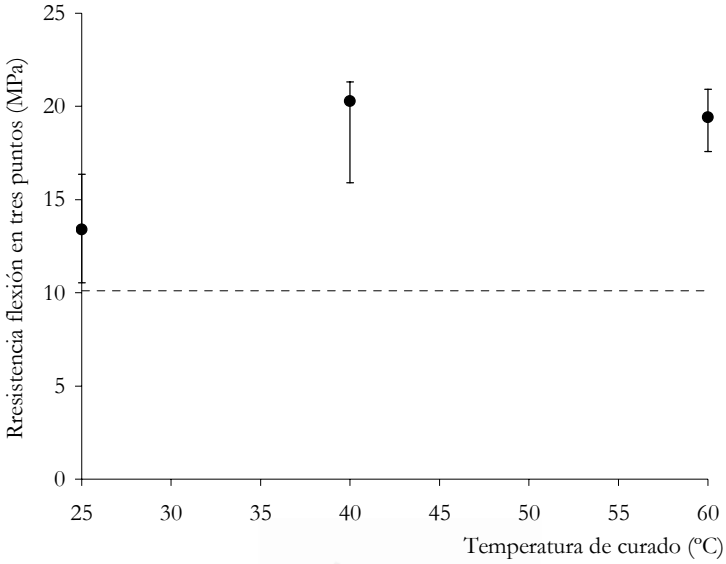


Figura B.IV.I.38 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME con recubrimiento 3% SiO_2/DGEBA+IPDA curado durante 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

25ºC **40ºC** **60ºC**

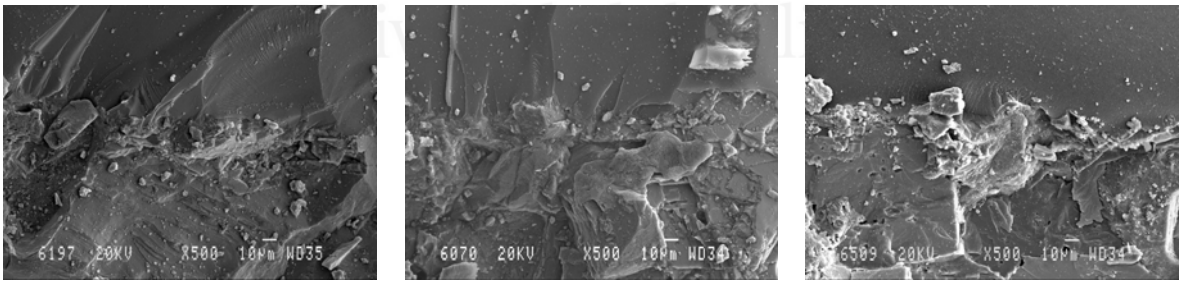


Figura B.IV.I.39 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con 3% SiO_2/DGEBA+IPDA curadas durante 3 días a diferentes temperaturas tras realizarse el ensayo de resistencia a la flexión en tres puntos.

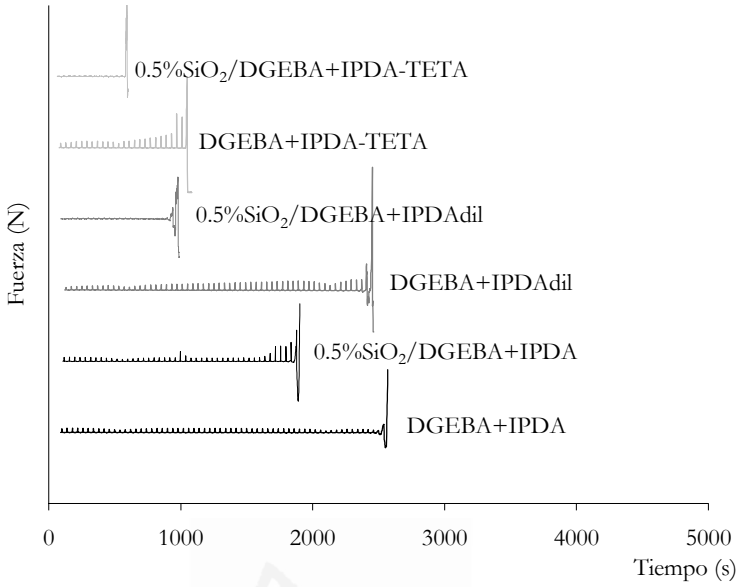
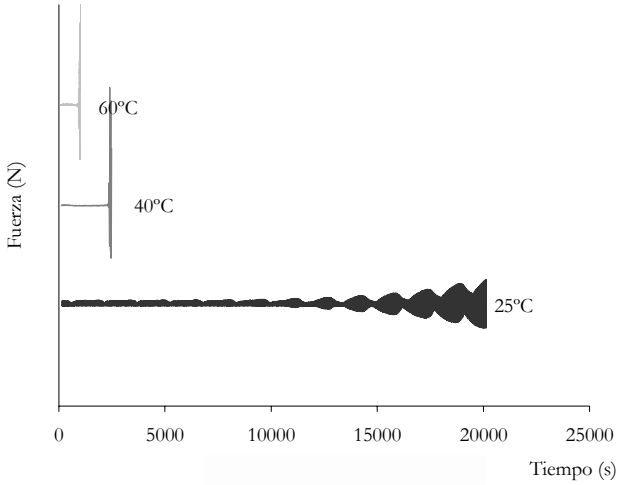


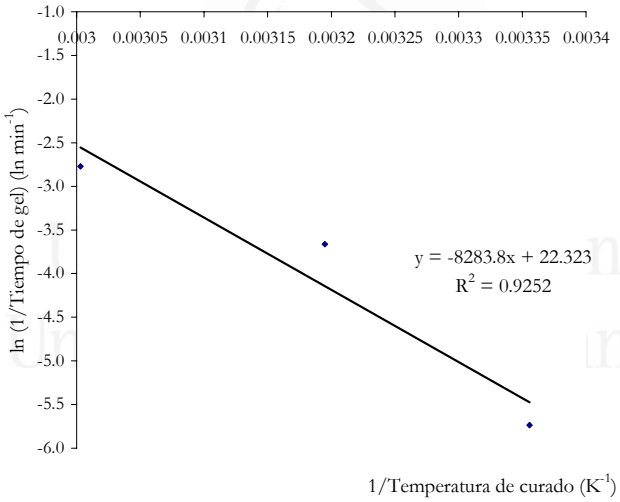
Figura B.IV.II.1 Monitorización del tiempo de gel a 60ºC de las mezclas DGEBA+endurecedores y 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedores.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

a)



b)



$$\ln\left(\frac{1}{t_{gel}(\min)}\right) = 22.323 - 8283.8\frac{1}{T_{curado}(K)}$$

Figura B.IV.II.2 a) Dependencia del tiempo de gel de la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil con la temperatura de curado. **b)** Ecuación de Arrhenius aplicada a los valores de tiempo de gel de la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil

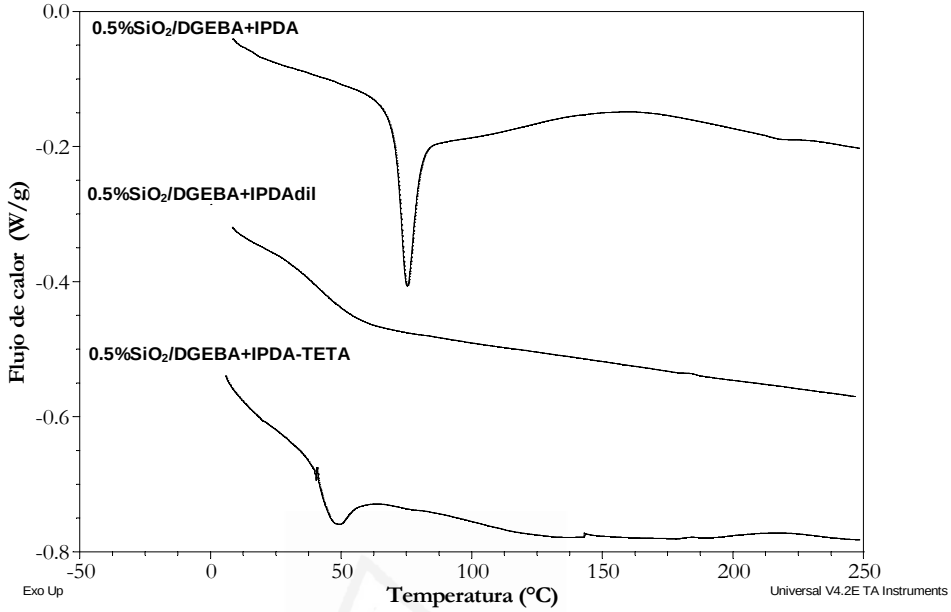


Figura B.IV.II.3 Termogramas DSC de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curadas a 40ºC durante 3 días

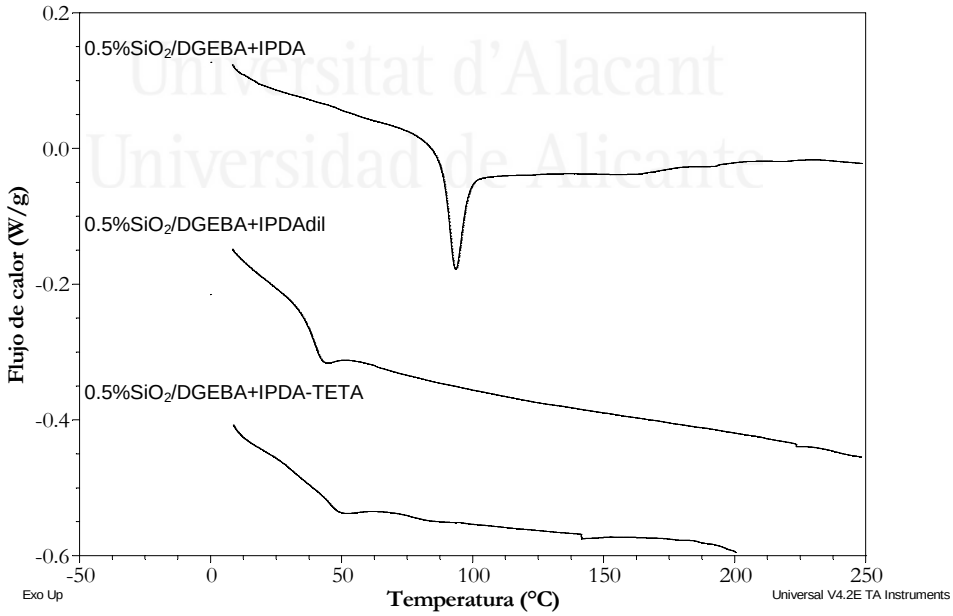
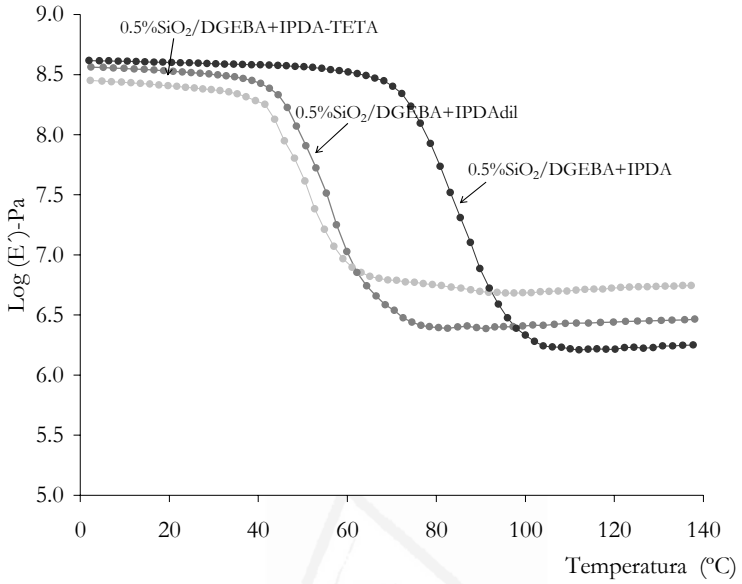


Figura B.IV.II.4 Termogramas DSC de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curadas a 60ºC durante 3 días

a)



b)

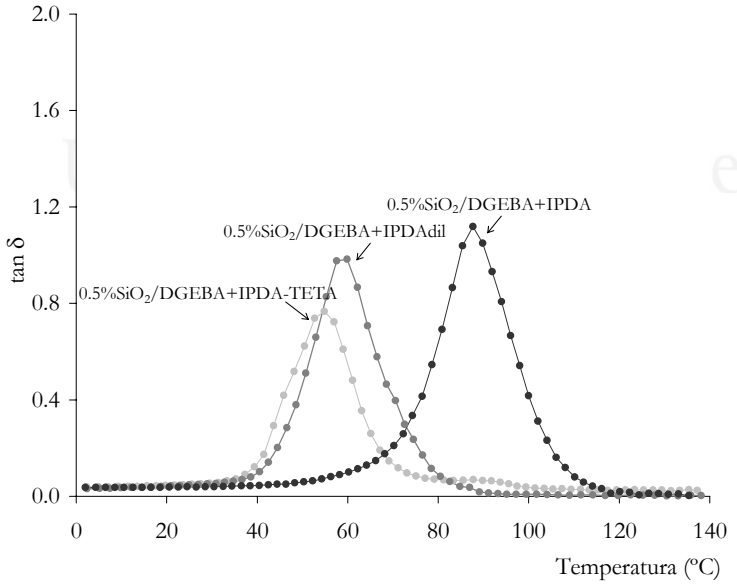


Figura B.IV.II.5 Propiedades viscoelásticas de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curadas a 60ºC durante 3 días. **a)** Variación del módulo elástico con la temperatura, **b)** Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura.

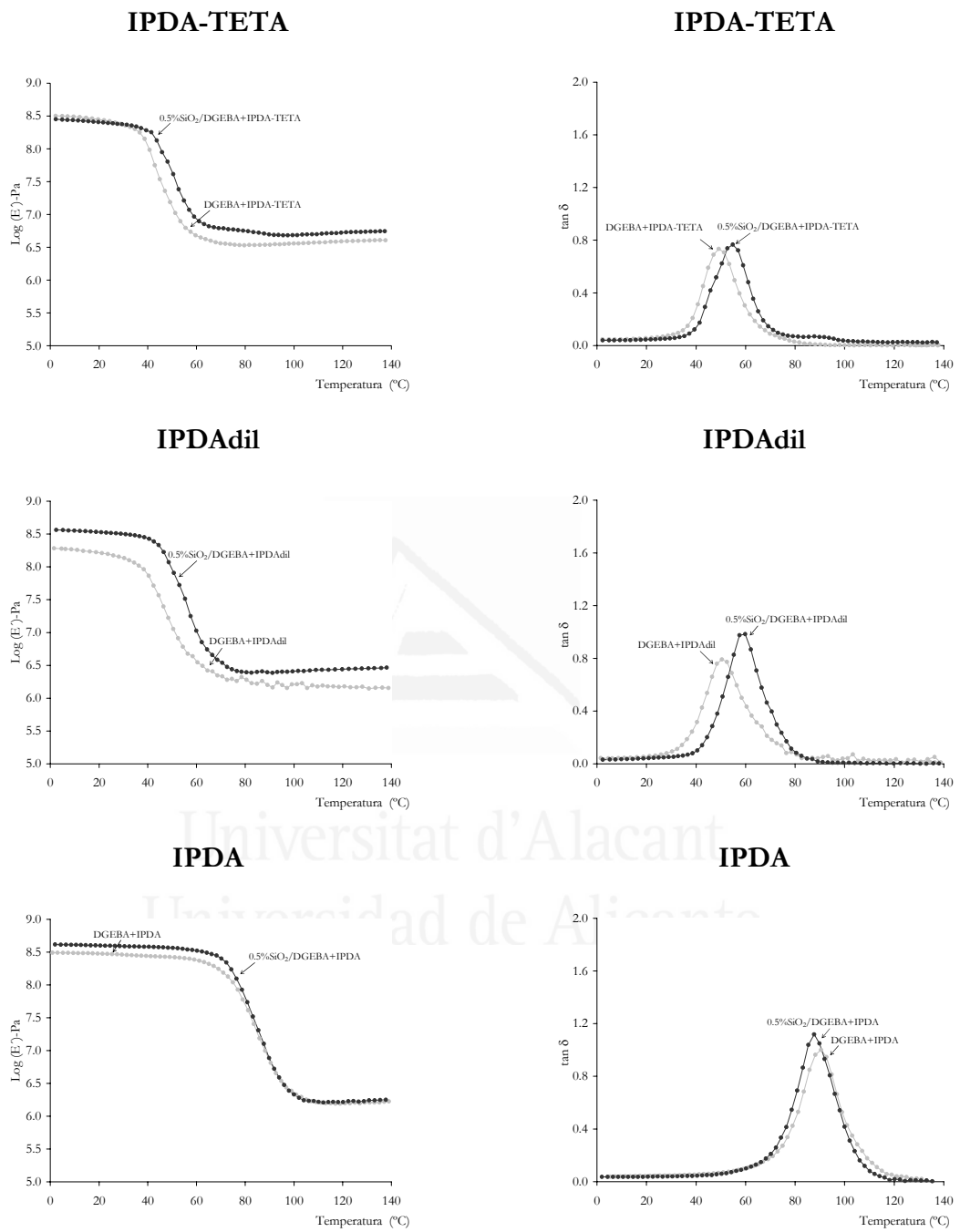
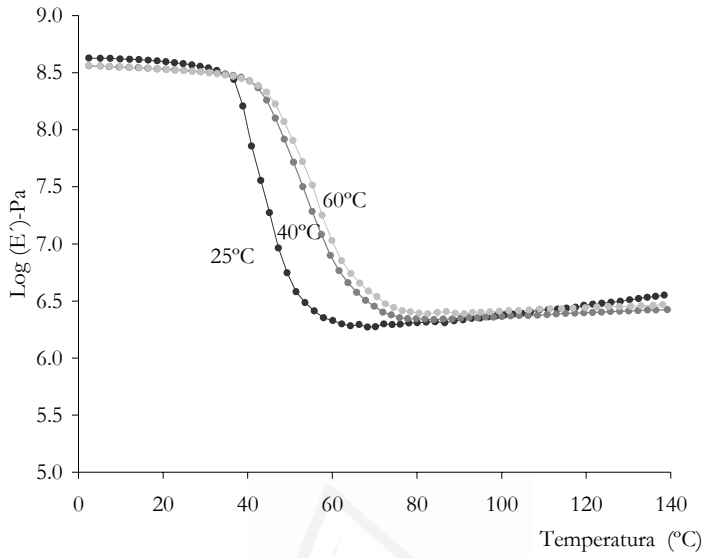


Figura B.IV.II.6 Propiedades viscoelásticas de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor y DGEBA+endurecedor curadas a 60ºC durante 3 días.

a)



b)

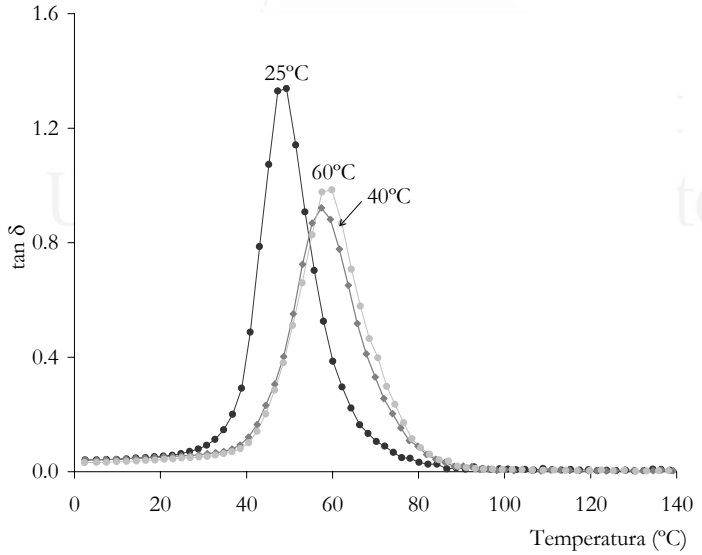


Figura B.IV.II.7 Propiedades viscoelásticas de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil curadas durante 3 días a diferentes temperaturas. **a)** Variación del módulo elástico con la temperatura, **b)** Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura.

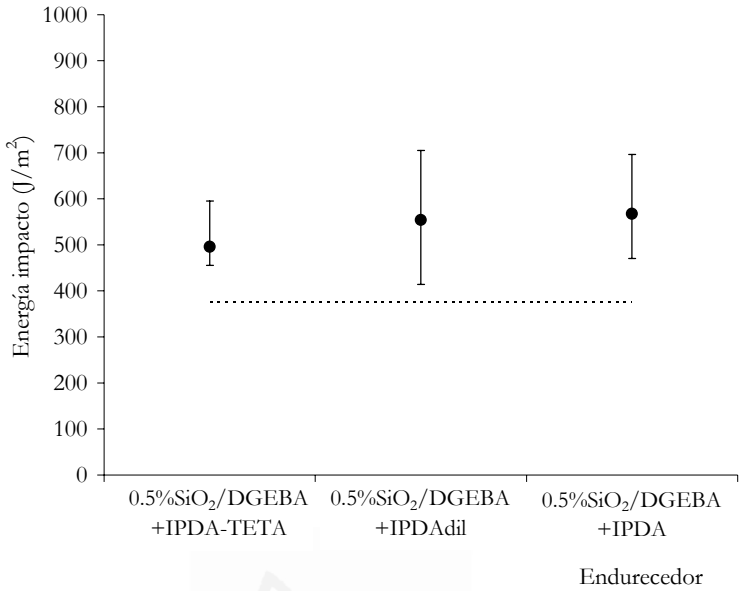


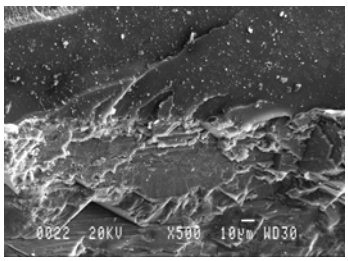
Figura B.IV.II.8 Resistencia al impacto del MME con recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curado a 60ºC durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

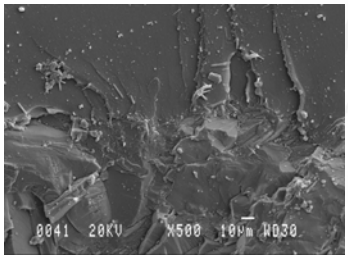
CON SÍLICE PIROGÉNICA

Mínimo valor de energía a impacto

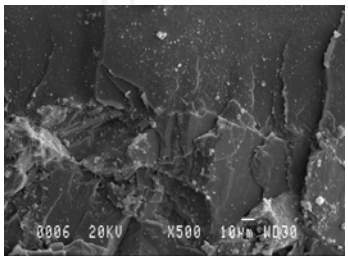
MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA



MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil



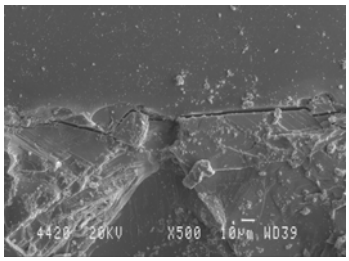
MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA



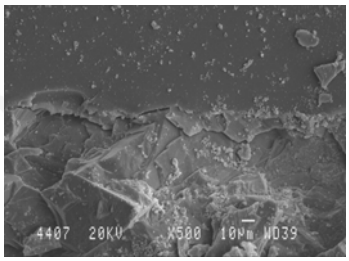
SIN SÍLICE PIROGÉNICA

Mínimo valor de energía a impacto

MME+DGEBA+IPDA-TETA



MME+DGEBA+IPDAdil



MME+DGEBA+IPDA

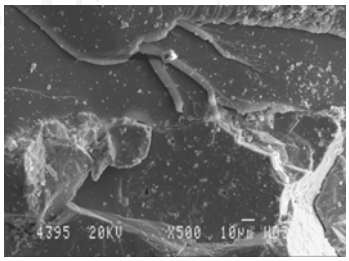


Figura B.IV.II.9 Micrografías SEM (X500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con 0% SiO_2/DGEBA+IPDA curadas a 60ºC durante 3 días tras realizarse el ensayo de resistencia al impacto.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

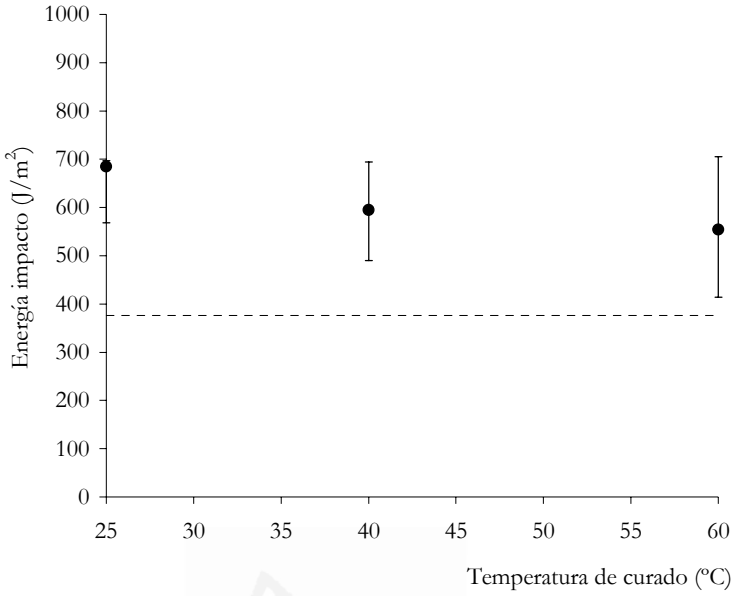


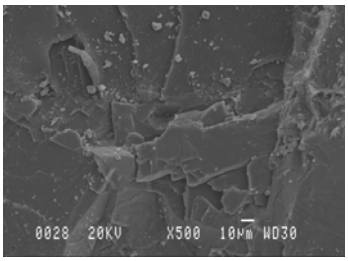
Figura B.IV.II.10 Resistencia al impacto del MME con recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil curado durante 3 días a diferentes temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

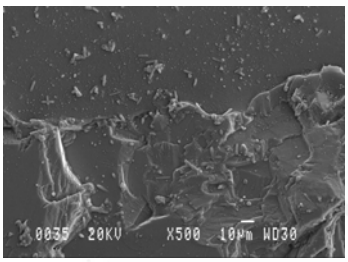
MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil

Mínimo valor de energía a impacto

25ºC



40ºC



60ºC

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

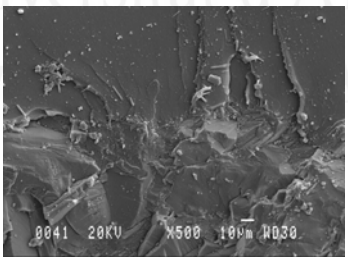
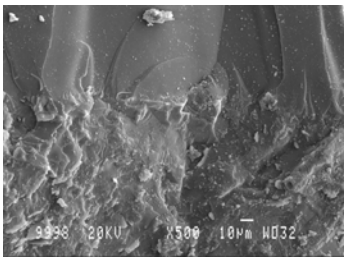


Figura B.IV.II.11 Micrografías SEM (X500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con 0.5% SiO_2/DGEBA+IPDAdil curadas durante 3 días a diferentes temperaturas tras realizarse el ensayo de resistencia al impacto.

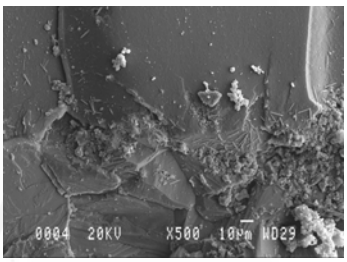
MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil

Mínimo valor de energía a impacto

25ºC



40ºC



60ºC

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

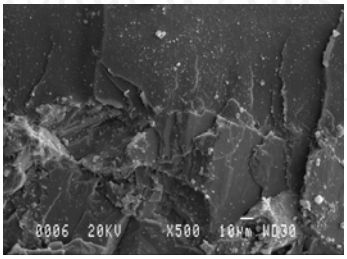


Figura B.IV.II.12 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con 0.5% SiO_2/DGEBA+IPDA curadas durante 3 días a diferentes temperaturas tras realizarse el ensayo de resistencia al impacto.

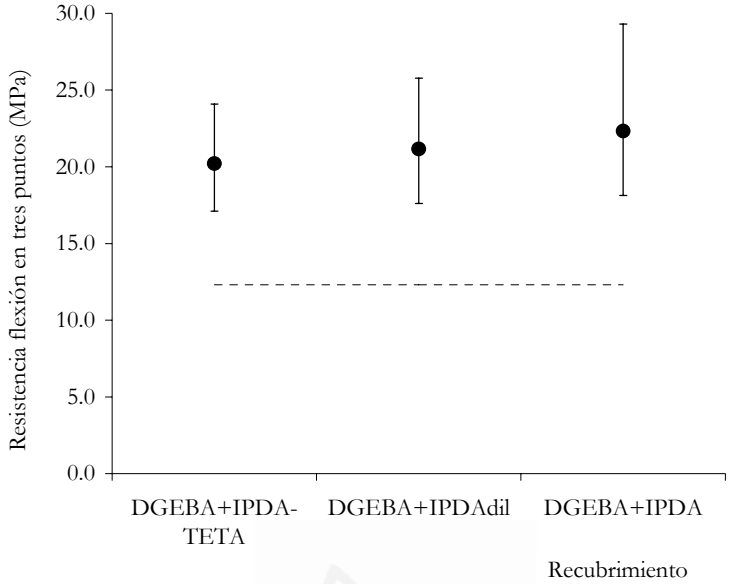


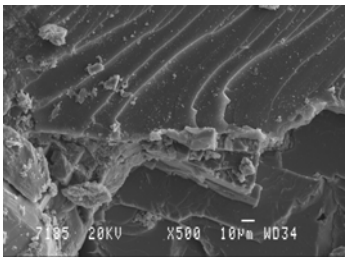
Figura B.IV.II.13 Resistencia a la flexión en tres puntos impacto del MME con recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curado a 60ºC durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

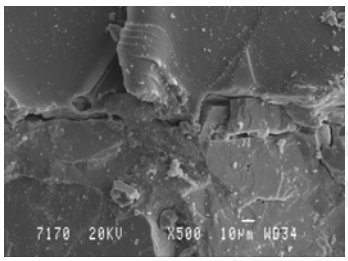
CON SÍLICE PIROGÉNICA

Mínimo valor de energía a impacto

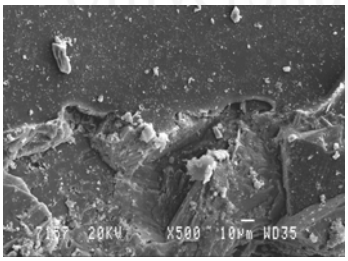
MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA



MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil



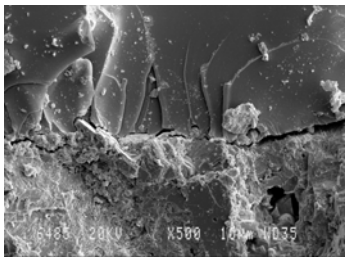
MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA



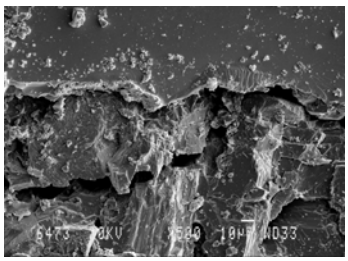
SIN SÍLICE PIROGÉNICA

Mínimo valor de energía a impacto

MME+DGEBA+IPDA-TETA



MME+DGEBA+IPDAdil



MME+DGEBA+IPDA

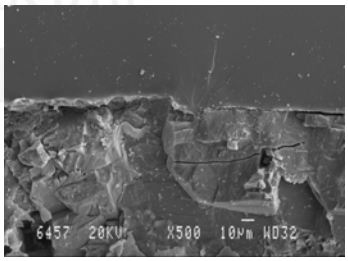
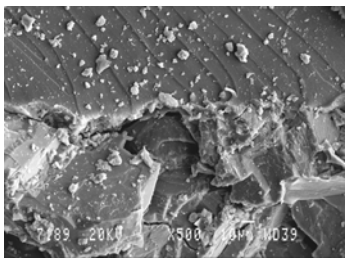


Figura B.IV.II.14 Micrografías SEM (X500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con 0.5% SiO_2/DGEBA+endurecedor y DGEBA+endurecedor curadas a 40ºC durante 3 días tras realizarse el ensayo de resistencia a la flexión en tres puntos.

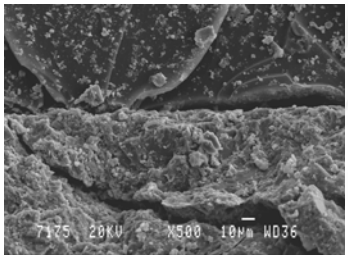
CON SÍLICE PIROGÉNICA

Mínimo valor de energía a impacto

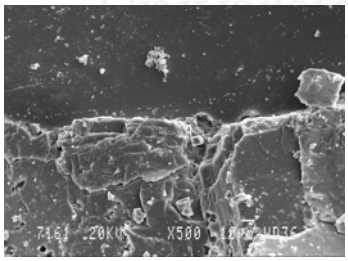
MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA



MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil



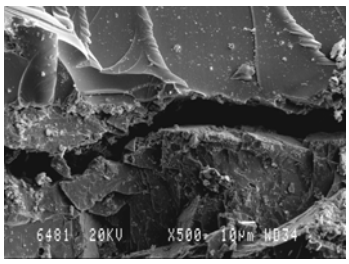
MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA



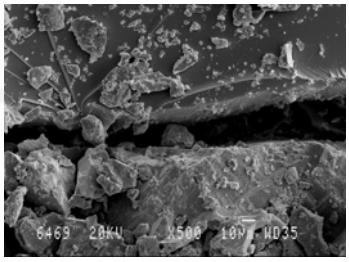
SIN SÍLICE PIROGÉNICA

Mínimo valor de energía a impacto

MME+DGEBA+IPDA-TETA



MME+DGEBA+IPDAdil



MME+DGEBA+IPDA

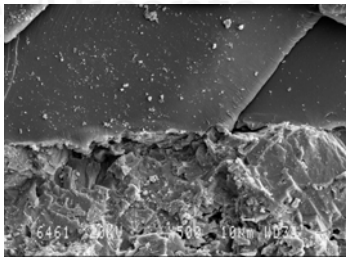


Figura B.IV.II.15 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con 0.5% SiO_2/DGEBA+endurecedor y DGEBA+endurecedor curadas a 60ºC durante 3 días tras realizarse el ensayo de resistencia a la flexión en tres puntos.

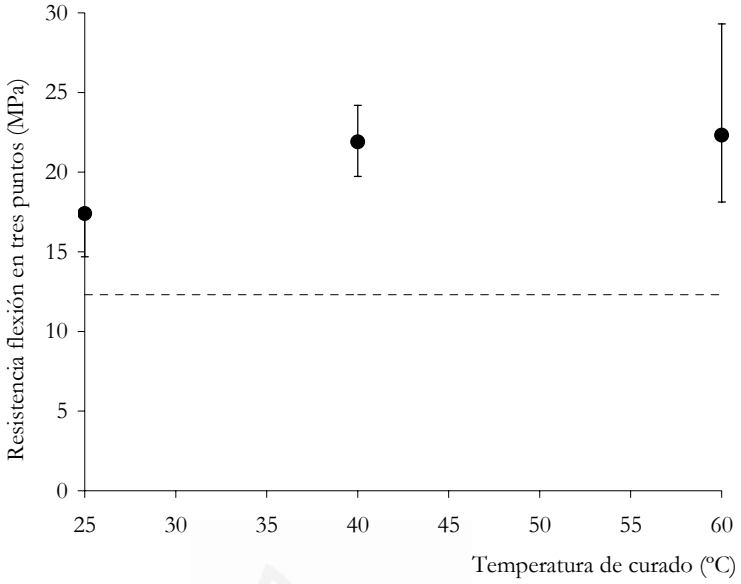


Figura B.IV.II.16 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME con recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA curado durante 3 días a diferentes temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA

Mínimo valor de energía a impacto

25ºC **40ºC** **60ºC**

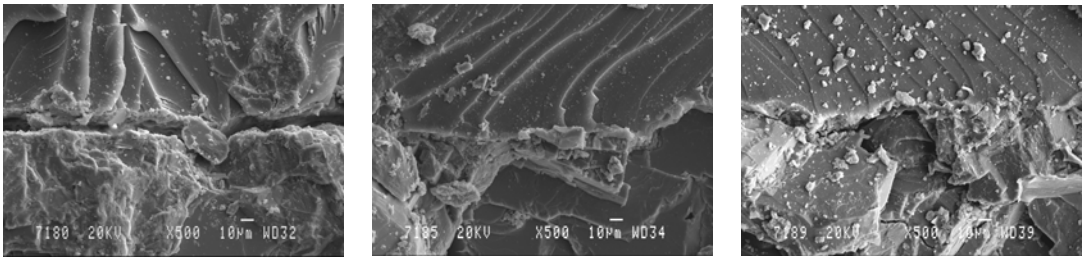


Figura B.IV.II.17 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA ensayadas a flexión curadas durante 3 días a distintas temperaturas.

MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil

Mínimo valor de energía a impacto

25ºC **40ºC** **60ºC**

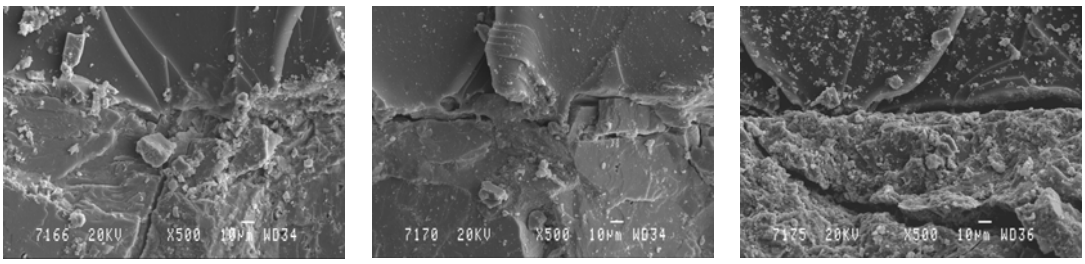


Figura B.IV.II.18 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil ensayadas a flexión curadas durante 3 días a distintas temperaturas.

MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA

Mínimo valor de energía a impacto

25ºC **40ºC** **60ºC**

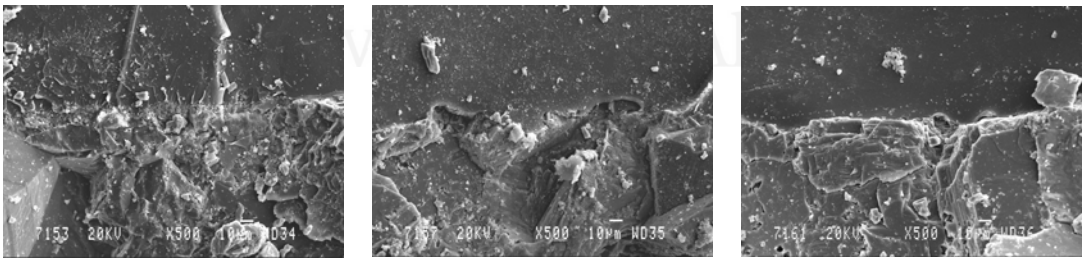


Figura B.IV.II.19 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA ensayadas a flexión curadas durante 3 días a distintas temperaturas.

Listado de Tablas y Figuras

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Listado de Tablas

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

I. INTRODUCCIÓN

Tabla I.1. Producción de piedra natural en millones de toneladas de los diez mayores productores del mundo durante los años 2001-2005……..……... **4**

Tabla I.2 Consolidantes de materiales pétreos clasificados según su naturaleza química……..……... **9**

Tabla I.3 Aplicaciones más importantes de las resinas epoxi…….…...…... **11**

Tabla I.4 Agentes de curado más consumidos en la industria de resinas epoxi……..... **21**

Tabla I.5 Clasificación de distintos tipos de aminas como endurecedores y propiedades que confieren a la resina……...……..…… **23**

Tabla I.6 Tipos de carga y propiedades que imparten……..… **34**

Tabla I.7 Clasificación de sílices de acuerdo con su origen y propiedades……..... **40**

II. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Tabla II.1 Algunas propiedades físicas del MME…….….…….…... **60**

Tabla II.2 Asignación de bandas más importantes del espectro FTIR del DGEBA……..... **65**

III. INCIDENCIA DEL TIPO DE ENDURECEDOR AMÍNICO EN LAS PROPIEDADES DE RECUBRIMIENTOS EPOXI COMO REFUERZO DE MÁRMOL MARRÓN EMPERADOR. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CURADO

Tabla III.1 Algunas propiedades físico-químicas de IPDA, IPDA dil e IPDA-TETA …….…..... **91**

Tabla III.2 Asignación de las bandas más importantes del espectro FTIR del IPDA……..... **93**

Tabla III.3 Asignación de las bandas más importantes del espectro FTIR de IPDAdil…..... **95**

Tabla III.4 Asignación de las bandas más importantes del espectro FTIR de IPDA-TETA……..... **96**

Tabla III.5 Valores de esfuerzo umbral y viscosidad para una deformación infinita para las mezclas DGEBA+endurecedor obtenidos por aplicación del modelo de Casson ……..... **100**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla III.6 Valores de tiempo de gel del DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 25ºC.…….…….…. **102**

Tabla III.7 Valores de tiempo de gel del DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 40ºC.……... **104**

Tabla III.8 Valores de tiempo de gel de la mezcla DGEBA+IPDA-TETA curada a diferentes temperaturas…… **106**

Tabla III.9 Valores de tiempo de gel de la mezcla DGEBA+IPDAdil curada a diferentes temperaturas…… **110**

Tabla III.10 Valores de tiempo de gel de la mezcla DGEBA+IPDA curada a diferentes temperaturas…….....……. **110**

Tabla III.11 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC para el recubrimiento DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 25ºC durante 3 días…….. **114**

Tabla III.12 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC para el recubrimiento DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 40ºC durante 3 días…….. **116**

Tabla III.13 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC para el recubrimiento DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 60ºC durante 3 días……... **116**

Tabla III.14 Valores de T_g obtenidos en las curvas DSC (segundo barrido) del DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos……..…... **118**

Tabla III.15 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos del DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 25ºC durante 3 días ……....… **123**

Tabla III.16 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos del DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 40ºC durante 3 días ……...……..… **126**

Tabla III.17 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos del DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 60ºC durante 3 días ……. **127**

Tabla III.18 Parámetros obtenidos en los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para el DGEBA+IPDA-TETA curado a diferentes temperaturas durante 3 días…….…… **129**

Tabla III.19 Parámetros obtenidos en ensayos dinámico-térmico-mecánicos para el DGEBA+IPDAdil curado a distintas temperaturas durante 3 días ……...…... **131**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla III.20 Parámetros obtenidos en ensayos dinámico-térmico-mecánicos para el DGEBA+IPDA curado a distintas temperaturas durante 3 días …….……...….. **133**

IV.I. INCORPORACIÓN DE SÍLICE PIROGÉNICA HIDROFÍLICA EN DIFERENTES CANTIDADES A UNA RESINA EPOXI. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CURADO

Tabla IV.I.1 Algunas propiedades físico-químicas de la sílice pirogénica……...….…….. **165**

Tabla IV.I.2 Asignación de bandas más importantes del espectro FTIR de la sílice pirogénica…..... **167**

Tabla IV.I.3 Parámetros calculados mediante la aplicación de la ecuación B.E.T a la isoterma de adsorción de N_2/77K de la sílice pirogénica…… **168**

Tabla IV.I.4 Valores de tiempo de gel de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA para una temperatura de curado de 25ºC……... **177**

Tabla IV.I.5 Valores de tiempo de gel de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA para una temperatura de curado de 40ºC……...… **178**

Tabla IV.I.6 Valores de tiempo de gel de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA para una temperatura de curado de 60ºC……...… **178**

Tabla IV.I.7 Parámetros cinéticos isotérmicos a 25ºC de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA obtenidos mediante el método de Kamal……...…….. **184**

Tabla IV.I.8 Parámetros cinéticos isotérmicos a 40ºC de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA obtenidos mediante el método de Kamal ……..……. **187**

Tabla IV.I.9 Parámetros cinéticos isotérmicos a 60ºC de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA obtenidos mediante el método de Kamal ……..……. **189**

Tabla IV.I.10 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curados a 25ºC durante 3 días…..……...…….. **195**

Tabla IV.I.11 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curados a 40ºC durante 3 días……...…….. **197**

Tabla IV.I.12 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA (segundo barrido)……..……...…… **198**

Tabla IV.I.13 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC para el recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA curado a diferentes temperaturas durante 3 días……... **200**

Tabla IV.I.14 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para los recubrimientos SiO_2/DGEBA curados a 25ºC durante 3 días…….. **203**

Tabla IV.I.15 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para los recubrimientos SiO_2/DGEBA curados a 40ºC durante 3 días …… **204**

Tabla IV.I.16 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para los recubrimientos SiO_2/DGEBA curados a 60ºC durante 3 días ……..…… **204**

Tabla IV.I.17 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para el recubrimiento 0.5% SiO_2/DGEBA+IPDA curado durante 3 días a distintas temperaturas……... **207**

IV.II. INCIDENCIA DEL TIPO DE ENDURECEDOR AMÍNICO EN LAS PROPIEDADES DE RECUBRIMIENTOS EPOXI CON SÍLICE PIROGÉNICA. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CURADO

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla IV.II.1 Viscosidad y diferencia de viscosidades de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor y DGEBA+endurecedor para un valor de deformación a cizalla de 25 s..... **244**

Tabla IV.II.2 Modelo de Casson aplicado a las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor...…….. **245**

Tabla IV.II.3 Valores de tiempo de gel de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA y DGEBA curadas con los diferentes endurecedores amínicos a 25ºC…….…… **247**

Tabla IV.II.4 Valores de tiempo de gel de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA y DGEBA curadas con diferentes endurecedores amínicos a 40ºC……..….. **248**

Tabla IV.II.5 Valores d e tiempo de gel de la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA curada a diferentes temperaturas……...……. **249**

Tabla IV.II.6 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC para el recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curado a 25ºC durante 3 días…….. **252**

Tabla IV.II.7 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor completamente curado (segundo barrido)…….… **253**

Tabla IV.II.8 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para el recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+ endurecedor curado durante 3 días a 25ºC…….…. **259**

Tabla IV.II.9 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para el recubrimiento 0.5%SiO_2 /DGEBA + endurecedor curado durante 3 días a 40ºC ……..…..…... **261**

Tabla IV.II.10 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para el recubrimiento 0.5%SiO_2 /DGEBA+ endurecedor curado durante 3 días a 60ºC ……..... **263**

Tabla IV.II.11 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para el recubrimiento 0.5%SiO_2 /DGEBA+IPDA-TETA curado a diferentes temperaturas…….. **265**

Tabla IV.II.12 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para el recubrimiento 0.5%SiO_2 /DGEBA+IPDA curado a diferentes temperaturas…….. **267**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

V. PROPIEDADES DE RECUBRIMIENTOS EPOXI-SÍLICE PIROGÉNICA CON DIFERENTE POLARIDAD SUPERFICIAL COMO REFUERZO DE MME

Tabla V.1 Algunas propiedades físico-químicas de la sílice pirogénica Aerosil R805……...…….. **290**

Tabla V.2 Asignación de bandas más importantes del espectro FTIR de la sílice pirogénica R805.... **291**

Tabla V.3 Asignación de bandas más importantes del espectro FTIR de la sílice pirogénica A200.... **292**

Tabla V.4 Parámetros calculados mediante la aplicación B. E. T. a las isotermas de adsorción de N_2/77K de las sílice pirogénicas……... **294**

Tabla V.5 Modelo de Casson aplicado a las mezclas A200 ó R805/DGEBA……..……. **301**

Tabla V.6 valores de tiempo de gel de las mezclas A200 y R805/DGEBA+IPDA para una temperatura de curado de 40ºC……...……. **304**

Tabla V.7 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC de los recubrimientos A200 y R805/DGEBA+IPDA curados a 40ºC durante 3 días…… **305**

Tabla V.8 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC de los recubrimientos A200 y R805/DGEBA+IPDA (segundo barrido)……...……. **306**

Tabla V.9 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para los recubrimientos A200 y R805/DGEBA+IPDA curados durante 3 días a 40ºC……. **307**

APÉNDICE A. TABLAS

Tabla A.III.1 Valores de tiempo de gel del recubrimiento DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 60ºC.……..…… **325**

Tabla A.III.2 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC para DGEBA+IPDA curado a diferentes temperaturas durante 3 ……..…….. **325**

Tabla A.III.3 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC para DGEBA+IPDAdil curado a diferentes temperaturas durante 3 días……..…… **326**

Tabla A.III.4 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC para DGEBA+IPDA-TETA curado a diferentes temperaturas durante 3 días……..……. **326**

Tabla A.IV.I.1 Dependencia del tiempo de gel del recubrimiento 0%SiO_2/DGEBA+ IPDA en función de la temperatura de curado.……..…….. **327**

Tabla A.IV.I.2 Dependencia del tiempo de gel del recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+ IPDA en función de la temperatura de curado……...……..……. **327**

Tabla A.IV.I.3 Dependencia del tiempo de gel del recubrimiento 1%SiO_2/DGEBA+ IPDA en función de la temperatura de curado.……...……. **327**

Tabla A.IV.I.4 Dependencia del tiempo de gel del recubrimiento 2%SiO_2/DGEBA+ IPDA en función de la temperatura de curado……..... **328**

Tabla A.IV.I.5 Dependencia del tiempo de gel del recubrimiento 3%SiO_2/DGEBA+ IPDA en función de la temperatura de curado……...……. **328**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla A.IV.I.6 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curadas a 60ºC durante 3 días……. **329**

Tabla A.IV.I.7 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC para el recubrimiento 0% SiO_2/DGEBA+IPDA curada a diferentes temperaturas durante 3 días…….. **329**

Tabla A.IV.I.8 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC para el recubrimiento 1% SiO_2/DGEBA+IPDA curada a diferentes temperaturas durante 3 días……..... **330**

Tabla A.IV.I.9 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC para el recubrimiento 2% SiO_2/DGEBA+IPDA curada a diferentes temperaturas durante 3 días……... **330**

Tabla A.IV.I.10 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC para el recubrimiento 3% SiO_2/DGEBA+IPDA curada a diferentes temperaturas durante 3 días……...…….……... **331**

Tabla A.IV.I.11 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para el recubrimiento 0% SiO_2/DGEBA+IPDA curada durante 3 días a distintas temperaturas.…….... **331**

Tabla A.IV.I.12 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos el recubrimiento 1% SiO_2/DGEBA+IPDA curada durante 3 días a distintas temperaturas...…….. **332**

Tabla A.IV.I.13 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para el recubrimiento 2% SiO_2/DGEBA+IPDA curada durante 3 días a distintas temperaturas.……... **332**

Tabla A.IV.I.14 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para el recubrimiento 3% SiO_2/DGEBA+IPDA curada durante 3 días a distintas temperaturas.……..... **333**

Tabla A.IV.II.1 Tiempo de gel a 60ºC de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA y DGEBA curadas con diferentes endurecedores amínicos……... **334**

Tabla A.IV.II.2 Tiempo de gel de la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil curada a diferentes temperaturas……...……. **334**

Tabla A.IV.II.3 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC de la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curada a 40ºC durante 3 días…….. **335**

Tabla A.IV.II.4 Parámetros obtenidos de los experimentos DSC de la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curada a 60ºC durante 3 días…….. **335**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla A.IV.II.5 Parámetros obtenidos de los ensayos dinámico-térmico-mecánicos para la mezcla 0.5%SiO_2 /DGEBA+IPDAdil curada a diferentes temperaturas……. **336**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Listado de Figuras

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

I. INTRODUCCIÓN

Figura I.1 Estimación de la producción mundial de piedra natural en los próximos años…….…….. **3**

Figura I.2 Mármoles más importantes de la provincia de Alicante……..... **5**

Figura I.3 Estructura de la primera resina epoxi comercial…….…..... **13**

Figura I.4 Anillo de oxirano……..……..……..……..…. **14**

Figura I.5 Epóxidos formados por A) reacción con perácidos, B) reacción de un grupo fenol con ECH……..……. **14**

Figura I.6 Formación de MGEBA a partir de la reacción de BPA con ECH...…… **16**

Figura I.7 Formación de DGEBA…….……..…..... **16**

Figura I.8 Extensión de cadena en resinas derivadas de DGEBA……...… **17**

Figura I.9 Mecanismo aniónico de homopolimerización…….… **19**

Figura I.10 Homopolimerización catalizada por ácidos de Lewis……....… **20**

Figura I.11 Homopolimerización catalizada por superácidos……..…..... **20**

Figura I.12 Mecanismo de curado con aminas primarias y secundarias…… **21**

Figura I.13 Mecanismo de curado con aminas terciarias…….…….… **22**

Figura I.14 Mecanismo de curado con ácidos carboxílicos…….……. **24**

Figura I.15 Mecanismo de curado con fenoles…….……...…… **25**

Figura I.16 Mecanismo de curado con mercaptanos…….……..…….… **25**

Figura I.17 Diluyentes reactivos que contienen grupos epoxi…….. **27**

Figura I.18 Diluyentes reactivos que no contienen grupos epoxi……. **27**

Figura I.19 Coalescencia de las partículas de sílice pirogénica a la salida de la cámara de combustión……...……..…….…… **41**

Figura I.20 Proceso de producción de sílice pirogénica…….…..… **42**

Figura I.21 Conformación de los grupos silanoles y siloxano en la superficie de la sílice pirogénica……... **43**

Figura I.22 Formación de agregados y aglomerados de sílice pirogénica……..……..... **44**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura I.23 Pseudoplasticidad = descenso de la viscosidad durante la realización del esfuerzo de cizalla……..……..……..… **45**

Figura I.24 Comportamiento tixotrópico típico…….…..……. **45**

Figura I.25 Comportamiento tixotrópico de la sílice pirogénica en función de la polaridad de la matriz polimérica……...… **46**

II. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Figura II.1 Micrografías SEM del MME…….....…… **61**

Figura II.2 Micrografías SEM de las fases del MME y análisis EDX…….…….…..… **62**

Figura II.3 Estructura química del DGEBA……...……. **63**

Figura II.4 Espectro IR del DGEBA…….…. **64**

Figura II.5 Modos de vibración moleculares. (+) Significa movimiento hacia el exterior del plano que forman el carbono y los dos hidrógenos, (-) Significa movimiento hacia el interior del plano que forman el carbono y los dos hidrógenos……..…….....…… **67**

Figura II.6 Clasificación BDDT de las isotermas de adsorción……...……..… **69**

Figura II.7 Agitador mecánico Dispermix DL-B…….…….…... **71**

Figura II.8 Sección transversal del reómetro de cilindros concéntricos *Rheolab MC100 Physica* y perfil de esfuerzos de cizalla del ensayo reológico rotacional……..…….. **73**

Figura II.9 Esquema del interior de un horno DSC…… **75**

Figura II.10 Equipo DMTA *Rheometric Scientific Mk III*..... **78**

Figura II.11 Equipo DMA *Q-800* de *TA Instruments*…….……... **79**

Figura II.12 Esquema del dispositivo para realizar los ensayos de flexión en tres puntos……. **81**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

III. INCIDENCIA DEL TIPO DE ENDURECEDOR AMÍNICO EN LAS PROPIEDADES DE RECUBRIMIENTOS EPOXI. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CURADO

Figura III.1 Anillo de oxirano……..……..…… **87**

Figura III.2 Estructura química de los principales componentes de los endurecedores IPDA, IPDAdil e IPDA-TETA……...…..... **91**

Figura III.3 Espectro FTIR del IPDA……. **93**

Figura III.4 Espectro FTIR de IPDAdil……..…… **94**

Figura III.5 Espectro FTIR de IPDA-TETA…….. **95**

Figura III.6 Curvas de flujo de las disoluciones adhesivas DGEBA+endurecedor….……..…… **97**

Figura III.7 Curvas de flujo de los endurecedores amínicos alifáticos…….. **98**

Figura III.8 Representaciones del modelo de Casson aplicado a las disoluciones DGEBA+endurecedor…….…….. **99**

Figura III.9 Monitorización del tiempo de gel del DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 25ºC……..… **101**

Figura III.10 Mecanismo de curado con agentes de curado del tipo etilenamina……. **102**

Figura III.11 Monitorización del tiempo de gel del DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 40ºC……... **104**

Figura III.12 Monitorización de tiempo de gel de la mezcla DGEBA+IPDA-TETA curada a diferentes temperaturas.…….……. **105**

Figura III.13 Dependencia de la constante de velocidad con la temperatura de reacción (según el modelo de Arrhenius)……. **107**

Figura III.14 Ecuación de Arrhenius aplicada a la mezcla DGEBA+IPDA-TETA……. **108**

Figura III.15 Monitorización de tiempo de gel de la mezcla DGEBA+IPDAdil curada a diferentes temperaturas.…….……. **109**

Figura III.16 Ecuación de Arrhenius aplicada a la mezcla DGEBA+IPDAdil……. **109**

Figura III.17 Termograma típico de una resina epoxi…….. **112**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura III.18 Termogramas DSC del recubrimiento DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 25ºC durante 3 días……...…… **114**

Figura III.19 Termograma DSC del recubrimiento DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 40ºC durante 3 días…… **115**

Figura III.20 Termograma DSC del recubrimiento DGEBA curado con diferentes endurecedores (segundo barrido)……..…….…. **117**

Figura III.21 a) Evolución de la T_g y b) de la entalpía residual del DGEBA curado con diferentes endurecedores durante 3 días en función de la temperatura de curado…… **119**

Figura III.22 Propiedades viscoelásticas de los recubrimientos epoxi curados con diferentes endurecedores amínicos a 25ºC durante 3 días. a) Variación del módulo elástico con la temperatura, b) variación de la tangente de pérdidas con la temperatura……. **122**

Figura III.23 Propiedades viscoelásticas del recubrimiento DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 40ºC durante 3 días. a) Variación del módulo elástico con la temperatura, b) Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura……. **125**

Figura III.24 Propiedades viscoelásticas del DGEBA+IPDA-TETA durante 3 días a diferentes temperaturas. a) Variación del módulo elástico con la temperatura, b) variación de la tangente de pérdidas con la temperatura…… **128**

Figura III.25 Propiedades viscoelásticas del DGEBA+IPDAdil curado durante 3 días a distintas temperaturas. a) Variación del módulo elástico con la temperatura, b) variación de la tangente de pérdidas con la temperatura…… **130**

Figura III.26 Propiedades viscoelásticas del DGEBA+IPDA curado durante 3 días a distintas temperaturas. a) Variación del módulo elástico con la temperatura, b) variación de la tangente de pérdidas con la temperatura…… **132**

Figura III.27 Valores de energía a impacto del MME con recubrimiento epoxi curado con diferentes endurecedores amínicos a 25ºC durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar……..……...…… **134**

Figura III.28 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura del MME con recubrimiento epoxi curado con diferentes endurecedores amínicos a 25ºC durante 3 días tras realizarse el ensayo a impacto……..…… **135**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura III.29 Valores de energía a impacto del MME con recubrimiento epoxi curado con diferentes endurecedores amínicos a 40ºC durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar…….. **137**

Figura III.30 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura del MME con recubrimiento epoxi curado con diferentes endurecedores amínicos durante 3 días a 60ºC tras realizarse el ensayo de resistencia al impacto.……...……... **138**

Figura III.31 Valores de energía a impacto del MME con recubrimiento DGEBA+IPDA-TETA curadas a distintas temperaturas durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar……... **139**

Figura III.32 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura del MME con recubrimiento DGEBA+IPDA-TETA curado a diferentes temperaturas durante 3 días tras realizarse el ensayo de resistencia al impacto.…… **140**

Figura III.33 Valores de energía a impacto del MME con recubrimiento DGEBA+IPDA curados a diferentes temperaturas durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.... **142**

Figura III.34 Valores de resistencia a la flexión en tres puntos del MME con recubrimiento epoxi curado con diferentes endurecedores amínicos a 25ºC durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar……..... **143**

Figura III.35 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura del MME ensayado a flexión en tres puntos con recubrimiento DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos durante 3 días a 25ºC……..……... **144**

Figura III.36 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME con recubrimiento epoxi curado con diferentes endurecedores amínicos a 40ºC durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar…….……... **145**

Figura III.37 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura del MME ensayado a flexión en tres puntos con recubrimiento DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos durante 3 días a 60ºC……... **146**

Figura III.38 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME con recubrimiento epoxi curado con diferentes endurecedores amínicos a 60ºC durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar.……..……..…… **147**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura III.39 Resistencia a la flexión en tres puntos de las probetas de con recubrimiento DGEBA+IPDA-TETA curado a diferentes temperaturas durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar…….. **148**

Figura III.40 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas de MME con recubrimiento DGEBA+IPDA-TETA ensayadas a flexión curadas a diferentes temperaturas durante 3 días…….……. **149**

Figura III.41 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas de MME con recubrimiento DGEBA+IPDAdil ensayadas a flexión curadas a diferentes temperaturas durante 3 días…….. **150**

Figura III.42 Resistencia a la flexión en tres puntos de las probetas de con recubrimiento DGEBA+IPDA curado a diferentes temperaturas durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar…….……... **151**

IV.I. INCORPORACIÓN DE SÍLICE PIROGÉNICA HIDROFÍLICA EN DIFERENTES CANTIDADES A UNA RESINA EPOXI EMPLEADA. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CURADO

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura IV.I.1 Micrografía TEM de la sílice pirogénica hidrofílica (x800)……..... **164**

Figura IV.I.2 Espectro FTIR de la sílice pirogénica……. **166**

Figura IV.I.3 Isoterma de adsorción de N_2 a 77 K de la sílice pirogénica……...…….. **168**

Figura IV.I.4 Micrografías TEM de los recubrimientos curados obtenidas a 60000 aumentos..... **170**

Figura IV.I.5 Distribución de tamaño de los dominios de sílice pirogénica embebidos en la matriz epoxi……... **171**

Figura IV.I.6 Curvas de flujo de las mezclas SiO_2/DGEBA……..…….. **173**

Figura IV.I.7 Monitorización del tiempo de gel de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA para una temperatura de curado de 25ºC.……..... **175**

Figura IV.I.8 Complejo oxirano/hidroxilo formado durante la reacción de curado de una resina epoxi…….....……. **176**

Figura IV.I.9 Red híbrida SiO_2/DGEBA+IPDA…….…... **176**

Figura IV.I.10 a) Dependencia del tiempo de gel de la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA con la temperatura de curado. b) Ecuación de Arrhenius aplicada a los valores de tiempo de gel del recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA..... **179**

Figura IV.I.11 Monitorización de la cinética de curado de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA a 25ºC. Velocidad de reacción……..…….……. **183**

Figura IV.I.12 Monitorización de la cinética de curado de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA a 25ºC. Grado de conversión o entrecruzamiento (α)…… **185**

Figura IV.I.13 Monitorización de la cinética de curado de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA a 40ºC. Velocidad de reacción……..…..…….……..... **186**

Figura IV.I.14 Monitorización de la cinética de curado de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA a 40ºC. Grado de conversión o de entrecruzamiento (α)……..... **188**

Figura IV.I.15 Monitorización de la cinética de curado de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA a 60ºC. Velocidad de reacción……..…….…….……... **189**

Figura IV.I.16 Monitorización de la cinética de curado de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA a 60ºC. Grado de conversión o entrecruzamiento (α)……..... **190**

Figura IV.I.17 Dependencia de la energía de activación de las mezclas SiO_2/DGEBA+IPDA con la cantidad de sílice pirogénica……....…… **191**

Figura IV.I.18 Monitorización de la cinética de curado para la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA. a) Velocidad de reacción. b) Grado de conversión o de entrecruzamiento (α)…… **192**

Figura IV.I.19 Termogramas DSC de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curados a 25ºC durante 3 días……. **194**

Figura IV.I.20 Termogramas DSC de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curados a 40ºC durante 3 días……. **196**

Figura IV.I.21 Termogramas DSC de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA (segundo barrido)……... **198**

Figura IV.I.22 Termogramas DSC del recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA curado a diferentes temperaturas de curado…….. **199**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura IV.I.23 Propiedades viscoelásticas de los recubrimientos epoxi curados a 25ºC durante 3 días. a) Variación del módulo elástico con la temperatura, b) Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura.…….…….. **201**

Figura IV.I.24 Propiedades viscoelásticas del recubrimiento 0.5% SiO_2/DGEBA+IPDA curado durante 3 días a distintas temperaturas. a) Variación del módulo elástico con la temperatura b) Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura…….....…… **206**

Figura IV.I.25 Resistencia al impacto del MME con recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curado durante 3 días a 25ºC. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar…….. **208**

Figura IV.I.27 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas SiO_2/DGEBA+IPDA+MME ensayadas a impacto curadas a 25ºC durante 3 días……. **209**

Figura IV.I.28 Resistencia al impacto del MME con recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curado a 40ºC durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar……..... **210**

Figura IV.I.29 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas SiO_2/DGEBA+IPDA+MME ensayadas a impacto curadas a 40ºC durante 3 días…..... **210**

Figura IV.I.30 Resistencia al impacto del MME que contienen el recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA curado durante 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar……..……. **211**

Figura IV.I.31 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas 0.5% SiO_2/DGEBA+IPDA+MME ensayadas a impacto curadas durante 3 días a diferentes temperaturas…….. **212**

Figura IV.I.32 Resistencia al impacto del MME con recubrimiento 3% SiO_2/DGEBA+IPDA curado durante 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar…… **213**

Figura IV.I.33 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas 3%SiO_2/DGEBA+IPDA+MME ensayadas a impacto curadas durante 3 días a diferentes temperaturas…..... **213**

Figura IV.I.34 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME con recubrimiento SiO_2/DGEBA+IPDA curado a 25ºC durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar…….. **214**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura IV.I.35 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas SiO_2/DGEBA+IPDA+MME ensayadas a flexión en tres puntos curadas a 25ºC durante 3 días……..…… **215**

Figura IV.I.36 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME con recubrimiento SiO_2/DGEBA+IPDA curado a 40ºC durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar…….……. **216**

Figura IV.I.37 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas SiO_2/DGEBA+IPDA+MME ensayadas a flexión en tres puntos curadas a 40ºC durante 3 días (menor valor de energía de la serie)……. **217**

Figura IV.I.38 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME recubierto con 0.5% SiO_2/DGEBA+IPDA curado 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar……. **218**

Figura IV.I.39 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas 0.5% SiO_2/DGEBA+IPDA+MME ensayadas a flexión en tres puntos curadas durante 3 días a diferentes temperaturas…… **218**

IV.II. INCIDENCIA DEL TIPO DE ENDURECEDOR AMÍNICO EN LAS PROPIEDADES DE RECUBRIMIENTOS EPOXI REFORZADOS CON SÍLICE PIROGÉNICA. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CURADO

Figura IV.II.1 Micrografías TEM de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedores obtenidas a 60000 aumentos…….……..……..... **235**

Figura IV.II.2 Distribución de tamaño de los dominios de sílice pirogénica embebidos en la matriz epoxi……...……. **236**

Figura IV.II.3 Estructura tipo puente formada por la molécula TETA y los agregados de sílice pirogénica……..……... **237**

Figura IV.II.4 Micrografías TEM de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedores curados a 25ºC y 60ºC obtenidas a 60000 aumentos ……...…… **238**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura IV.II.5 Distribución de tamaño de los dominios de sílice pirogénica embebidos en la matriz epoxi en función de la temperatura de curado…….. **239**

Figura IV.II.6 Curvas de flujo de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedores respecto de 0.5%SiO_2/DGEBA…… **241**

Figura IV.II.7 Curvas de flujo de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor respecto de 0.5%SiO_2/DGEBA y DGEBA+endurecedor……. **242**

Figura IV.II.8 Representaciones del modelo de Casson aplicado a las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor……..…… **244**

Figura IV.II.9 Monitorización del tiempo de gel del recubrimiento DGEBA+endurecedor y 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curado a 25ºC……..…….. **246**

Figura IV.II.10 Monitorización del tiempo de gel del recubrimiento DGEBA+endurecedor y 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curado a 40ºC……... **248**

Figura IV.II.11 a) Dependencia del tiempo de gel del recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA con la temperatura de curado. b) Ecuación de Arrhenius aplicada a los valores de tiempo de gel del recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA…… **250**

Figura IV.II.12 Termogramas DSC de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curados a 25ºC durante 3 días……... **252**

Figura IV.II.13 Termogramas DSC de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA (segundo barrido)……..……..……. **254**

Figura IV.II.14 a) Evolución de la T_g y b) de la entalpía residual de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curados durante 3 días en función de la temperatura de curado……. **255**

Figura IV.II.15 Propiedades viscoelásticas del recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curado a 25ºC durante 3 días. a) Variación del módulo elástico con la temperatura, b) Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura…….. **258**

Figura IV.II.16 Propiedades viscoelásticas del recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor respecto del recubrimiento DGEBA+endurecedor curados a 25ºC durante 3 días….…… **260**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura IV.II.17 Propiedades viscoelásticas del recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curado a 40ºC durante 3 días. a) Variación del módulo elástico con la temperatura, b) Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura……...……... **262**

Figura IV.II.18 Propiedades viscoelásticas del recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor respecto del recubrimiento DGEBA+endurecedor curados a 40ºC durante 3 días. ……..……. **264**

Figura IV.II.19 Propiedades viscoelásticas de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA curados durante 3 días a diferentes temperaturas. a) Variación del módulo elástico con la temperatura, b) Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura……...…….. **266**

Figura IV.II.20 Propiedades viscoelásticas de los recubrimientos 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA curados durante 3 días a diferentes temperaturas. a) Variación del módulo elástico con la temperatura, b) Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura…… **268**

Figura IV.II.21 Energía a impacto de MME+0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curado durante 3 días a 25ºC. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar……..…….. **269**

Figura IV.II.22 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura a impacto de las probetas MME+0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor y MME+DGEBA+endurecedor curadas durante 3 días a 25ºC …….. **270**

Figura IV.II.23 Energía a impacto de MME+0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curado durante 3 días a 40ºC. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar…….. **271**

Figura IV.II.24 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura a impacto de las probetas MME+0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor y MME+DGEBA+endurecedor curadas durante 3 días a 40ºC ……..…….. **272**

Figura IV.II.25 Energía a impacto de las probetas MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA curadas durante 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar…….. **274**

Figura IV.II.26 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA ensayadas a impacto curadas durante 3 días a distintas temperaturas……... **274**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura IV.II.27 Energía a impacto de las probetas MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA curadas durante 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar. **275**

Figura IV.II.28 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME +0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curado durante 3 días a 25ºC. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar…… **276**

Figura IV.II.29 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura a flexión de las probetas MME+0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor y MME+DGEBA+endurecedor curadas durante 3 días a 25ºC …….. **277**

Figura IV.II.30 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME +0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curado durante 3 días a 40ºC. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar……. **278**

Figura IV.II.31 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME recubierto con 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA curado 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar…… **279**

Figura IV.II.32 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME recubierto con 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil curado 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar…… **280**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

V. PROPIEDADES DE RECUBRIMIENTOS EPOXI-SÍLICE PIROGÉNICA CON DIFERENTE POLARIDAD SUPERFICIAL

Figura V.1 Grupos funcionales presentes en las superficies de las sílices pirogénicas Aerosil 200 (hidrofilica) y Aerosil R805 (hidrofóbica)…… **289**

Figura V.2 Espectros FTIR de transmisión de las sílices pirogénicas A200 y R805……..... **291**

Figura V.3 a) Isotermas de adsorción de N_2 a 77K de A200 y R805**.** b) Detalle de las isotermas a baja presión relativa. (o) corresponde a adsorción y (□) corresponde a desorción..... **293**

Figura V.4 Micrografías TEM de A200 y R805..... **295**

Figura V.5 Micrografías TEM de los recubrimientos curados 0.5%-2%A200/DGEBA+IPDA y 0.5%-2%R805/DGEBA+IPDA obtenidas a 60000 aumentos……..... **296**

Figura V.6 Distribución de tamaño de dominio de sílice pirogénica 0.5%-2%A200/DGEBA+IPDA y 0.5%-2%R805/DGEBA+IPDA…….. **297**

Figura V. 7 Curvas de flujo de las mezclas adhesivas A200 ó R805/DGEBA…..……... **299**

Figura V. 8 Representaciones del modelo de Casson aplicado a las mezclas A200 ó R805/DGEBA……. **301**

Figura V.9 Monitorización del tiempo de gel de las mezclas A200 ó R805/DGEBA+IPDA curadas a 40ºC…… **302**

Figura V.10 Termogramas DSC de los recubrimientos A200 ó R805/DGEBA+IPDA curados a 40ºC……...……. **305**

Figura V.11 Termogramas DSC de los recubrimientos A200 ó R805/DGEBA+IPDA curados completamente (segundo barrido)…….……..... **306**

Figura V.12 Propiedades viscoelásticas de los recubrimientos 0.5%A200/DGEBA+IPDA y 0.5%R805/DGEBA+IPDA curados a 40ºC durante 3 días. a) Variación del módulo elástico con la temperatura, b) variación de la tangente de pérdidas con la temperatura…….. **308**

Figura V.13 Propiedades viscoelásticas de los recubrimientos 2%A200/DGEBA+IPDA y 2%R805/DGEBA+IPDA curados a 40ºC durante 3 días. a) Variación del módulo elástico con la temperatura, b) variación de la tangente de pérdidas con la temperatura……..…….. **309**

Figura V.14 Resistencia al impacto del MME con recubrimientos A200 ó R805/DGEBA+IPDA curados a 40ºC durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar…….. **310**

Figura V.15 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura del MME con recubrimientos A200 ó R805/DGEBA+IPDA curados a 40ºC durante 3 días……..... **311**

Figura V.16 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME con recubrimientos A200 ó R805/DGEBA+IPDA curados durante 3 días a 40ºC. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar……..……. **312**

Figura V.17 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura del MME con recubrimientos A200 ó R805/DGEBA+IPDA curados a 40ºC durante 3 días……..... **313**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

APÉNDICE B. FIGURAS

Figura B.III.1 Valores del tiempo de gel de las mezclas de DGEBA con diferentes endurecedores amínicos curadas a 60ºC…….. **339**

Figura B.III.2 Ecuación de Arrhenius aplicada a los valores de tiempo de gel y temperaturas de curado de la reacción entre DGEBA e IPDAdil…… **339**

Figura B.III.3 Valores del tiempo de gel de la mezcla DGEBA-IPDA curada a diferentes temperaturas……... **340**

Figura B.III.4 Ecuación de Arrhenius aplicada a la mezcla DGEBA- IPDA…… **340**

Figura B.III.5 Termogramas DSC del DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 60ºC durante 3 días……... **341**

Figura B.III.6 Termogramas DSC del DGEBA+IPDA curado a diferentes temperaturas durante 3 días…….. **341**

Figura B.III.7 Termogramas DSC del DGEBA+IPDAdil curado a diferentes temperaturas durante 3 días…….. **342**

Figura B.III.8 Termogramas DSC del DGEBA+IPDA-TETA curado a diferentes temperaturas durante 3 días…….. **342**

Figura B.III.9 Propiedades viscoelásticas del DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos a 60ºC durante 3 días. a) Variación del módulo elástico con la temperatura, b) Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura……. **343**

Figura B.III.10 Valores de energía a impacto del MME con recubrimiento epoxi curado con diferentes endurecedores amínicos durante 3 días a 60ºC. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar…… **344**

Figura B.III.11 Valores de energía a impacto de las piezas MME con recubrimiento DGEBA+IPDAdil curadas durante 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar…… **345**

Figura B.III.12 Micrografías SEM (x 500) de los perfiles de fractura de las piezas de mármol MME con DGEBA+IPDAdil curadas durante 3 días a distintas temperaturas tras realizarse el ensayo de resistencia al impacto……... **346**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura B.III.13 Micrografías SEM (x 500) de los perfiles de fractura de las piezas de mármol MME con DGEBA+IPDA curadas durante 3 días a distintas temperaturas tras realizarse el ensayo de resistencia al impacto…….. **347**

Figura B.III.14 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura del MME ensayado a flexión en tres puntos con recubrimiento DGEBA curado con diferentes endurecedores amínicos durante 3 días a 40ºC…… **348**

Figura B.III.15 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas de MME con recubrimiento DGEBA+IPDA ensayadas a flexión curadas a diferentes temperaturas durante 3 días…….. **349**

Figura B.IV.I.1 Monitorización del tiempo de gel de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA a una temperatura de curado de 40ºC…….. **350**

Figura B.IV.I.2 Monitorización del tiempo de gel de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA a una temperatura de curado de 60ºC…….. **350**

Figura B.IV.I.3 a) Dependencia del tiempo de gel de la mezcla SiO_2/DGEBA+IPDA con la temperatura de curado. b) Ecuación de Arrhenius aplicada a los valores de tiempo de gel de la mezcla SiO_2/DGEBA+IPDA…… **351**

Figura B.IV.I.4 a) Dependencia del tiempo de gel de la mezcla 1%SiO_2/DGEBA+IPDA con la temperatura de curado. b) Ecuación de Arrhenius aplicada a los valores de tiempo de gel de la mezcla 1%SiO_2/DGEBA+IPDA…… **352**

Figura B.IV.I.5 a) Dependencia del tiempo de gel de la mezcla 2%SiO_2/DGEBA+IPDA con la temperatura de curado. b) Ecuación de Arrhenius aplicada a los valores de tiempo de gel de la mezcla 2%SiO_2/DGEBA+IPDA…… **353**

Figura B.IV.I.6 a) Dependencia del tiempo de gel de la mezcla 3%SiO_2/DGEBA+IPDA con la temperatura de curado. b) Ecuación de Arrhenius aplicada a los valores de tiempo de gel de la mezcla 3%SiO_2/DGEBA+IPDA…… **354**

Figura B.IV.I.7 Monitorización de la cinética de curado para la mezcla 0% SiO_2/DGEBA+IPDA. a) Velocidad de reacción. b) Grado de conversión o de entrecruzamiento……. **355**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura B.IV.I.8 Monitorización de la cinética de curado para la mezcla 1% SiO_2/DGEBA+IPDA. a) Velocidad de reacción. b) Grado de conversión o de entrecruzamiento…… **356**

Figura B.IV.I.9 Monitorización de la cinética de curado para la mezcla 2% SiO_2/DGEBA+IPDA. a) Velocidad de reacción. b) Grado de conversión o de entrecruzamiento……. **357**

Figura B.IV.I.10 Monitorización de la cinética de curado para la mezcla 3% SiO_2/DGEBA+IPDA. a) Velocidad de reacción. b) Grado de conversión o de entrecruzamiento…… **364**

Figura B.IV.I.11 Termogramas DSC de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curados a 60ºC durante 3 días……. **358**

Figura B.IV.I.12 Termogramas DSC del recubrimiento 0%SiO_2/DGEBA+IPDA curado a diferentes temperaturas……... **359**

Figura B.IV.I.13 Termogramas DSC del recubrimiento 1%SiO_2/DGEBA+IPDA curado a diferentes temperaturas……. **359**

Figura B.IV.I.14 Termogramas DSC del recubrimiento 2%SiO_2/DGEBA+IPDA curado a diferentes temperaturas……... **360**

Figura B.IV.I.15 Termogramas DSC del recubrimiento 3%SiO_2/DGEBA+IPDA curado a diferentes temperaturas……..... **360**

Figura B.IV.I.16 Propiedades viscoelásticas de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curados a 40ºC durante 3 días. a) Variación del módulo elástico con la temperatura, b) Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura..…… **361**

Figura B.IV.I.17 Propiedades viscoelásticas de los recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curados a 60ºC durante 3 días. a) Variación del módulo elástico con la temperatura, b) Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura…….. **362**

Figura B.IV.I.18 Propiedades viscoelásticas de los recubrimientos 0% SiO_2/DGEBA+IPDA curados durante 3 días a distintas temperaturas. a) Variación del módulo elástico con la temperatura, b) Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura……. **363**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura B.IV.I.19 Propiedades viscoelásticas de los recubrimientos 1% SiO_2/DGEBA+IPDA curados durante 3 días a distintas temperaturas. a) Variación del módulo elástico con la temperatura, b) Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura……. **364**

Figura B.IV.I.20 Propiedades viscoelásticas de los recubrimientos 2% SiO_2/DGEBA+IPDA curados durante 3 días a distintas temperaturas. a) Variación del módulo elástico con la temperatura, b) Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura……. **365**

Figura B.IV.I.21 Propiedades viscoelásticas de los recubrimientos 3% SiO_2/DGEBA+IPDA curados durante 3 días a distintas temperaturas. a) Variación del módulo elástico con la temperatura, b) Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura……. **366**

Figura B.IV.I.22 Resistencia al impacto del MME con recubrimientos SiO_2/DGEBA+IPDA curados a 60ºC durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar…… **367**

Figura B.IV.I.23 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con SiO_2/DGEBA+IPDA curadas durante a 60ºC 3 días tras realizarse el ensayo de resistencia al impacto……... **368**

Figura B.IV.I.24 Resistencia al impacto del MME con recubrimiento 0% SiO_2/DGEBA+IPDA curado durante 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar…… **368**

Figura B.IV.I.25 Micrografías SEM (X500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con 0% SiO_2/DGEBA+IPDA curadas durante 3 días a diferentes temperaturas tras realizarse el ensayo de resistencia al impacto……... **369**

Figura B.IV.I.26 Resistencia al impacto del MME con recubrimiento 1% SiO_2/DGEBA+IPDA curado durante 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar…… **369**

Figura B.IV.I.27 Micrografías SEM (X500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con 1% SiO_2/DGEBA+IPDA curadas durante 3 días a diferentes temperaturas tras realizarse el ensayo de resistencia al impacto…….. **370**

Figura B.IV.I.28 Resistencia al impacto del MME con recubrimiento 2% SiO_2/DGEBA+IPDA curado durante 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar…… **371**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura B.IV.I.29 Micrografías SEM (X500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con 2% SiO_2/DGEBA+IPDA curadas durante 3 días a diferentes temperaturas tras realizarse el ensayo de resistencia al impacto…….. **371**

Figura B.IV.I.30 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME con recubrimiento SiO_2/DGEBA+IPDA curado a 60ºC durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar……. **372**

Figura B.IV.I.31 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con SiO_2/DGEBA+IPDA curadas a 60ºC durante 3 días tras realizarse el ensayo de resistencia a la flexión……. **372**

Figura B.IV.I.32 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME con recubrimiento 0% SiO_2/DGEBA+IPDA curado durante 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar…… **373**

Figura B.IV.I.33 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con 0% SiO_2/DGEBA+IPDA curadas durante 3 días a diferentes temperaturas tras realizarse el ensayo de resistencia a la flexión en tres puntos…….. **373**

Figura B.IV.I.34 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME con recubrimiento 1% SiO_2/DGEBA+IPDA curado durante 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar…… **374**

Figura B.IV.I.35 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con 1% SiO_2/DGEBA+IPDA curadas durante 3 días a diferentes temperaturas tras realizarse el ensayo de resistencia a la flexión en tres puntos……... **374**

Figura B.IV.I.36 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME con recubrimiento 2% SiO_2/DGEBA+IPDA curado durante 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar…… **375**

Figura B.IV.I.37 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con 2% SiO_2/DGEBA+IPDA curadas durante 3 días a diferentes temperaturas tras realizarse el ensayo de resistencia a la flexión en tres puntos……... **375**

Figura B.IV.I.38 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME con recubrimiento 3% SiO_2/DGEBA+IPDA curado durante 3 días a distintas temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar…… **376**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura B.IV.I.39 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con 3% SiO_2/DGEBA+IPDA curadas durante 3 días a diferentes temperaturas tras realizarse el ensayo de resistencia a la flexión en tres puntos…….. **376**

Figura B.IV.II.1 Monitorización del tiempo de gel a 60ºC de las mezclas DGEBA+endurecedores y 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedores……. **377**

Figura B.IV.II.2 a) Dependencia del tiempo de gel de la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil con la temperatura de curado. b) Ecuación de Arrhenius aplicada a los valores de tiempo de gel de la mezcla 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil……. **378**

Figura B.IV.II.3 Termogramas DSC de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curadas a 40ºC durante 3 días……. **379**

Figura B.IV.II.4 Termogramas DSC de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curadas a 60ºC durante 3 días……. **379**

Figura B.IV.II.5 Propiedades viscoelásticas de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curadas a 60ºC durante 3 días. a) Variación del módulo elástico con la temperatura, b) Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura……. **380**

Figura B.IV.II.6 Propiedades viscoelásticas de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor y DGEBA+endurecedor curadas a 60ºC durante 3 días……. **381**

Figura B.IV.II.7 Propiedades viscoelásticas de las mezclas 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil curadas durante 3 días a diferentes temperaturas. a) Variación del módulo elástico con la temperatura, b) Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura……. **382**

Figura B.IV.II.8 Resistencia al impacto del MME con recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curado a 60ºC durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar…… **383**

Figura B.IV.II.9 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con 0% SiO_2/DGEBA+IPDA curadas a 60ºC durante 3 días tras realizarse el ensayo de resistencia al impacto……... **384**

Figura B.IV.II.10 Resistencia al impacto del MME con recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil curado durante 3 días a diferentes temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar……. **385**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura B.IV.II.11 Micrografías SEM (X500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con 0.5% SiO_2/DGEBA+IPDAdil curadas durante 3 días a diferentes temperaturas tras realizarse el ensayo de resistencia al impacto…… **386**

Figura B.IV.II.12 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con 0.5% SiO_2/DGEBA+IPDA curadas durante 3 días a diferentes temperaturas tras realizarse el ensayo de resistencia al impacto……... **387**

Figura B.IV.II.13 Resistencia a la flexión en tres puntos impacto del MME con recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+endurecedor curado a 60ºC durante 3 días. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar…… **388**

Figura B.IV.II.14 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con 0.5% SiO_2/DGEBA+endurecedor y DGEBA+endurecedor curadas a 40ºC durante 3 días tras realizarse el ensayo de resistencia a la flexión en tres puntos……. **389**

Figura B.IV.II.15 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las piezas de MME con 0.5% SiO_2/DGEBA+endurecedor y DGEBA+endurecedor curadas a 60ºC durante 3 días tras realizarse el ensayo de resistencia a la flexión en tres puntos……. **390**

Figura B.IV.II.16 Resistencia a la flexión en tres puntos del MME con recubrimiento 0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA curado durante 3 días a diferentes temperaturas. La línea punteada corresponde al MME sin consolidar…… **391**

Figura B.IV.II.17 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA-TETA ensayadas a flexión curadas durante 3 días a distintas temperaturas……. **391**

Figura B.IV.II.18 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDAdil ensayadas a flexión curadas durante 3 días a distintas temperaturas……... **392**

Figura B.IV.II.19 Micrografías SEM (x500) de los perfiles de fractura de las probetas MME+0.5%SiO_2/DGEBA+IPDA ensayadas a flexión curadas durante 3 días a distintas temperaturas……... **392**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante