

eman ta zabal zazu



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Facultad de Ciencias Químicas

Grado en Química

TRABAJO DE FIN DE GRADO

Mezclas resina epoxi / policaprolactona con memoria de forma: Síntesis y
caracterización

Autor: Iker Razquin Martin

Dirigido por: Dra. María Lourdes Irusta Maritxalar

Dra. Alba González Vives

Fecha: 4 de Septiembre de 2019

Contenido

Resumen	1
Abstract	2
1. Introducción.....	3
1.1 Resina epoxi.....	3
1.2 Memoria de forma.....	6
1.3 Materiales autorreparables y reprocesables.....	9
1.4 Mezclas basadas en policaprolactona, estudios realizados.....	12
1.5 Objetivos.....	14
2. Parte experimental.....	15
2.1 Reactivos	15
2.2 Dispositivos y equipo utilizado	16
2.3 Síntesis de la mezcla DGEBA/PCL con agentes de curado DDS, DDM y DSS	17
2.3.1 Síntesis DGEBA/PCL con agente de curado DDS.....	18
2.3.2 Síntesis DGEBA/PCL con agente de curado DDM.....	19
2.3.3 Síntesis DGEBA/PCL con agente de curado DSS y mezclas DDM/DSS...	20
2.4 Ensayos de fijación y recuperación.....	21
2.4.1 Procedimiento para DGEBA/PCL curado con DDM.....	21
2.4.2 Procedimiento para DGEBA/PCL curado con DSS.....	22
2.4.3 Procedimiento para memoria de forma reprogramable.....	23
3. Caracterización.....	24
3.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	24
3.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	25
3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	25
3.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	26
3.5 Análisis Termo Mecánico Dinámico (DMTA).....	26
4. Resultados y discusión	28
4.1 Sistema epoxi/PCL con DDS.....	28
4.1.1 Síntesis DGEBA/PCL curado con DDS	28
4.1.1 Estudio de las cinéticas de curado para el sistema DGEBA/PCL en presencia de DDS a través de la técnica FTIR-ATR.....	30
4.1.2 Morfología del material.....	35
4.1.3 Estudio de la memoria de forma	36
4.1.4 Discusión de resultados.....	37
4.2 Sistema epoxi/PCL con DDM.....	39

4.2.1	Síntesis DGEBA/PCL con DDM.....	39
4.2.2	Estudio de las cinéticas de curado para el sistema DGEBA/PCL curadas mediante DDM a través de la técnica FTIR-ATR.....	47
4.2.3	Estudio de las cinéticas de curado para el sistema DGEBA/PCL curadas con DDM a través de la técnica DSC.	50
4.2.4	Morfología del material.....	53
4.2.5	Estudio de la memoria de forma	55
4.2.6	Ensayos termo mecánico dinámicos (DMTA) para las mezclas DGEBA/PCL con agente de curado DDM.....	59
4.2.7	Discusión de resultados.....	62
4.3	Sistema epoxi/PCL con DSS	63
4.3.1	Síntesis DGEBA/PCL con DSS.....	63
4.3.2	Síntesis DGEBA/PCL con DDM/DSS 50/50 y 75/25	64
4.3.1	Estudio de las cinéticas de curado para el sistema DGEBA/PCL en presencia de DSS a través de la técnica FTIR-ATR.....	65
4.3.1	Estudio de las cinéticas de curado para el sistema DGEBA/PCL en presencia de DSS a través de la técnica DSC.	68
4.3.2	Morfología del material.....	71
4.3.3	Estudio de la memoria de forma	71
4.3.4	Reprocesado	77
4.3.5	Ensayos termo mecánico dinámicos (DMTA) para la mezcla DGEBA/PCL 50/50 con agente de curado DSS y sus mezclas	79
4.3.6	Discusión de los resultados	82
5.	Conclusiones.....	83
	Conclusions	84
6.	Bibliografía	85
7.	Apéndices	88
7.1	Caracterización de los reactivos.....	88
7.2	Espectros IR de la separación de fases.....	99
7.3	Estudio de las cinéticas de curado para el sistema DGEBA/PCL en presencia de DDM a través de la técnica FTIR-ATR.....	107
7.4	Estudio de las cinéticas de curado para el sistema DGEBA/PCL curadas con DDM a través de la técnica DSC.....	117
7.5	Estudio de las cinéticas de curado para el sistema DGEBA/PCL en presencia de DSS a través de la técnica FTIR-ATR.	122
7.6	Estudio de las cinéticas de curado para el sistema DGEBA/PCL en presencia de DSS a través de la técnica DSC.....	128

Resumen

En este trabajo se ha realizado la síntesis de mezclas DGEBA/PCL con los diferentes agentes de curado. Debido a la imposibilidad de reciclar y reprocesar materiales termoestables, se han sintetizado resinas epoxi reprocesables y con memoria de forma.

Los agentes de reticulación utilizados en este trabajo han sido agentes de curado convencionales, los cuales tienen una amina la cual reacciona con los grupos epoxi produciendo la reticulación. Cabe destacar que uno de los agentes de curado utilizados contiene un enlace dinámico en su estructura química lo que podría permitir el posterior reprocesado del material.

Con los agentes de curado convencionales sin enlaces dinámicos, se han conseguido mezclas DGEBA/PCL las cuales presentan memoria de forma cuando se utiliza el 4,4'-diamino difenil metano (DDM) como agente de curado. Sin embargo, utilizando el 4,4'-diamino difenil sulfona (DDS) como agente de curado las mezclas no presentan memoria de forma ya que la matriz no está constituida por la resina epoxi.

Utilizando el agente que contiene enlaces dinámicos se ha logrado un material con memoria de forma que puede ser reprogramada, lo que puede ser muy interesante en el desarrollo de nuevos materiales inteligentes.

Abstract

In this work the synthesis of DGEBA/PCL mixtures with different curing agents have been carried out. Due to the impossibility of recycling and reprocessing thermostable materials, a reprocessable and shape memory material has been synthesized.

The crosslinking agents which have been used in this work are the conventional curing agents. These agents have an amine which reacts with the epoxy producing the crosslinking. It should be noted that one of the curing agents contains a dynamic bond in its chemical structure that could allow subsequent later reprocessability of the material.

With these conventional curing agents without dynamic bonds, DGEBA/PCL mixtures have been achieved with shape memory properties when the 4,4 - Diaminodiphenylmethane (DDM) was used. But if the curing agents (that) used was the 4,4 -Diaminodiphenyl sulfone DDS, the mixtures did not present shape memory properties due to fact that the matrix was not constituted by epoxy resin.

Using the curing agents which have dynamic bonds has been achieved a material with shape memory properties that can be reprogrammed, has been achieved. This can be very interesting in the development of new intelligent materials.

1. Introducción

1.1 Resina epoxi

Las resinas epoxi son muy utilizadas en la vida cotidiana para diferentes aplicaciones. Estas aplicaciones varían desde lo más cotidiano como pinturas o adhesivos hasta la industria aeroespacial, electrónica o materiales biomédicos. La resina epoxi se usa para pinturas debido a su resistencia a la corrosión y a sus buenas propiedades como la procesabilidad, resistencia química y versatilidad [1].

En adhesivos es donde mayor uso tiene la resina epoxi. Estos adhesivos son utilizados desde automoción hasta la industria aeroespacial pasando por objetos de uso común como las bicicletas o para edificios [2] [3] [4] [5] Figura 1.1 [6].

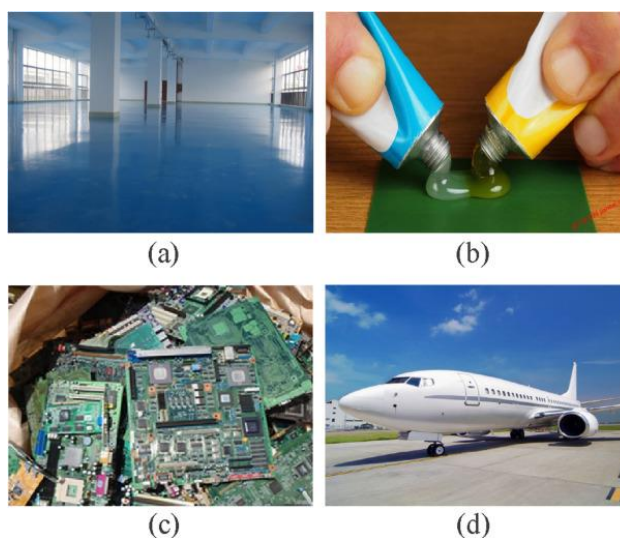


Figura 1.1. Aplicaciones de resina epoxi. (a) Construcción, (b) adhesivos, (c) electrónica, (d) aeroespacial.

La resina epoxi es un prepolímero de bajo peso molecular formado mediante polimerización por etapas. La resina epoxi se caracteriza por tener un bajo peso molecular y contiene grupos epoxi (Figura 1.2) al final de la cadena [6].

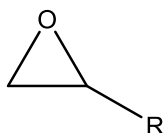


Figura 1.2. Estructura general grupo epoxi.

Las resinas epoxi fueron descubiertas en 1909 por Prileschajew. El grupo epoxi está formado por la unión de dos carbonos que a su vez cada uno de ellos está unido a un

oxígeno. El prepolímero de la resina epoxi está formado por dos grupos epoxi en cada extremo de la molécula [6].

La resina epoxi más utilizada en la industria es la que tiene como monómero el Bisfenol A diglicidil éter (DGEBA) (Figura 1.3). Este monómero está formado por la reacción entre la epiclorhidrina (Figura 1.4) y el bisfenol, A (Figura 1.5) con una cantidad estequiométrica de NaOH, mediante polimerización por etapas. Tras la reacción se forma el prepolímero de bajo peso molecular que contiene los dos grupos epoxi al final de cada cadena [7].

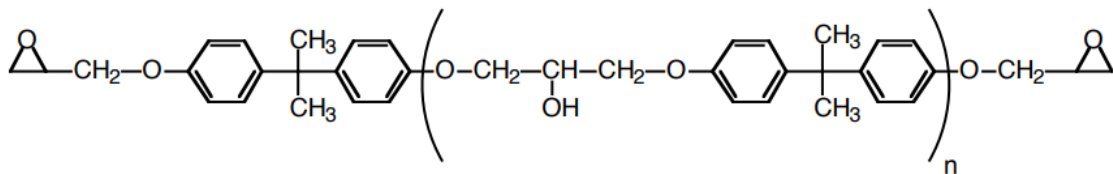


Figura 1.3. Estructura prepolímero DGEBA.

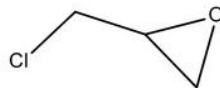


Figura 1.4. Estructura química epiclorhidrina.

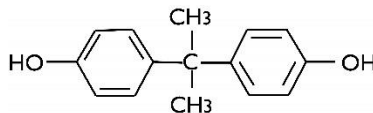


Figura 1.5. Estructura Bisfenol A.

A partir del prepolímero y utilizando agentes de reticulación, se obtiene el material final reticulado. Para obtener el polímero reticulado se utilizarán los grupos epoxi del final de la molécula para poder producir el entrecruzamiento y reticular posteriormente.

El reticulado se realiza con agentes de curado (normalmente diaminas) y aumentando la temperatura, lo que provoca una reacción de las aminas con los grupos epoxi para darse el entrecruzamiento de las cadenas como se muestra en la Figura 1.6 [8].

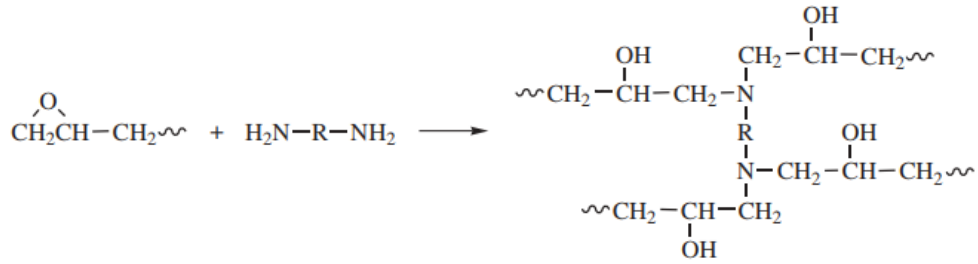


Figura 1.6. Esquema de la reacción de entrecruzamiento entre la resina epoxi y una diamina [8].

Aparte de los agentes convencionales que son las aminas también se pueden utilizar como agentes reticulares otros compuestos como los, anhídridos, agentes catalíticos o foto iniciadores.

Tal y como se ha comentado los agentes de curado más utilizados para el entrecruzamiento son las aminas, como por ejemplo el 4,4'-diamino difenil metano (DDM) (Figura 1.7) y la 4,4'-diamino difenil sulfona (DDS) (Figura 1.8).

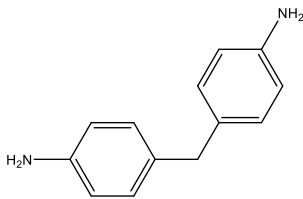


Figura 1.7. Estructura Química DDM.

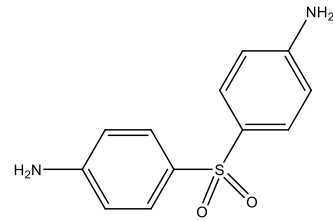


Figura 1.8. Estructura Química DDS.

Debido a la reticulación entre el grupo epoxi y la amina se obtiene un material donde las cadenas están entrecruzadas formando una red termoestable.

Los termoestables son polímeros que están entrecruzados mediante enlaces covalentes que forman una red tridimensional (Figura 1.9).

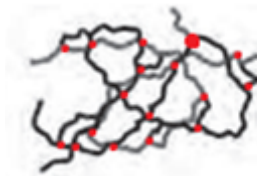


Figura 1.9. Estructura de los polímeros termoestables.

Este entrecruzamiento proporciona rigidez al material, alta estabilidad térmica, alta estabilidad dimensional y buenas propiedades de aislamiento térmico y eléctrico.

Debido a estos enlaces covalentes los polímeros termoestables no se pueden ni disolver, ni fundir ya que están formados por enlaces covalentes lo que origina una de las desventajas de estos materiales: la imposibilidad de ser reciclados.

Sin embargo y gracias a estos enlaces covalentes la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m) son mayores que en el caso de otros polímeros como por ejemplo las poliolefinas que tienen T_g bajas. Hay diversos tipos de polímeros termoestables como las resinas fenólicas, resinas epoxi, poliésteres, poliuretanos y siliconas [9].

1.2 Memoria de forma

Los materiales con memoria de forma (SMP) son materiales que al aplicarles un estímulo ya puede ser temperatura, campo magnético o campo eléctrico cambian de una forma programada con anterioridad a su forma original. El estímulo más estudiado y más utilizado para que estos materiales cambien de forma es la temperatura [10].

Estos materiales desde que se descubrieron se han utilizado en diferentes ámbitos desde el área médica como la ortodoncia, hasta en la obtención de materiales biodegradables [11]. También se han utilizado en la ingeniería de automoción como en los dispositivos de control de aire acondicionado etc. [12]. Los materiales SMP según su naturaleza también se utilizan por su buena biocompatibilidad en el organismo en aplicaciones biomédicas [13].

Generalmente estos materiales con memoria de forma contienen dos tipos de estructuras, la primera una estructura dimensionalmente estable y una segunda estructura que se caracteriza por tener una transición normalmente (T_g o T_m) por encima de la cual el material puede ser deformado mientras que por debajo de la misma el material es rígido. Esta transición actúa como "interruptor" de la memoria de forma [14], [15].

En la Figura 1.10 se observa la estructura de estos materiales compuestos por las 2 estructuras mencionadas.

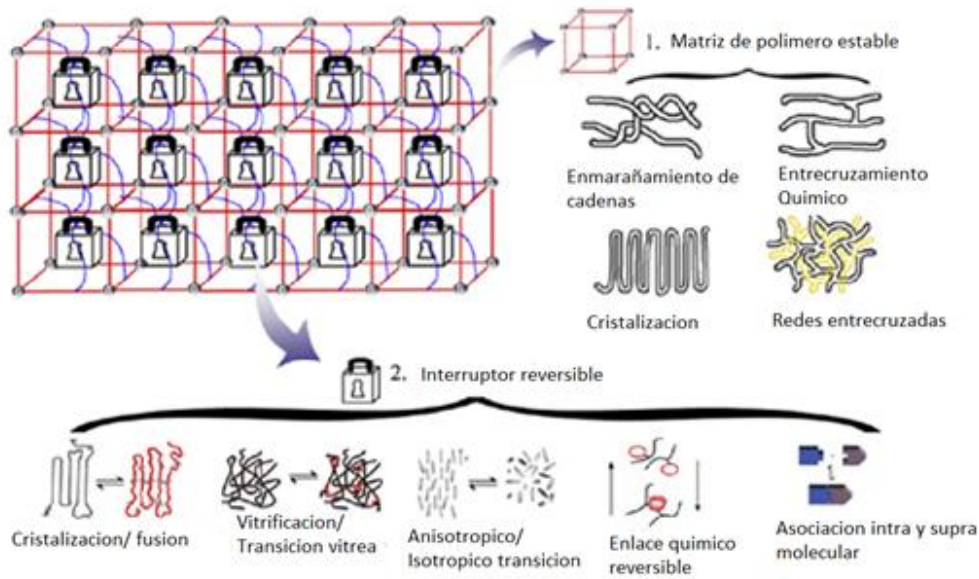


Figura 1.10. Estructura de los materiales con Memoria de forma [14].

La estructura estable (marcada como 1 en la Figura 1.10 puede estar formada o por interacción física como son los enmarañamientos de cadena, enlaces covalentes entre cadenas reticuladas, cristalizada o por dos redes interconectadas parcialmente sin enlace químico entre ellas. Esta estructura tiene la función de mantener la forma y la rigidez al producir el estímulo que activa la segunda estructura.

La segunda estructura es la que actúa como "interruptor" siendo una estructura con propiedades reversibles que proporciona la memoria de forma. Esta al recibir el estímulo sufre un cambio en su estructura ya sea cristalizar o fundir, vitrificación o pasar al estado cauchoso, transición anisotrópica o isotrópica, entrecruzamiento reversible o asociación disociación supramolecular. Este cambio en la estructura permite deformar el material.

Para que al programar una forma vuelva a la forma original es necesario que se dé una deformación elástica en el material. Al darse una deformación elástica, el material almacena energía y es capaz de volver a la forma anterior. Si en cambio la deformación fuera una deformación plástica, el material no almacenaría energía y no podría recuperar la forma.

Estos cambios en la estructura permiten programar una forma temporal y posteriormente hacen que el material recupere la forma original. Una descripción del proceso de memoria de forma de un material que presenta la temperatura como estímulo, se representa en la Figura 1.11.

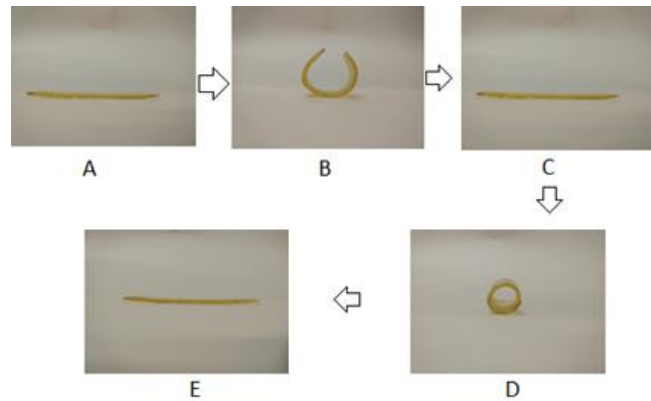


Figura 1.11. Imágenes del proceso de fijación/ recuperación de forma de un material con memoria de forma.

Inicialmente se observa el polímero en su forma fija (A). Al aplicar temperatura la estructura reversible, como se observa en la Figura 1.10, funde y es posible programar una forma si se deforma en caliente y se enfría manteniendo la forma (B). Si la muestra vuelve a someterse a una temperatura superior a la fusión, sin mantener la deformación vuelve a su estado inicial ya que la red estable libre de tensión recupera su forma (C), y el ciclo se puede repetir programando otra forma diferente que en el caso anterior (D) y volviendo a su forma inicial [14].

En el caso de un material que no presenta memoria de forma, puede programarse una forma al material, pero al volver a someterlo al estímulo, no recupera su forma inicial tal y como se observa en la (Figura 1.12).



Figura 1.12. Imágenes del proceso de fijación/ recuperación de forma de un material sin memoria de forma.

Si nos referimos a la estructura reversible, un material utilizado habitualmente con este fin es la policaprolactona (PCL) (Figura 1.13).

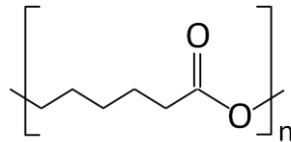


Figura 1.13. Estructura de la PCL.

La PCL es un poliéster biodegradable semicristalino con un punto de fusión de 60 °C [16] y una temperatura de transición vítrea de -60 °C [16]. Gracias a este punto de fusión tan bajo y a la elevada capacidad de cristalización que presenta, es apropiado para el uso en materiales con memoria de forma.

La PCL es sintetizada por dos métodos diferentes, por la condensación del ácido 6-hidroxicaproico o por polimerización de apertura del anillo de la ϵ -caprolactona. [17]. La reacción más utilizada es la de apertura del anillo de caprolactona cuya reacción general está representada en la Figura 1.14.

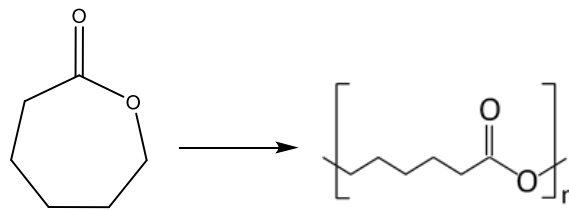


Figura 1.14. Reacción general de apertura del anillo de ϵ -caprolactona para la formación de la PCL.

Como estructura estable son utilizados diferentes tipos de materiales, pero los más utilizados son los materiales termoestables, como por ejemplo las resinas epoxi, poliuretanos y resinas fenólicas.

1.3 Materiales autorreparables y reprocesables

Es bien conocido que los materiales plásticos habituales están producidos a partir del petróleo y que ésta es una materia prima de origen no renovable. Debido a esto, en los últimos años existe un creciente interés en sustituir la materia prima por otras de origen renovable.

Sin embargo, el uso de materias de origen renovable no es la única alternativa para aumentar la sostenibilidad de los procesos de producción. El reciclado de los materiales y su reparación permite también desarrollar procesos más "verdes" y avanzar en el concepto de la economía circular.

El reciclado de los materiales poliméricos es importante debido a la cantidad de plástico que se crea en el mundo. En el mundo la producción de plásticos en 2016 fue de 335 millones de toneladas en un año y solo en Europa se produjeron en 2016, 60 millones de toneladas de plástico. Sin embargo, en dicho año, en Europa se recicló solo el 31% del plástico [18].

Para que no todo lo utilizado acabe como residuo, en los últimos años se está trabajando en el concepto denominado como economía circular (Figura 1.15). Este concepto tiene como objetivo reducir la entrada de los materiales, así como su producción reduciendo el consumo y desperdicio de las materias primas [19].



Figura 1.15. Ilustración de la economía circular.

Para el reciclado de polímeros se emplean tres modos diferentes: mecánico, químico y energético. El mecánico trata sobre darle una forma nueva al material mediante la fusión y la cristalización de este. El químico se basa en partiendo del producto final de una síntesis polimérica volver a conseguir los monómeros y que sean aptos para volver a usarlos en otra síntesis. Y el tercer tipo, el energético, es la utilización del polímero como combustible obteniendo energía [20].

Los polímeros con memoria de forma mencionados en el apartado anterior son materiales inteligentes que están siendo utilizados en numerosos campos como la medicina y la industria aeroespacial. Sin embargo, debido a su estructura, presentan un claro inconveniente que es la incapacidad de ser reparados y reprocesados. Este

hecho está originado por la presencia de la red termoestable necesaria para fijar la forma y los enlaces covalentes que la conforman. Esta red, está reticulada y no puede fluir lo que limita las opciones de estos materiales de ser reprocesados.

Debido a estos problemas, en los últimos años se están desarrollando diferentes estrategias que permiten el reciclado de estos materiales.

La formación de enlaces covalentes reversibles en las estructuras reticuladas da lugar a polímeros autorreparables y reprocesables. Estos materiales no se autorreparan ni se reprocesan solos, sino que mediante un estímulo externo como la temperatura son capaces de llevar a cabo dicha acción.

Algunos de los diferentes tipos de enlaces covalentes dinámicos reversibles se muestran en la Figura 1.16 [21].

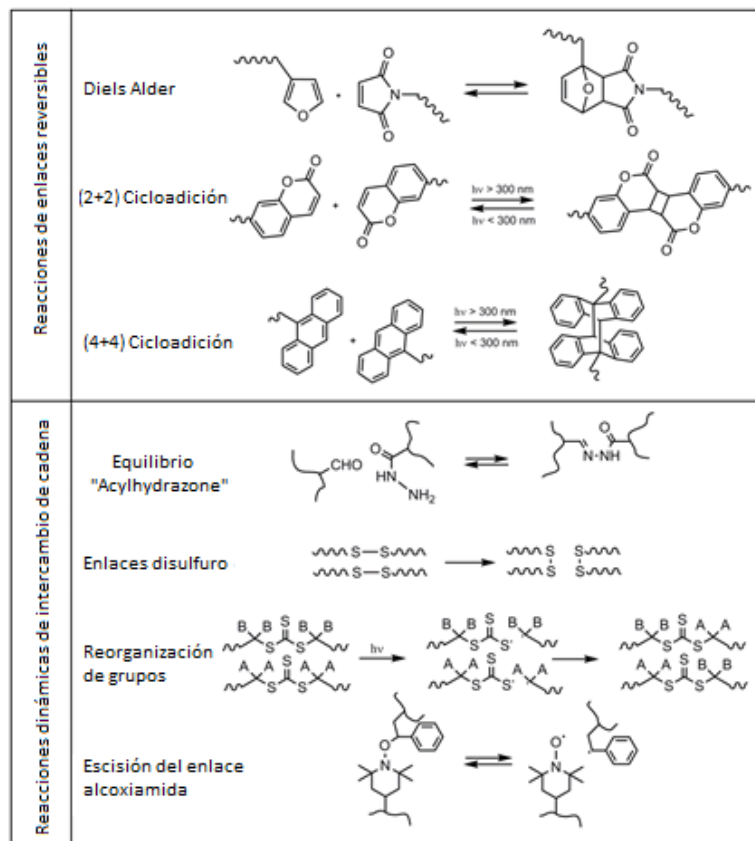


Figura 1.16. Diferentes tipos de enlaces covalentes dinámicos.

Mediante la presencia de estos enlaces es posible reprocesar materiales termoestables. Los materiales termoestables que contienen este tipo de enlaces se conocen con el nombre de "vitrimeros" [22].

Los vitrímeros son materiales con enlaces covalentes intercambiables que otorgan a la red la capacidad de cambiar su forma, repararse, reciclarse y reprocesarse [22] [23]. Las redes con estos enlaces otorgan a la red maleabilidad y la viscosidad está controlada por estos enlaces dinámicos [24].

Estas propiedades son debidas a que estos enlaces covalentes están siempre en movimiento intercambiándose continuamente y haciendo que disminuya la densidad de la red y por lo tanto el material fluye [25]. Estos vitrímeros están siempre conectados entre ellos, aunque el enlace vaya intercambiándose, como se observa en la Figura 1.17 [24], que muestra la reacción de intercambio de enlaces disulfuro.

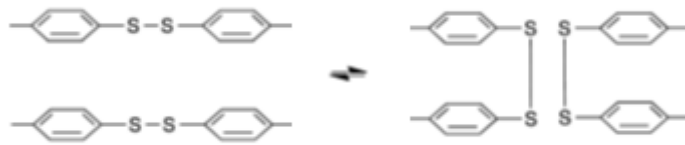


Figura 1.17. Reacción de intercambio dinámica de los enlaces disulfuro.

1.4 Mezclas basadas en policaprolactona, estudios realizados.

Las mezclas con memoria de forma basadas en PCL han sido en los últimos años de gran interés debido a la gran capacidad de cristalización de la PCL. Estos materiales también presentan gran capacidad de fijación y una gran rapidez de recuperación.

La PCL es el material que provoca la transición de memoria de forma. Uno de los materiales que más se utilizan como base fija es la resina epoxi. Así en la literatura se pueden encontrar ejemplos de materiales que presentan memoria de forma donde se han mezclado la PCL y la resina epoxi produciéndose el curado de la epoxi vía térmico [26] o vía catiónica [10].

Una de las desventajas que presentan estos materiales es que tal y como se ha comentado no se pueden reprocesar. En este sentido hay que destacar que en literatura se pueden encontrar trabajos donde la resina epoxi se ha curado con diaminas que contienen enlaces dinámicos disulfuro. Concretamente con 4,4-Ditionilina (DSS) cuya estructura contiene el enlace azufre-azufre como se muestra en la Figura 1.18.

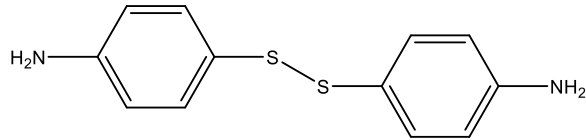


Figura 1.18. Estructura Química DSS.

La introducción de este tipo de enlaces en la estructura de la resina epoxi hace que este material se pueda reprocesar. La Figura 1.19 muestra un esquema de la resina reticulada con este tipo de agente.

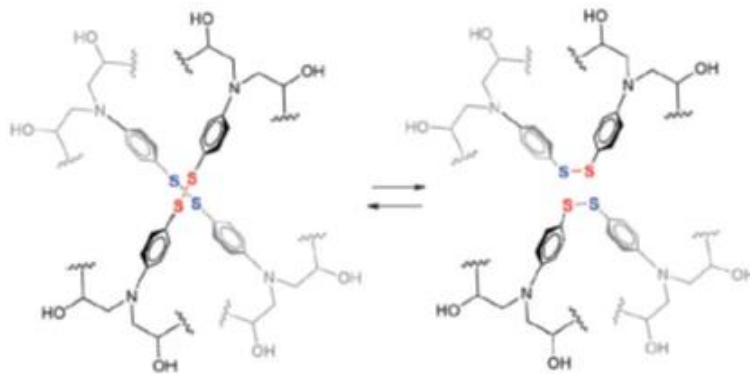


Figura 1.19. Enlaces disulfuro en la resina epoxi [27].

Sin embargo, este tipo de enlaces no se han introducido en mezclas epoxi/PCL con memoria de forma. La introducción de enlaces reversibles en estas mezclas puede ser interesante desde el punto de vista que permitiría la reciclabilidad de la mezcla. Además, al representar la resina epoxi obtenida por este método mediante enlaces reversibles se podría cambiar la forma permanente de la red lo que podría ser de gran interés.

1.5 Objetivos

El presente trabajo es parte de un proyecto del ministerio denominado "Resinas epoxi reciclables para aplicaciones avanzadas y sostenibles" MAT2017-84116-R. El objetivo global de este proyecto es obtener resinas epoxi más respetuosas con el medio ambiente.

Como se ha mencionado anteriormente las resinas epoxi son materiales que no se pueden reciclar ni reutilizar. Por tanto, el objetivo general de este trabajo es obtener resinas epoxi con memoria de forma que se puedan reciclar y reutilizar. Para ello se utilizarán agentes de curado con enlaces covalentes reversibles. Este estudio estará basado en los enlaces disulfuro.

Para conseguir el objetivo general del proyecto se llevaron a cabo los siguientes estudios:

- 1- Preparación de una mezcla termo curable a base de resina epoxi con PCL.
- 2- Curado de la mezcla resina epoxi/PCL con agentes de curado convencionales.
- 3- Curado de mezclas resina epoxi con agentes de curado reversibles.
- 4- Ensayos de memoria de forma.
- 5- Obtención de materiales reutilizables con memoria de forma.

2. Parte experimental

En este apartado se explicarán los dos métodos de síntesis empleados en este proyecto. Uno que concierne a la obtención de la mezcla resina epoxi/PCL y agentes de curado convencionales y el otro el correspondiente a la obtención de mezcla resina epoxi/PCL con agentes de curado reversibles. También se describen los reactivos usados y sus características, el material empleado y los dispositivos de reacción empleados.

2.1 Reactivos

Los reactivos utilizados en este trabajo se muestran en la Tabla 2.1 y Tabla 2.2.

Tabla 2.1. Reactivos utilizados y sus siglas.

Nombre de Reactivo	Siglas del reactivo
Bisfenol A diglicidil éter	DGEBA
Policaprolactona	PCL
4,4'-diamino difenil sulfona	DDS
4,4'-diamino difenil metano	DDM
4,4- Ditioanilina	DSS

Tabla 2.2. Reactivos y datos de la ficha técnica.

Reactivos	DGEBA	PCL	DDS	DDM	DSS
Numero CAS	1675-54-3	24980-41-4	80-08-0	101-77-9	722-27-0
MW (g/mol)	340.41	50000	248.30	198.3	248.37
Densidad (g/ml)	1.16	-	-	-	-
Tg (°C)	-20	-60	-	-	-
Tm (°C)	42	60	176	89	77
Casa	Sigma- Aldrich	Perstorp	Sigma - Aldrich	Sigma- Aldrich	Tokyo chemical industry CO

2.2 Dispositivos y equipo utilizado

El material utilizado en el siguiente trabajo es el mostrado en la Tabla 2.3

Tabla 2.3. Material utilizado.

Material
Soporte metálico
Agitador mecánico (IKA-WERKE)
Varilla de vidrio
Matraz de fondo redondo de 50 mL
Placa calefactora (IKARET control/ T)
Baño de aceite
Termopar (IKA labortech)
Tapón de vidrio

El montaje mostrado en la Figura 2.1 es el utilizado para las síntesis.



Figura 2.1. Dispositivo de reacción.

En cuanto a los equipos utilizados se encuentra un horno Selecta Dryterm 2000787 y una prensa con calentamiento "hot pressing" Specac M27544 mostrada en la Figura 2.2 y un dispositivo de calentamiento Specac 4000 Series High Stability Temperature Controller.

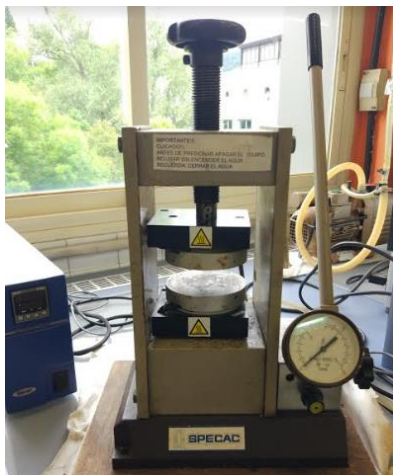


Figura 2.2. "Hot Pressing" Prensa con calentamiento.

2.3 Síntesis de la mezcla DGEBA/PCL con agentes de curado DDS, DDM y DSS

La síntesis de las mezclas DGEBA/PCL y el curado de las mismas se realizó con dos agentes de curado convencionales diferentes que son el 4,4'-diamino difenil metano (DDM) y el 4,4'-diamino difenil sulfona (DDS) (Figura 1.7 y Figura 1.8) y un agente reversible el 4,4' ditionilina (DSS) (Figura 1.18).

El montaje empleado para la síntesis de las mezclas se muestra en la Figura 2.1.

El procedimiento utilizado se describe a continuación:

El DGEBA se añade en estado líquido y la PCL en polvo para mejorar el mezclado de ambos componentes.

La funcionalidad del DGEBA es de 2 debido a que cada molécula tiene 2 grupos epoxi y la de los agentes de curado convencionales (DDM, DDS y DSS) es 4 porque cada amina reacciona con dos grupos epoxi y cada agente de curado contiene dos aminas (Figura 2.3). Por lo tanto, para que la estequiometría de la reacción sea 1:1 es necesario calcular los gramos necesarios del agente de curado teniendo en cuenta esta funcionalidad.

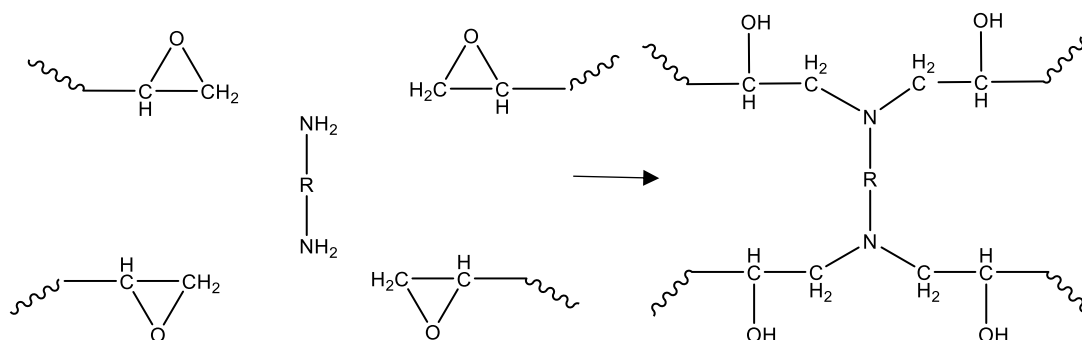


Figura 2.3. Reacción de reticulación.

En los siguientes apartados, se describirá la síntesis de las formulaciones llevadas a cabo con diferentes agentes de curado.

2.3.1 Síntesis DGEBA/PCL con agente de curado DDS

Las mezclas fueron realizadas con diferente porcentaje de DGEBA/PCL. En concreto con las proporciones 50/50 y 60/40.

Las cantidades teóricas empleadas de DGEBA, PCL y DDS se muestran en la Tabla 2.4:

Tabla 2.4. Cantidades teóricas para la síntesis DGEBA/PCL con DDS.

Composición (DGEBA/PCL)	Peso DGEBA (g)	Peso PCL (g)	Peso DDS (g)
50/50	2	2	0.73
60/40	2	1.33	0.73

Antes de empezar el baño de calentamiento deberá de estar a la temperatura de 120 °C. Primero se añade la DGEBA y la PCL en el reactor de 50 mL a 120 °C y se espera a que los dos componentes estén fundidos. Una vez que estén los dos componentes en estado líquido se comienza la agitación a 200 rpm durante 30 minutos hasta que la mezcla sea homogénea. Tras observar que la muestra esté homogénea, se aumenta la temperatura a 140 °C y una vez alcanzada dicha temperatura se añade en el reactor el DDS en cantidades estequiométricas como se ha mencionado anteriormente y se sigue agitando a 200 rpm durante 1 hora y 40 minutos hasta que la mezcla sea homogénea. Tras pasar este tiempo, la mezcla viscosa se retira del reactor y se procede al proceso de curado.

Para el proceso de curado primero es necesario realizar filmes utilizando una prensa con calentamiento denominada "hot pressing" (Figura 2.2). Los filmes se obtienen de 0.5 micras de espesor añadiendo 0.2-0.3 gramos de muestra en el molde de la placa

calefactora. Las condiciones para realizar los filmes son, primero 180 °C sin presión durante 5 minutos y después ejercer 5 toneladas de presión y a dicha temperatura durante 5 minutos.

Una vez realizados los filmes se realiza el proceso de curado. Para ello se introducen los filmes en un horno a 180 °C y se curan durante 18 horas.

2.3.2 Síntesis DGEBA/PCL con agente de curado DDM

Las mezclas han sido realizadas con diferente porcentaje de DGEBA y PCL, en concreto con las proporciones 50/50, 60/40 y 40/60 de DGEBA/ PCL, respectivamente.

Las cantidades de DGEBA/PCL y DDM utilizadas en cada reacción se muestran en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5. Cantidades teóricas para la síntesis DGEBA/PCL y DDM.

Composición (DGEBA/PCL)	Peso DGEBA (g)	Peso PCL (g)	Peso DDM (g)
50/50	4	4	1.16
60/40	4	2.66	1.16
40/60	3	4.5	0.87

Se modificarán las condiciones de obtención de la mezcla puesto que la temperatura de fusión del DDM es inferior a la del DSS como se ha mostrado en la Tabla 2.2. Para este sistema primero se añade la DGEBA y la PCL en el reactor de 50 mL a 100 °C. Una vez que los dos componentes se hayan fundido se procederá a agitar a 50 rpm durante 1 hora.

Una vez que la mezcla sea homogénea, se añadirá el DDM al reactor a 100 °C y se mantendrá la agitación de 50 rpm durante 30 minutos hasta que la mezcla sea homogénea. Una vez que la mezcla sea homogénea se retira del reactor y se almacena en el frigorífico debido a que la mezcla puede curar a temperatura ambiente.

Para el proceso de curado, se realizaron filmes en el hot pressing, primero 5 minutos a 100 °C y después aplicando 5 toneladas de presión a 100 °C durante otros 5 minutos. Tras realizar los filmes en el hot pressing el proceso de curado se llevó a cabo a 100 °C durante 16 horas en el horno.

2.3.3 Síntesis DGEBA/PCL con agente de curado DSS y mezclas DDM/DSS

La síntesis del polímero con el agente de curado reversible (DSS) se llevó a cabo con diferentes proporciones del mismo agente de curado y con el agente DDM.

Las cantidades teóricas para cada producto son:

Tabla 2.6. cantidades teóricas para la síntesis DGEBA/PCL con DSS.

Composición	Peso DGEBA (g)	Peso PCL (g)	Peso DSS (g)	Peso DDM (g)
50/50 (DGEBA/PCL) 0/100 DDM/DSS	4	4	1.45	0
50/50 (DGEBA/PCL) 50/50 DDM/DSS	4	4	0.73	0.83
50/50 (DGEBA/PCL) 75/25 DDM/DSS	4	4	0.36	1.24

Las síntesis con diferentes proporciones de agentes de curado se realizaron para una composición 50/50 (DGEBA/PCL) y el procedimiento experimental realizado es el siguiente:

Primero se añade al reactor de 50 mL el DGEBA líquido y la PCL en polvo y se calienta la mezcla a 100 °C hasta que la temperatura se estabilice y se funde el material. Una vez esté fundida la mezcla se comienza la agitación a 50 rpm durante 1 hora.

Después, y una vez transcurra la hora de mezclado, se añade la cantidad estequiométrica de los agentes de curado correspondientes y se continúa la agitación a 100 °C y 50 rpm durante 30 minutos.

Una vez la mezcla sea homogénea se retira del reactor y se hacen los filmes en la placa calefactora a 100 °C durante 50 minutos y después a 100 °C, pero con 5 toneladas de presión durante 5 minutos. El proceso de curado se lleva a cabo en la estufa a 100 °C durante 16 horas.

2.4 Ensayos de fijación y recuperación

En este apartado se explicará el procedimiento empleado para llevar a cabo los ensayos de fijación y recuperación de las mezclas epoxi/PCL curadas con diferentes agentes de curado.

2.4.1 Procedimiento para DGEBA/PCL curado con DDM

Para las muestras curada con el agente de curado DDM se utilizaron los siguientes procedimientos para realizar los ensayos visuales y manuales de memoria de forma:

Para el estudio de memoria de forma visual, primero se introdujo la muestra en agua caliente a 80 °C durante 10 segundos y se le dio la forma deseada de manera manual. Después esta muestra deformada se introdujo en agua a temperatura ambiente durante 20 segundos y para finalizar se volvió a introducir el material en agua caliente a 80 °C y se observó si recuperaba la forma inicial (Figura 2.4).



Figura 2.4. Ciclo al que es sometida la muestra para establecer la memoria de forma de modo visual.

Para el estudio manual se realizó la siguiente metodología (Figura 2.5). Primero se calentó la muestra a 80 °C durante 10 minutos. Tras este tiempo la mezcla se dobló por la mitad y se fijó la forma programada introduciendo en agua a temperatura ambiente durante 20 minutos. Se sacó del agua y se midió el ángulo entre los dos extremos como forma fijada (θ_1). Tras medir este ángulo, la probeta se volvió a calentar a 80 °C durante 1 minuto donde se produce la recuperación. Mediante el ángulo entre los dos extremos se mide la forma recuperada (θ_2).

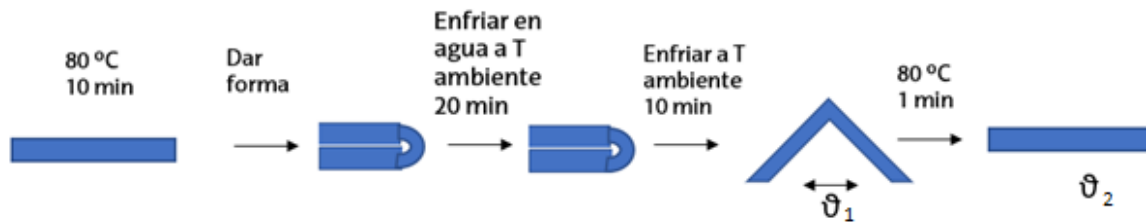


Figura 2.5. Esquema para calcular los porcentajes de fijación y de recuperación.

El porcentaje de fijación y de recuperación se calculó mediante las (Ecuación 2.1) y (Ecuación 2.2).

$$\% \text{fijación} = \frac{180^\circ - \text{Ángulo fijado}}{180^\circ} \times 100 \quad 2.1$$

$$\% \text{recuperado} = \frac{\text{Ángulo Recuperado}}{180^\circ} \times 100 \quad 2.2$$

2.4.2 Procedimiento para DGEBA/PCL curado con DSS

Para las muestras curadas con el agente de curado DSS se utilizaron los siguientes procedimientos para realizar los ensayos visuales y manuales de memoria de forma:

Para el estudio de memoria de forma visual, primero se introdujo la muestra en agua caliente a 80 °C durante 10 segundos y se programó una forma. Después para fijar la forma esta muestra se introdujo en agua a temperatura ambiente durante 20 segundos y para finalizar se volvió a introducir el material en agua caliente a 80 °C y se observó si tenía memoria de forma o no.

Para el ensayo manual (Figura 2.6), primero se calentó la muestra en forma de probeta a 80 °C durante 10 minutos, después se fijó la forma como se muestra en la Figura 2.6 y se dejó esta muestra con la forma fijada en agua con hielos durante 10 minutos para que la PCL cristalizara. Una vez transcurrido los 10 minutos se dejó otros 10 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente se midió el ángulo de fijación (θ_1). Después la muestra se volvió a calentar a 80 °C durante 1 minuto y se midió el ángulo recuperado (θ_2).



Figura 2.6. Ensayo manual para el agente de curado DSS.

2.4.3 Procedimiento para memoria de forma reprogramable

Las muestras curadas con DSS mostraron memoria de forma reprogramable que se determinó de la siguiente manera (Figura 2.7). Una vez realizados los ensayos de memoria de forma, para una muestra se introdujo en la estufa a 100 °C durante 24 horas con una forma diferente a la inicial (circular) y después se llevó a cabo el procedimiento utilizado para el estudio de la memoria de forma visual obteniendo como resultado que el material recuperara la forma circular dada tras el calentamiento en el horno.

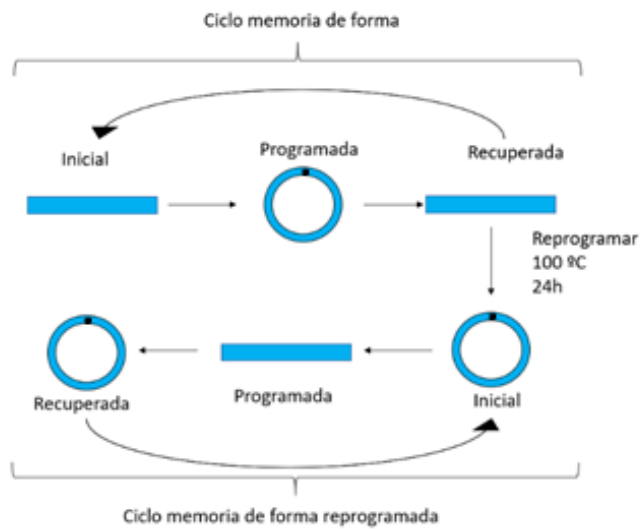


Figura 2.7. Ciclo memoria de forma reprogramable.

3. Caracterización

Las técnicas empleadas para estudiar las propiedades físico-químicas de los reactivos y los productos formados, así como las cinéticas de las reacciones llevadas a cabo se describen a continuación [28].

3.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

El rango infrarrojo (IR) está constituido por la región del espectro electromagnético con número de ondas entre 12800 cm^{-1} y los 10 cm^{-1} en la cual se adquieren los espectros infrarrojos. La región infrarroja está dividida en tres regiones, el IR cercano, IR medio e IR lejano.

La luz infrarroja origina la vibración de los enlaces de las moléculas. Estas vibraciones pueden ser de tensión o de deformación. Para que un enlace absorba en el IR es necesario que se produzca un cambio en el momento dipolar al producirse la vibración.

El infrarrojo medio es la región que se encuentra entre 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} y es utilizada para identificar estructuras orgánicas y bioquímicas. Entre 3600 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} aparecen las señales de los grupos funcionales y en la región de 1000 cm^{-1} - 600 cm^{-1} aparecen las señales denominadas huella que son señales características de los compuestos, no asignables directamente a grupos funcionales.

Esta técnica es muy utilizada para el análisis de polímeros, análisis de aditivos, observar la degradación, seguimiento de curado, etc. Los espectros IR en lo referente a los polímeros reflejan básicamente la estructura química de la unidad repetitiva.

Existen dos tipos diferentes de modos para hacer los espectros infrarrojos, por transmisión o por reflexión. Entre las diferentes técnicas de reflexión existentes una de las más habituales es la reflectancia total atenuada (ATR). En este trabajo se ha utilizado la reflexión para la realización de los espectros IR. El ATR permite obtener un espectro infrarrojo de manera no destructiva de la muestra.

El equipo empleado es un Nicolet 6700-IR, de la casa Thermo Scientific. El accesorio para el ATR es de la casa SPECAC y es el MKII Golden Gate con un cristal de diamante. Los espectros se realizan a una resolución de 4 cm^{-1} y 10 barridos. Para las cinéticas se realizaron 3 espectros por muestra y de estos espectros se realizó el espectro promedio de los tres que se obtuvieron los valores de área. El error experimental determinado y generalizado para todos los ensayos es del 10%.

3.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear (RMN) se empleó para caracterizar los reactivos. Se utilizó el equipo de Bruker (modelo Avance 300 DPX) de 300 MHz perteneciente a los servicios generales de la UPV/EHU.

Los espectros se realizaron utilizando como disolvente cloroformo deuterado o dimetil sulfoxido dependiendo de la solubilidad de los productos.

3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es una técnica utilizada para estudiar los procesos que ocurren cuando un material es sometido a diferentes condiciones de temperatura y tiempo. Así se pretende estudiar los procesos como la transición vítrea (T_g), la fusión del material (T_m), la cristalización (T_c) y las entalpías de reacción.

La técnica se basa en medir el calentamiento de una cápsula de aluminio donde se ha colocado la muestra anteriormente y compararla con una cápsula de aluminio vacía que se usa como referencia. Ambas se mantienen a la misma temperatura, pero para que ambas cápsulas se mantengan a la misma temperatura, hay que aplicar diferentes flujos de calor a las mismas. Así, por ejemplo, durante la fusión, al ser un proceso endotérmico, se deberá dar más calor a la cápsula que contienen la muestra. Este hecho hace que el DSC pueda determinar esas transiciones.

Se utilizó el Calorímetro Diferencial de Barrido DSC Q2000 de TA Instruments empleando una atmósfera de nitrógeno. Para realizar las medidas se pesaban muestras de 5 miligramos aproximadamente y se colocaban dentro de una de las cápsulas de aluminio anteriormente pesadas. Se utilizó un flujo de nitrógeno de 50 mL/min.

El DSC se utilizó para estudiar el curado de la resina epoxi y las diversas transiciones de la PCL. Se realizaban dos ciclos, el primer ciclo, que sirve para destruir la historia térmica del material, constaba de un calentamiento desde -80 °C hasta 350 °C a una velocidad de 10 °C por minuto. Después se producía un enfriamiento hasta -80 °C y en el segundo ciclo, utilizado para determinar las propiedades intrínsecas del material, se volvía a calentar hasta 350 °C a la citada velocidad.

En el primer barrido, tras superar la temperatura de fusión de la PCL, se produce el curado de la resina epoxi. La entalpía asociada a este proceso se ha utilizado para calcular la conversión de la reacción de curado de la resina epoxi. En el segundo

barrido se han estudiado las características del material formado centrándose fundamentalmente en el proceso de fusión y cristalización de la PCL.

3.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El Microscopio Electrónico de Barrido proporciona una imagen nítida y de gran resolución de las superficies de los materiales. Para conseguir esta imagen se bombardean electrones sobre la muestra que se desea analizar.

Estos electrones interactúan con la muestra y provocan que algunos electrones de ésta sean expulsados. Estos electrones son recogidos y con esa señal se construye la imagen.

Para obtener imágenes de SEM es necesario que la muestra sea conductora y las muestras poliméricas no son conductoras. Por ello es necesario recubrir las muestras con una fina capa de oro. Tras añadir una fina capa de oro con la ayuda de una disolución de plata, se dibujará un camino conductor desde la muestra al porta muestras, lo que evitará que la muestra se degrade por el bombardeo constante de electrones desde el SEM.

El equipo utilizado es: Hitachi S-2700 con voltaje de 15KV.

3.5 Análisis Termo Mecánico Dinámico (DMTA)

El análisis Termo Mecánico Dinámico es una técnica utilizada para caracterizar materiales. Es usado para estudiar el comportamiento viscoelástico de los polímeros. Para realizar los ensayos al material se le aplica una fuerza sinusoidal y se mide la tensión que está soportando el mismo. Esto se obtiene como la variación del módulo que sirve para poder determinar las temperaturas de transición vítrea.

El módulo dinámico de los polímeros está relacionado con la viscoelasticidad del material y ésta es estudiada mediante la aplicación de una tensión produciendo una deformación en el material. Al aplicar una tensión sinusoidal, el módulo elástico o de almacenamiento (G') (Ecuación 3.1) y el módulo viscoelástico o de pérdidas (G'') (Ecuación 3.2) se calculan al mismo tiempo. La relación entre los dos dará la tangente de δ (Ecuación 3.3).

$$G' = \frac{\sigma_{21}^0}{\gamma_{21}^0} \cos \gamma \quad 3.1$$

$$G'' = \frac{\sigma_{21}^0}{\gamma_{21}^0} \sin \gamma \quad 3.2$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad 3.3$$

Los materiales que tienen un comportamiento elástico puro no tienen módulo de pérdidas porque almacenan toda la energía en forma de energía potencial. En cambio, los materiales viscosos tienen el comportamiento contrario, no son capaces de almacenar energía y solo tienen el módulo de pérdidas. Si el material tiene un comportamiento viscoelástico tendrá los dos tipos de módulo.

Las dimensiones de las muestras serán de 5 mm x 10 mm. Las muestras eran filmes realizados en el hot pressing y curados mediante las condiciones descritas en el apartado experimental. Los ensayos se realizaron a 1 Hz de frecuencia, 0.5% de elongación y a 2 °C por minuto. El rango de temperatura para analizar las muestras fue entre -50 °C- 150 °C. La máquina utilizada es el Eplexor 100 N Gabo Qualimeter perteneciente a los servicios generales de la UPV/EHU SGIKER.

4. Resultados y discusión

En este apartado se explicarán los resultados obtenidos, así como las conclusiones extraídas del análisis de los mismos. Primero se expondrán los resultados experimentales obtenidos con los agentes de curado convencionales, analizando las cinéticas de curado, la morfología de las mezclas y las propiedades de memoria de forma.

Después se valorará que composición y agente de curado es el más apropiado para lograr el objetivo del proyecto y se realizarán las síntesis y las pruebas correspondientes para usar un agente de curado reversible.

4.1 Sistema epoxi/PCL con DDS

4.1.1 Síntesis DGEBA/PCL curado con DDS

Primero se lleva a cabo la síntesis de DGEBA/PCL con el agente de curado DDS como se ha mencionado en el apartado 2.3.1 en diferentes proporciones. Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Resumen de las reacciones realizadas para la síntesis de la mezcla DGEBA/PCL curado con DDS.

Experimento	Reactivos	Masa (g)
Síntesis 1 50/50 (DGEBA/PCL)	DGEBA	2.02
	PCL	2.01
	DDS	0.73
Síntesis 2 50/50 (DGEBA/PCL)	DGEBA	2.07
	PCL	2.03
	DDS	0.73
Síntesis 3 60/40 (DGEBA/PCL)	DGEBA	4.01
	PCL	2.67
	DDS	1.46
Síntesis 4 85/15 (DGEBA/PCL)	DGEBA	4.01
	PCL	0.69
	DDS	1.47

En los experimentos 1,2 y 3 tras el proceso de curado se obtuvo un sólido de color blanco, flexible cuya imagen se muestra en la Figura 4.1. Los puntos amarillos observados en dicha figura son debidos al papel de silicona utilizado a la hora del

curado para cubrir la muestra. Debido a esto en las próximas síntesis se utilizó papel de teflón para cubrir la muestra con el objetivo de no contaminarla.

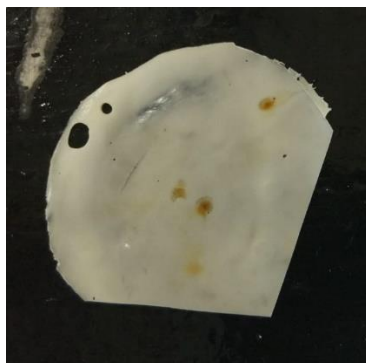


Figura 4.1. Aspecto de una mezcla DGEBA/PCL en proporciones 50/50 curada con DDS.

En cambio, de la síntesis 4 que contenía mucho más del componente epoxi que en las anteriores, se obtuvo un sólido amarillento, rígido y frágil tal y como se muestra en la Figura 4.2. Se puede observar que, si la cantidad de epoxi aumenta, la cantidad de burbujas aumenta considerablemente no pudiendo obtener un material homogéneo y uniforme. Las burbujas son debidas a que en el proceso de mezclado al agitar con la varilla el aire queda retenido en la mezcla y no es capaz de ser eliminado totalmente, aunque se produzca la desgasificación.



Figura 4.2. Aspecto de una mezcla DGEBA/PC en proporciones 85/15 curada con DDS.

4.1.1 Estudio de las cinéticas de curado para el sistema DGEBA/PCL en presencia de DDS a través de la técnica FTIR-ATR

Los espectros de los reactivos o materias primas se encuentran en el apéndice 1 que trata sobre la caracterización de los reactivos. En él se hace la descripción las bandas más características de los reactivos utilizados y se mencionan las bandas más representativas del curado del epoxi.

El estudio de las cinéticas se llevó a cabo por FTIR, mediante el seguimiento de la banda epoxi que se encuentra en 915 cm^{-1} . Esta banda corresponde a la vibración de deformación del grupo epoxi que se encuentra en el extremo del monómero de DGEBA.

En el espectro IR mediante la disminución de la intensidad de la banda de 915 cm^{-1} , se puede observar que los grupos epoxi reaccionan con la amina sucediendo así el curado de la muestra.

Para observar la disminución de la banda epoxi a lo largo del tiempo la metodología utilizada fue la siguiente:

Primero se prepara el filme y después este filme se cortó en trozos los cuales fueron introducidos en el horno a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se retiraron a diferentes tiempos de curado para así estudiar la evolución por FTIR de la banda epoxi.

Los tiempos de curado fueron los mostrados Tabla 4.2:

Tabla 4.2. Tiempos de curado para DGEBA/PCL con DDS.

Muestra	Tiempo de curado (h)
1	0
2	0.5
3	1
4	2
5	3
6	4
7	5
8	7
9	24

Tras retirar la muestra del horno se realizó el estudio por FTIR- ATR, adquiriendo 3 espectros por muestra para realizar la media para calcular el área de cada pico.

Las cinéticas se realizaron de la síntesis 1 y 2. Con estas medidas nuestro objetivo fue definir la temperatura de curado más apropiada para así aplicarlo en las otras composiciones.

Para calcular el grado de curado de la muestra (conversión) se utilizó la Ecuación 4.1. En ella, además de utilizar el área de la banda del anillo epoxi se utiliza otra banda del espectro IR cuya intensidad no cambie en el proceso de curado. Así se tiene en cuenta el efecto del espesor de la muestra. Se utilizó la banda de 830 cm^{-1} que corresponde a la vibración de deformación fuera del plano del anillo para sustituido que se mantendrá constante durante el proceso de curado.

$$X = 1 - \frac{\left(\frac{A_{915}}{A_{830}}\right)_t}{\left(\frac{A_{915}}{A_{830}}\right)_{t_0}} \quad 4.1$$

Del producto de la síntesis 1 y 2 se obtuvieron los siguientes espectros IR para el estudio cinético (Figura 4.3, Figura 4.4).

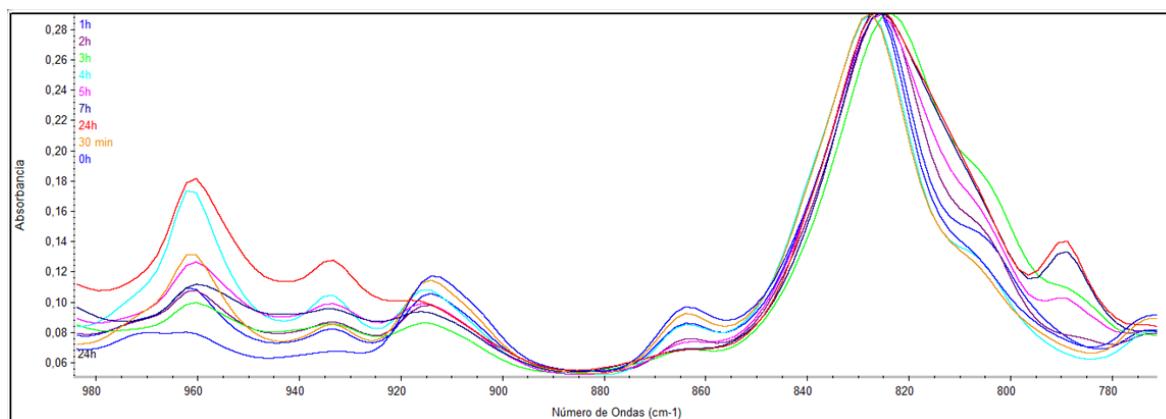


Figura 4.3. Espectro IR para el estudio cinético de los productos formados a partir de la síntesis 1.

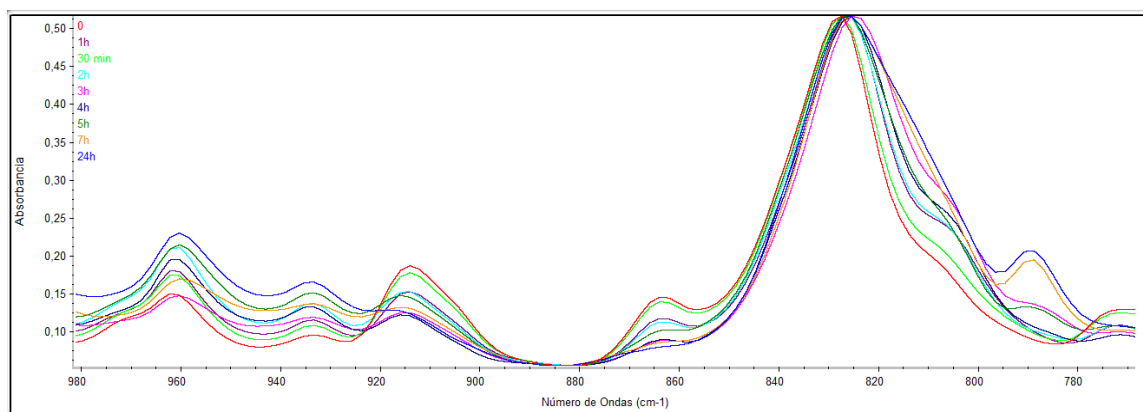


Figura 4.4. Espectro IR para el estudio cinético de los productos formados a partir de la síntesis 2.

Como podemos observar la absorbancia de la banda centrada a 915 cm^{-1} disminuye con el tiempo de curado. Este hecho indica que la reacción entre el epoxi y la amina tiene lugar.

Tabla 4.3. Áreas a diferentes tiempos.

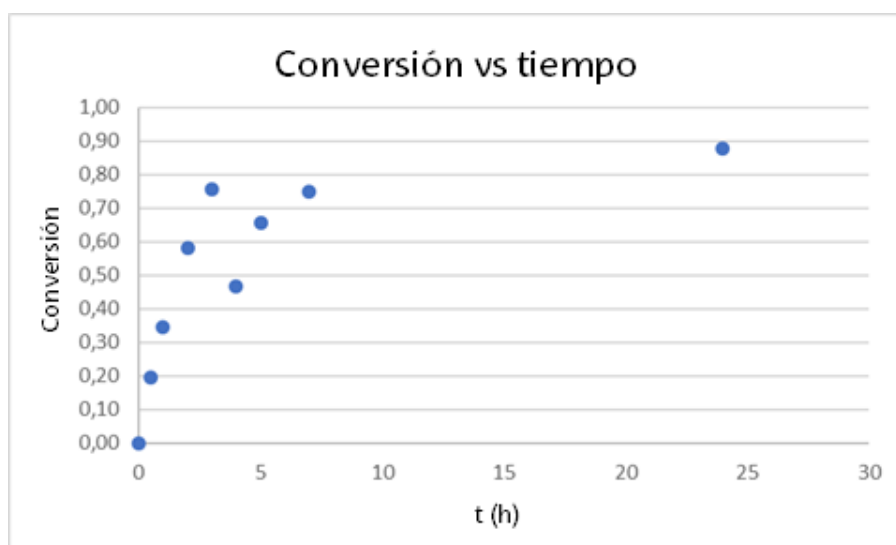
Tiempos t (h)	Área de Síntesis 1		Área de Síntesis 2	
	A 930 cm^{-1}	A 830 cm^{-1}	A 930 cm^{-1}	A 830 cm^{-1}
0	1.96	11.13	1.60	8.98
0.5	1.05	7.42	0.82	7.89
1	0.87	7.56	1.20	7.81
2	0.62	8.47	0.57	6.96
3	0.36	8.31	0.39	8.26
4	0.58	6.23	0.28	7.59
5	0.36	5.96	0.27	5.18
7	0.35	7.83	0.31	7.88
24	0.12	5.43	0.08	5.93

Calculando el área a diversos tiempos y aplicando la Ecuación 4.1 se determinó la conversión de la reacción a diversos tiempos. Los resultados se muestran en la Tabla 4.4.

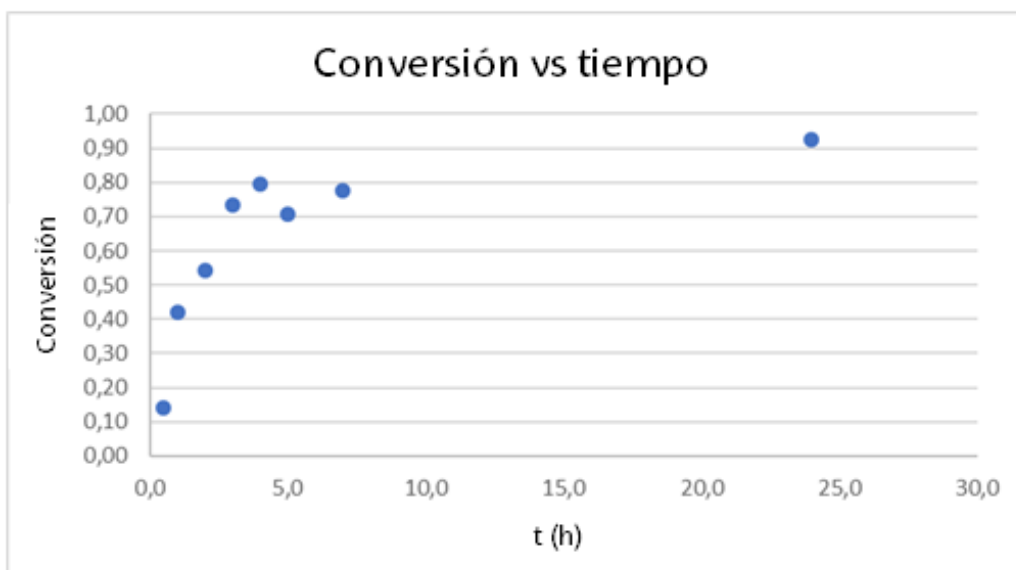
Tabla 4.4. Resultados obtenidos para las síntesis 1 y 2.

t (h)	X Síntesis 1	X Síntesis 2
0	0	0
0.5	0.19	0.14
1	0.35	0.42
2	0.58	0.54
3	0.76	0.73
4	0.47	0.79
5	0.66	0.71
7	0.75	0.78
24	0.88	0.93

Si tras obtener los datos de conversión se representa la conversión frente al tiempo en horas para cada síntesis, se obtienen las siguientes gráficas (Gráfica 4.1, Gráfica 4.2).



Gráfica 4.1. Evolución de la conversión frente al tiempo para la síntesis 1.



Gráfica 4.2. Evolución de la conversión frente al tiempo para la síntesis 2.

En las gráficas (Gráfica 4.1, Gráfica 4.2) se representa la evolución de la conversión frente al tiempo para las mezclas DGEBA/PCL con 50% de cada uno de los componentes y curados con el agente de curado DDS.

Esta conversión va aumentando con el tiempo de curado. Se observa que en los dos casos a las 10 horas de curado se obtienen conversiones del 80% y que a las 24 horas de curado se alcanzan conversiones cerca del 90% en los dos casos. Si se mantiene el curado más de 24 horas la conversión no aumenta. Es de señalar que el curado obtenido no es completo, debido a la PCL que dificulta el curado por impedimento estérico.

4.1.2 Morfología del material

Tras estudiar las cinéticas de curado se estudió la morfología del material obtenido mediante SEM. Las imágenes que se obtuvieron son las que se muestran en la Figura 4.5 con una composición DGEBA/PCL 50/50 y Figura 4.6 de una composición de 85/15.

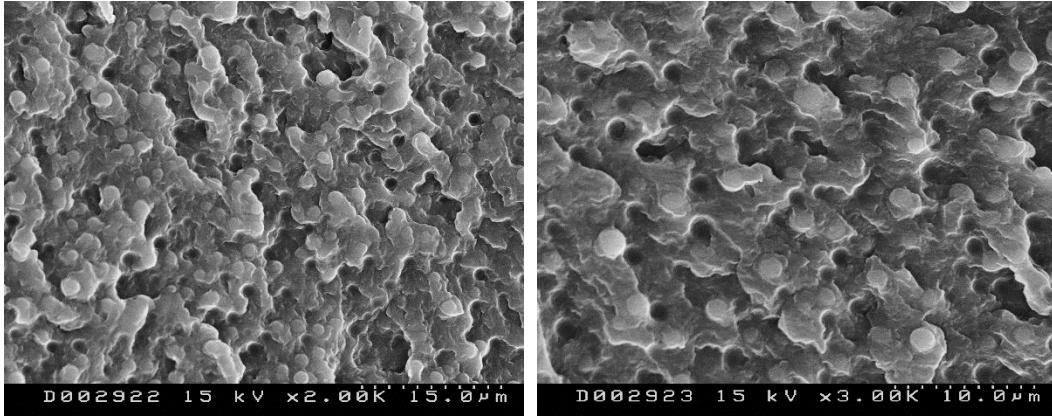


Figura 4.5. Imagen SEM de la mezcla 50/50 curada con DDS a 2000 (izquierda) y 3000 (derecha) aumentos.

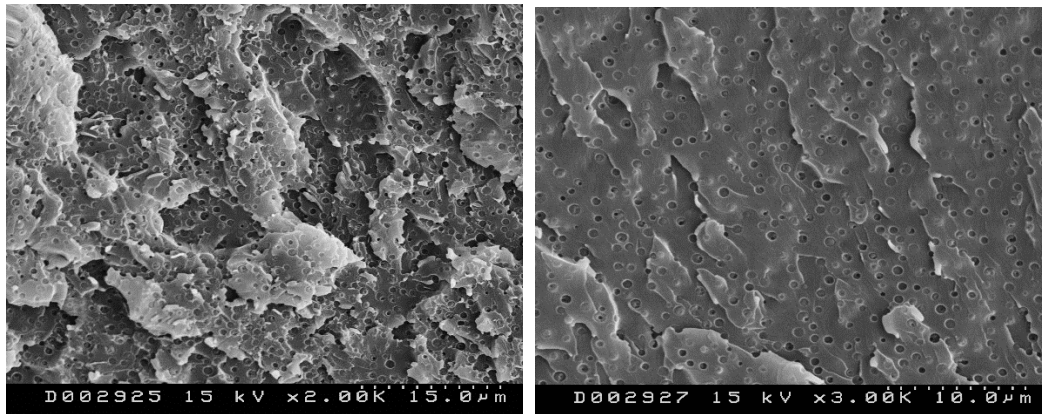


Figura 4.6. Imagen SEM de la mezcla 85/15 curada con DDS a 2000 (izquierda) y 3000 (derecha) aumentos.

En las figuras se puede observar una morfología en la cual tenemos una matriz continua que contiene partículas esféricas de otro material. Las muestras fueron preparadas por fractura criogénica. Los huecos son debidos a zonas en las que previamente había una partícula esférica que se encuentra en la otra zona de la muestra. Si nos fijamos en los huecos o en las partículas de los materiales, se puede observar que el tamaño y aspecto de estas es diferente en ambas composiciones (Figura 4.6).

La morfología obtenida en las muestras durante el proceso de curado presumiblemente influirá en la memoria de forma que pueda tener el mismo. Esto es debido a que en la composición 50/50 la matriz está constituida por la PCL y las partículas por la resina epoxi y en la composición 85/15 las partículas son de PCL y la matriz es de epoxi [29].

4.1.3 Estudio de la memoria de forma

Este ensayo se ha descrito en el apartado experimental referente a la memoria de forma. La memoria de forma fue estudiada por ensayos visuales de calentamiento y enfriamiento del material. Si el material presenta memoria de forma, como se ha explicado anteriormente, una vez se le haya programado una forma, al volver a calentarlo el material debería volver a la forma original.

En este caso como se observa en la Figura 4.7 con la composición 50/50 y 60/40 al calentar el filme tras el curado, el mismo se reblandece y es posible programarle una forma. Sin embargo, si ese material con forma se vuelve a calentar, el material funde y no recupera la forma anterior, por lo tanto, el material no presenta memoria de forma.



Figura 4.7. Comportamiento del material en un ensayo de memoria de forma.

Si se realiza el mismo ensayo, pero con la muestra de composición 85/15, se puede observar (Figura 4.8) que al calentar el material no se reblandece y por lo tanto no se puede dar una forma, ya que el mismo se fractura.

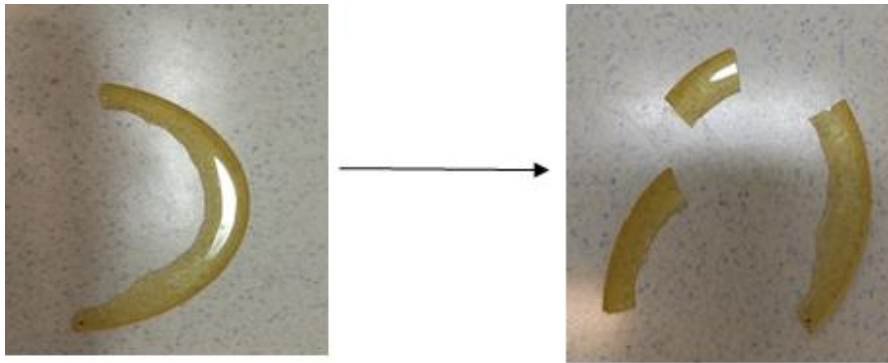


Figura 4.8. Ensayo memoria de forma a las muestras de composición 85/15.

Por lo tanto, esta composición tampoco presenta memoria de forma.

4.1.4 Discusión de resultados

Analizando los resultados mostrados anteriormente es de destacar que, con este proceso de síntesis es posible preparar mezclas epoxi/PCL y curarlos con el agente de curado DDS. Sin embargo, estos materiales no presentan memoria de forma.

Las imágenes SEM han mostrado que la mezcla epoxi/PCL presenta una separación de fases. Esta separación de fases tiene lugar ya que el oxígeno de la molécula del DDS forma puentes de hidrógeno con el grupo OH de la molécula DGEBA tal y como se muestra en la Figura 4.9. Este enlace de hidrógeno provoca que el grupo OH no pueda interactuar con la PCL haciendo que el sistema se separe en fases[30].

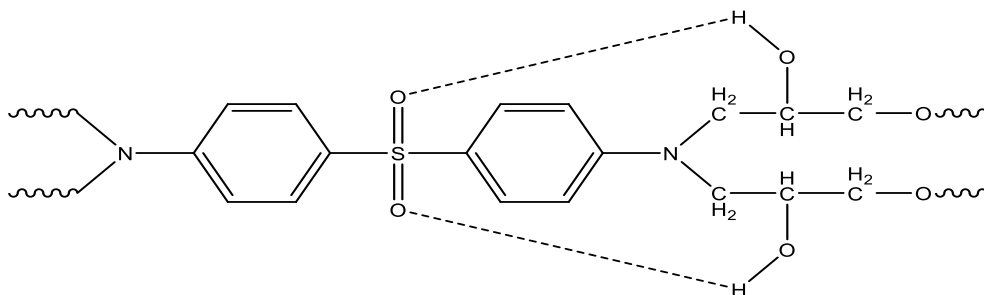


Figura 4.9. Representación de las posibles interacciones intramoleculares que pueden tener lugar en la estructura reticulada de la reacción DGEBA y DDS.

No se estudiarán composiciones con mayor contenido en PCL debido a que es de suponer que la matriz seguirá siendo PCL.

Si la composición de epoxi/PCL es del 50/50 o 60/40, se ha determinado por SEM que la matriz del material es la PCL.

El hecho de que la matriz sea la PCL hace que al calentar la matriz pierda su forma de manera irreversible por lo que el material no presenta memoria de forma. En el caso de la mezcla de 85/15 la matriz es la resina epoxi y por lo tanto la mezcla podría presentar memoria de forma. Sin embargo, la muestra es muy rígida y no ha sido posible programarle una forma temporal.

Por lo tanto, al calentar las mezclas 50/50 y 60/40 el material se comporta como un termoplástico convencional y al calentar de nuevo para que vuelvan a su forma original, funde y no recupera la forma. Comparando estos resultados con los encontrados en la bibliografía se puede observar que en la referencia [31] se ha descrito el mismo comportamiento usando mezclas de PCL con ABS.

Si estudiamos el caso de la composición 85/15, en cuanto a la morfología si cumple que la matriz sea estable y que el interruptor de la memoria reaccione a los estímulos. Pero la matriz ocupa un gran porcentaje de la mezcla lo que convierte al producto en un termoestable rígido, que al intentar darle forma sufre fractura.

Si el porcentaje de epoxi en la mezcla es alto, el material tiene un comportamiento termoestable, pero si la composición epoxi de la mezcla es menor al 85 %, el material se vuelve un material de comportamiento termoplástico. El material termoplástico es debido a que la PCL forma la matriz de la mezcla. Este agente de curado no es válido para formar materiales con memoria de forma usando el método de síntesis/curado descrito.

La solución a este problema será cambiar el agente de curado por otro agente de curado convencional como el DDM que en literatura se indica que forma una única fase al mezclar con la PCL [26]. Para comprobar que, utilizando el mismo método de síntesis, pero con diferentes temperaturas y tiempos debido a las propiedades térmicas de los agentes, sea posible sintetizar una mezcla DGEBA/PCL con una morfología útil que presente memoria de forma.

4.2 Sistema epoxi/PCL con DDM

El agente de curado convencional a utilizar para lograr el objetivo de sintetizar una mezcla DGEBA/PCL con memoria de forma es el DDM.

4.2.1 Síntesis DGEBA/PCL con DDM

La primera síntesis se realizó con la composición 50/50 y el agente de curado DDM en las siguientes condiciones definido como procedimiento 1:

- 1- Los reactivos DGEBA (sólido) y PCL (sólido) se mezclan a 120 °C y 200 rpm durante 30 minutos.
- 2- A la mezcla DGEBA/PCL se le añade el agente de curado DDM (sólido) y se agita a 80 °C y 200 rpm durante 30 minutos.
- 3- Se desgasifica la mezcla a 80 °C durante 30 minutos para eliminar las burbujas.
- 4- Se forman filmes a 100 °C durante 5 minutos y 5 minutos a 100 °C con 5 toneladas de presión.
- 5- La mezcla se cura durante 3 horas a 140 °C en un horno.

Con este procedimiento de síntesis se realizaron las siguientes reacciones (Tabla 4.5).

Tabla 4.5. Cantidades en peso de los componentes utilizados.

Experimento	Reactivos	Masa (g)
Síntesis 1 50/50(DGEBA/PCL)	DGEBA	2.02
	PCL	2.02
	DDM	0.60
Síntesis 2 70/30(DGEBA/PCL)	DGEBA	5.99
	PCL	2.58
	DDM	1.75
Síntesis 3 30/70(DGEBA/PCL)	DGEBA	3.07
	PCL	7.02
	DDM	0.88
Síntesis 4 50/50 (DGEBA/PCL)	DGEBA	4.07
	PCL	4.07
	DDM	1.16

Al realizar el curado de los filmes obtenidos a partir de las síntesis de la 1 a la 3 no se observó nada reseñable. Sin embargo, tras realizar la síntesis 4, al curar la muestra

(Figura 4.10), en vez de realizando un filme, curando todo el producto obtenido del reactor, se pudo observar un mal mezclado a escala macroscópica. Esto indicaba que la mezcla no era homogénea.

Por FTIR se comprobó que la muestra presentaba zonas que eran 100% PCL y otra zona 100% DGEBA, pero separadas. Por lo tanto, se llegó a la conclusión de que mediante el método de mezclado utilizado no se estaban obteniendo mezclas homogéneas.



Figura 4.10. Imagen del producto obtenido a partir del experimento 4 tras ser curado en su totalidad.

Debido a la no homogeneidad de la muestra se decidió hacer espectros FTIR en diferentes puntos de la misma muestra. En la Figura 4.11 se muestra la ampliación del espectro de la síntesis 4 en la cual se puede observar que la intensidad de las bandas varía de manera apreciable de un espectro a otro.

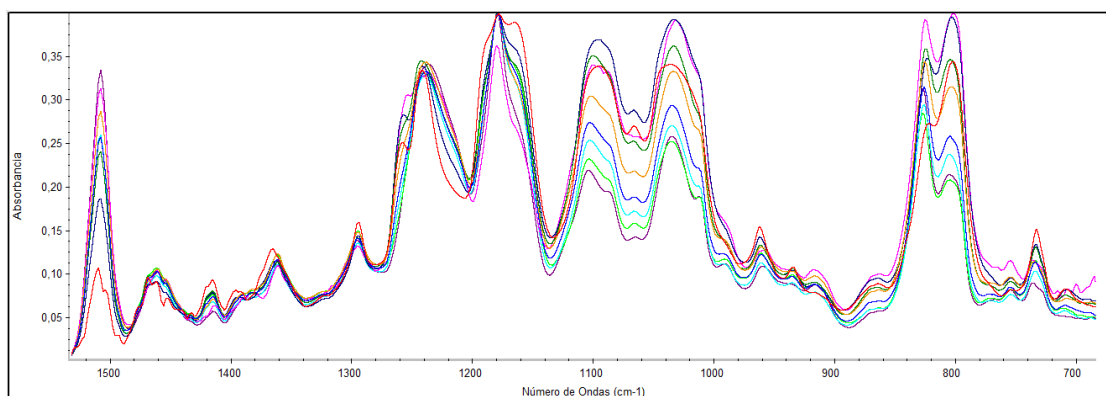


Figura 4.11. IR en diferentes puntos de una misma muestra.

Los espectros deberían de ser iguales y muy parecidos en intensidad y en área. Si nos fijamos por ejemplo en la banda que está en 800 cm^{-1} correspondiente a la sustitución del anillo en para cómo se muestra en el anexo 1, podemos observar que en algunos espectros el pico de la derecha es menor que el de la izquierda, pero en otros los picos son de la misma intensidad incluso en algunos casos el de la derecha supera al de la

izquierda. También en 1500 cm^{-1} que es una banda del anillo aromático asociada a vibración de deformación antisimétrica del enlace C=C de la resina epoxi, se ve como la intensidad es diferente indicando que la cantidad de DGEBA en las diferentes muestras no es la misma.

Al contrastar los datos con los de literatura, se encontró un artículo el que se indicaba que las fases DGEBA/PCL eran miscibles y se obtenía un producto homogéneo, por lo tanto se decidió seguir el procedimiento experimental de dicho artículo y que se describe a continuación [26].

Procedimiento experimental 2:

- 1- Mezcla DGEBA (sólido) + PCL (sólido) a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 200 rpm durante 30 minutos.
- 2- A la mezcla DGEBA/PCL añadir DDM (sólido) a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 200 rpm durante 30 minutos.
- 3- Obtener filmes a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 minutos y después $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 5 toneladas durante 5 minutos.
- 4- Curar a 6 horas a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Con esta metodología de síntesis se llevaron a cabo los siguientes experimentos (Tabla 4.6):

Tabla 4.6. Síntesis llevadas a cabo con el procedimiento antes descrito.

Experimento	Reactivos	Masa (g)	Resultados
Síntesis 5 77/23 (DGEBA/PCL)	DGEBA	4.00	El producto es muy rígido y sufre fractura al intentar darle forma.
	PCL	1.18	
	DDM	1.16	
Síntesis 6 50/50 (DGEBA/PCL)	DGEBA	4.02	Mal mezclado, se forma una fase líquida y otra viscosa.
	PCL	4.06	
	DDM	1.17	

La síntesis número 7 se realizó agitando a mano en una placa calefactora para comprobar si la agitación no era adecuada para toda la masa de reacción.

Tabla 4.7. Síntesis llevadas a cabo con el procedimiento antes descrito.

Síntesis 7 a mano 50/50 (DGEBA/PCL)	DGEBA	4.03	No homogénea la mezcla obtenida en esta síntesis, pero con memoria de forma.
	PCL	4.12	
	DDM	1.16	

El problema entonces parece que puede estar en la agitación por lo tanto se utilizará una varilla diferente para ver si se obtienen los resultados deseados.

Tabla 4.8. Síntesis llevadas a cabo con el procedimiento antes descrito.

Síntesis 8 50/50 (DGEBA/PCL)	DGEBA	4.10	Mezcla no homogénea.
	PCL	4.15	
	DDM	1.16	

Se utilizará un vaso de precipitados de 25 mL en vez de un matraz con fondo redondo de 50 mL para ver si la agitación mejora.

Tabla 4.9. Síntesis llevadas a cabo con el procedimiento antes descrito.

Síntesis 9 50/50 (DGEBA/PCL)	DGEBA	3.99	No homogénea, pero la mezcla presenta memoria de forma.
	PCL	4.03	
	DDM	1.18	
La síntesis 10 se realizó a mano en una placa grande.			
Síntesis 10 50/50 (DGEBA/PCL)	DGEBA	4.04	Homogénea con memoria de forma.
	PCL	4.14	
	DDM	1.16	

Con agitación manual se vuelve a conseguir el objetivo de una fase y con memoria de forma, pero no es un método riguroso y la temperatura no es constante debido a que se agita al aire y manualmente siendo el error experimental elevado.

En la síntesis 11 se probó a añadir las materias primas en otro orden, añadiendo primero la PCL y el DDM y después una vez que esté mezclado añadir la DGEBA.

Tabla 4.10. Síntesis llevadas a cabo con el procedimiento antes descrito.

Síntesis 11 50/50 (DGEBA/PCL)	DGEBA	-	Es imposible agitar la PCL con el DDM debido a la alta viscosidad del sistema. El DGEBA no se puede añadir.
	PCL	4.16	
	DDM	1.16	

Debido a que no se encontraban resultados favorables y el problema era la agitación, se empezó a usar la agitación interrumpida pasando de 200 rpm a 50 rpm y a 0 rpm. Esta disminución de velocidad se utilizó porque se observó que, al agitar la varilla, arrastraba el material y no dejaba que fluyera impidiendo su mezclado, entonces al

para la agitación el objetivo es que la mezcla fluya y se pueda volver a agitar hasta que volviera a arrastrar el material.

Para mejorar esa agitación para las siguientes síntesis el DGEBA se utilizó en estado líquido y la PCL y el DDM en polvo.

Tabla 4.11. Síntesis llevadas a cabo con el procedimiento antes descrito.

Síntesis 12 50/50 (DGEBA/PCL)	DGEBA	4.12	Mezcla homogénea, y la mezcla presenta memoria de forma
	PCL	4.10	
	DDM	1.67	
Síntesis 13 50/50 (DGEBA/PCL)	DGEBA	4.04	Mezcla homogénea, y la mezcla presenta memoria de forma
	PCL	4.16	
	DDM	1.16	
Síntesis 14 50/50 (DGEBA/PCL)	DGEBA	4.05	Mezcla homogénea y la mezcla presenta memoria de forma
	PCL	4.01	
	DDM	1.16	

Con las últimas síntesis se consiguieran los objetivos, pero la varilla utilizada para ello se rompió al realizar la siguiente síntesis. Después al realizar las cinéticas se observó que la síntesis 13 no era homogénea.

Debido al imprevisto de la rotura de la varilla de vidrio por el desgaste de agitar una mezcla muy viscosa como es la mezcla DGEBA/PCL, se realizaron las dos siguientes síntesis probando alguna varilla con forma diferente.

Sin embargo, este procedimiento se desechó ya que además de la rotura de varilla, había diferencias significativas en la cinética de curado, como se verá posteriormente. La síntesis 15 se realizó con una varilla en forma de L en un vaso de precipitado y la síntesis 16 con una varilla en forma de U.

Tabla 4.12. Síntesis llevadas a cabo con el procedimiento antes descrito.

Síntesis 15 50/50 (DGEBA/PCL)	DGEBA	4.02	2 fases separadas completamente obteniéndose dos productos diferentes
	PCL	4.03	
	DDM	1.17	
Síntesis 16 60/40 (DGEBA/PCL)	DGEBA	4.03	No homogénea
	PCL	2.60	
	DDM	1.17	

Con estos resultados se comprobó que el problema no era del método de síntesis sino de la varilla a utilizar en cada caso.

Tras realizar varias variaciones al método de síntesis número 2, se ha observado que el problema radica en el diseño de la varilla de agitación que tiene que estar adaptada al reactor. Para ello se procederá a diseñar una varilla adecuada al reactor para realizar la mezcla DGEBA/PCL correctamente.

Se quiere utilizar varilla de vidrio debido a que, las metálicas de las que se dispone en el laboratorio son demasiado anchas para entrar en un matraz de fondo redondo de 50 mL. Se barajó también un agitador de teflón, pero al ser la muestra muy viscosa, este tipo de agitador se dobla durante a agitación y no agita.

Para comprobar si la mezcla se ha realizado correctamente, aparte de la observación cualitativa del FTIR, se hará un cálculo mediante la división de área de bandas. Este valor cuantificará la homogeneidad de la mezcla.

Para ello en cada espectro se calcula el valor de la división del área de una banda asignada a la resina epoxi y otra correspondiente a la PCL. Se promedian todos los valores obtenidos y se calcula la máxima desviación entre ellos mediante la Ecuación 4.2. Este valor cuantificará la homogeneidad de la muestra. Así valores bajos indicarán que la mezcla es homogénea mientras que valores elevados supondrán que la mezcla presenta heterogeneidad.

$$\text{Desviación}\% = \frac{\text{Área Mayor} - \text{Área media}}{\text{Área media}} \times 100 \quad 4.2$$

Para las siguientes síntesis, debido a que la interrupción de la agitación utilizada anteriormente no ha resultado eficiente, la varilla que se diseñará deberá servir para el siguiente método de síntesis designado como procedimiento número 3:

- 1- Mezclar DGEBA (líquido) y PCL (en polvo) a 100 °C y a 50 rpm durante 1 hora.
- 2- Añadir a la mezcla DGEBA/PCL el DDM (en polvo) a 100 °C, 50 rpm durante 30 minutos.
- 3- Formación de filmes a 100 °C durante 5 minutos y 100 °C y 5 toneladas durante 5 minutos.
- 4- Curado a 100 °C durante 7 horas en el horno.

La diferencia entre este procedimiento experimental y el anterior es la velocidad de giro de la varilla y el tiempo empleado en la mezcla DGEBA/PCL que se aumenta al doble para favorecer su mezclado.

Para estas pruebas se modificaron varias varillas de vidrio con el fin de conocer con cual se obtenía mejor mezclado. Las formas de las varillas son las siguientes:

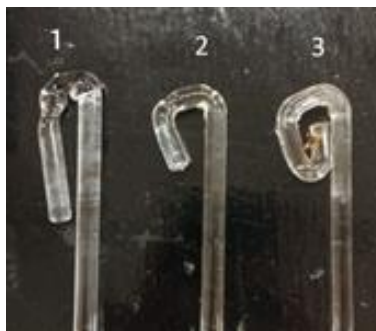


Figura 4.12. Diferentes diseños de varillas.

Las varillas (Figura 4.12) preparadas tienen dimensiones de 2 cm (varilla 1) de base o 3 cm (varilla 2 y 3), y otra de las variaciones a tener cuenta fue la curvatura de la base probando si era mejor una base curvada (varilla 1) o una base más plana (varillas 2 y 3).

La diferencia entre la varilla 2 y 3 es su curvatura en uno de los extremos, ya que se quería probar si las mezclas se realizaban mejor con una abertura muy abierta (2) o una abertura cerrada (3). En la Tabla 4.13 se resumen las síntesis realizadas con las siguientes varillas y las observaciones reseñables:

Tabla 4.13. Síntesis con procedimiento experimental 3.

Varilla	Experimento	Reactivos	Masa (g)	Comentarios	Desviación	Validez
1	Síntesis 17 50/50 (DGEBA/PCL)	DGEBA	4.01	La varilla ha agitado bien distribuyendo el material por todo el matraz	9%	Varilla válida y bajo porcentaje de error
		PCL	4.00			
		DDM	1.16			
3	Síntesis 18 50/50 (DGEBA/PCL)	DGEBA	4.01	Al girar la varilla no agita, sino que arrastra el material con la varilla	-	Varilla no válida
		PCL	4.01			
		DDM	1.17			

1	Síntesis 19 40/60 (DGEBA/PCL)	DGEBA	3.17	La varilla 1 vuelve a agitar bien	9.5%	Válido
		PCL	4.50			
		DDM	0.88			
2	Síntesis 20 50/50 (DGEBA/PCL)	DGEBA	4.06	La varilla 2 produce una agitación homogénea	9%	Válido
		PCL	4.08			
		DDM	1.16			
2	Síntesis 21 60/40 (DGEBA/PCL)	DGEBA	4.02	Vuelve a agitar homogéneamente, pero al ser menos viscosa al tener menos PCL la agitación es peor	15%	Error demasiado grande
		PCL	2.64			
		DDM	1.17			

El porcentaje de desviación máximo que se permitirá será del 10% para considerar la mezcla homogénea.

Tras observar que la varilla 1 es la correcta debido a la menor desviación observada en los espectros FTIR y el método de síntesis es correcto, se reproducirá el diseño de la varilla 1 y se realizarán las síntesis correctas para llevar a cabo el estudio cinético final, la memoria de forma y las medidas de DMTA. La forma de la varilla a utilizar es la mostrada en la siguiente figura (Figura 4.13):



Figura 4.13. Diseño final de la varilla.

El método de síntesis utilizado para llevar a cabo el análisis final es el procedimiento 4:

- 1- Se mezcla el DGEBA (líquido) + PCL (en polvo) a 100 °C, 50 rpm durante 1 hora.
- 2- A la mezcla DGEBA/PCL se añade el DDM (en polvo) a 100 °C, 50 rpm durante 30 minutos.

- 3- Tras retirar la mezcla del reactor se introduce en el frigorífico para evitar el curado a temperatura ambiente
- 4- Formación de filmes a 100 °C durante 5 minutos y después 100 °C y 5 toneladas durante 5 minutos.
- 5- Curado a 100 °C durante 16 horas.

Con este procedimiento de síntesis se llevaron a cabo las siguientes síntesis (Tabla 4.14):

Tabla 4.14. Experimentos con el procedimiento 4.

Experimento	Reactivos	Masa (g)	Desviación (%)
Síntesis 22 50/50 (DGEBA/PCL)	DGEBA	4.02	9
	PCL	4.00	
	DDM	1.16	
Síntesis 23 40/60 (DGEBA/PCL)	DGEBA	3.01	10
	PCL	4.61	
	DDM	0.87	
Síntesis 24 60/40 (DGEBA/PCL)	DGEBA	4.05	10.5
	PCL	2.59	
	DDM	1.16	

En resumen, tras realizar las síntesis 22,23,24 se ha observado que la desviación de la medida es baja, y la razón de que las mezclas no fueran homogéneas está en el inadecuado diseño de la varilla y su baja capacidad de agitación.

4.2.2 Estudio de las cinéticas de curado para el sistema DGEBA/PCL curadas mediante DDM a través de la técnica FTIR-ATR.

Para estudiar el proceso de curado de la mezcla epoxi/PCL en presencia del DDM se llevó a cabo la reacción según el procedimiento descrito en el apartado anterior. Para ello se han adquirido los espectros infrarrojos a diferentes tiempos de curado de la mezcla.

Se realizó el curado de algunas de las muestras que presentaron problemas de heterogeneidad. Los resultados de estas muestras se plasman en el apéndice 7.3.

Los resultados de las muestras obtenidas por el método de mezclado 4 se muestran a continuación:

- 1- Síntesis 22 (50/50 DGEBA/PCL).
- 2- Síntesis 23 (40/60 DGEBA/PCL).
- 3- Síntesis 24 (60/40 DGEBA/PCL).

En la Figura 4.14 se muestran los espectros infrarrojos adquiridos a diferentes tiempos de reacción de la síntesis 22 que corresponde a la composición 50/50 DGEBA/PCL. Como se puede observar la banda situada a 915 cm^{-1} correspondiente a la vibración del grupo epoxi disminuye con el tiempo de curado. Para calcular la conversión de la reacción se ha utilizado la Ecuación 4.1 la cual relaciona el área de esta banda con el área de la señal 830 cm^{-1} que permanece invariante con el tiempo de reacción tal y como se puede apreciar en los espectros.

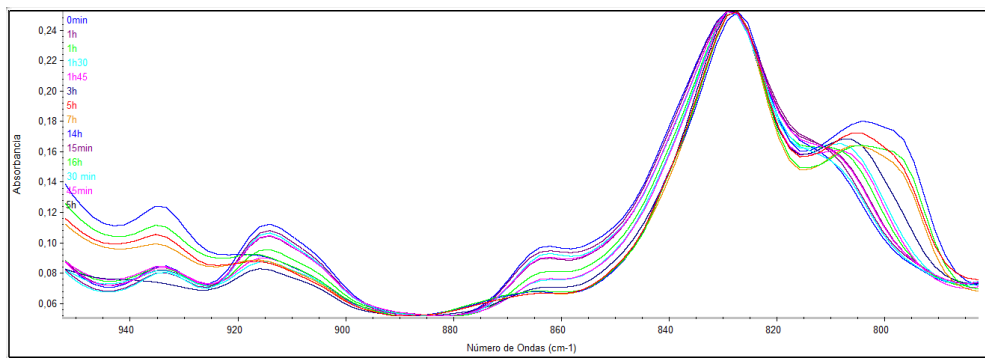
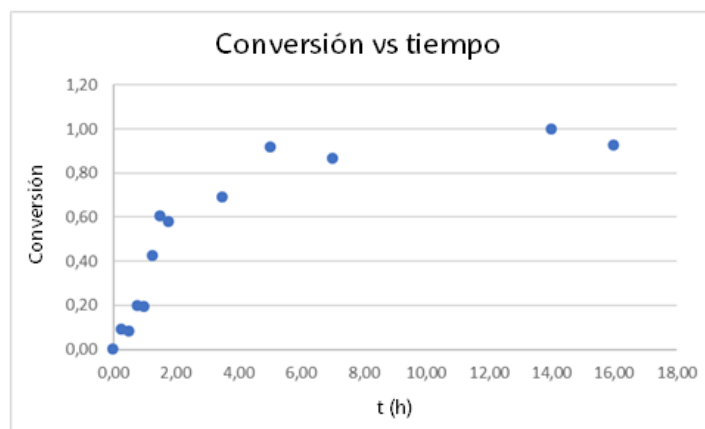


Figura 4.14. Espectro IR del producto obtenido de la síntesis 22.

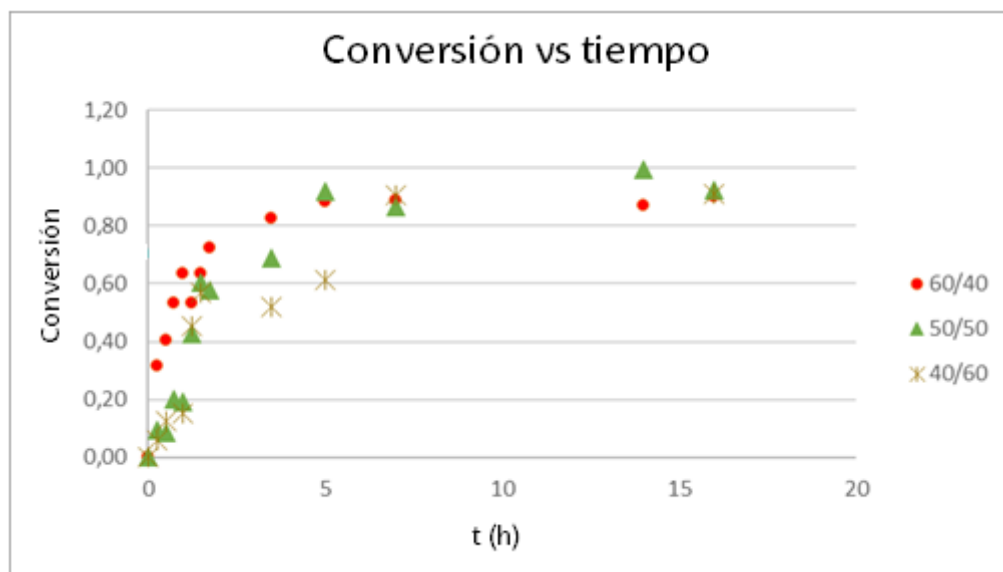
Si se representa la conversión frente al tiempo de curado se obtiene la siguiente gráfica (Gráfica 4.3).



Gráfica 4.3. Evolución de la conversión con el tiempo del producto obtenido para la síntesis 22.

En la Gráfica 4.3 se representa la conversión frente al tiempo para la síntesis 22 que corresponde a una composición 50/50 de DGEBA y PCL. En la gráfica se puede observar que la conversión aumenta con el tiempo de curado. En las primeras 6 horas el aumento es brusco, pero luego a partir de este tiempo la conversión aumenta más lentamente y a las 8 horas se obtiene un valor constante.

Las cinéticas de las composiciones de 60/40 y 40/60 se encuentran en el apéndice 3 realizándose los mismos cálculos antes descritos para cada una de ellas. En la Gráfica 4.4 se representa la variación de la conversión frente al tiempo, para todas las composiciones.



Gráfica 4.4. Comparación de las tres cinéticas.

Si observamos la Gráfica 4.4 se puede observar que cuanto más porcentaje de epoxi contenga la mezcla, la velocidad de reacción es mayor y se llega a la conversión máxima en menos tiempo. A las 3 horas y media con la composición de 60/40 se alcanza el 80% de conversión, con 50/50 se alcanza el 69% de conversión y con la 40/60 se alcanza el 52 % de conversión. Este hecho pone en evidencia que la PCL retarda el proceso de curado de la resina epoxi, efecto que se asocia con el impedimento estérico que supone la presencia de este componente.

También se puede observar que la conversión final es del 90 % para las diferentes mezclas DGEBA/PCL.

4.2.3 Estudio de las cinéticas de curado para el sistema DGEBA/PCL curadas con DDM a través de la técnica DSC.

Las cinéticas de los productos obtenidos a partir de las síntesis 22, 23 y 24 se siguieron a su vez por DSC. De este modo se compararán los resultados obtenidos por esta técnica con las logradas por FTIR.

Para estudiar las cinéticas por DSC se determinó el curado residual de cada muestra a cada tiempo de curado. Las muestras si no están reticuladas al 100% muestran una señal exotérmica en la zona entre 150 °C y 300 °C correspondiente al curado residual de la muestra. Esta señal se observa en el primer barrido realizado en el DSC y si cuantificamos el calor liberado por la muestra para el curado del material en J/g y con la ecuación 4.3 se puede calcular la conversión de la reacción de reticulación llevado a cabo en la estufa. En la ecuación ΔH_t es el calor liberado para una muestra curado a tiempo t en el horno y ΔH_{t0} el calor liberado por la muestra que no ha sido curada previamente.

$$X = 1 - \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{t0}} \quad 4.3$$

Para la síntesis 22 que es la mezcla compuesta por 50/50 DGEBA/PCL se obtuvieron los siguientes termogramas (Figura 4.15). En esta figura se muestra el termograma adquirido a diferentes tiempos de reacción. Como se puede observar a 60°C tenemos una cristalización de la PCL comentada en el anexo 1 en la caracterización de los reactivos, y la señal exotérmica correspondiente al curado residual del material.

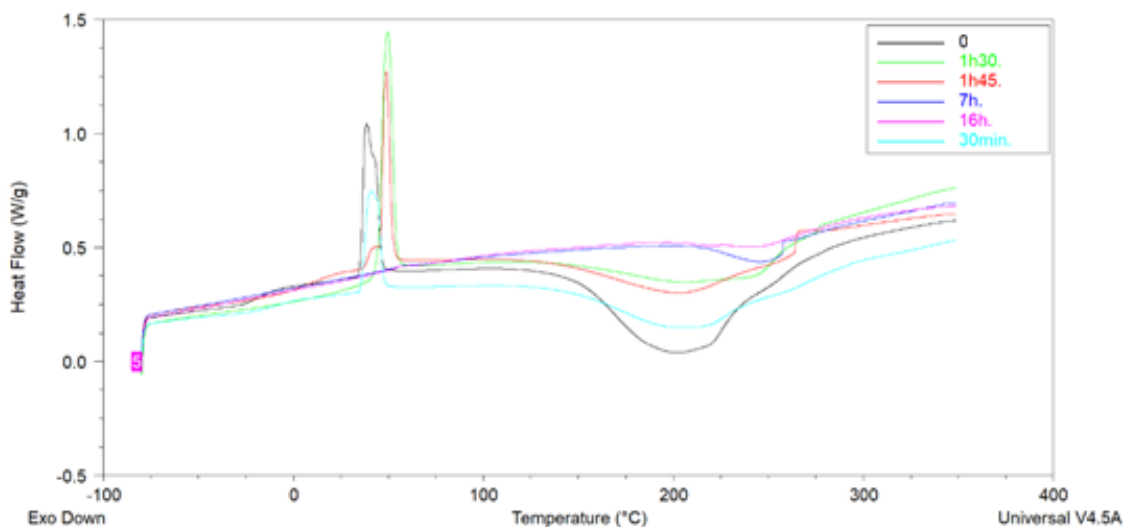


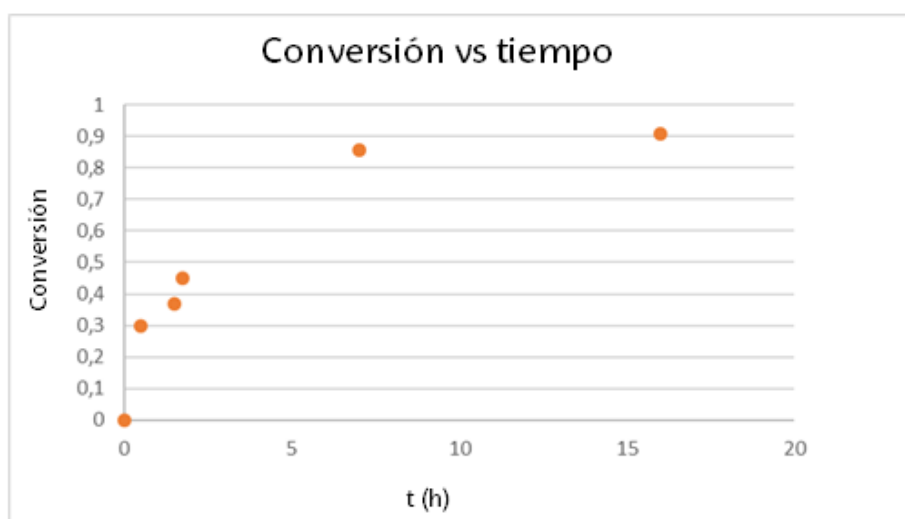
Figura 4.15. Termograma de la cinética por DSC de la síntesis 22.

En la Tabla 4.15 se muestran los resultados obtenidos que reflejan la evolución de la conversión, calculada con la Ecuación 4.1, frente al tiempo de reacción. Tal y como se esperaba la conversión aumenta con el tiempo de reacción.

Tabla 4.15. Datos de la cinética por DSC de la síntesis 22.

t (h)	Entalpia de curado J/g total	X
0	239	0
0.5	168	0.29
1.5	151	0.37
1.75	131	0.45
7	34	0.86
16	21	0.91

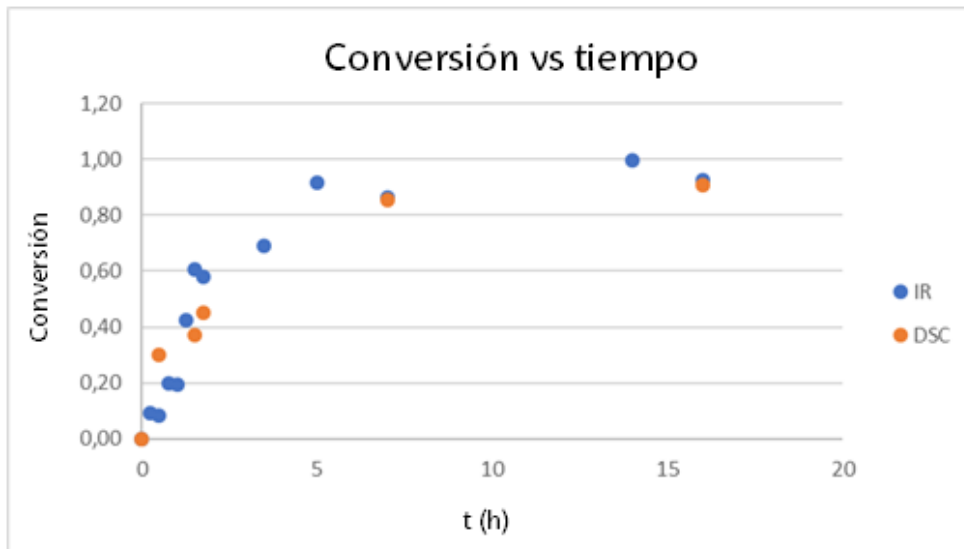
Si representamos los datos de conversión frente al tiempo de curado se obtiene la siguiente gráfica (Gráfica 4.5).



Gráfica 4.5. Evolución de la conversión con el tiempo síntesis 22.

En la Gráfica 4.5 se representa la evolución de la conversión frente al tiempo para la muestra 50/50 DGEBA/PCL. Se puede ver que la curva primero aumenta con mayor pendiente y después a partir de las 6 horas. El curado obtenido vuelve a ser del 90%.

Si se realiza una comparación entre la cinética obtenida por DSC y la comentada anteriormente por IR representando la conversión frente al tiempo de reacción de la síntesis 22 que corresponde a la 50/50 DGEBA/PCL se obtiene la Gráfica 4.6.

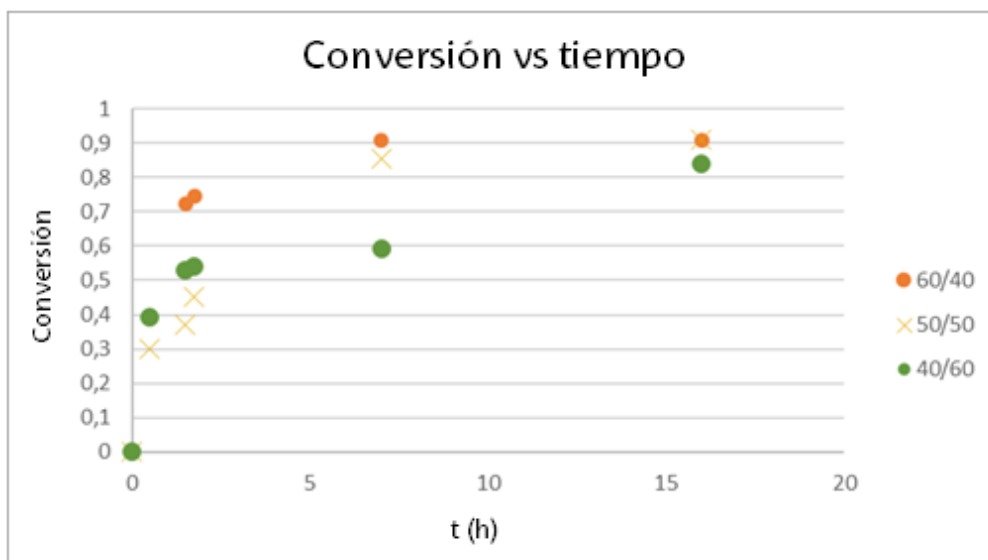


Gráfica 4.6. Comparación de la conversión con el tiempo síntesis 22.

Se puede comprobar que la conversión final es prácticamente la misma si la cinética se estudia mediante IR o DSC. Este hecho pone de manifiesto la validez de ambas técnicas.

Los datos de las composiciones de 40/60 y 60/40 se encuentran en el apéndice 7.4

Se realizaron los mismos cálculos para las otras formulaciones y los resultados se muestran en la Gráfica 4.7.



Gráfica 4.7. Comparación de los resultados por DSC.

Al comparar las gráficas de DSC de las tres composiciones se puede observar, como en el caso del IR, que la composición con mayor cantidad de epoxi presenta una

velocidad de polimerización mayor. Este hecho, se relaciona tal y como hemos comentado en los apartados precedentes con el impedimento estérico impuesto por la PCL.

4.2.4 Morfología del material

Se realizó un estudio de la morfología empleando la técnica SEM de las mezclas DGEBA/PCL con el agente de curado DDM. Las imágenes se muestran en la Figura 4.16.

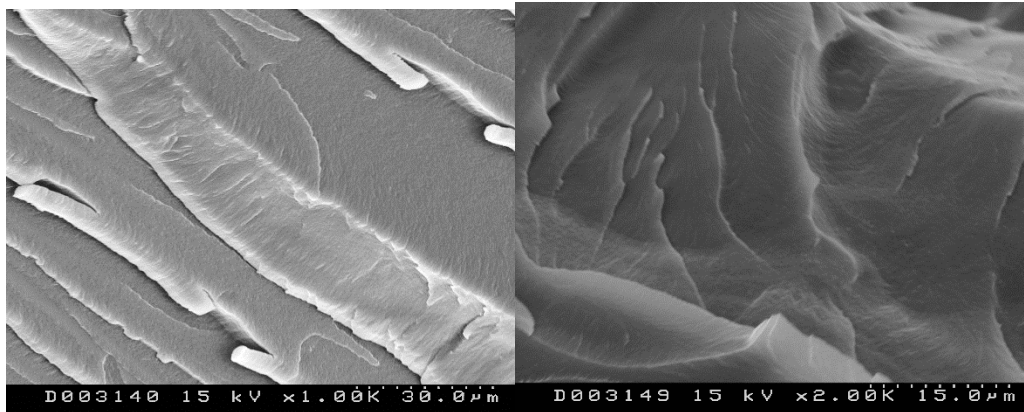


Figura 4.16. Imagen SEM de la mezcla 50/50 curada con DDM a 2000 (izquierda) y 3000 (derecha) aumentos.

La Figura 4.16 muestra la morfología de la composición 50/50 DGEBA/PCL. Una morfología similar se ha obtenido para las composiciones 60/40 y 40/60 DGEBA/PCL. En estas, se puede observar que la morfología es continua y que no se obtiene una morfología de partículas como en el caso del agente de curado DDS.

En este caso se obtiene una morfología de mezcla la cual está separada en fases, pero distribuidas las fases homogéneas en toda la muestra. En la Figura 4.17 se observa un esquema de la citada morfología.

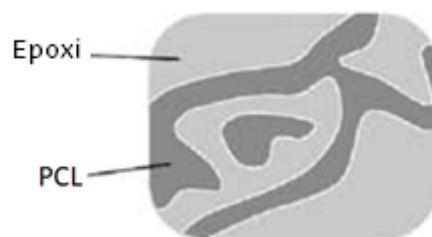


Figura 4.17. Morfología epoxi/PCL con DDM [31].

En la Figura se observa que la matriz es la DGEBA y la PCL se encuentra como una fase continua separada en toda la mezcla.

Para comprobar esta morfología se realizó un estudio por DSC de las composiciones 50/50, 60/40, 40/60 DGEBA/PCL. Si el material tuviera dos fases se observarían dos transiciones vítreas en el termograma, una asociada a la PCL y otra asociada a la DGEBA.

En la Figura 4.18 se observa el termograma del segundo barrido de las muestras curadas de las tres composiciones.

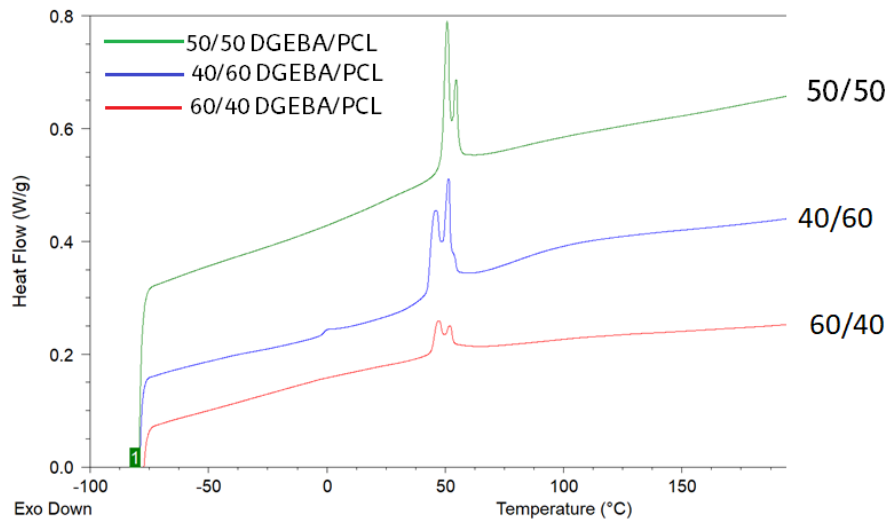


Figura 4.18. Termogramas obtenidos para el segundo barrido del DSC para las tres composiciones.

En los termogramas de todas las mezclas se pueden observar las transiciones vítreas, una de ellas, situada en torno a 0 °C y la otra a más de 100 °C. Estas transiciones son más evidentes en la muestra 40/60, cuyo termograma se muestra en la Figura 4.19.

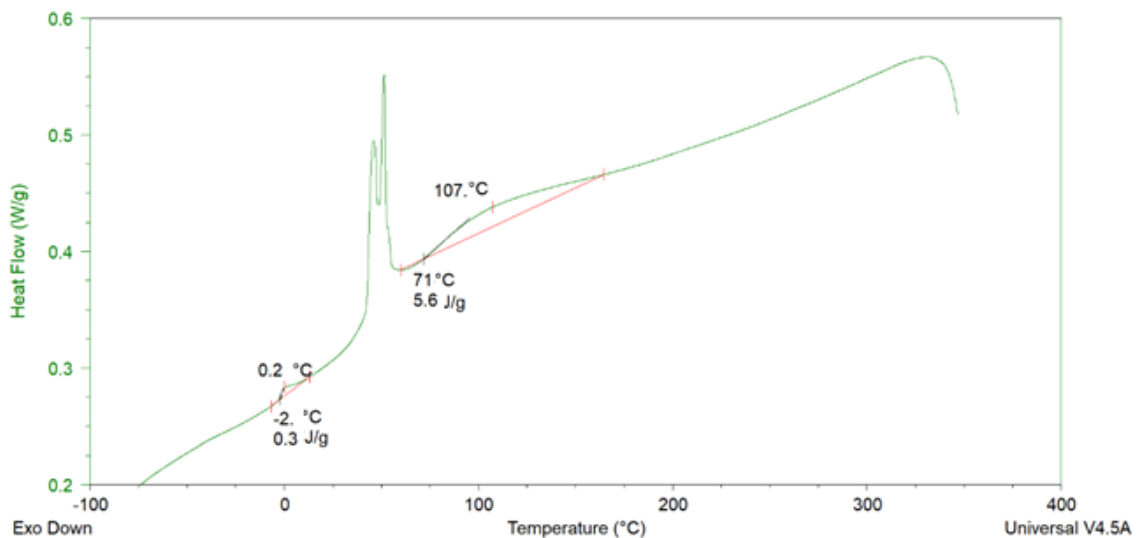


Figura 4.19. Termograma obtenido por DSC en el segundo barrido de la composición 40/60.

La PCL pura muestra una T_g a $-62\text{ }^{\circ}\text{C}$ (anexo 1) mientras que la T_g de la resina epoxi curada debe estar a una temperatura cercana a la temperatura de curado. Por lo tanto, la T_g que presentan las mezclas a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ se han asignado a la PCL y a la resina epoxi respectivamente. Esto supondría que el sistema estudiado es bifásico. Sin embargo, la T_g de la PCL se ha desplazado a temperaturas superiores que la PCL pura lo que refleja que, aunque se trate de un sistema inmiscible, existe una gran interacción entre las fases epoxi y PCL.

4.2.5 Estudio de la memoria de forma

La memoria de forma fue estudiada mediante ensayos visuales para determinar en un primer momento si las muestras presentan o no memoria de forma, y posteriormente mediante ensayos manuales se determinaron los porcentajes de fijación y recuperación del material.

Si el material presenta memoria de forma, como se ha explicado anteriormente, una vez se le haya programado una forma, al volver a calentarlo el material debería volver a la forma original.

Mediante el ensayo de calentamiento y enfriamiento se han estudiado las tres composiciones, 50/50, 40/60 y 60/40 (DGEBA/PCL) con el agente de curado DDM.

Para la composición de 60/40, se observa que al intentar programar una forma esta sufre fractura debido a que contiene demasiado porcentaje de epoxi, lo que provoca que la deformación elástica sea menor y sufra fractura.

Como se describió en el apartado experimental sobre la memoria de forma, para las composiciones de 50/50 y 40/60 si fue posible programar una forma tal y como muestra las Figura 4.20 y Figura 4.21 respectivamente.



Figura 4.20. Ciclo de memoria de forma para la composición 50/50 DGEBA /PCL con DDM.

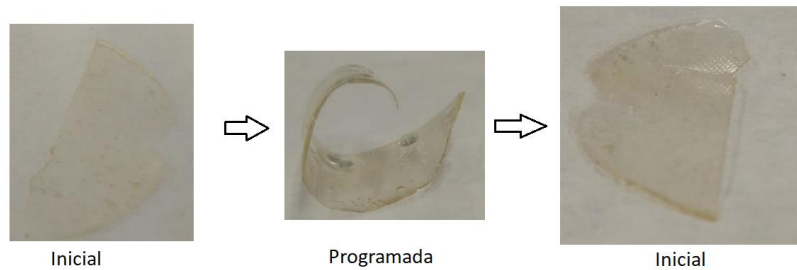


Figura 4.21. Ciclo de memoria de forma para composición 40/60 DGEBA/PCL con DDM.

Para determinar de manera cuantitativa la memoria de forma de las muestras, se programó una forma a las mismas y se midió el porcentaje de recuperación y fijación de cada muestra.

Primero se intentó medir este porcentaje de recuperación y fijación en probetas. La Figura 4.22 muestra la imagen a modo de ejemplo de una probeta realizada con el agente de curado DDM. Como se puede observar, la presencia de burbujas y la geometría irregular impiden realizar ensayos de tracción.



Figura 4.22. Probeta 50/50 DGEBA/PCL con DDM.

Para ello se midieron los ángulos formados a diferentes tiempos. El procedimiento experimental para medir estos ángulos se explicó en el apartado experimental sobre memoria de forma.

Si este ángulo es de 0° la muestra ha fijado un 100% y si el ángulo es mayor, el porcentaje de fijación es bajo.

En la Figura 4.23 se observan las diferentes muestras con las formas fijadas a las que se les medirá el ángulo para calcular el porcentaje de fijación.



Figura 4.23. Imágenes de las formas que presentan las muestras para una composición 50/50

Una vez que este ángulo se mide la muestra se vuelve a calentar para que recupere la forma inicial de 180 °C. Una vez calentada se mide de nuevo el ángulo de la muestra. Los resultados se representan en la siguiente tabla (Tabla 4.16):

Tabla 4.16. Ángulos y porcentajes de fijación y recuperación para 50/50.

Composición	Muestra	Angulo fijado (°)	Angulo recuperado (°)	Porcentaje fijado (%)	Porcentaje recuperado (%)
50/50	1	27	178	85	99
	2	21	176	88	98
	3	35	177	81	98
	4	29	176	84	98
	5	44	175	75	97
	6	39	177	78	98
Media		33	177	82	98
Desviación estándar		8	1	5	1

Tras estudiar la fijación para las muestras 50/50 DGEBA/PCL se realizó el mismo ensayo para la composición 40/60. La forma fijada para las muestras se muestra en Figura 4.24. Se puede observar que el ángulo no es 0° por lo tanto el porcentaje de fijación no será el 100°. Los valores de los ángulos y los porcentajes de fijación y recuperación se muestran en la Tabla 4.17.



Figura 4.24. Imágenes de las formas que presentan las muestras para una composición 40/60.

Tabla 4.17. Ángulos y porcentajes de fijación y recuperación para 40/60.

Composición	Muestra	Angulo fijado (°)	Angulo recuperado (°)	Porcentaje fijado (%)	Porcentaje recuperado (%)
40/60	1	49	178	73	99
	2	56	176	69	98
	3	38	178	79	99
	4	36	178	80	99
	5	50	175	72	97
	6	58	177	68	98
Media		48	177	73	98
Desviación estándar		9	1	5	1

Si se observa los valores de porcentaje de recuperación obtenidos para ambas composiciones en los dos casos se observa una recuperación de forma que alcanza el 100%.

En el caso de la fijación, tomando el valor medio para el caso del 50/50 se obtiene un 82% de fijación y en el caso de 40/60 el porcentaje es de 73% de fijación. Por lo tanto, fija mejor el material con una composición de 50/50.

4.2.6 Ensayos termo mecánico dinámicos (DMTA) para las mezclas DGEBA/PCL con agente de curado DDM

Para determinar el módulo y la transición vítrea de las muestras curadas se realizaron ensayos de DMTA con las composiciones de 50/50, 40/60 y 60/40 con el agente de curado DDM.

Para ello es necesario conocer el módulo elástico G' y su variación con la temperatura. Esto se muestra en la Figura 4.25.

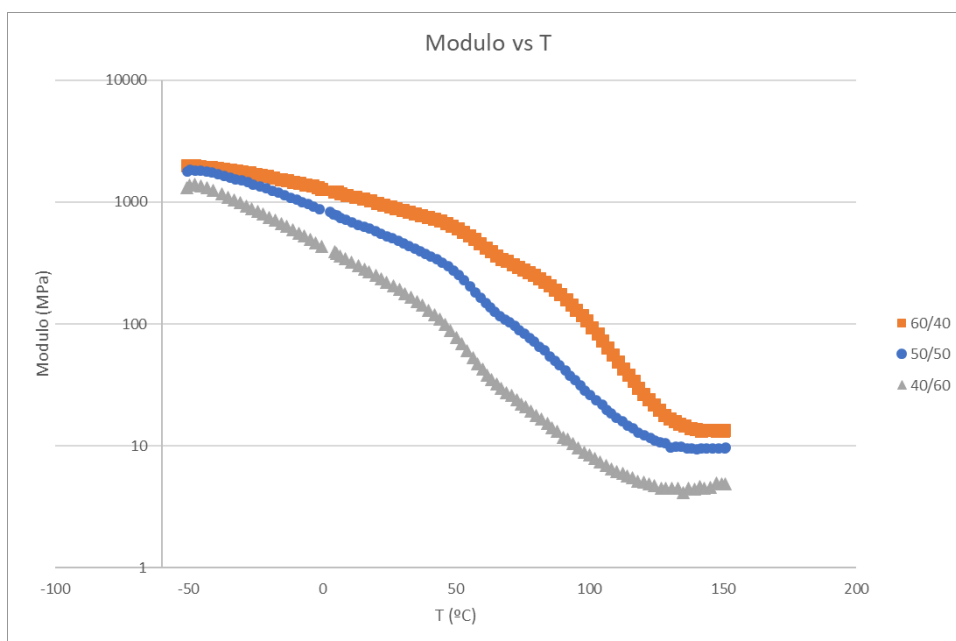


Figura 4.25. Variación del módulo con la temperatura para composiciones DGEBA/PCL.

Este módulo es mayor a temperaturas de -60 °C, pero mientras va aumentando la temperatura va disminuyendo hasta los 125 °C que se estabiliza.

Podemos observar en las 3 composiciones que el módulo va disminuyendo poco a poco con la temperatura, pero al llegar a 60 °C tiene lugar la fusión de la PCL (como se ha comentado en el anexo 1 de la caracterización de los reactivos) por lo que el módulo disminuye drásticamente. A temperaturas más altas, el módulo se estabiliza al tener la mezcla resina epoxi y ser un termoestable. Si comparamos estos valores con los encontrados en la bibliografía se puede observar que los valores son parecidos y la forma con las transiciones correspondientes [32] [33] [34].

A temperaturas bajas se puede observar que la composición de 60/40 tiene mayor módulo debido a que a mayor cantidad de epoxi, la red termoestable formada ocupa un mayor porcentaje de la mezcla produciendo mayor rigidez en el material.

A temperaturas elevadas cuando se ha estabilizado el módulo tras la fusión de la PCL la muestra de composición 60/40 sigue manteniendo el módulo más alto. Si se comparan con las otras dos composiciones esto es debido a que la composición 60/40 tiene más cantidad de epoxi lo que crea una red de entrecruzamiento mayor provocando mayor rigidez. Así en este sistema el módulo disminuye en menor extensión que en las composiciones de 50/50 y 40/60.

Si nos fijamos en temperaturas alrededor de la fusión de la PCL se puede observar que en la mezcla 50/50 el módulo disminuye menos que la composición 40/60 pero disminuye más que en la composición 60/40, esto es debido a la cristalinidad. Esta cristalinidad, se puede observar también en el DSC en el segundo barrido como se muestra en la siguiente figura (Figura 4.26). En dicha figura se puede observar el termograma para unas muestras con diferentes composiciones DGEBA/PCL curadas con el DDM.

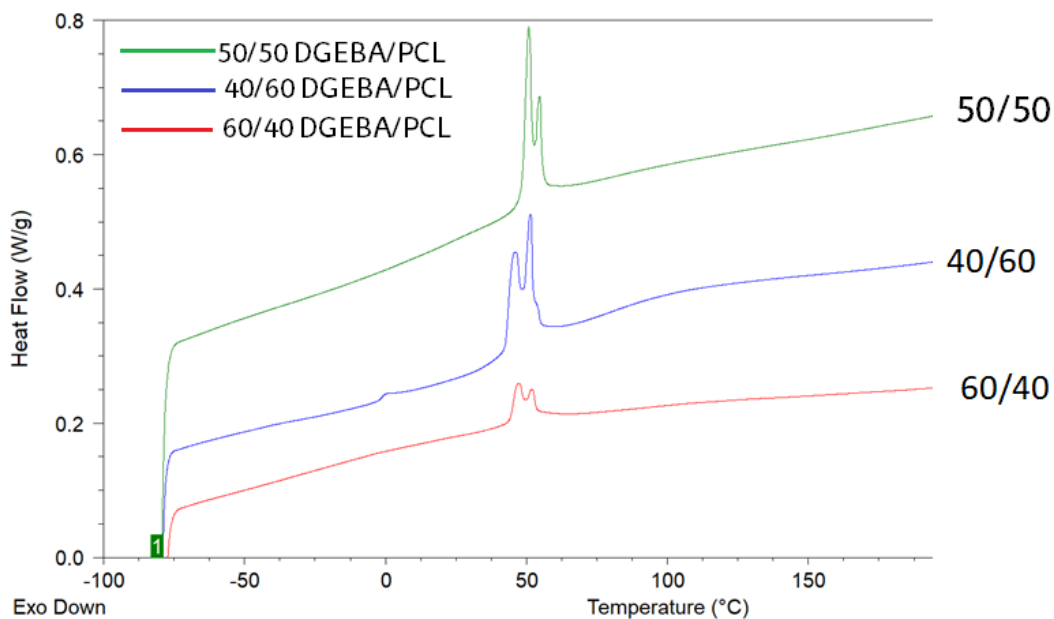


Figura 4.26. Termograma obtenido para el segundo barrido del DSC de las composiciones 50/50 verde, 40/60 azul y 60/40 rojo.

Si calculamos la entalpía de cristalización de la PCL obtenemos los datos mostrados en la Tabla 4.18.

Tabla 4.18. Valores de cristalinidad totales y de la PCL en J/g.

Composición	Cristalización PCL		
	J/g totales	J/g totales	J/g PCL
	1 barrido	2 barrido	2 barrido
60/40	0.4	2.7	1
50/50	0.6	6.8	3.4
40/60	14	7.7	4.6

Si se analizan los siguientes datos se puede observar que la cristalinidad por gramo de PCL aumenta con la cantidad de PCL en la mezcla. Si nos fijamos en la composición 60/40 la cristalinidad es demasiado baja y para la memoria de forma es necesario que la cristalinidad sea elevada para que tenga lugar una adecuada fijación de la forma programada. En cuanto a las otras dos composiciones la cristalinidad es mayor en la composición 40/60 que en la 50/50 pero la composición 40/60 presenta un bajo valor de módulo. Por lo tanto, debido a los factores de la cristalinidad y al hecho de conservar un módulo mayor la mejor composición para que dé lugar a materiales con memoria de forma es la 50/50.

Si nos fijamos ahora en los valores de la tangente de δ , (Figura 4.27). Se puede observar la presencia de las transiciones lo que pone de nuevo en evidencia que el sistema es bifásico. La primera de las transiciones, situada entorno 0 °C se asocia con la PCL mientras que la segunda en torno a 110 °C se asocia con la Tg del epoxi.

Además, se puede observar que a mayor cantidad de epoxi la curva se desplaza hacia la derecha aumentando así su Tg. Esto es lógico debido a que la DGEBA forma una red termoestable lo cual aumenta la rigidez (Figura 4.27).

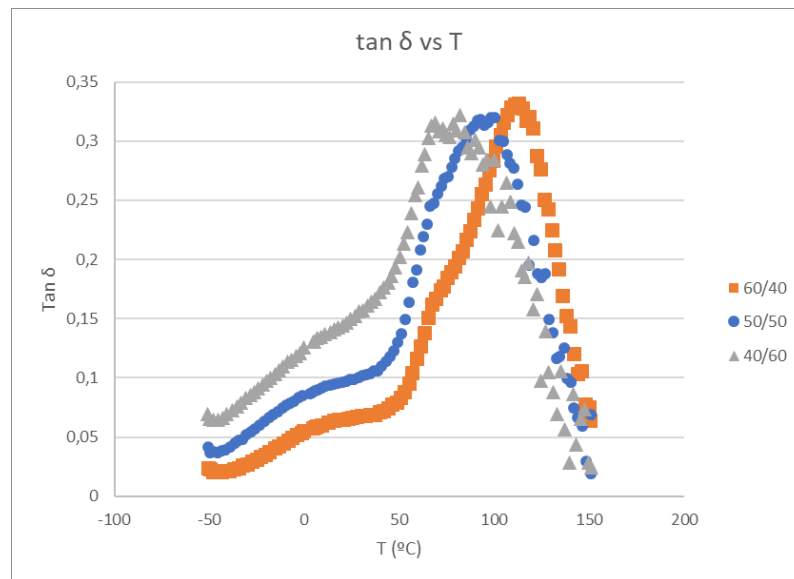


Figura 4.27. tan vs T para composiciones DGEBA/PCL.

4.2.7 Discusión de resultados

Si se observan los resultados obtenidos en todo el apartado, en general se podría decir que el material es apropiado para obtener un material con memoria de forma.

Haciendo referencia al proceso de síntesis, se ha logrado establecer un método de síntesis con unas condiciones determinadas para obtener mezclas homogéneas de DGEBA/PCL con DDM con diferentes composiciones (50/50,40/60,60/40 DGEBA/PCL) con una desviación baja y entorno al 9-11%. También se ha conseguido curar térmicamente el material.

En lo que respecta a las cinéticas se observa que el material alcanza a las 16 horas de curado un porcentaje de curado de casi el 90% en las tres composiciones de DGEBA/PCL, produciéndose el curado más rápido en las composiciones con mayor cantidad de epoxi. Si se compara la cinética estudiada por IR y por DSC se muestra que la variación es mínima en cuanto a las conversiones obtenidas a los diferentes tiempos.

En cuanto a la morfología se obtiene un material con dos fases separadas mezcladas homogéneamente. Este hecho provoca que el material tenga memoria de forma.

En lo que concierne a la memoria de forma, se puede observar que mediante ensayos manuales el material tiene memoria de forma en la composición de 50/50 y 40/60. La composición de 60/40 tiene memoria de forma, pero al tener mayor cantidad de DGEBA el material es más termoestable lo que provoca que sea un material más frágil

y que por lo tanto no se puede deformar tanto como las otras dos composiciones. Debido a este factor de fragilidad se descartó esta composición y se realizó un estudio más profundo de las composiciones de 50/50 y 40/60.

En este ensayo más riguroso se obtuvo que el porcentaje de fijación para la composición 50/50 es del 82% y para la composición de 40/60 es del 73%. En lo que respecta al porcentaje de recuperación en los dos casos se obtiene un porcentaje de recuperación del 98%.

Mediante el DMTA se observa que la composición 60/40 tiene mayor módulo frente a las composiciones 40/60 y 50/50 en todo el intervalo de temperatura. Sin embargo, la composición más interesante para obtener materiales con memoria de forma es la 50/50 ya que tiene una cristalinidad intermedia y un mayor módulo. Además, esta composición ha dado lugar a mayores porcentajes de fijación. Debido a esto a la hora de realizar las mezclas con el agente de curado reversible (siguiente apartado) se utilizará la mezcla 50/50.

Primero se realizará un estudio preliminar usando como agente de curado el DSS como único agente de curado y después realizando la síntesis con mezclas de agentes de curado.

4.3 Sistema epoxi/PCL con DSS

4.3.1 Síntesis DGEBA/PCL con DSS

Para la síntesis con el agente de curado DSS se utilizó el procedimiento experimental explicado en el apartado 2.3.3 que corresponde a la síntesis DGEBA/PCL con agente de curado DSS.

Primero se realizó un estudio utilizando la composición 50/50 DGEBA/PCL y usando como agente de curado el DSS. Las síntesis que se llevaron a cabo son las mostradas en la siguiente tabla (Tabla 4.19).

Tabla 4.19. Síntesis de mezclas 50/50 DGEBA/PCL con agente de curado DSS.

Experimento	Reactivos	Masa (g)	Error (%)
Síntesis 1 50/50 (DGEBA/PCL)	DGEBA	4.001	9
	PCL	4.001	
	DSS	1.45	
Síntesis 2 50/50 (DGEBA/PCL)	DGEBA	4.102	10
	PCL	4.124	
	DSS	1.456	

El producto obtenido en la síntesis tiene un color amarillo (Figura 4.28) debido al azufre y si lo comparamos con el producto obtenido en las síntesis con el agente de curado DDM, el producto obtenido tiene mayor elasticidad y es menos frágil.

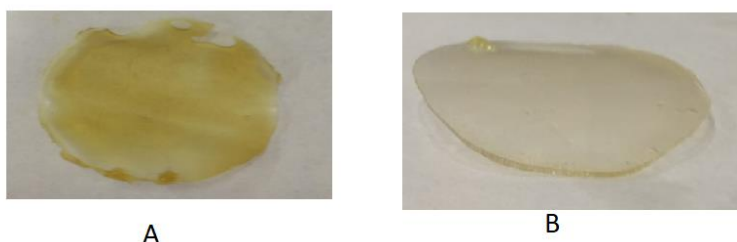


Figura 4.28. Producto A (0/100 DDM/DSS) y producto B (100/0 DDM/DSS).

Tras observar en el apartado anterior que la composición 50/50 es la más interesante para continuar el estudio, se fijó esa composición y se realizaron mezclas de agentes de curado con diferentes composiciones. Los agentes de curado para las mezclas son el DSS y el DDM con el objetivo de obtener mejores propiedades mecánicas mezclando los agentes y abaratando el producto.

4.3.2 Síntesis DGEBA/PCL con DDM/DSS 50/50 y 75/25

El procedimiento experimental llevado a cabo para las mezclas de agentes de curado se ha descrito en el apartado 2.3.3.

Se llevaron a cabo las siguientes síntesis con mezclas de agente de curado representadas en la Tabla 4.20.

Tabla 4.20. Síntesis DGEBA/PCL 50/50 con DDM/DSS.

Experimento	Reactivos	Masa (g)
Síntesis 3 50/50(DGEBA/PCL) 50/50 (DDM/DSS)	DGEBA	4.012
	PCL	4.05
	DSS	0.73
	DDM	0.83
Síntesis 4 50/50(DGEBA/PCL) 75/25 (DDM/DSS)	DGEBA	4.00
	PCL	4.01
	DDM	1.24
	DSS	0.36

4.3.1 Estudio de las cinéticas de curado para el sistema DGEBA/PCL en presencia de DSS a través de la técnica FTIR-ATR.

Para estudiar el proceso de curado de la mezcla epoxi/PCL en presencia del DSS se llevó a cabo la reacción según el procedimiento descrito en el apartado anterior. Para ello se han adquirido los espectros infrarrojos a diferentes tiempos de curado de la mezcla. Se realizó el estudio cinético de la síntesis 1 y los datos experimentales de las demás síntesis de las cuales se realizó el seguimiento del curado de la reacción se han plasmado en el anexo 7.5.

En la Figura 4.29 se muestran los espectros infrarrojos adquiridos a diferentes tiempos de reacción. Como se puede observar la banda situada a 915 cm^{-1} correspondiente a la vibración del grupo epoxi disminuye con el tiempo de curado. Para calcular la conversión de la reacción se ha utilizado la ecuación 4.1 la cual relaciona el área de esta banda con el área de la señal 830 cm^{-1} que permanece invariante con el tiempo de reacción tal y como se puede apreciar en los espectros.

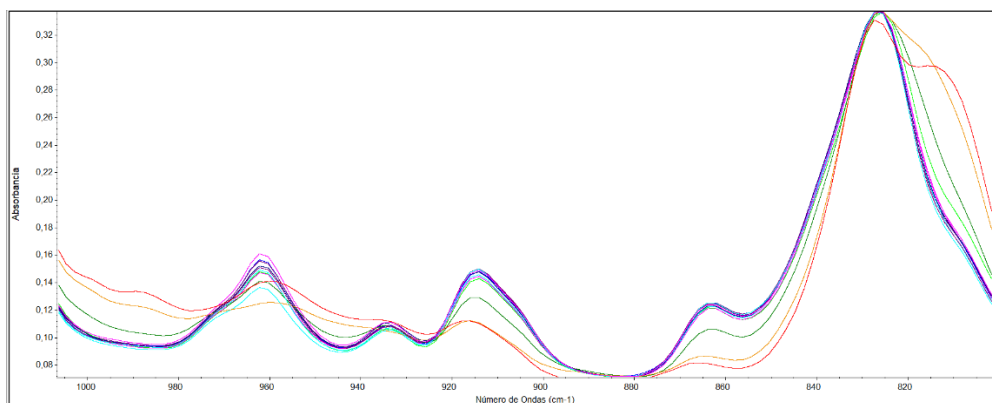


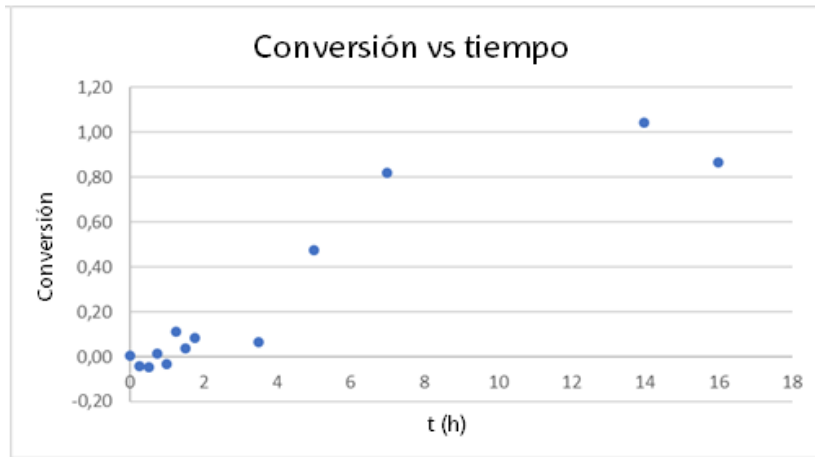
Figura 4.29. Espectro IR del producto obtenido de la síntesis 1.

En la Tabla 4.21 se muestran los resultados de la evolución de la conversión frente al tiempo. Tal y como se esperaba, a medida que aumenta el tiempo de curado, aumenta la conversión.

Tabla 4.21. Resultados obtenidos para la síntesis 1.

t (h)	A 915 cm ⁻¹	A 830 cm ⁻¹	A915/A830	X
0	1.35	8.69	0.16	0
0.25	1.41	8.65	0.16	0
0.5	1.39	8.50	0.16	0
0.75	1.31	8.51	0.15	0.01
1	1.39	8.62	0.16	-0.03
1.25	1.29	9.33	0.14	0.11
1.5	1.34	8,96	0.15	0.04
1.75	1.25	8.76	0.14	0.08
3.5	1.24	8.45	0.15	0.06
5	0.75	9.20	0.08	0.47
7	0.28	9.60	0.03	0.81
14	-0.04	5.93	-0.01	1.04
16	0.19	8.68	0.02	0.86

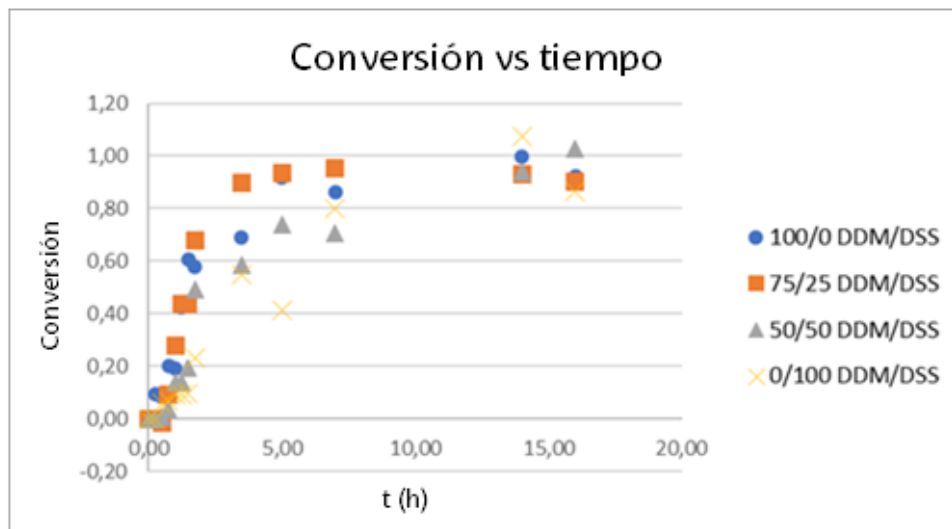
Si se representa la conversión frente al tiempo de la tabla anterior se obtiene la siguiente gráfica:



Gráfica 4.8. Conversión frente al tiempo de la síntesis 1.

En la gráfica se representa la evolución de la conversión frente al tiempo en horas de una mezcla 50/50 DGEBA/PCI con agente de curado DSS. La gráfica muestra como la conversión aumenta con el tiempo. Al principio se observa que la conversión aumenta a baja velocidad llegando a las 5 horas de curado al 47 % de conversión, pero a las 7 horas la conversión ya alcanza el 81% llegando en las 16 horas al 86 % de curado.

Si realizamos una comparación de las cinéticas con las mezclas de agente de curado 0/100, 50/50, 75/25 y 100/0 DDM/DSS representando la conversión frente al tiempo obtenemos la siguiente gráfica (Gráfica 4.9).



Gráfica 4.9. Comparación de las gráficas de conversión frente al tiempo de las diferentes composiciones de agente de curado.

Observando la gráfica anterior se puede apreciar que el agente de curado DSS cura más lentamente que el agente de curado DDM debido a que a las 5 horas la

composición 0/100 DDM/DSS alcanza una conversión del 41 % y la composición 100/0 DDM/DSS a ese tiempo alcanza una conversión de 90 %.

Si se observa la composición de 50/50 DDM/DSS como era esperado la cinética se encuentra entre las cinéticas de los agentes de curados puros alcanzado a las 5 horas una conversión del 70 %. La cinética de la muestra que contiene 75/25 DDM/DSS a las 5 horas ya ha alcanzado el 90 % de conversión y está en valores muy parecidos a la que contiene 100/0 DDM/DSS.

4.3.1 Estudio de las cinéticas de curado para el sistema DGEBA/PCL en presencia de DSS a través de la técnica DSC.

Las cinéticas de los productos obtenidos a partir de las síntesis 2 se siguieron a su vez por DSC, de modo que se pueden comparar los resultados obtenidos por FTIR y DSC. Los resultados de la síntesis 1 se muestra en el anexo 7.6.

Para la síntesis 2 que es la mezcla compuesta por 0/100 DDM/DSS se obtuvo el termograma mostrado en la Figura 4.30. En estas figuras se muestran los termogramas adquirido a diferentes tiempos de reacción. Se puede observar la señal exotérmica correspondiente al curado residual del material que va disminuyendo a lo largo de la reacción.

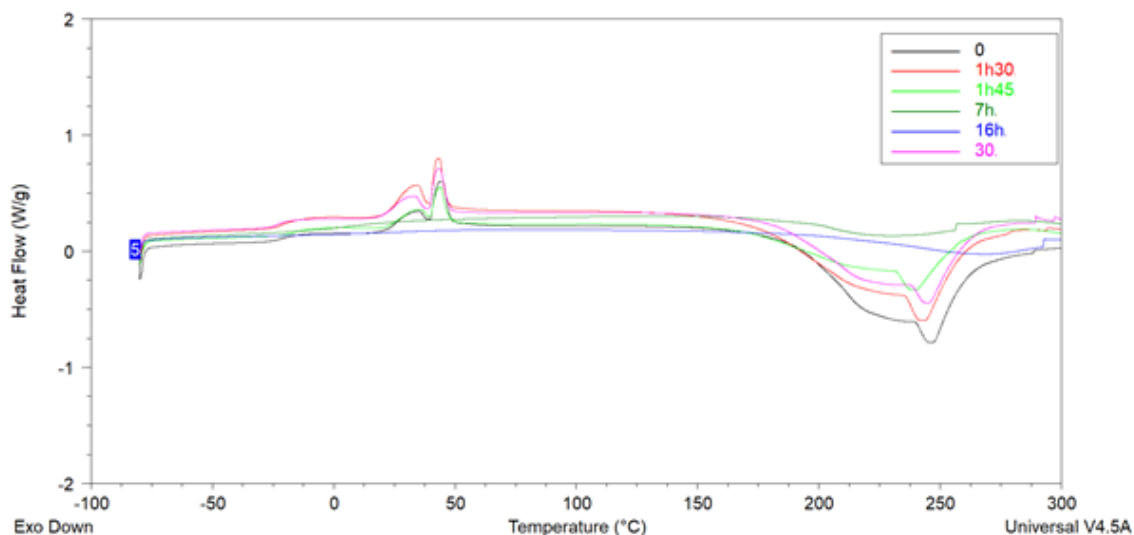


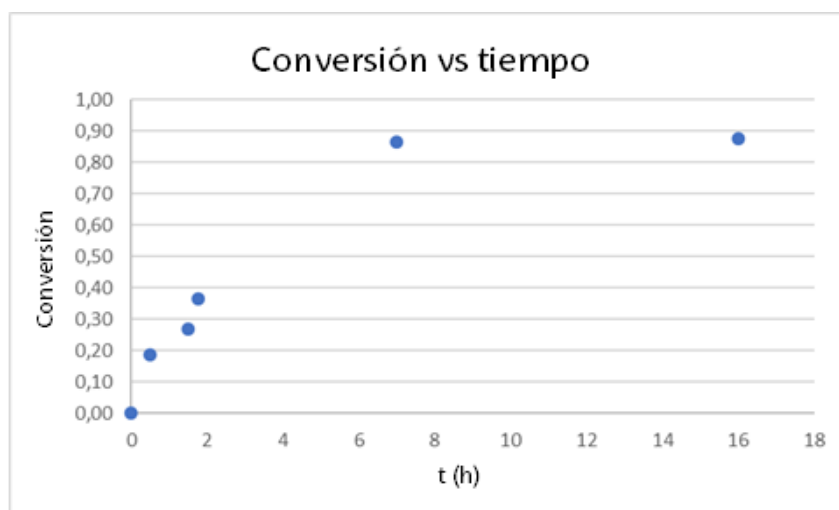
Figura 4.30. Termogramas obtenidos para la síntesis 2 a diferentes tiempos de reacción.

En la Tabla 4.22 se muestran los resultados obtenidos que reflejan la evolución de la conversión en el tiempo, calculada con la ecuación 4.1. Tal y como se esperaba la conversión aumenta con el tiempo de reacción.

Tabla 4.22. datos de entalpia de la síntesis 2.

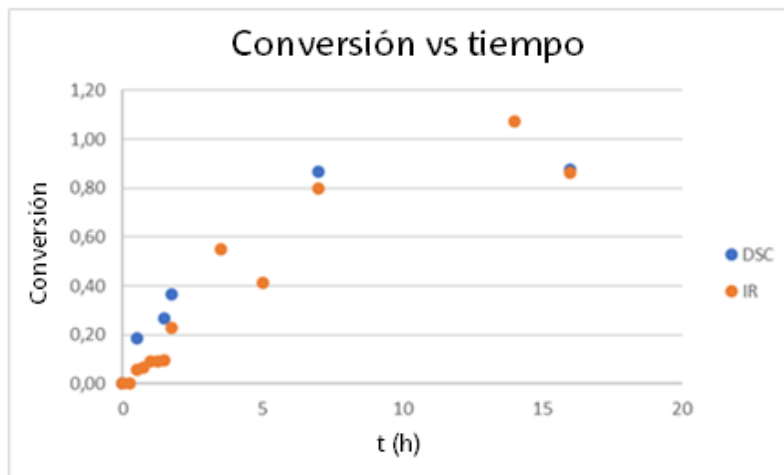
t (h)	Entalpia de curado (J/g)	X
0	248	0
0.5	202	0.19
1.5	181	0.27
1.75	157	0.37
7	33	0.87
16	31	0.87

Si se representan los datos de conversión frente al tiempo de reacción de la Tabla 7.14 se obtienen los valores plasmados en la Gráfica 4.10.



Gráfica 4.10. Conversión frente al tiempo de la síntesis 2.

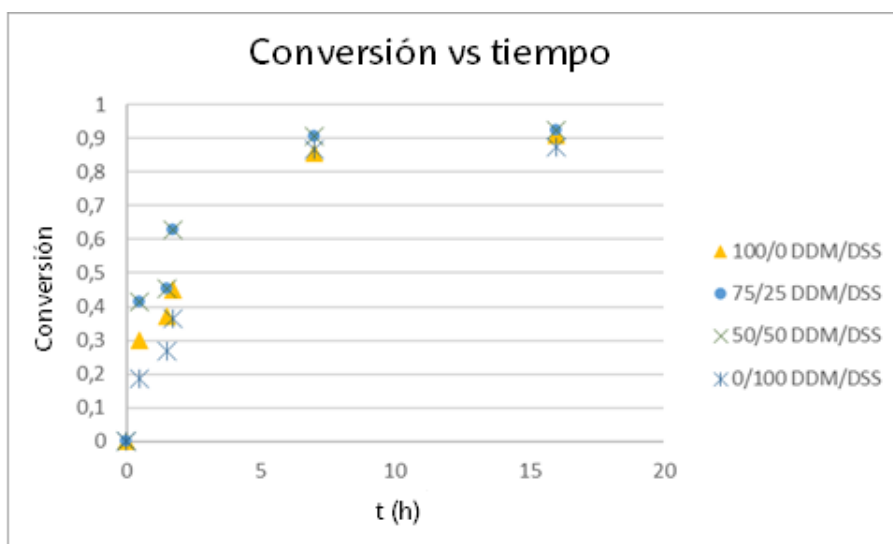
Si se realiza una comparación entre la cinética obtenida por DSC y la comentada anteriormente por IR representando la conversión frente al tiempo de reacción de la síntesis 2 que corresponde a la 0/100 DDM/DSS se obtiene Gráfica 4.11.



Gráfica 4.11. Comparación de resultados de IR y DSC de la síntesis 2.

Tras realizar el estudio de la composición 0/100 DDDM/DSS se realizó el estudio cinético por DSC de las composiciones 50/50 y 75/25 DDM/DSS que se muestra en el anexo 7.6.

Si se comparan las diferentes composiciones de agentes de curado correspondientes a la síntesis 2,3,4 con la mezcla 100/0 DDM/DSS en la misma gráfica de evolución de la conversión frente al tiempo, se obtiene la Gráfica 4.12.



Gráfica 4.12. Comparación de las diferentes composiciones de agente de curado por DSC.

Se puede observar en la Gráfica 4.12 que a tiempos de hora y media el agente de curado DDM cura un poco más rápido que el agente de curado DSS, pero la diferencia es muy leve. En lo referente a la composición 50/50 DDM/DSS se encuentra entre los valores de los compuestos puros.

4.3.2 Morfología del material

El material curado con el agente DSS presenta la morfología observada en la siguiente Figura 4.31.

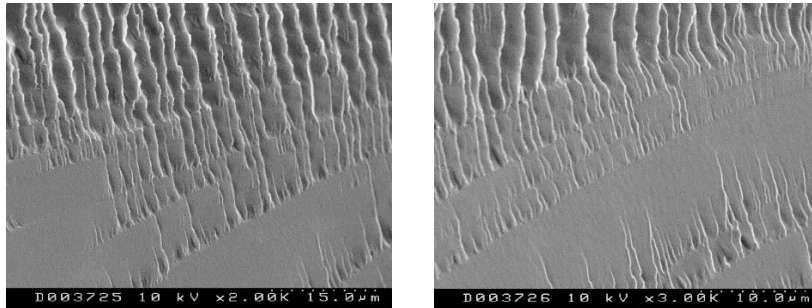


Figura 4.31. Imagen SEM de la mezcla 0/100 a 2000 (izquierda) y 3000 (derecha) aumentos.

En los resultados por SEM se aprecia una morfología continúa formada por una fase. Para las composiciones de 50/50 y 75/25 DDM/DSS se observó la misma morfología. Esto quiere decir que tenemos dos fases mezcladas homogéneamente teniendo así una matriz epoxi estable y la PCL como una segunda fase distribuida homogéneamente por el material. Esta morfología es la misma morfología presentada por la muestra curada con DDM.

4.3.3 Estudio de la memoria de forma

Si el material presenta memoria de forma, como se ha explicado anteriormente, una vez se le haya programado una forma, al volver a calentarlo el material debería volver a la forma original.

Mediante el ensayo de calentamiento y enfriamiento se han estudiado las tres composiciones 0/100, 50/50 y 100/0 (DDM/DSS) de agentes de curado para la composición 50/50 DGEBA/PCL.

Para una composición de agente de curado 0/100 DDM/DSS y con una composición epoxi/PCL del 50/50 se puede observar que el material si tiene memoria de forma como se muestra en la Figura 4.32.



Figura 4.32. Ensayo de memoria de forma para una composición 0/100 DDM/DSS y 50/50 epoxi/PCL.

Además, se ha observado que el material tiene memoria de forma reprogramable. En un material convencional con memoria de forma no se puede modificar la forma estable (o forma inicial), de manera que se pueden programar distintas formas temporales pero el material siempre recupera su forma estable original. Debido a que la forma estable de las composiciones con DSS viene determinada por la resina epoxi entrecruzada, y estos entrecruzamientos contienen enlaces dinámicos, se puede aplicar un tratamiento térmico (100 °C durante 24 horas) y programar una nueva forma estable. Así, tomando como ejemplo la muestra de la Figura 4.33, si partimos de una forma estable plana y programamos una forma temporal, al calentar el material libre de tensión la forma que se recupera es la forma estable plana. Sin embargo, si programamos una forma temporal manteniendo la deformación y aplicando un tratamiento térmico de 100 °C durante 24 horas, los enlaces dinámicos adoptarán la nueva morfología y una vez fuera del horno esta forma programada se convertirá en la forma estable. El material en estos momentos tendrá una forma estable en forma de U, y por ello si se realiza un nuevo ensayo de memoria de forma está será la morfología que se recupere libre de tensión cuando se supere la temperatura de fusión de la PCL.

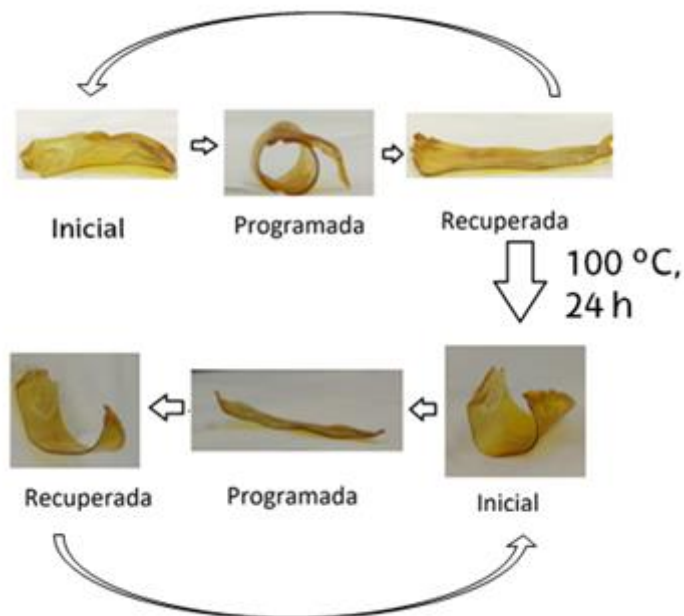


Figura 4.33. Ciclo de memoria de forma reprogramable para una mezcla 50/50 DGEBA/PCL con 0/100 DDM/DSS.

Para una composición de 50/50 DGEBA/PCL y curado 50/50 DDM/DSS se ha observado que también presenta memoria de forma y memoria de forma reprogramable como se observa en la Figura 4.34.

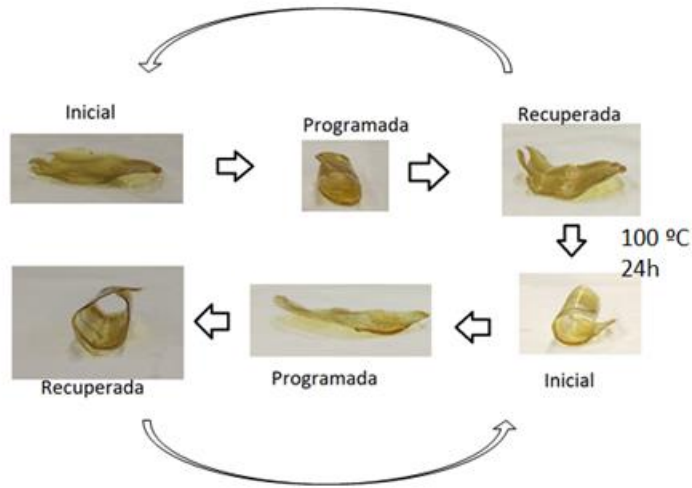


Figura 4.34. Ciclo de memoria de forma reprogramable para una mezcla 50/50 DGEBA/PCL con 50/50 DDM/DSS.

Para una composición de 75/25 DDM/DSS se ha observado que tiene memoria de forma, pero no tiene memoria de forma reprogramable como se observa en la Figura 4.35. En esta figura se puede observar que el material al meterlo al horno coge la forma circular y después se puede programar una forma, pero desde la forma programada no vuelve a la forma circular después del horno, sino que vuelve a la forma inicial que era plana, aunque mantiene una leve curvatura.

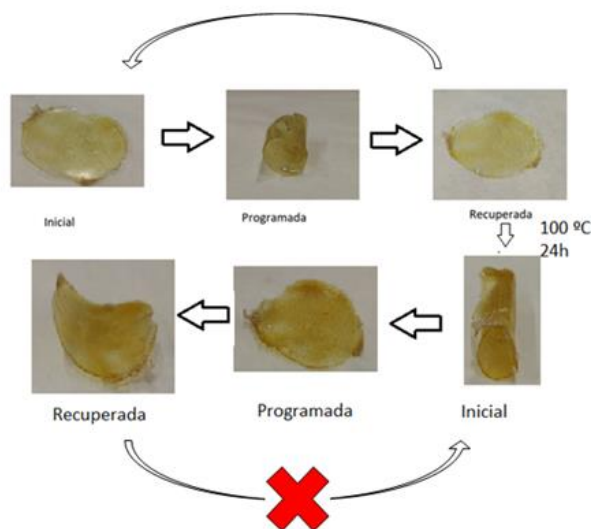


Figura 4.35. Ciclo de memoria de forma reprogramable para una mezcla 50/50 DGEBA/PCL con 75/25 DDM/DSS.

Tras observar que los materiales curados DSS o mezclas tienen memoria de forma reprogramable se quiso comprobar, si el material con DDM tiene esta característica. Esto se puede observar en la Figura 4.36.

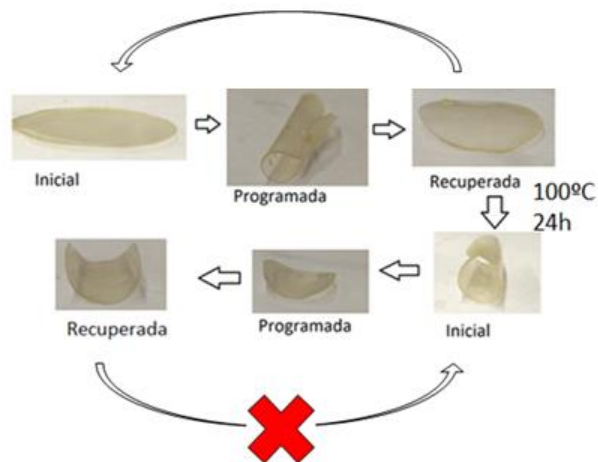


Figura 4.36. Ciclo de reprogramación memoria de forma para 50/50 DGEBA/PCL.

En la Figura 4.36 se puede observar cómo al aplicar un tratamiento térmico de 100 °C durante 24 horas, la forma estable puede alterarse, pero al intentar que el material vuelva a la forma tras el tratamiento térmico, no vuelve a su forma circular, aunque si queda el material con una curvatura. Esta curvatura es debido a que durante el tratamiento térmico el material al estar en una forma determinada las tensiones internas del material se han relajado y él material ha cambiado su forma inicial.

Como se muestra en la Figura 4.37 con las composiciones 0/100 y 50/50 DDM/DSS se pueden obtener probetas las cuales se utilizarán para medir la fijación y la recuperación del material. Debido a que las probetas en una máquina de tracción se deforman por la presión de las mordazas se realizaron ensayos manuales para medir la fijación y la recuperación. Con la composición 75/25 el material no es capaz de fluir y contiene una gran cantidad de burbujas lo que no permite realizar este tipo de medidas.

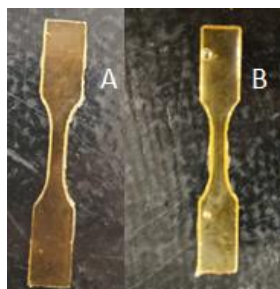


Figura 4.37. Probetas realizadas con 50/50 DGEBA/PCL y 0/100 (A) y 50/50 (B) DDM/DSS.

Para poder calcular el ángulo de fijación y recuperación se usó el procedimiento explicado en el apartado experimental 2.4.2 sobre la memoria de forma con el agente de curado DSS. Para una muestra con composición 0/100 DDM/DSS se obtuvieron las siguientes formas (Figura 4.38) y datos de ángulos (Tabla 4.23).

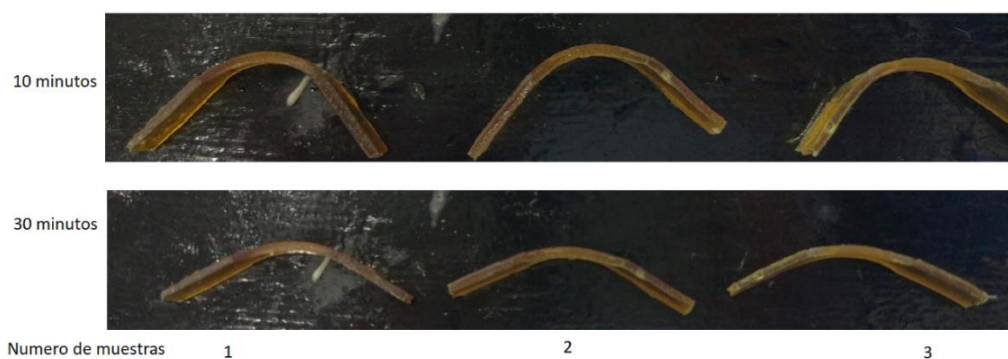


Figura 4.38. Imágenes de las formas que presentan las muestras para una composición 0/100 DDM/DSS.

Tabla 4.23. Ángulos y porcentajes de fijación y recuperación.

Composición	Tiempo	Muestra	Ángulo fijado (°)	Ángulo recuperado (°)	Porcentaje fijado (%)	Porcentaje recuperado (%)
0/100 DDM/DSS	10 minutos	1	83	179	54	99
		2	87	178	52	99
		3	86	177	52	98
	30 minutos	1	122		32	
		2	125		31	
		3	129		28	
Media 10 minutos			85	178	53	99
Desviación estándar 10 minutos			2	1	1	1
Media 30 minutos			125		30	
Desviación estándar 30 minutos			4		2	

Para la composición 50/50 DDM/DSS se obtuvieron las siguientes muestras de la Figura 4.39 y se obtuvieron los recogidos en la Tabla 4.24.



Figura 4.39. Imágenes de las formas que presentan las muestras para una composición 50/50 DDM/DSS.

Tabla 4.24. Ángulos y porcentajes de fijación y recuperación de las muestras.

Composición	Tiempo	Muestra	Ángulo fijado (°)	Ángulo recuperado (°)	Porcentaje fijado (%)	Porcentaje recuperado (%)
50/50 DDM/DSS	10 minutos	1	49	179	73	99
		2	29	178	84	99
		3	44	179	76	99
		4	47	177	74	98
	30 minutos	1	57		68	
		2	21		88	
		3	37		79	
		4	45		75	
Media 10 minutos			42	178	77	99
Desviación estándar 10 minutos			9	1	5	1
Media 30 minutos			40		78	
Desviación estándar 30 minutos			15		8	

En la Tabla 4.25 se refleja un resumen de los porcentajes de fijación y recuperación de las muestras con sus diferentes medias y desviaciones estándar

Tabla 4.25. Resumen y comparación de porcentajes de fijación y recuperación.

Composición DDM/DSS	Fijación %	Recuperación %
100/0	82 ± 5	98 ± 1
50/50	77 ± 5	99 ± 1
0/100	53 ± 1	99 ± 1

Si se comparan estos datos se puede observar que el agente de curado DDM fija mejor que el DSS. Esto es debido a que los enlaces dinámicos siguen intercambiándose y que en el material curado solo con DSS si se puede fijar una forma, pero esta forma es instantánea porque a lo largo del tiempo el ángulo va aumentando. Entre la composición 100/0 y 50/50 DDM/DSS la diferencia es solo del 5% de fijación siendo este último un material con memoria de forma reprogramable.

4.3.4 Reprocesado

Para estudiar la capacidad de reprocesar el material, se troceará el material y mediante el hot pressing con presión y temperatura se intentará volver a conseguir un material con las mismas propiedades que la muestra inicial. Las condiciones para este ensayo fueron seleccionadas a través de la bibliografía consultada [27].

En la Figura 4.40 se muestran el material reticulado con DDM (A) y el reticulado con DSS (B).

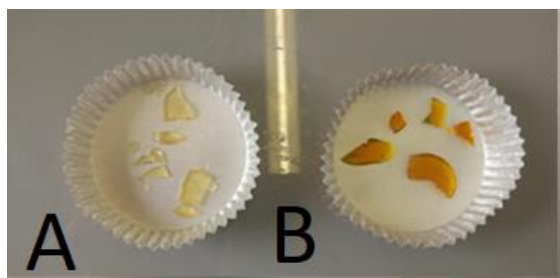


Figura 4.40. A Muestra reticulada con DDM y B muestra reticulada con DSS.

Si estas muestras se someten a un proceso de reprocesado empleando el hot pressing a 120 °C, aplicando 5 toneladas de presión y durante 30 minutos, se obtiene el resultado presentado en la Figura 4.41.

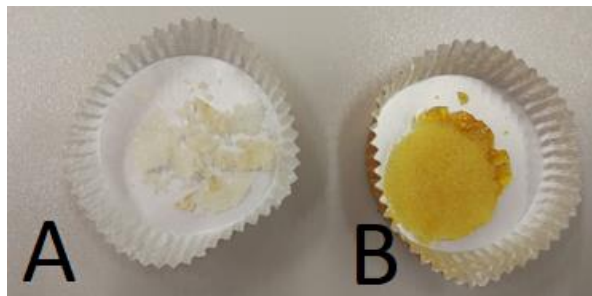


Figura 4.41. A, muestra reprocesada con DDM y B, muestra reprocesada con DSS.

En la Figura 4.41 se puede observar que la muestra reticulada con DDM al ser reprocesada no da lugar a un filme continuo sino en polvo. Sin embargo, en el caso del material reticulado con DSS se observa un filme homogéneo el cual es continuo.



Figura 4.42. Muestra reprocesada 0/100 DDM/DSS.

En la Figura 4.42 se puede observar una fotografía ampliada de la muestra que se compone de 0/100 DDM/DSS. En ella se pueden observar que siendo reprocesada tiene lugar la formación de cristales del material. Estos cristales influyen en el material disminuyendo la rigidez y aumentando la fragilidad del material. Según la referencia [27] se obtiene un filme homogéneo y de las mismas propiedades que la muestra sin reprocesar. En este artículo realizan el reprocesado a 200 °C y 200 bares de presión. La obtención de un mejor reprocesado se dejará pendiente para un estudio futuro debido al impedimento de alcanzar una presión tan elevada y las limitaciones de tiempo.

La mezcla de agentes de curado 50/50 DDM/DSS tampoco se pudo reprocesar como muestra en la Figura 4.43 obteniéndose un polvo.

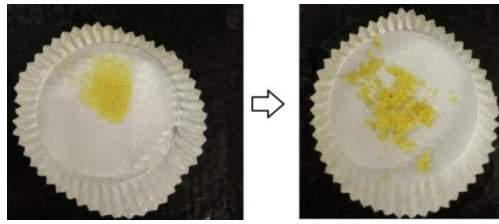


Figura 4.43. Reprocesado de una muestra con 50/50 DDM/DSS.

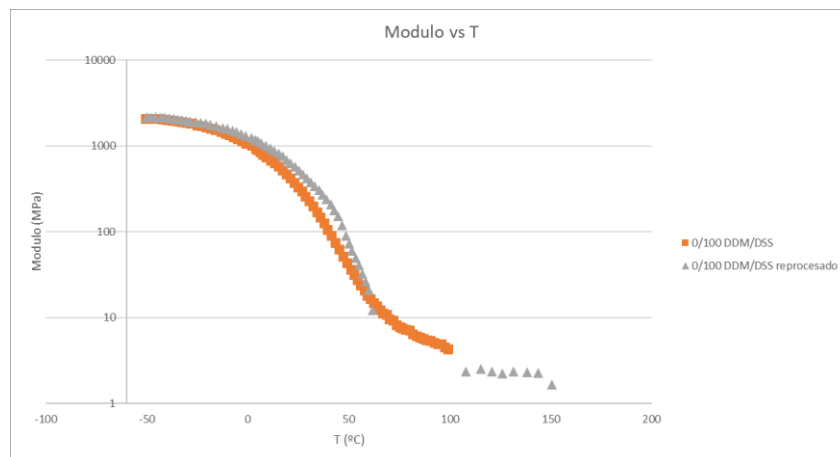
Para la muestra 75/15 DDM/DSS sucedió lo mismo que con la muestra 50/50.

4.3.5 Ensayos termo mecánico dinámicos (DMTA) para la mezcla DGEBA/PCL 50/50 con agente de curado DSS y sus mezclas

Para determinar el módulo y la transición vítrea se realizaron ensayos de DMTA con las composiciones de 0/100, 0/100 reprocesado DDM/DSS y las mezclas de agente de curado 50/50 y 75/25 DDM/DSS.

Para ello es necesario conocer el módulo elástico G' y su variación con la temperatura. En las Gráfica 4.13 y Gráfica 4.14 se observa la variación del módulo con la temperatura. Este módulo es mayor al principio, pero mientras va a aumentado la temperatura va disminuyendo hasta los 125 °C que se estabiliza.

Primero se va a comparar la composición 0/100 con su misma composición, pero utilizando material reprocesado. Si se representa la variación del módulo frente a la temperatura para esas dos composiciones se obtiene la Gráfica 4.13.



Gráfica 4.13. Variación del módulo frente a la temperatura para composiciones 0/100 DDM/DSS sin reprocesar y reprocesado.

En la Gráfica 4.13 se representa la variación del módulo frente a la temperatura. Se puede observar que el módulo, a temperaturas de -60 °C, es igual en los dos casos, pero al ir aumentando la temperatura, este valor en el material sin reprocesar es

menor que el otro. Esto es debido a los enlaces dinámicos y a que la muestra reprocesada tiene una morfología de cristales los cuales la hacen más frágil. Pero a la temperatura de 60 °C el material reprocesado pierde estabilidad al reblandecerse y no se puede medir el módulo a partir de esa temperatura. En cambio, el material sin reprocesar es térmicamente estable hasta los 100 °C.

Si nos fijamos en las tangentes de delta del material frente a la temperatura realizando una comparación entre a la composición 0/100 DDM/DSS y la misma pero reprocesada se obtiene la Figura 4.44.

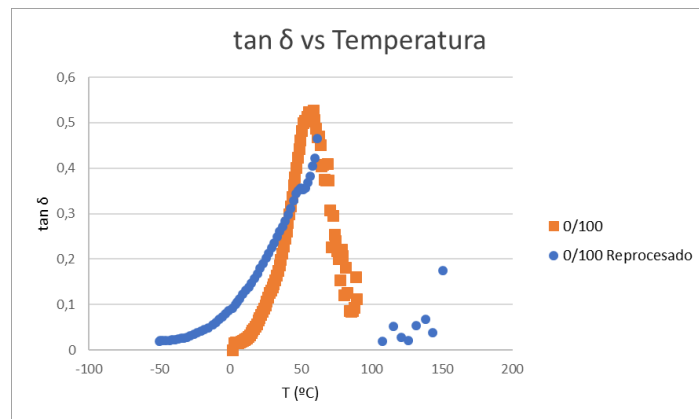
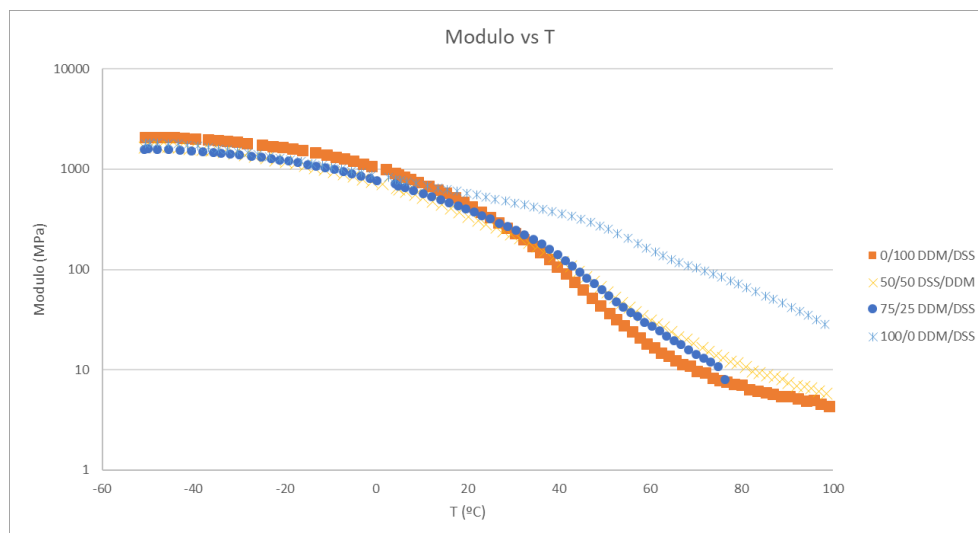


Figura 4.44. Tan δ vs T para composiciones 0/100 DDM/DSS reprocesado y sin reprocesar.

Se puede observar que los resultados anteriores son lógicos debido a que la Tg del material reprocesado no se puede medir a 60 °C al volverse demasiado blando.

Si se realiza una comparación por DMTA entre las composiciones 0/100, 75/25, 50/50 y 0/100 DDM/DSS se obtiene la Gráfica 4.14.



Gráfica 4.14. Variación del módulo frente a la temperatura para diferentes composiciones DDM/DSS.

La Gráfica 4.14 muestra la comparación de los resultados de los módulos de almacenamiento con la temperatura obtenidos por DMTA para las composiciones 0/100, 75/25, 50/50 y 0/100 DDM/DSS. Los resultados muestran que la composición 0/100 DDM/DSS tiene un módulo mayor que las otras composiciones a temperaturas bajas. A medida que aumenta la temperatura el módulo de almacenamiento sufre una caída mayor en esta muestra en comparación con el resto de las composiciones. El descenso temprano producido en las mezclas 0/100, 50/50 y 75/25 DDM/DSS es debido a los enlaces dinámicos del agente de curado DSS que otorgan una menor rigidez al material porque con la temperatura el enlace dinámico se intercambia continuamente.

Aunque se podría pensar que a la composición 75/25 debería tener una curva más cercana a la 100/0 DDM/DSS lo cierto es que debido a los enlaces dinámicos tiene un comportamiento parecido a la composición 50/50 DDM/DSS.

Si volvemos a comparar las diferentes composiciones de agente de curado se obtiene la siguiente gráfica de tangente de delta frente a la temperatura (Figura 4.45).

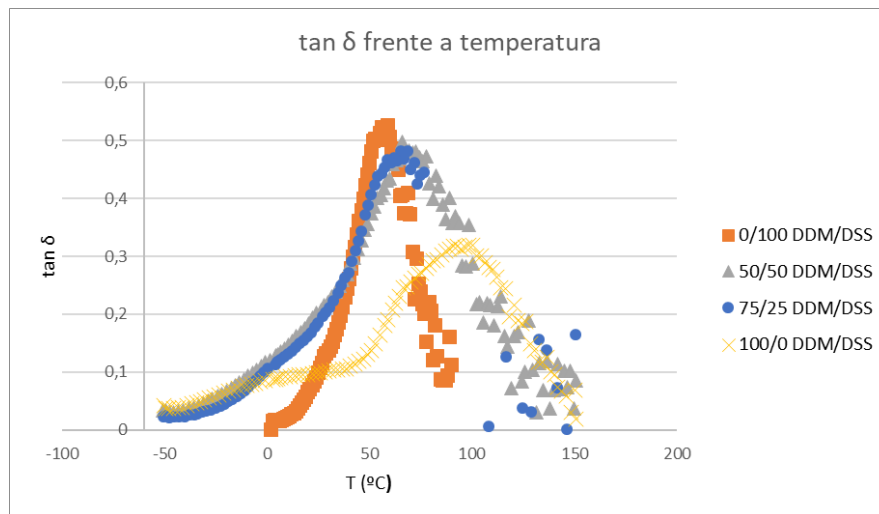


Figura 4.45. Tangente de delta vs temperatura para diferentes composiciones de agente de curado.

Podemos observar que la Tg del material se desplaza hacia la derecha a medida que aumenta la cantidad de DDM en la mezcla, debido a la mayor rigidez del producto curado con DDM y sus mezclas. Pero sucede lo mismo con la 75/25 que debido a esos enlaces dinámicos vuelve a ser similar a la composición 50/50 DDM/DSS.

4.3.6 Discusión de los resultados

Si se observan los resultados obtenidos en todo el apartado, en general se podría decir que es posible reprocesar el material reticulado con un agente de curado con enlaces dinámicos y obtener materiales con memoria de forma reprogramable.

Si nos referimos al proceso de síntesis se ha conseguido establecer un proceso con unas condiciones determinadas para obtener materiales con una composición 50/50 DGEBA/PCL y con mezclas de agentes de curado convencionales y reversibles.

En lo que respecta a las cinéticas se observa que el material con el agente DSS cura a menor velocidad que el agente de curado DDM, pero al realizar mezclas de los agentes esta lentitud de curado mostrada para el DSS se ve disminuida.

En cuanto a la morfología se obtiene un material con dos fases mezcladas homogéneamente. Este hecho provoca que el material tenga memoria de forma.

En lo que concierne a la memoria de forma, se puede observar que mediante ensayos manuales el material tiene memoria en todas sus composiciones de mezclas de agente de curado. Además, en las composiciones 0/100 y 50/50 DDM/DSS esta forma inicial del material puede ser alterada pudiendo reprogramar la forma estable del material.

En lo que respecta al reprocesado el material se puede reprocesar si tenemos un porcentaje de agente de curado reversible del 100%, al realizar mezclas el material no se puede reprocesar.

En el DMTA se ha observado que los módulos con el agente de curado DSS son menores por lo que se puede deducir que con el agente de curado DSS se puede formar materiales menos rígidos, como es lógico debido a los enlaces dinámicos del S-S.

5. Conclusiones

En este trabajo se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- 1- Es posible sintetizar mezclas resina epoxi/PCL mediante un método térmico y curarlas con diferentes agentes de curado convencionales y un agente de curado con enlaces dinámicos.
- 2- Las mezclas DGEBA/PCL con el agente de curado DDS mediante método térmico no tienen memoria de forma debido a la morfología del material al ser una matriz de PCL.
- 3- Con el agente de curado DDM es posible realizar mezclas DGEBA/PCL y curarlas posteriormente.
- 4- Con este agente de curado las mezclas obtenidas si presentan memoria de forma en las composiciones 50/50 y 40/60 DGEBA/PCL.
- 5- La mezcla 50/50 DGEBA/PCL es la más apropiada para usar como base para realizar síntesis con un agente de curado reversible y mezclas de agente de curado.
- 6- Es posible sintetizar por un método térmico un material reticulado con un agente de curado reversible y con mezclas de agentes de curado.
- 7- Las composiciones 0/100,50/50,75/25 DDM/DSS presentan memoria de forma, pero solo las composiciones 0/100 y 50/50 presentan memoria de forma reprogramable.
- 8- Es posible reprocesar un material termoestable con un agente de curado que contenga enlaces dinámicos.

Conclusions

In this work the following conclusions have been reached:

- 1- It is possible to synthesize a mixture of epoxy/PCL by a thermal method and cure it with conventional curing agents and with curing agents which have dynamic bonds.
- 2- The mixtures of DGEBA/PCL by a thermal method with DDS curing agents do not have shape memory polymer properties because of the material morphology because the matrix is PCL.
- 3- With DDM as the curing agent is possible to do DGEBA/PCL mixtures and then to cure them.
- 4- With this curing agents the mixtures present shape memory properties for the 50/50 and 40/60 (DGEBA/PCL) blends.
- 5- The 50/50 (DGEBA/PCL) composition is the most suitable to use it as a base for the synthesis with reversible curing agents and curing agents mixtures.
- 6- It was possible to synthesize a crosslinked material by a thermal method cured with reversible curing agents and its curing agents mixtures.
- 7- The compositions 0/100, 50/50 and 75/25 (DDM/DSS) have presented shape memory but only 0/100 and 50/50 composition have presented reprogrammable shape memory.
- 8- It is possible to reprocess a thermostable material with a curing agent that contains dynamic bonds.

6. Bibliografía

- [1] B. Ellis, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. Springer Netherlands, 2011.
- [2] Y. Hao, F. Liu, and E. H. Han, "Protection of epoxy coatings containing polyaniline modified ultra-short glass fibers," *Prog. Org. Coatings*, vol. 76, no. 4, pp. 571–580, 2013.
- [3] S. W. Suh, J. J. Kim, S. H. Kim, and B. K. Park, "Effect of pi film surface on printing of pd(ii) catalytic ink for electroless copper plating in the printed electronics," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 18, no. 1, pp. 290–294, 2012.
- [4] A. A. Azeez, K. Y. Rhee, S. J. Park, and D. Hui, "Epoxy clay nanocomposites - Processing, properties and applications: A review," *Compos. Part B Eng.*, vol. 45, no. 1, pp. 308–320, 2013.
- [5] H. V. Nguyen, E. Andreassen, H. Kristiansen, R. Johannessen, N. Hoivik, and K. E. Aasmundtveit, "Rheological characterization of a novel isotropic conductive adhesive - Epoxy filled with metal-coated polymer spheres," *Mater. Des.*, vol. 46, pp. 784–793, 2013.
- [6] F. Jin, X. Li, and S. Park, "Journal of Industrial and Engineering Chemistry Synthesis and application of epoxy resins : A review," vol. 29, pp. 1–11, 2015.
- [7] R. J. J. Williams and N. Giacalone, *Macromolecules Modeling and Simulation in Polymers Fullerene Polymers Green Polymerization Methods Tailor-Made Polymers Macromolecular Engineering Controlled and Living Polymerizations*. 2010.
- [8] G. Odian, *Principles of polymerization (fourth edition)*. John Wiley and Sons, New York.
- [9] José M. Asua, *Polymer Reaction Engineering*, Blackwell Publishing Ltd, UK. 2007.
- [10] A. Iregui et al., "Electrospinning of cationically polymerized epoxy/polycaprolactone blends to obtain shape memory fibers (SMF)," *Eur. Polym. J.*, vol. 94, no. July, pp. 376–383, 2017.
- [11] C. Liu, H. Qin, and P. T. Mather, "Review of progress in shape-memory polymers," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 16, pp. 1543–1558, 2007.
- [12] J. Leng, X. Lan, Y. Liu, and S. Du, "Shape-memory polymers and their composites:

- Stimulus methods and applications," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 56, no. 7, pp. 1077–1135, 2011.
- [13] W. Sokolowski, A. Metcalfe, S. Hayashi, L. Vahia, and J. Raymond, "Medical applications of shape memory polymers," *Biomed. Mater.*, vol. 2, no. 1, 2007.
- [14] Q. Meng and J. Hu, "A review of shape memory polymer composites and blends," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 40, no. 11, pp. 1661–1672, 2009.
- [15] H. Meng and G. Li, "A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites," *Polymer (Guildf.)*, vol. 54, no. 9, pp. 2199–2221, 2013.
- [16] K. Van de Velde* and P. Kiekens, "Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications," *Géotechnique Lett.*, vol. 6, no. 1, pp. 39–44, 2016.
- [17] M. Labet and W. Thielemans, "Synthesis of polycaprolactone: A review," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 12, pp. 3484–3504, 2009.
- [18] PlasticsEurope & European Association of Plastics Recycling (EPRO), "Plastics – the Facts 2017," *Plast. – Facts 2017*, p. 33, 2017.
- [19] EM Foundation, "Towards the Circular Economy: Economic and business rationale for accelerated transition," *J. Ind. Ecol.*, 2013.
- [20] J. Hopewell, R. Dvorak, and E. Kosior, "Plastics recycling: Challenges and opportunities," *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.*, vol. 364, no. 1526, pp. 2115–2126, 2009.
- [21] R. Hernández Aguirresarobe, "Synthesis and characterization of healable waterborne polyurethanes.," *Tesis Doctoral UPV/EHU* (2016)
- [22] A. I. Barabanova, E. S. Afanasyev, A. A. Askadskii, A. R. Khokhlov, and O. E. Philippova, "Synthesis and Properties of Epoxy Networks with a Tunable Matrix," *Polym. Sci. Ser. A*, vol. 61, no. 3, pp. 375–381, 2019.
- [23] S. Kaiser, S. Wurzer, G. Pilz, W. Kern, and S. Schlögl, "Stress relaxation and thermally adaptable properties in vitrimer-like elastomers from HXNBR rubber with covalent bonds," *Soft Matter*, 2019.
- [24] W. Denissen, J. M. Winne, and F. E. Du Prez, "Vitrimers: permanent organic

- networks with glass-like fluidity.," *Chem. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 30–38, 2016.
- [25] I. Azcune and I. Odriozola, "Aromatic disulfide crosslinks in polymer systems: Self-healing, reprocessability, recyclability and more," *Eur. Polym. J.*, vol. 84, pp. 147–160, 2016.
- [26] J. Parameswaranpillai et al., "Miscibility, Phase Morphology, Thermomechanical, Viscoelastic and Surface Properties of Poly(-caprolactone) Modified Epoxy Systems: Effect of Curing Agents," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 38, pp. 10055–10064, 2016.
- [27] A. Ruiz De Luzuriaga et al., "Epoxy resin with exchangeable disulfide crosslinks to obtain reprocessable, repairable and recyclable fiber-reinforced thermoset composites," *Mater. Horizons*, vol. 3, no. 3, pp. 241–247, 2016.
- [28] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Principles of instrumental analysis*. 2007 Cengage, Canada.
- [29] O. Ll. Zabala, "Desarrollo aplicado de formulaciones adhesivas de interés industrial," Tesis Doctoral UPV/EHU, 2019.
- [30] W. C. Chu, W. S. Lin, and S. W. Kuo, "Flexible epoxy resin formed upon blending with a triblock copolymer through reaction-induced microphase separation," *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 6, 2016.
- [31] H. Zhang, H. Wang, W. Zhong, and Q. Du, "A novel type of shape memory polymer blend and the shape memory mechanism," *Polymer*, vol. 50, no. 6, pp. 1596–1601, 2009.
- [32] M. D. Hager, S. Bode, C. Weber, and U. S. Schubert, "Shape memory polymers: Past, present and future developments," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 49–50, pp. 3–33, 2015.
- [33] F.-L. JIN and S.-J. PARK, "Thermal properties and toughness performance of hyperbranched polyimide modified epoxy resins," *J. Polym. Sci.*, vol. 45, no. April, pp. 2007–2009, 2006.
- [34] Y. Liu, C. Han, H. Tan, and X. Du, "Thermal, mechanical and shape memory properties of shape memory epoxy resin," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 10–11, pp. 2510–2514, 2010.

7. Apéndices

7.1 Caracterización de los reactivos

La caracterización de los reactivos se llevó a cabo mediante el análisis por FTIR-ATR, RMN de protón, RMN de carbono y DSC.

Reactivo: DGEBA.

Análisis por FTIR-ATR

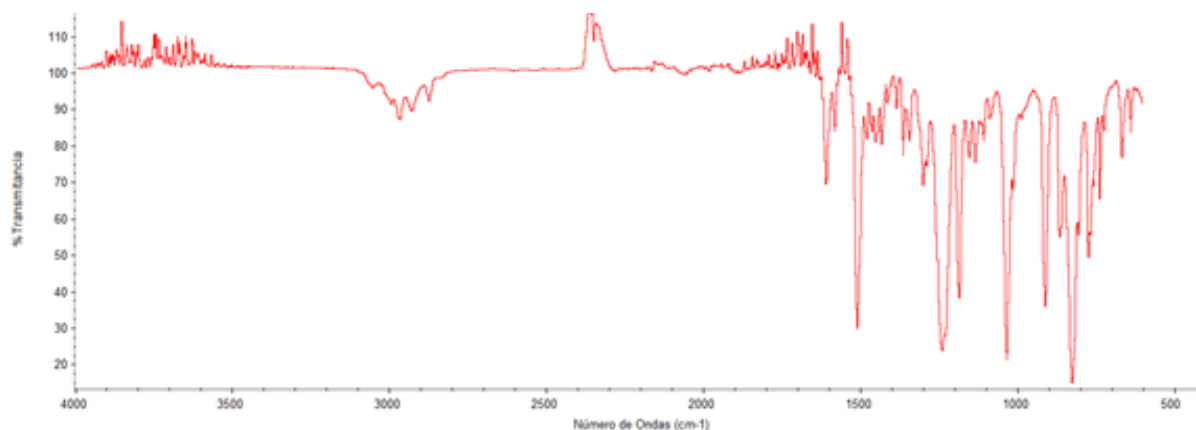


Figura 7.1. Espectro infrarrojo de DGEBA.

Tabla 7.1. Asignación de las bandas de la DGEBA.

Numero de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3050	Vibración de tensión de C-H del anillo aromático
<3000	Vibración de tensión de C-H de los carbonos alifáticos
1610	Vibración de tensión C=C simétrica del anillo aromático
1505	Vibración de tensión antisimétrica C=C del anillo aromático (intensa al ser para sustituido)
1460	Vibración de deformación simétrica de grupo CH ₂
1432	Vibración de tensión C=C antisimétrica del anillo aromático
1370	Vibración de deformación simétrica del grupo CH ₃ banda desdoblada (gem di metilo)
1250	Vibración de tensión antisimétrica del Ar-O-R intensa
1040	Vibración de tensión simétrica Ar-O-R
915	Vibración de los grupos epoxi sin reticular
830	Vibración de deformación fuera del plano del anillo aromático para sustituido

Análisis por RMN de protón

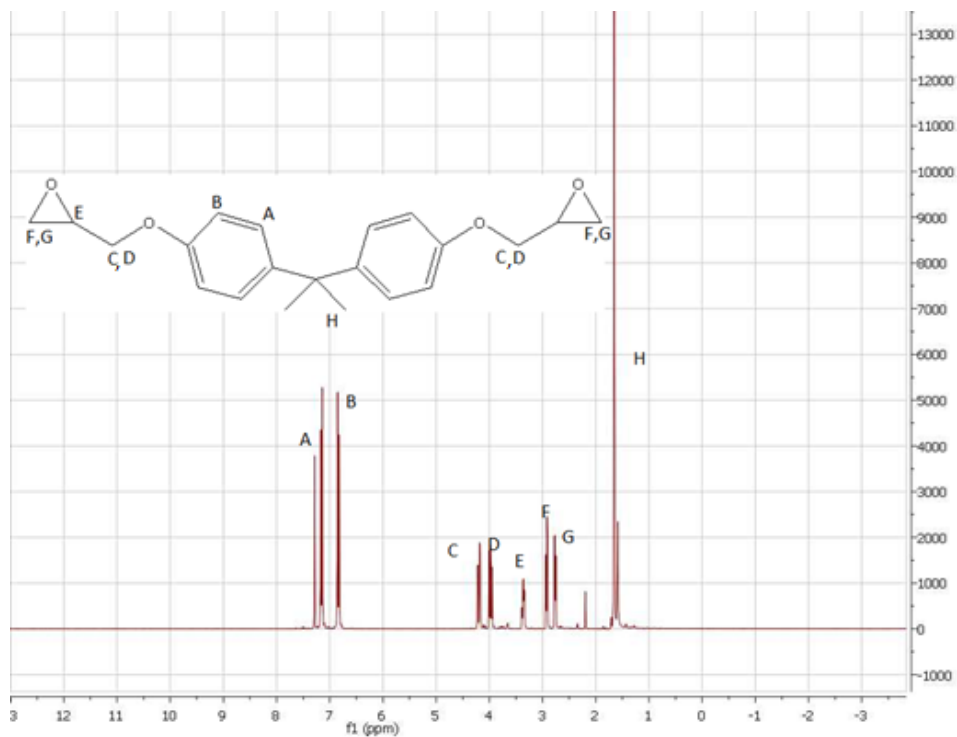


Figura 7.2. RMN de protón de la DGEBA.

RMN de carbono

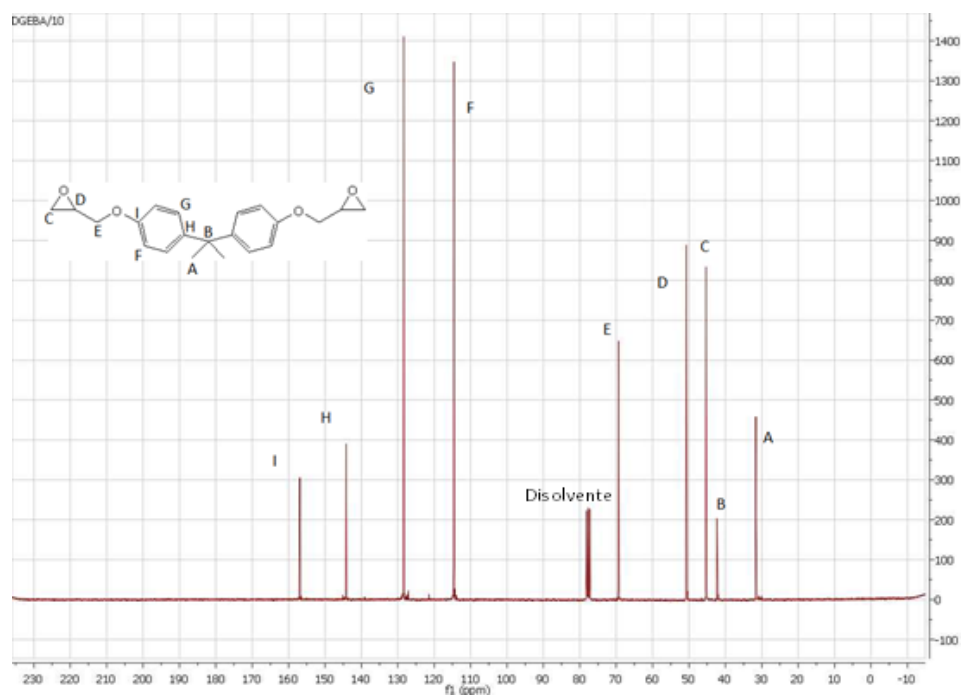


Figura 7.3. RMN de carbono de DGEBA.

DSC

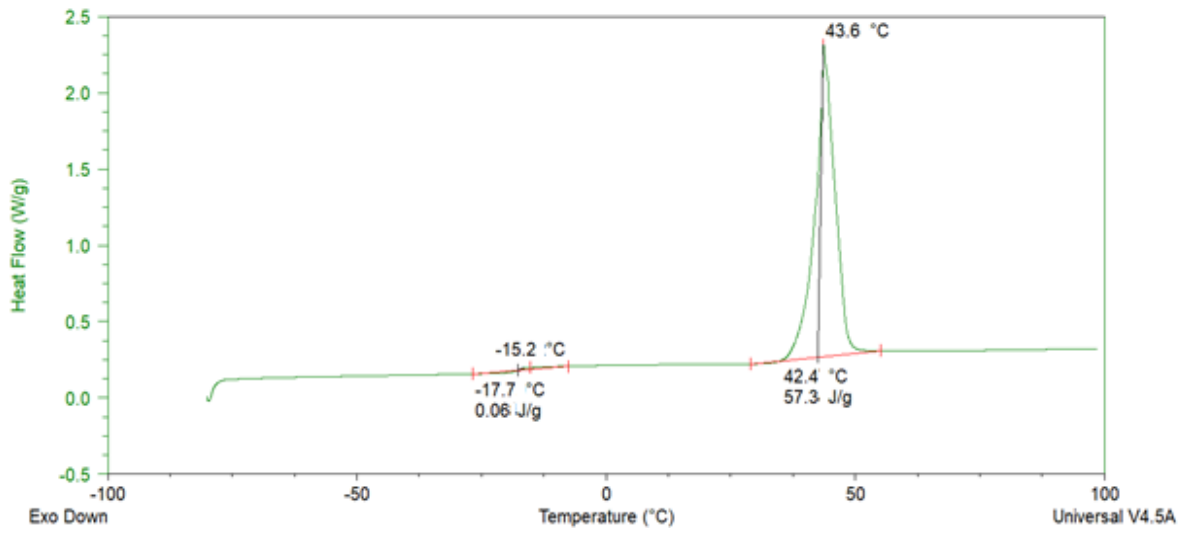


Figura 7.4. Termograma de la DGEBA.

Reactivo: PCL

Análisis por FTIR-ATR

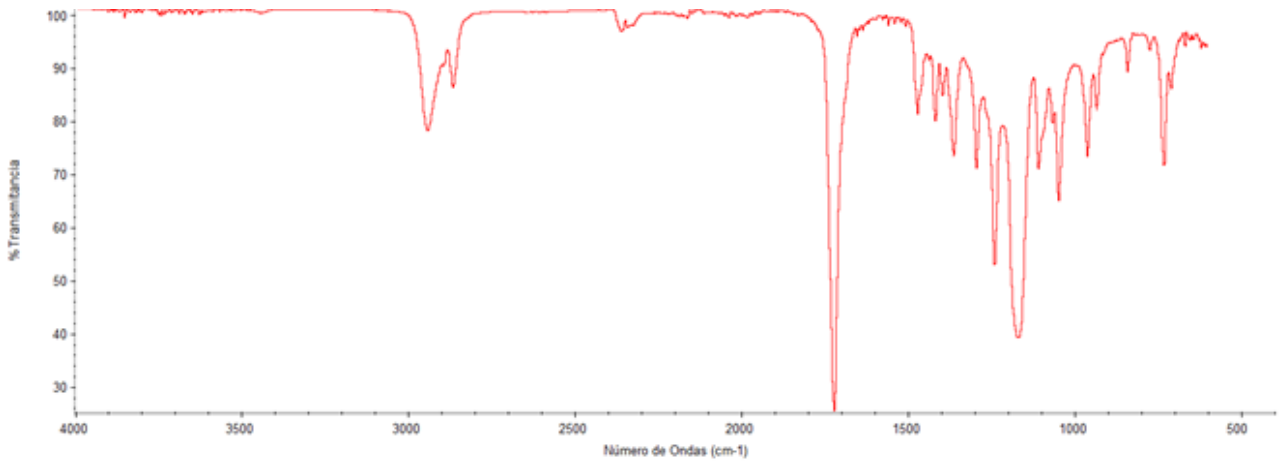


Figura 7.5. Espectro infrarrojo de PCL.

Tabla 7.2. Asignación de bandas de la PCL.

Numero de onda (cm ⁻¹)	Asignación
<3000	Vibración de tensión de los C-H de la cadena alifática
1730	Vibración de tensión del C=O del carbonilo sin conjugar
1455	Vibración de deformación simétrica C-H tijeras de los CH ₂
1170 y 1250	Vibración de tensión asimétrica del C-O-C (dos bandas al ser alifático)

RMN de protón

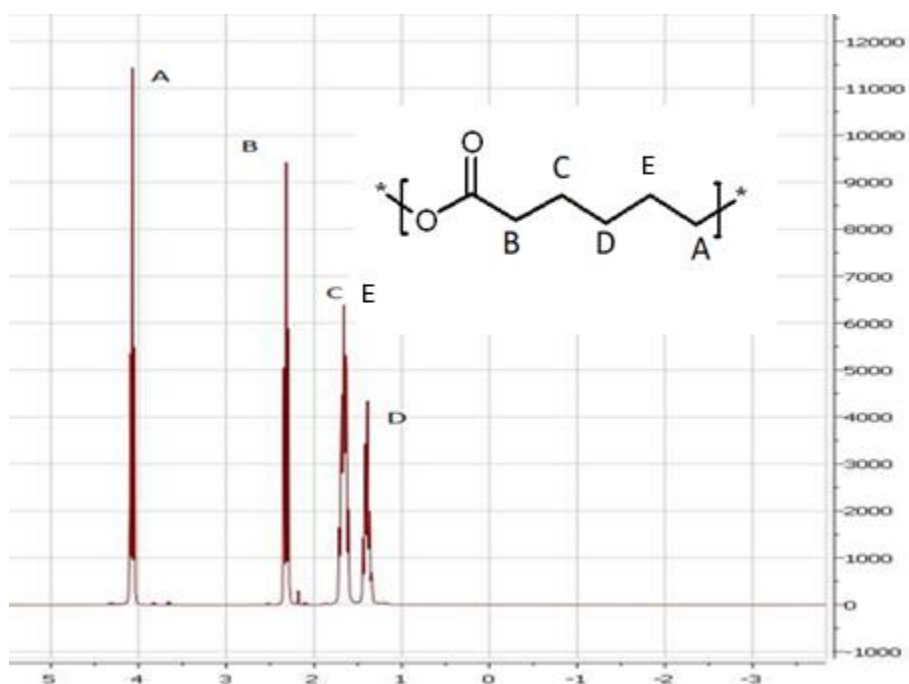


Figura 7.6. RMN de protón de la PCL.

RMN de carbono

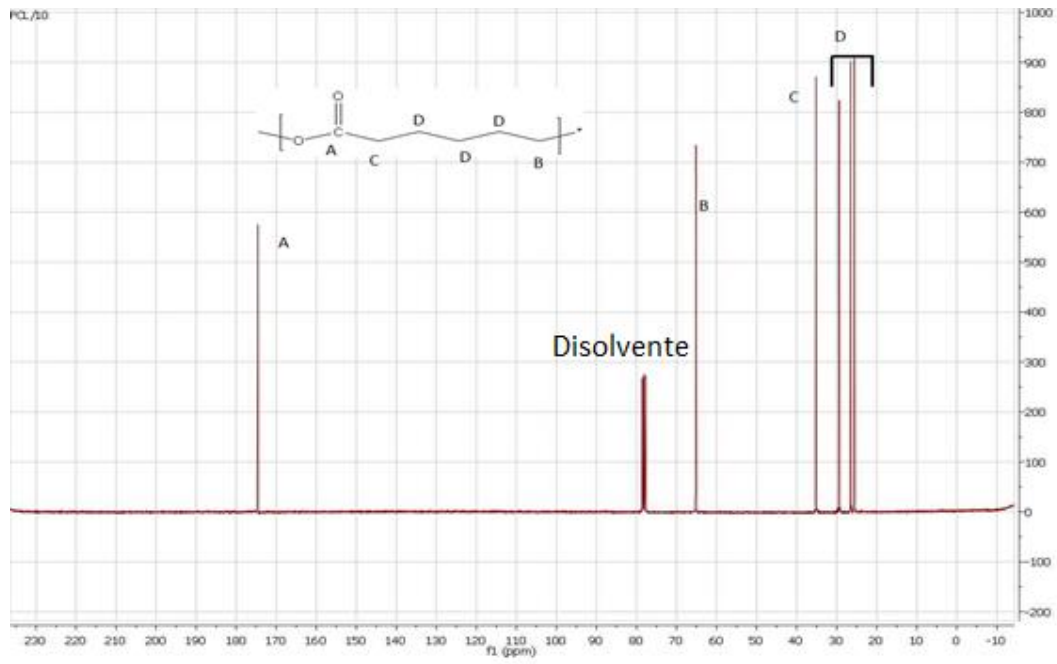


Figura 7.7. RMN de carbono de la PCL.

DSC

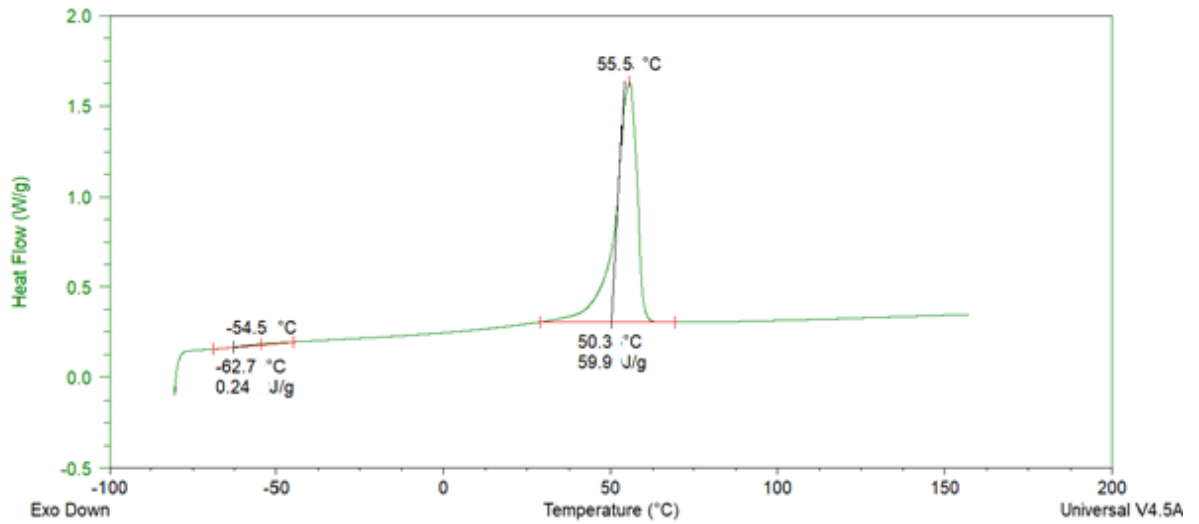


Figura 7.8. Termograma de la PCL.

Reactivo: DDS

Análisis por FTIR-ATR

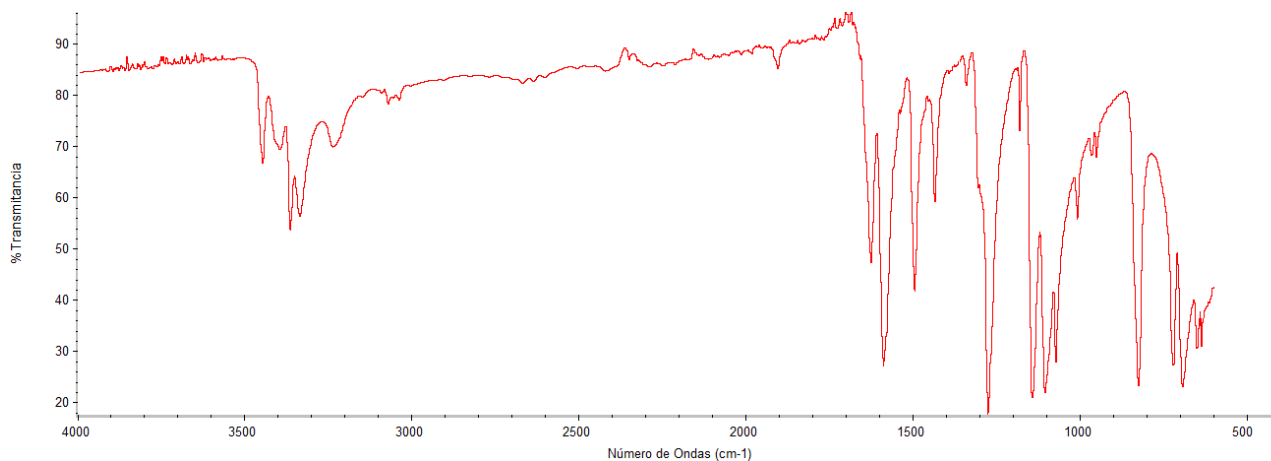


Figura 7.9. espectro infrarrojo del DDS.

Tabla 7.3. Asignación de bandas del DDS.

Numero de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3400	Vibración de tensión N-H (dos bandas referidas al NH ₂)
3200	Deformación dentro del plano de las aminas aromáticas
3050	Vibración de tensión C-H del anillo aromático
1610	Deformación del N-H
1600	Vibración de tensión C=C simétrica
1500	Vibración de tensión antisimétrica C=C
1430	Vibración de tensión C=C antisimétrica
1420-1300	S=O antisimétrica
1200-1000	S=O simétrica
1280 y 1180	Vibración de tensión C-N
825	Deformación fuera del plano del anillo sustituido para

RMN de protón

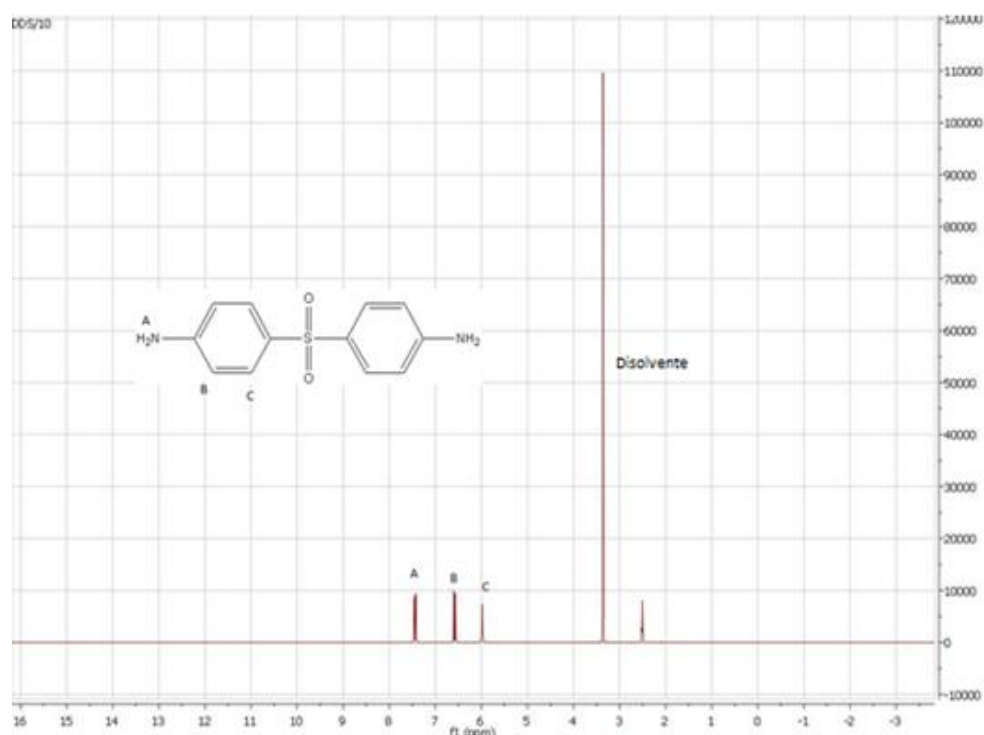


Figura 7.10. RMN de protón del DDS.

RMN carbono

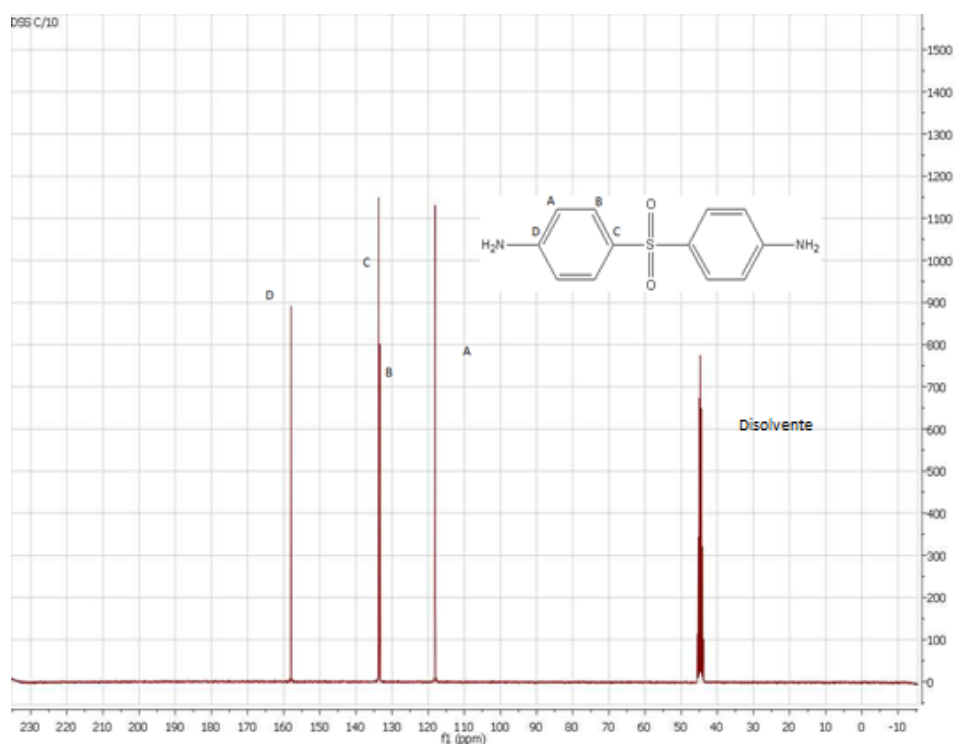


Figura 7.11. RMN de carbono del DDS.

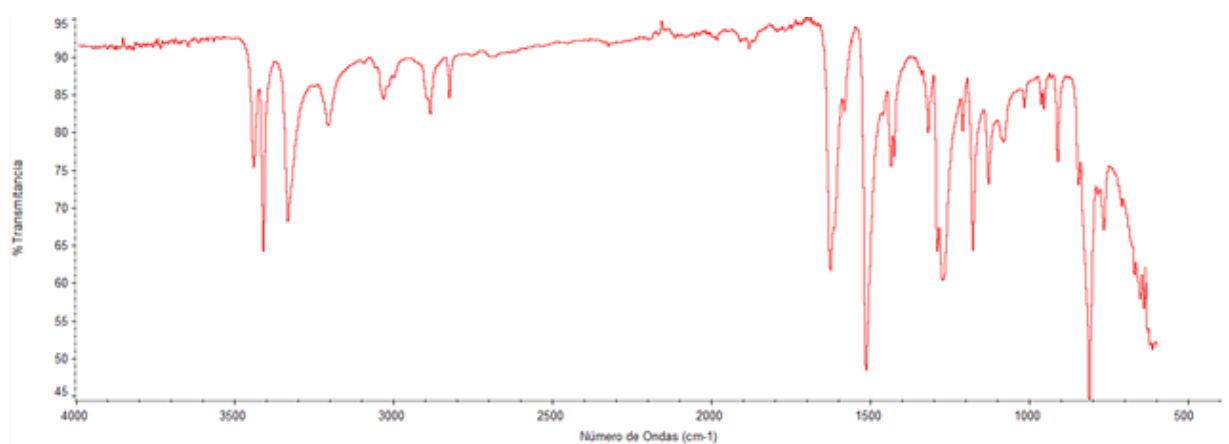
Reactivo DDM**Análisis por FTIR-ATR**

Figura 7.12. espectro infrarrojo del DDM.

Tabla 7.4: Asignación de bandas del DDM

Numero de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3400	Vibración de tensión de N-H referidas al NH ₂
3200	Deformación dentro del plano de la amida aromática
3050	Vibración de tensión C-H del anillo aromático
>3000	Vibración de tensión C-H alifáticos
1650	deformación del N-H
1600	Vibración de tensión C=C simétrica
1500	Vibración de tensión C=C antisimétrica
1460	Vibración de deformación simétrica de los CH ₂ tijeras
1430	Vibración de tensión C=C antisimétrica
1280 y 1180	Vibración de tensión C-N
825	Deformación fuera del plano Anillo en para di sustituido

RMN de protón

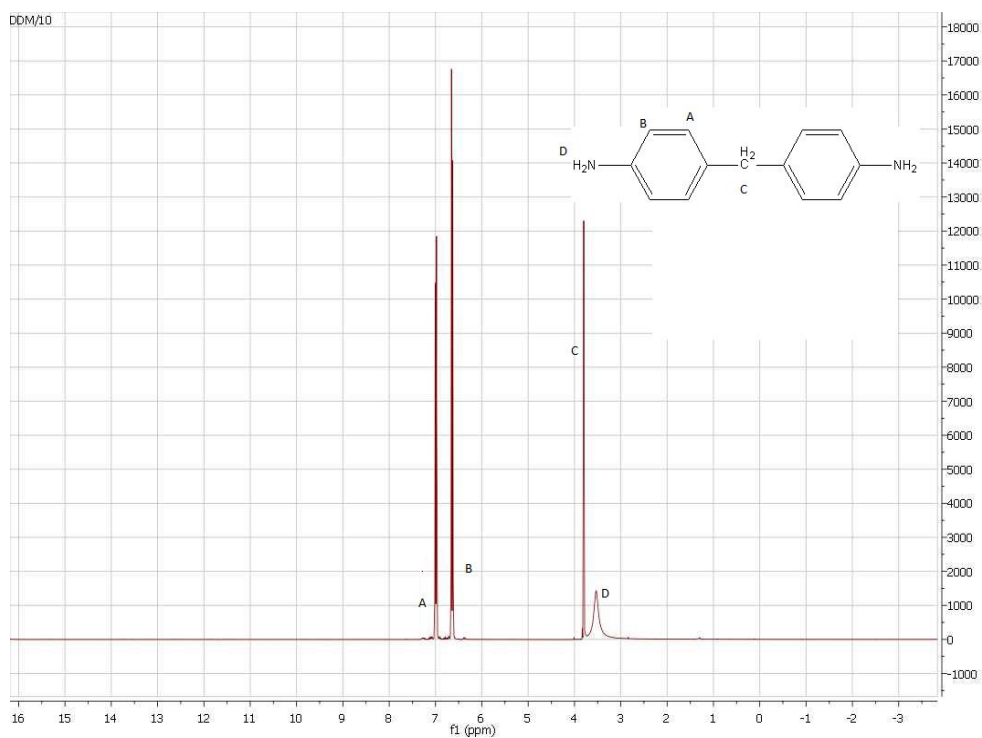


Figura 7.13. RMN de protón del DDM.

RMN de carbono

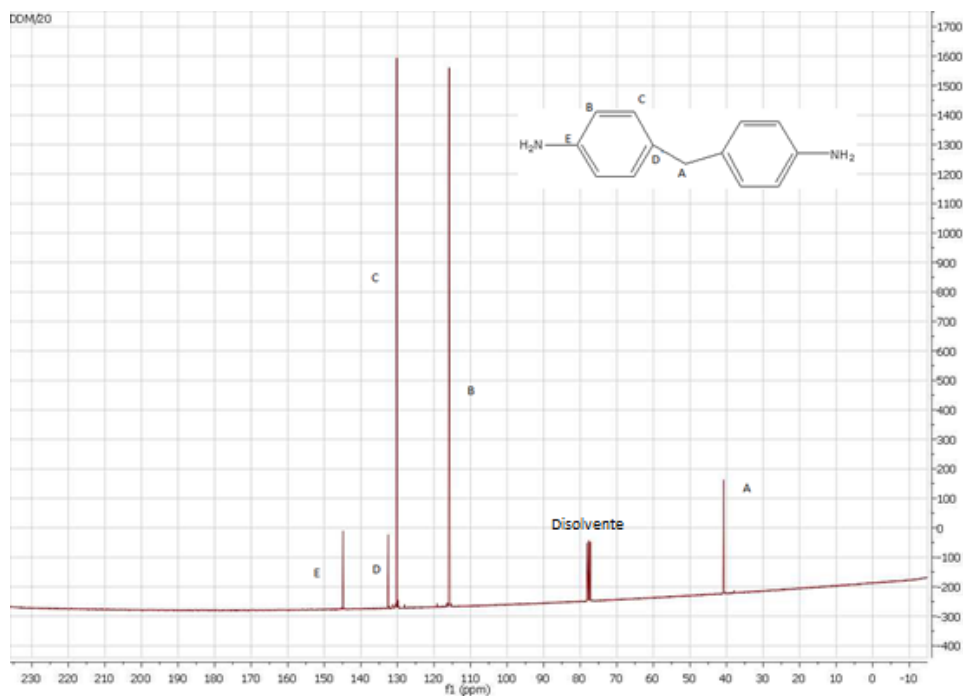


Figura 7.14. RMN de carbono del DDM.

DSC

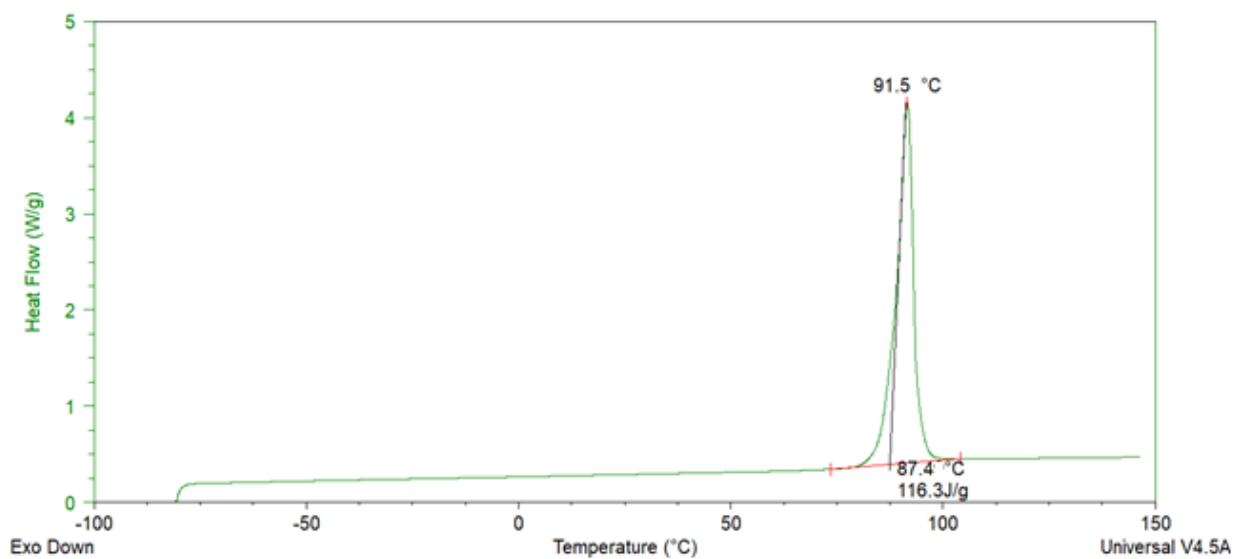


Figura 7.15. Termograma del DDM.

Reactivo: DSS

Análisis por FTIR-ATR

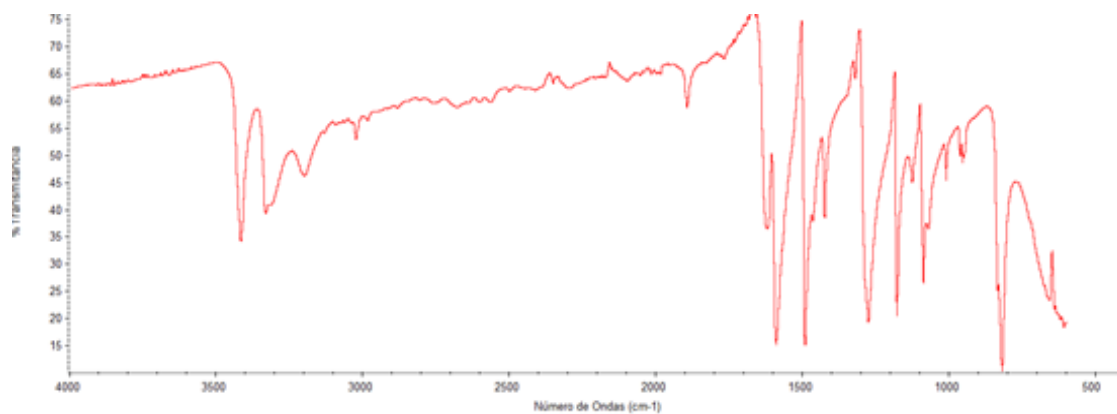


Figura 7.16. Espectro infrarrojo del DSS.

Tabla 7.5. Asignación de bandas del DSS.

Numero de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3400	Vibración de tensión de los NH ₂
3200	Deformación dentro del plano de amida aromática
3050	Vibración de tensión C-H del anillo aromático
1650	Deformación del N-H
1600	Vibración de tensión C=C simétrica
1500	Vibración de tensión C=C antisimétrica
1430	Vibración de tensión C=C antisimétrica
1280 y 1180	Vibración de tensión C-N
1030	Vibración de tensión C-S
825	Deformación fuera del plano del anillo aromático en para
500	S-S débil, no se ve

RMN de protón

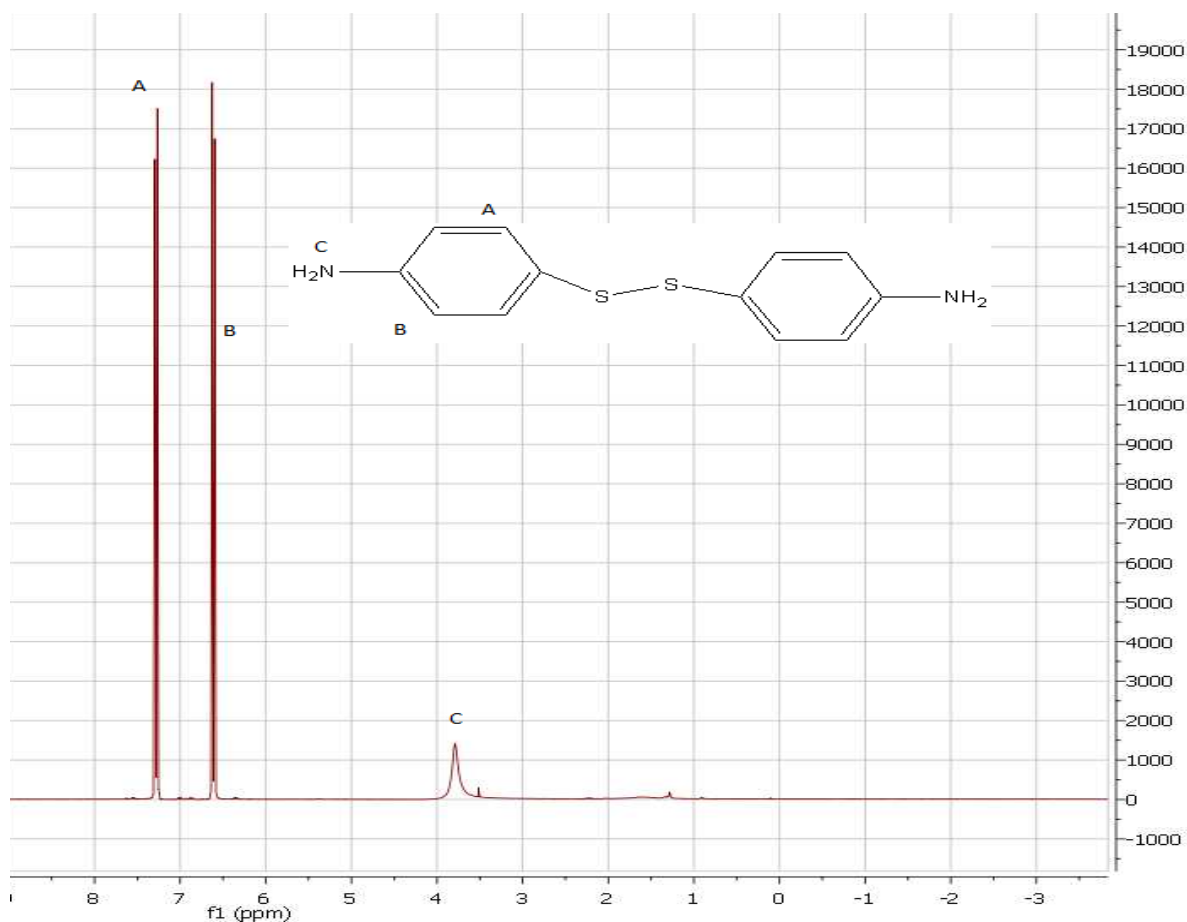


Figura 7.17. RMN de protón del DSS.

DSC

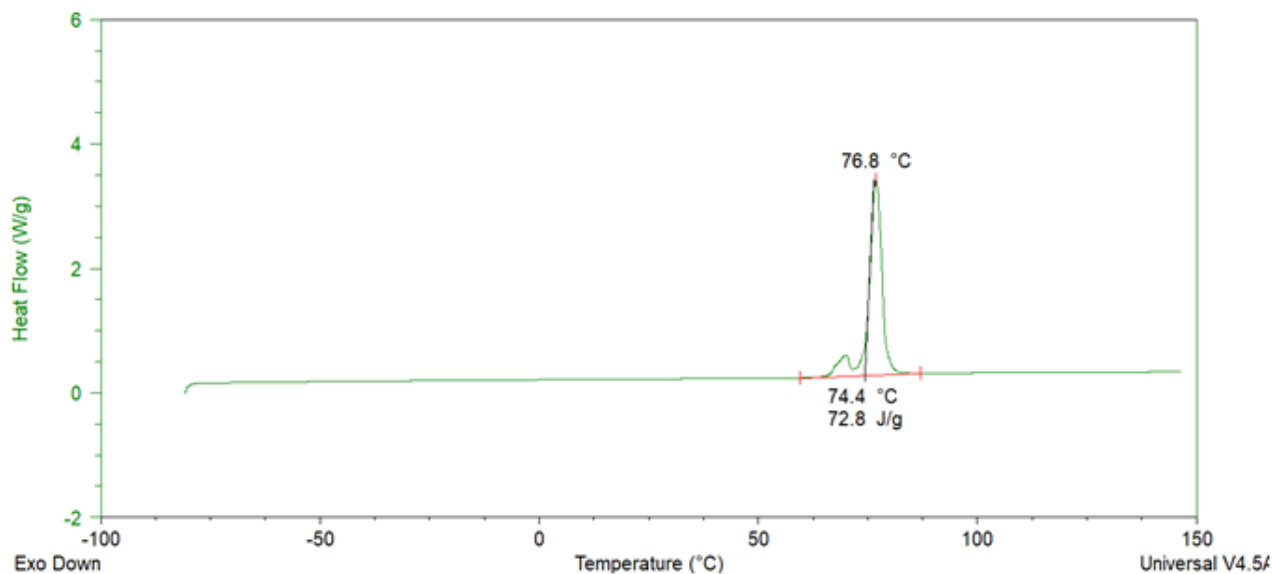
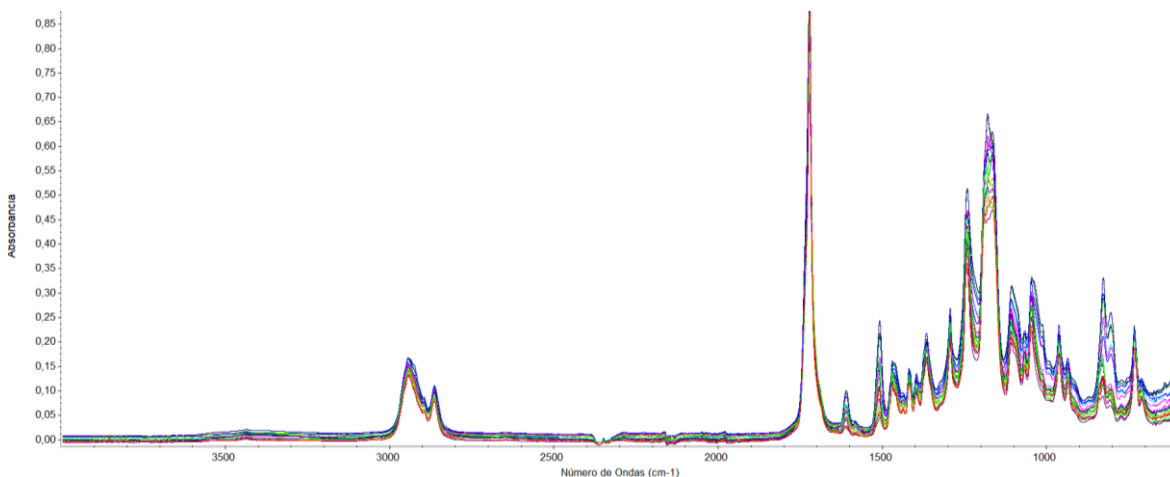


Figura 7.18. Termograma del DSS.

7.2 Espectros IR de la separación de fases

En este apéndice se mostrarán los espectros de varias síntesis que mostrarán la mezcla no homogénea, primero el espectro completo y luego una ampliación entre 1500 cm^{-1} y 800 cm^{-1} de las síntesis realizadas en el apartado de estudio con el agente de curado DDM

Síntesis 1



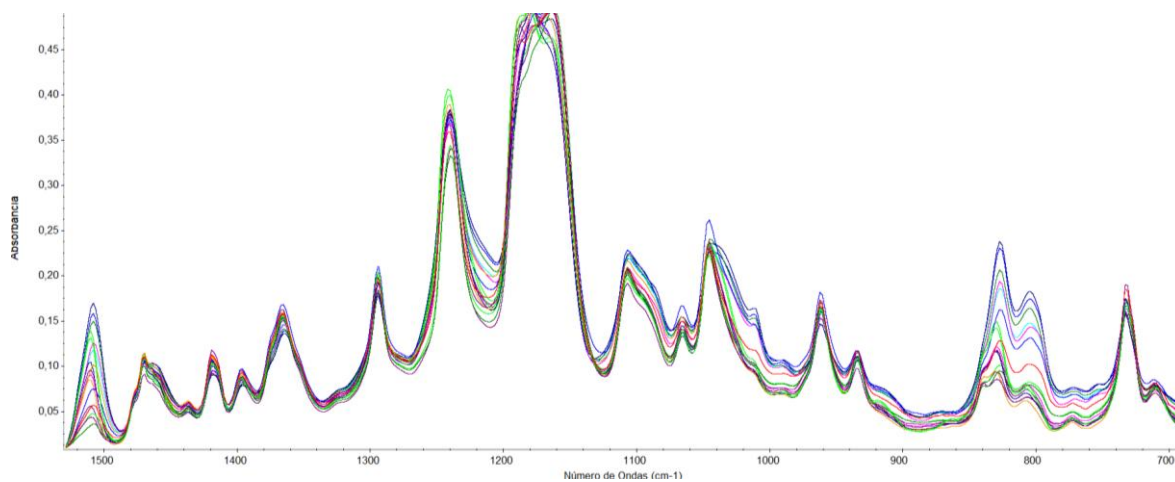


Figura 7.19. Espectros IR de la síntesis 1.

Síntesis 7

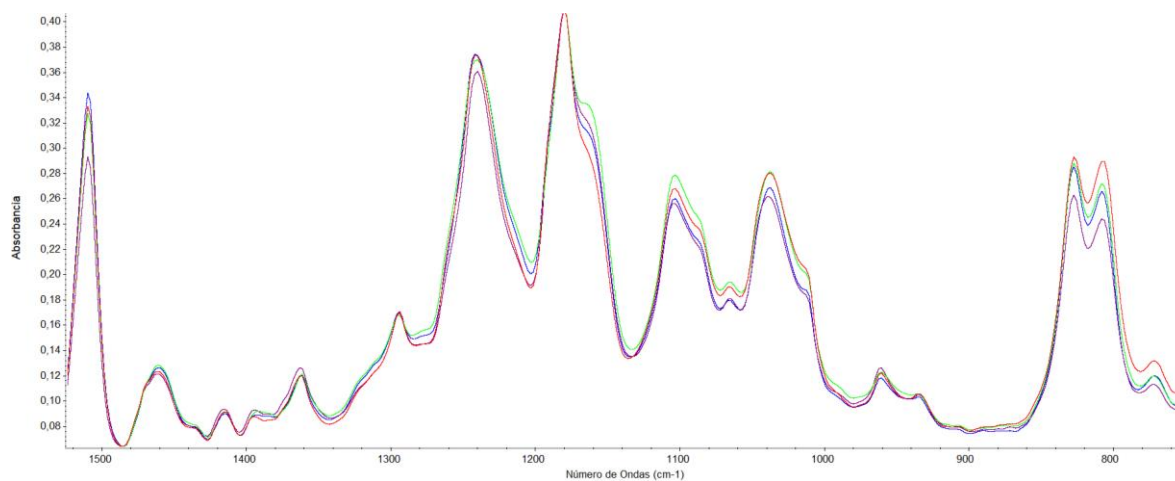
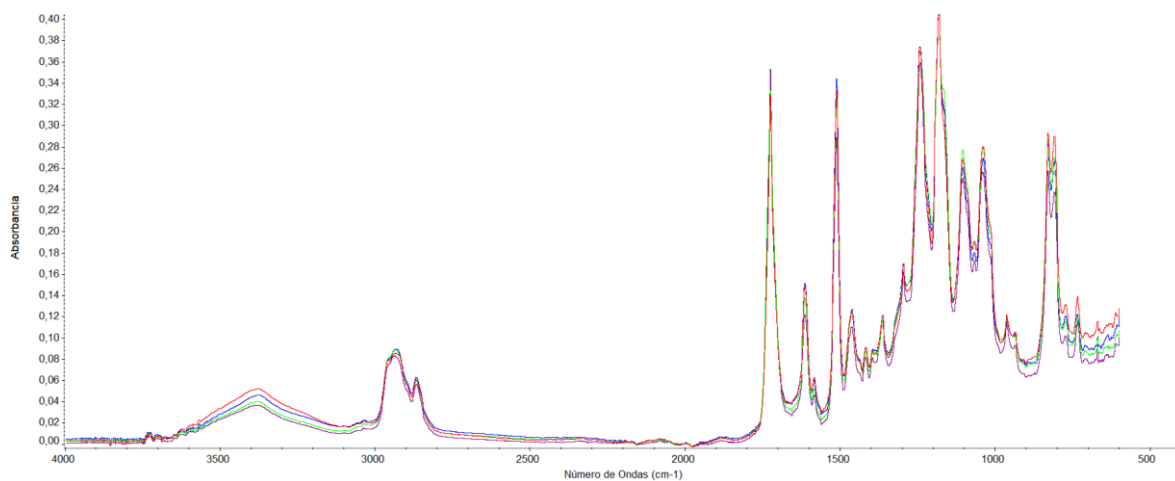


Figura 7.20. Espectros IR de la síntesis 7.

Síntesis 8

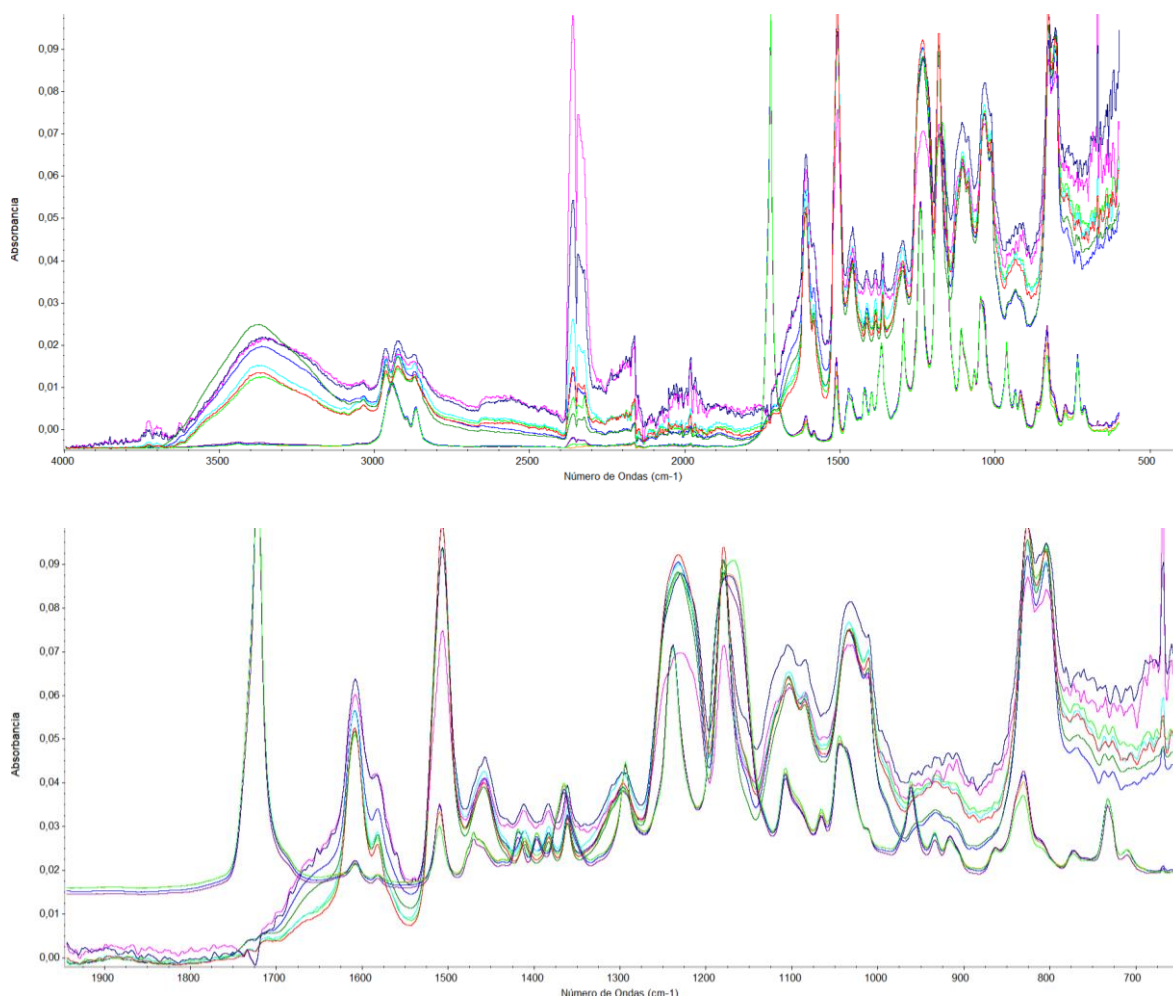
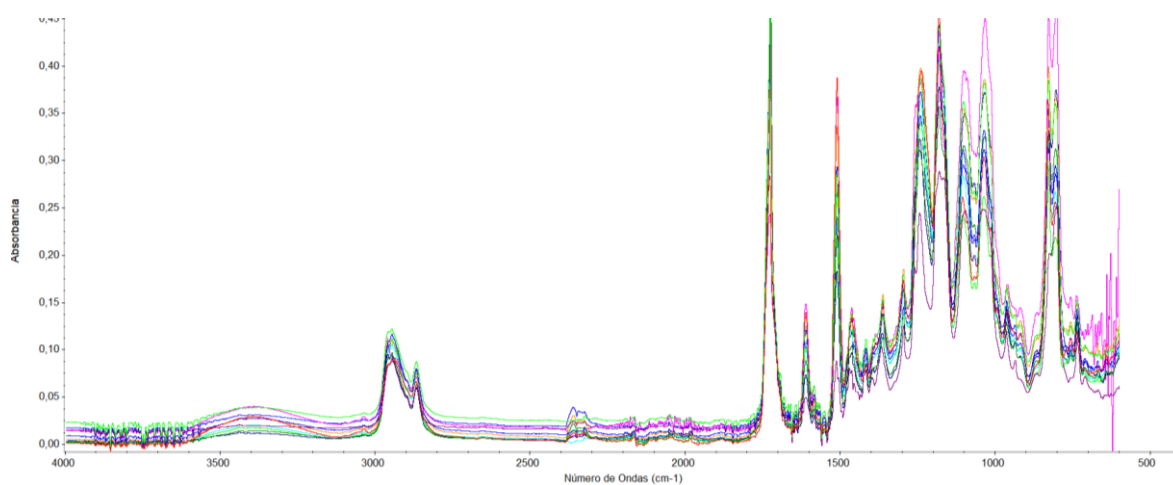


Figura 7.21. Espectros IR de la síntesis 8.

Síntesis 9



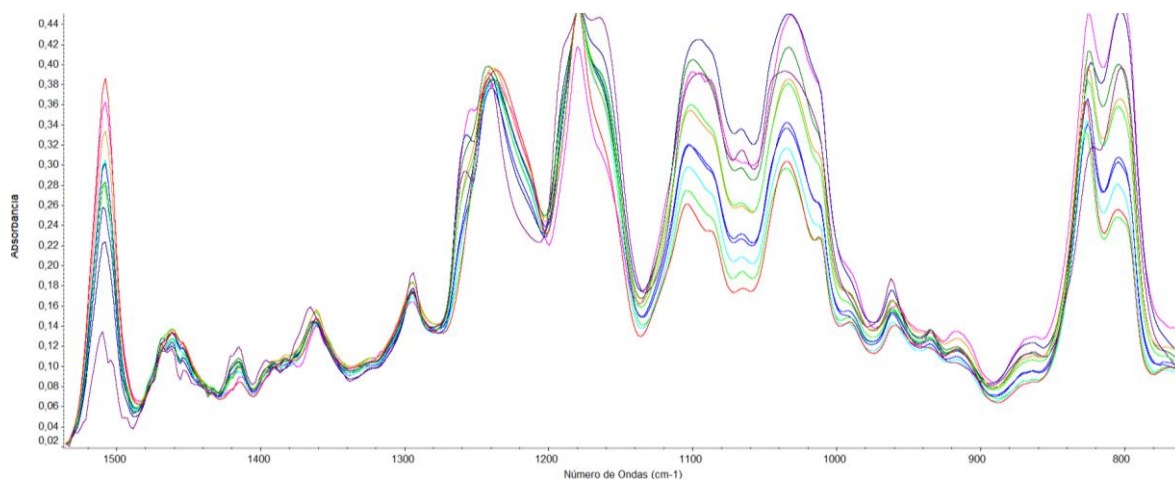


Figura 7.22. Espectros IR de la síntesis 9.

Síntesis 10

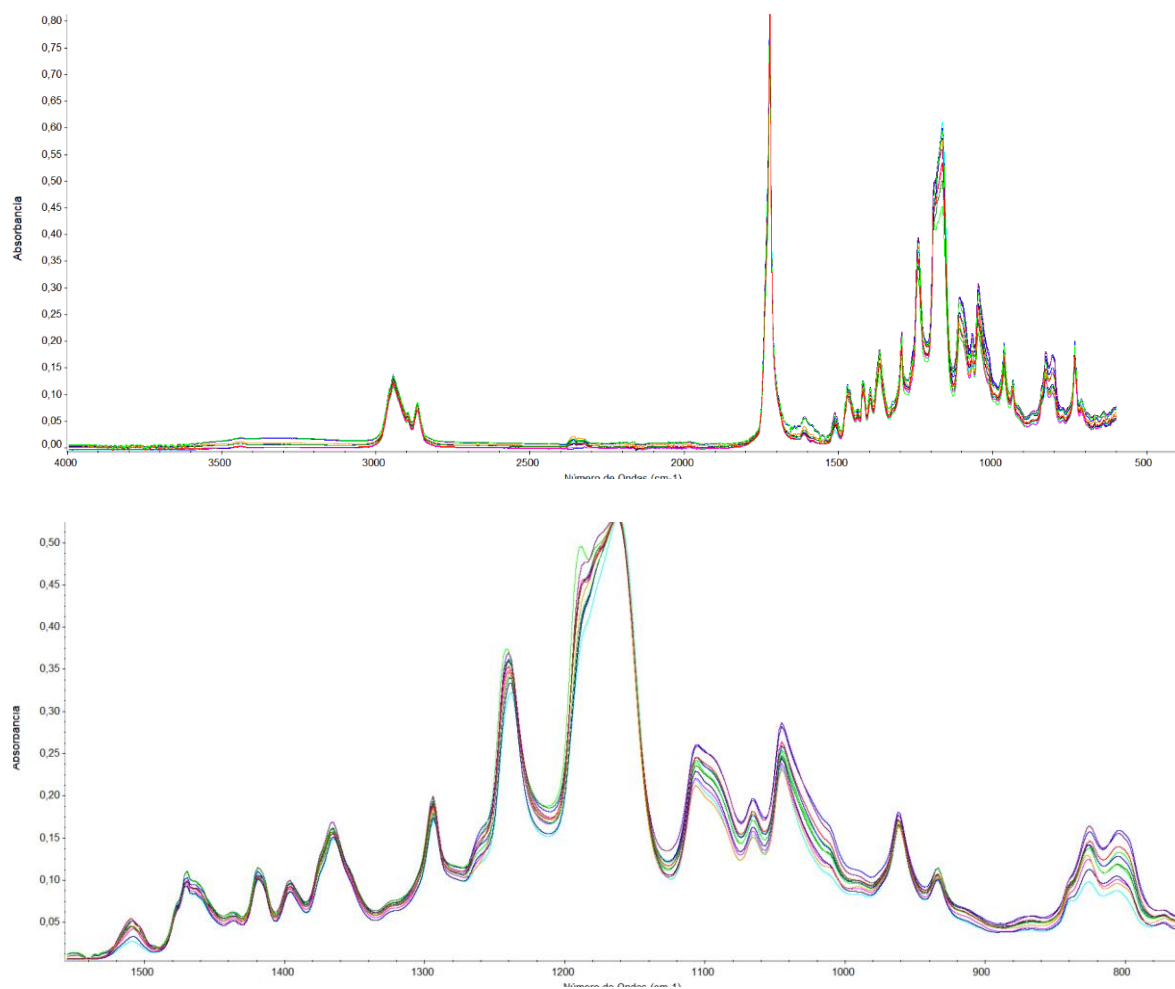


Figura 7.23. Espectros IR de la síntesis 10.

Síntesis 12

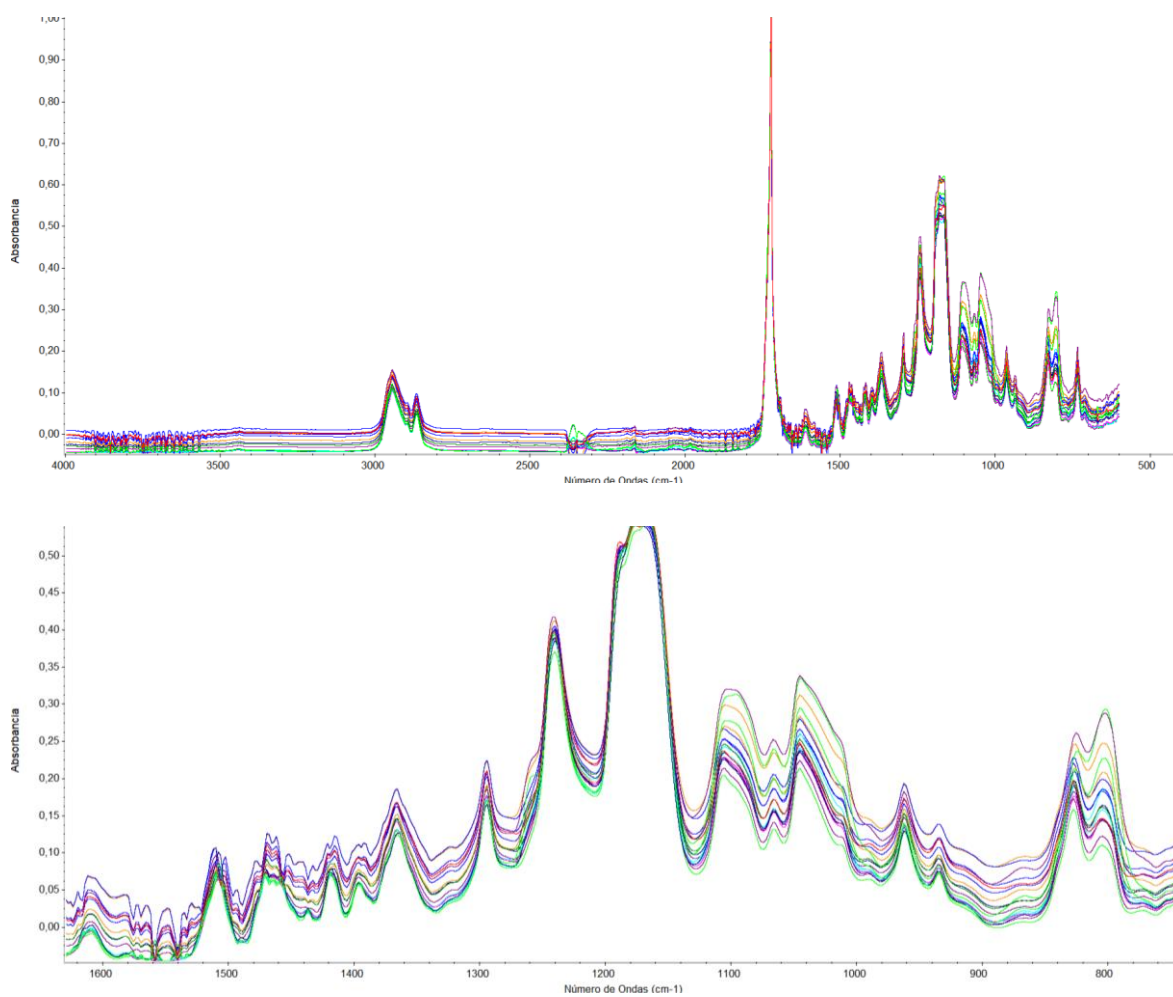
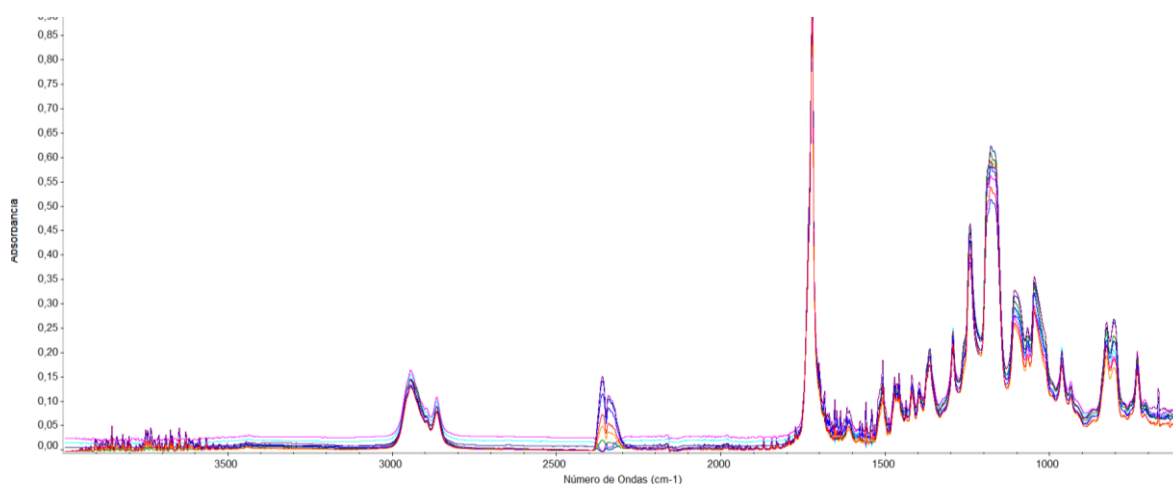


Figura 7.24. Espectros IR de la síntesis 12.

Síntesis 13



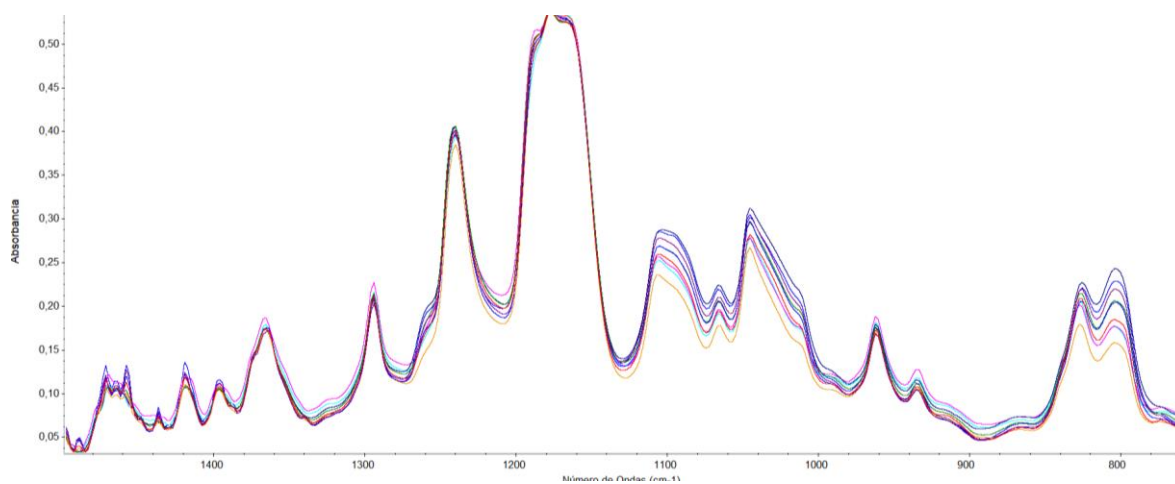


Figura 7.25. Espectros IR de la síntesis 13.

Síntesis 14

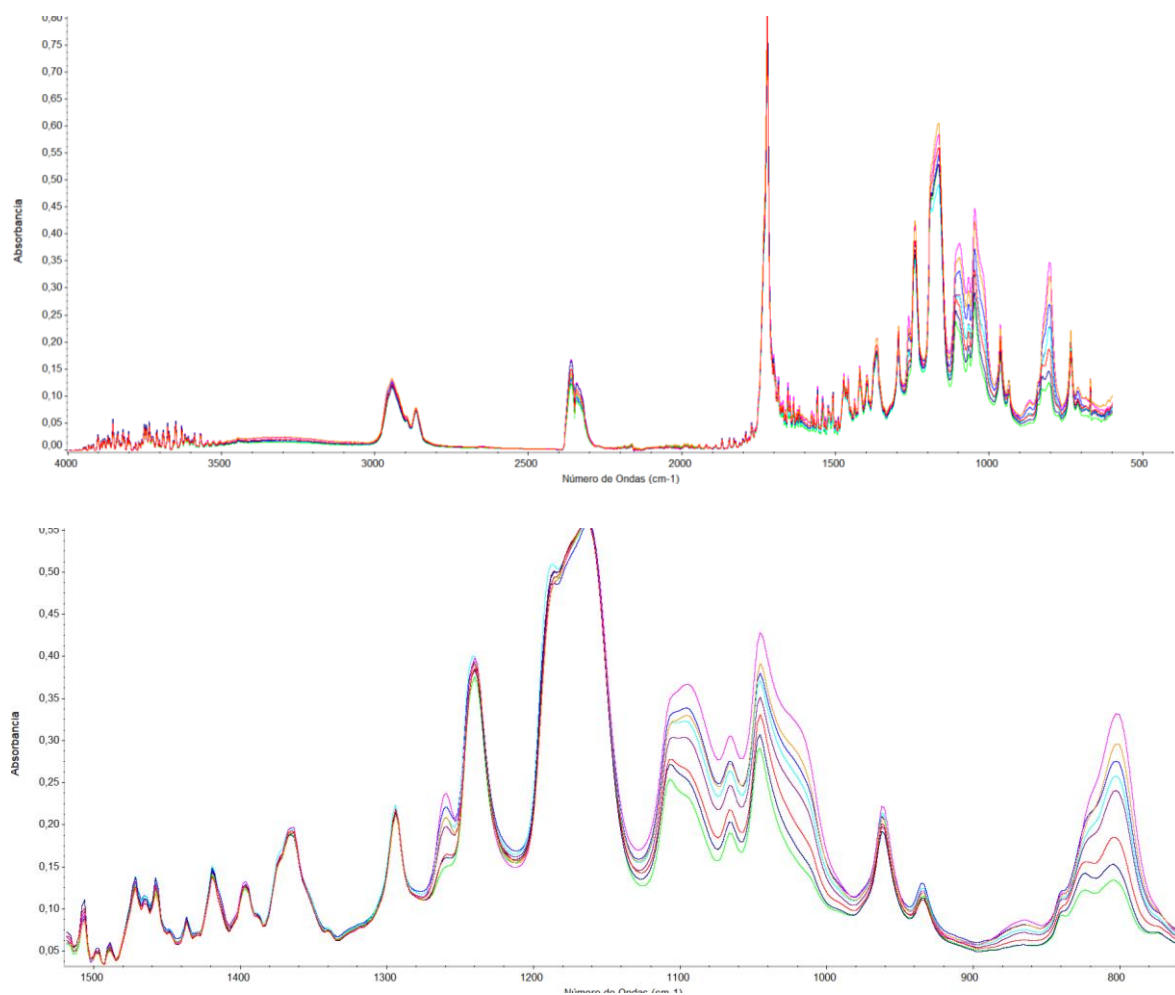


Figura 7.26. Espectros IR de la síntesis 14.

Síntesis 15

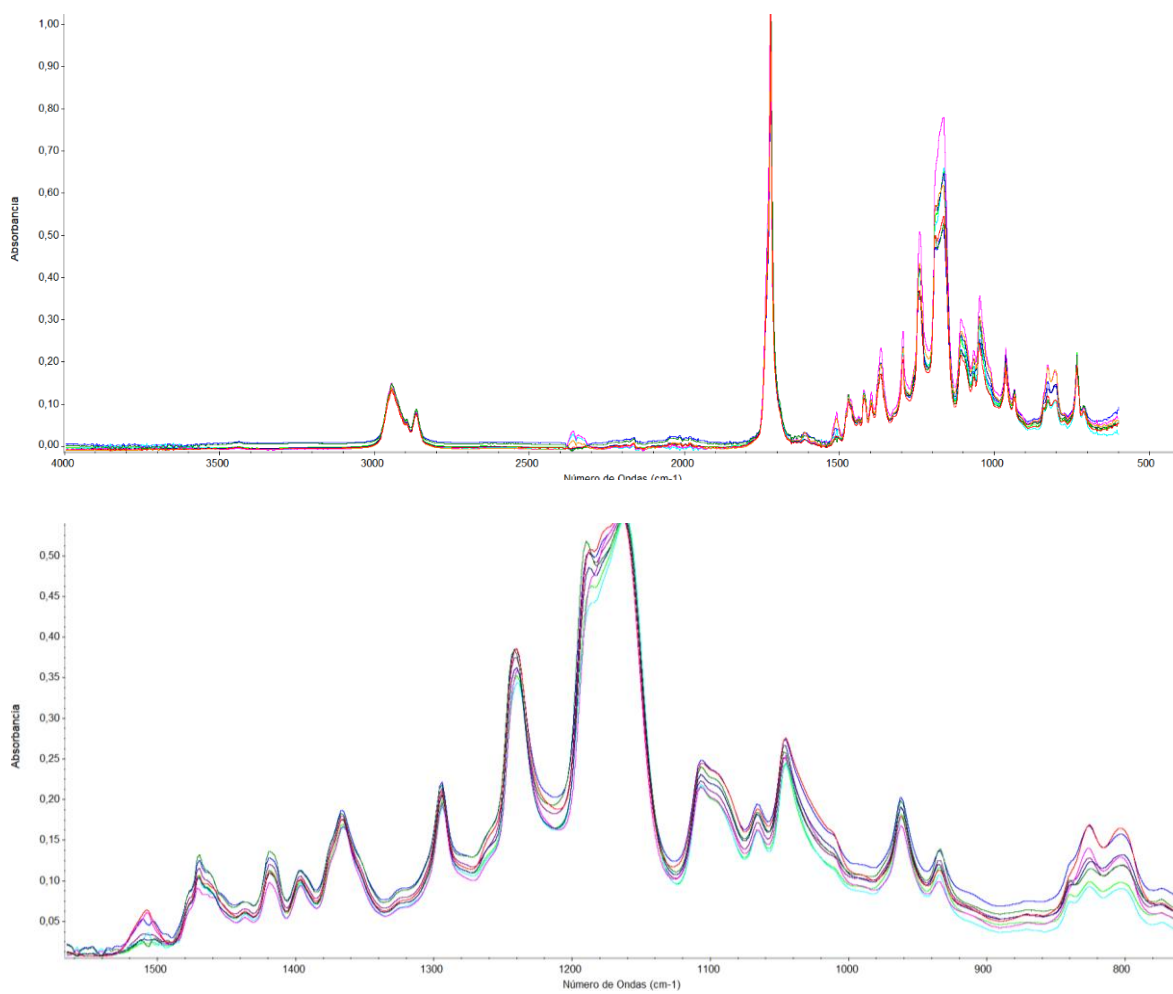
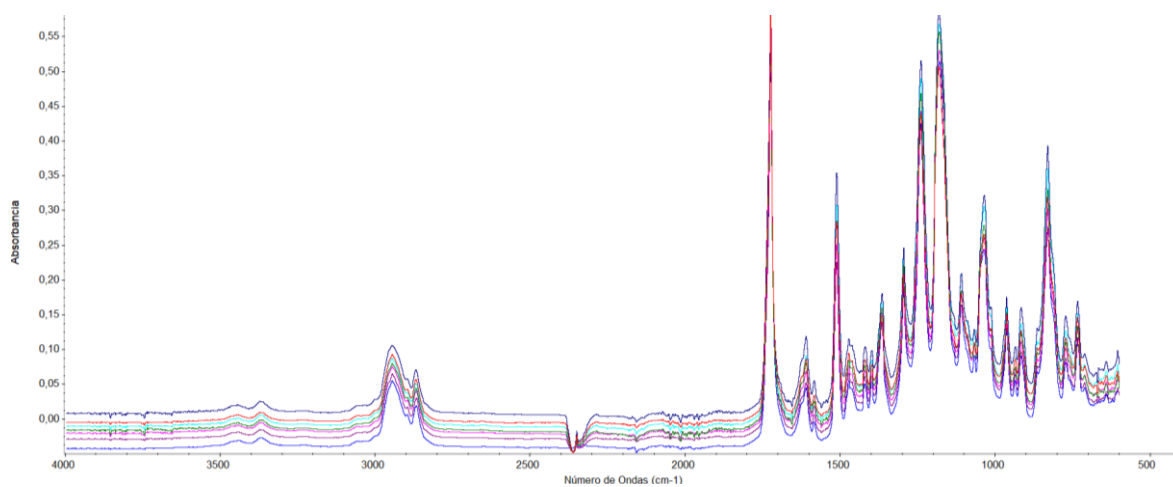


Figura 7.27. Espectros IR de la síntesis 15.

Síntesis 17



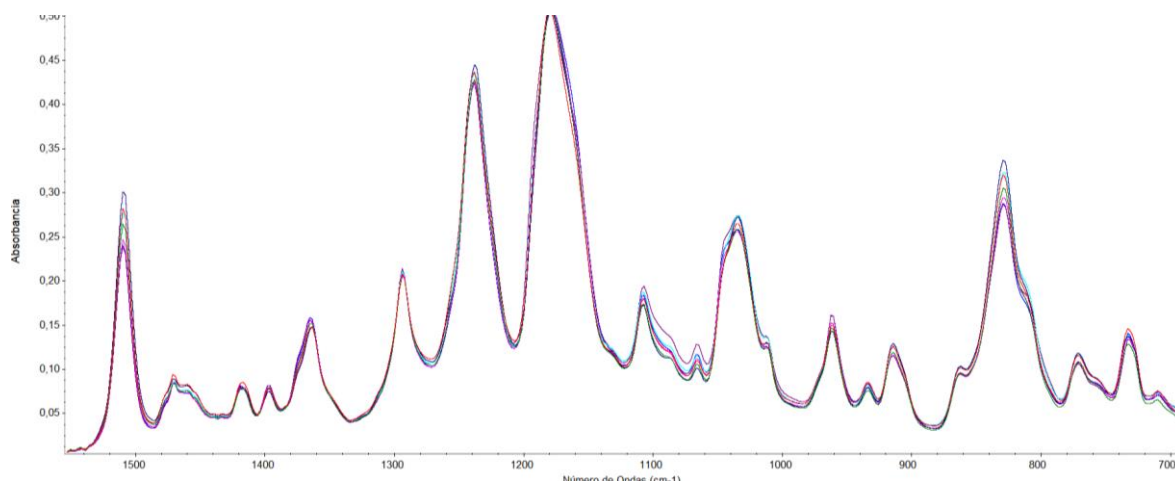


Figura 7.28. Espectros IR de la síntesis 17.

Síntesis 20

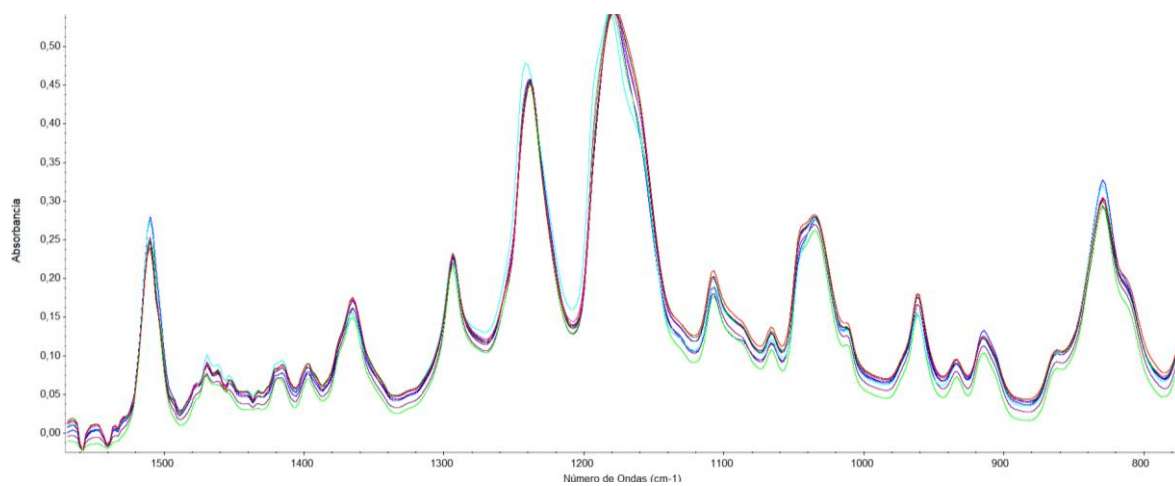
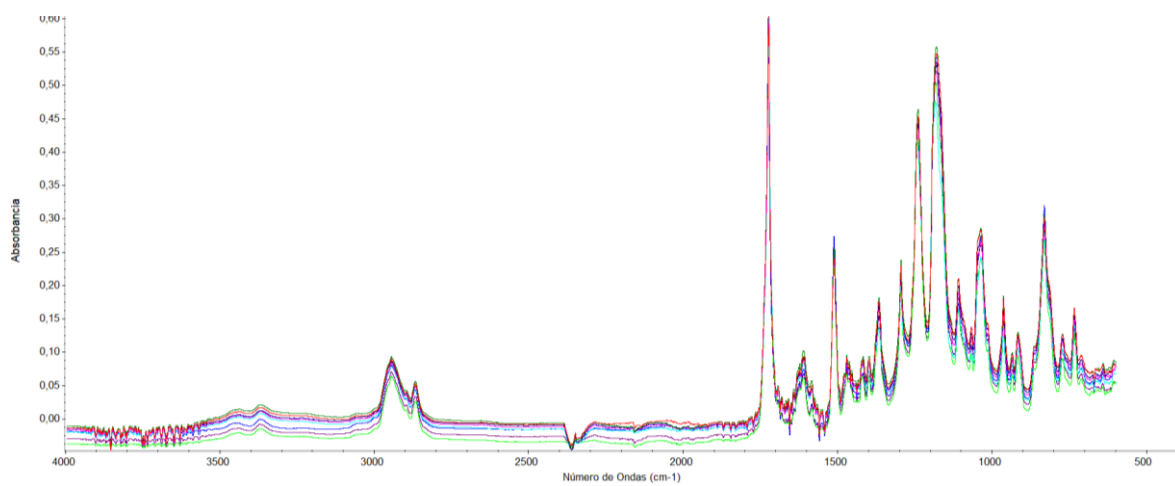


Figura 7.29. Espectros IR de la síntesis 20.

Síntesis 21

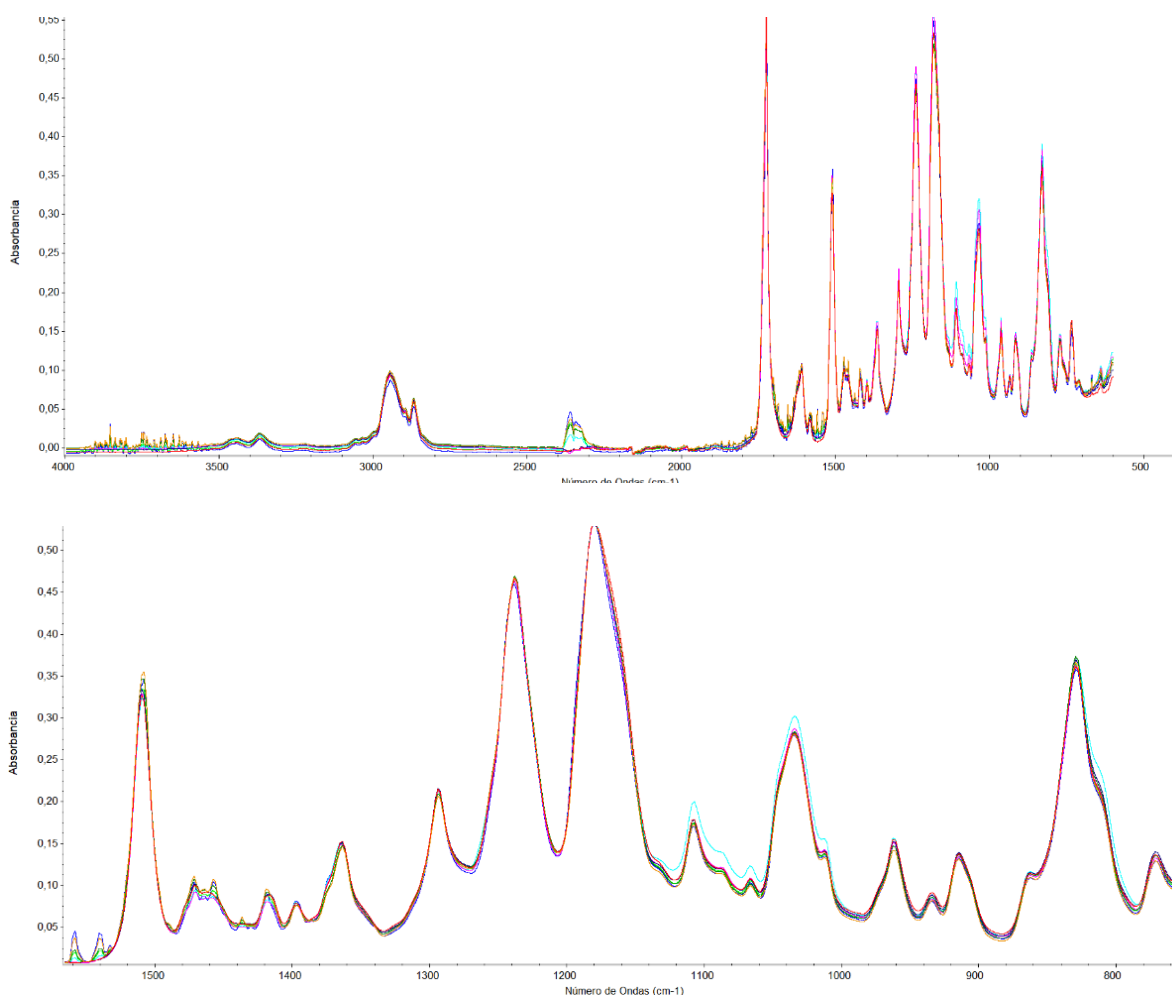


Figura 7.30. Espectros IR de la síntesis 21.

7.3 Estudio de las cinéticas de curado para el sistema DGEBA/PCL en presencia de DDM a través de la técnica FTIR-ATR.

En este apéndice se mostrarán las cinéticas de las síntesis realizadas las cuales no eran homogéneas y después las de composiciones 60/40 y 40/60.

En la Figura 7.31 se muestran los espectros infrarrojos adquiridos a diferentes tiempos de reacción. Como se puede observar la banda situada a 915 cm^{-1} correspondiente a la vibración del grupo epoxi que disminuye con el tiempo de curado. Para calcular la conversión de la reacción se ha utilizado la Ecuación 4.1 la cual relaciona el área de esta banda con el área de la señal 830 cm^{-1} que permanece invariante con el tiempo de reacción tal y como se puede apreciar en los espectros.

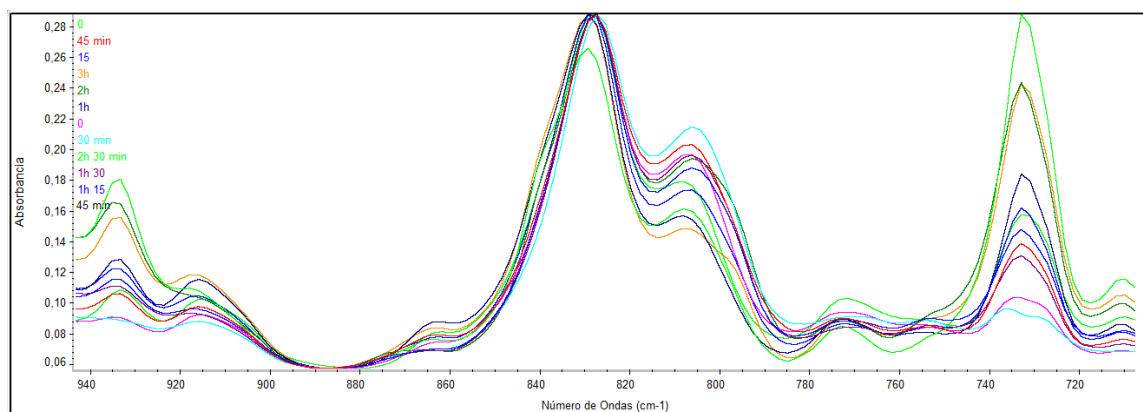


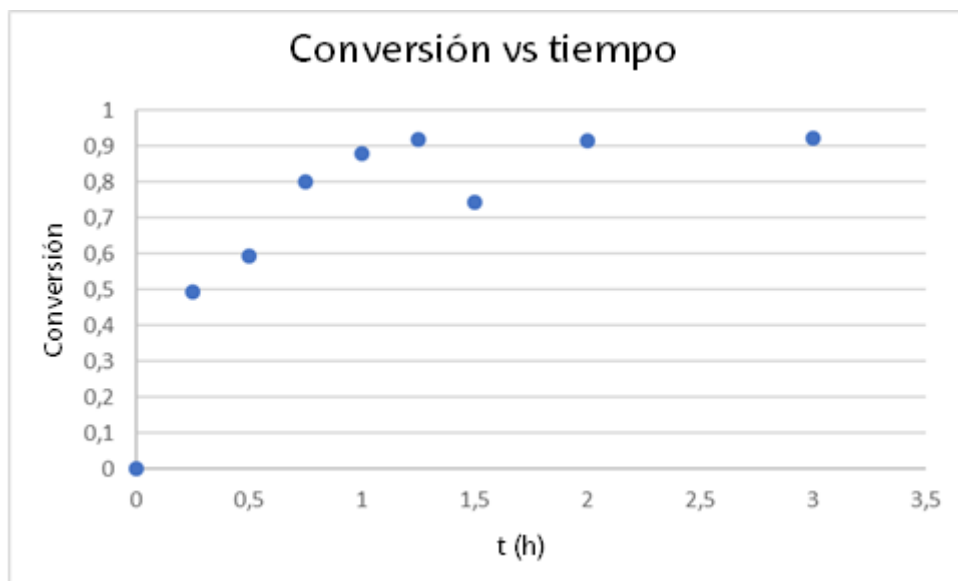
Figura 7.31. Espectro IR del producto obtenido de la síntesis 1.

Con el espectro IR de las diferentes muestras curadas a diferentes tiempos, se obtienen las áreas y las conversiones que se muestran en la Tabla 7.6. Tal y como se esperaba, a medida que aumenta el tiempo de curado, aumenta la conversión.

Tabla 7.6. datos de la síntesis 1.

t (h)	A915 cm^{-1}	A830 cm^{-1}	A915/A930	X
0	0.170	3.306	0.051	0
0.25	0.141	5.434	0.026	0.49
0.5	7.66E-02	3.660	0.020	0.59
0.75	2.50E-02	2.450	0.010	0.80
1	1.58E-02	2.548	0.006	0.88
1.25	1.03E-02	2.500	0.004	0.92
1.5	3.48E-02	2.61	0.013	0.74
2	1.05E-02	2.417	0.004	0.91
3	9.07E-03	2.246	0.004	0.92

Con estos resultados si se representa la conversión frente al tiempo de curado se obtiene la siguiente gráfica (Gráfica 7.1).



Gráfica 7.1. evolución de la conversión con el tiempo de la síntesis 1.

En la Gráfica 7.1 se ha representado en el eje de ordenadas la conversión y en el eje de abscisas el tiempo de curado en horas para la síntesis 1. En la gráfica se observa que la conversión aumenta con el tiempo hasta alcanzar un curado máximo a 2 horas de 92%, que luego se estabiliza.

En las Figura 7.32 y Figura 7.33 se muestran los espectros infrarrojos realizados a diferentes tiempos de reacción. Como se puede observar en el apéndice 1 que trata sobre la caracterización de los reactivos, la banda situada a 915 cm^{-1} corresponde al grupo epoxi la cual disminuye con el tiempo de curado. Para calcular la conversión de la reacción se ha utilizado la ecuación 4.1 la cual relaciona el área de esta banda con el área de la señal 830 cm^{-1} que permanece invariante con el tiempo de reacción tal y como se puede apreciar en los espectros.

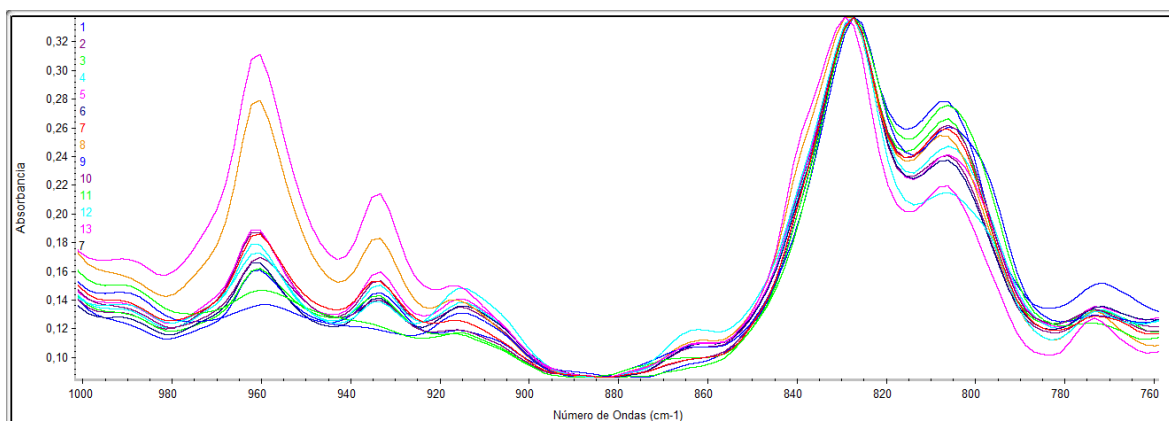


Figura 7.32. Espectro IR del producto obtenido de la síntesis 13.

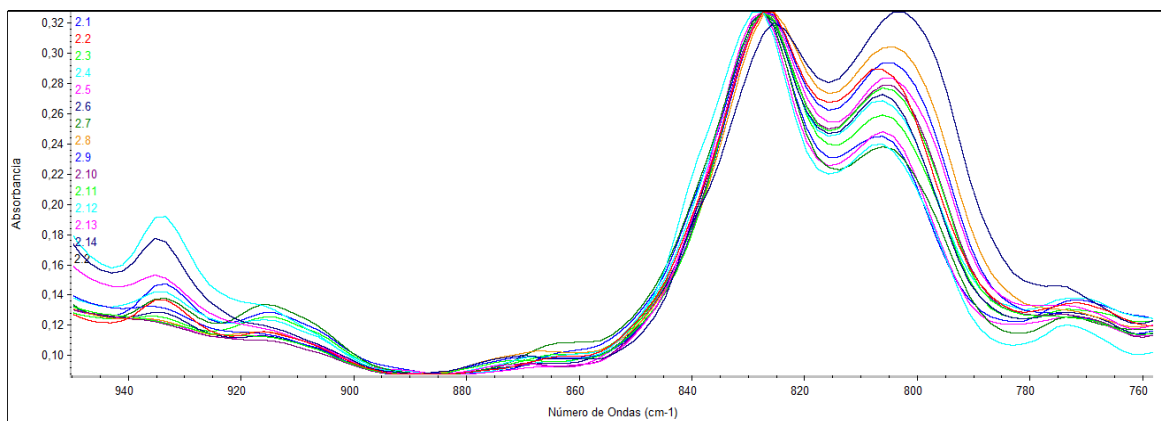


Figura 7.33. Espectro IR del producto obtenido de la síntesis 14.

En las Figura 7.32 y Figura 7.33 se muestra una ampliación del espectro IR del producto obtenido a partir la síntesis 14.

En la Tabla 7.7 y Tabla 7.8 se muestran los resultados de la evolución de la conversión frente al tiempo. Tal y como se esperaba, a medida que aumenta el tiempo de curado, aumenta la conversión.

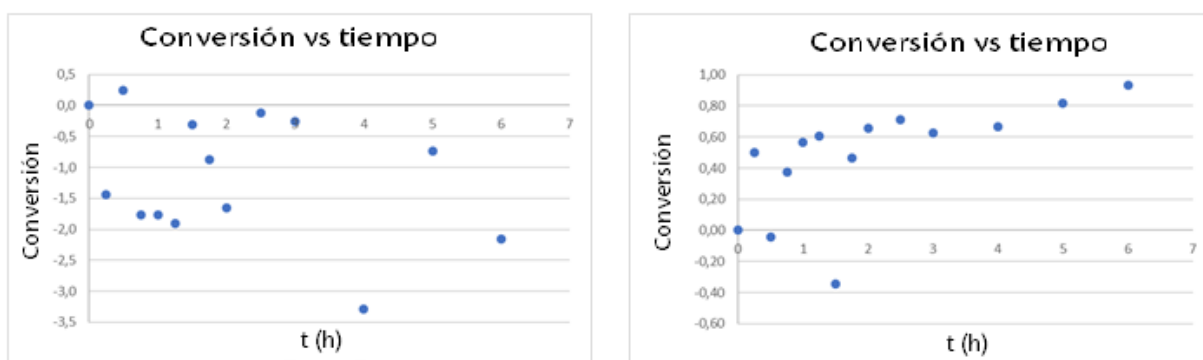
Tabla 7.7. Datos de la síntesis 13.

t (h)	A915 cm ⁻¹	A830 cm ⁻¹	A915/A830	X
0	0.115	6.731	0.017	0
0.25	0.312	7.446	0.041	0
0.5	0.099	7.664	0.012	0.2
0.75	0.383	8.042	0.047	0
1	0.340	7.163	0.047	0
1.25	0.406	8.146	0.049	0
1.75	0.175	5.437	0.032	0
2	0.451	9.908	0.045	0
2,5	0.135	7.008	0.019	0
3	0.165	7.659	0.021	0
4	0.561	7.620	0.073	0
5	0.122	4.112	0.029	0
6	0.288	5.315	0.054	0
48	-0.015	3.506	-0.004	1.3

Tabla 7.8. datos de la síntesis 14.

t (h)	A915 cm^{-1}	A830 cm^{-1}	A915/A830	X
0	0.264	7.770	0.034	0.00
0,25	0.307	7.6581	0.017	0.50
0,5	0.315	8.887	0.035	0
0,75	0.112	5.293	0.021	0.38
1	0.110	7.464	0.014	0.56
1,25	0.108	8.097	0.013	0.61
1,5	0.383	8.356	0.045	0
1,75	0.146	7.984	0.018	0.46
2	9.15E-02	7.764	0.011	0.65
2,5	7.24E-02	7.33	0.009	0.71
3	0.105	8.309	0.012	0,63
4	5.81E-02	5.152	0.011	0.67
5	4.01E-02	6.398	0.005	0.82
6	1.18E-02	5.215	0.002	0.93

Si se representa la conversión frente al tiempo con los datos de las Tabla 7.6 y Tabla 7.7 se obtienen las siguientes gráficas:



Gráfica 7.2. Conversión frente al tiempo de las síntesis 13 y 14.

En las dos gráficas se representa la conversión frente al tiempo de los productos antes descritos

En la gráfica de la síntesis 13 se observa conversiones negativas, sin ninguna tendencia, esto es debido a que la muestra no es homogénea tal y como se ha comentado en el apartado correspondiente.

Si nos fijamos en la gráfica de la síntesis 14, se observa un aumento progresivo, con algunos puntos que se desvían, pero en general la conversión aumenta con el tiempo de curado. La conversión llega al máximo a las 6 horas de curado.

Aunque las dos síntesis se realizaran con la misma varilla y el mismo procedimiento los resultados obtenidos fueron diferentes por lo que no es un método válido

Para la síntesis 17, se realizó la cinética de la reacción. En la Figura 7.34 se muestran los espectros infrarrojos obtenidos a diferentes tiempos de reacción. La banda de 915 cm^{-1} debe disminuir a medida que aumenta el tiempo de reacción. Para calcular la conversión de la reacción se ha utilizado la Ecuación 4.1 la cual relaciona el área de esta banda con el área de la señal 830 cm^{-1} que permanece invariante con el tiempo de reacción tal y como se puede apreciar en los espectros.

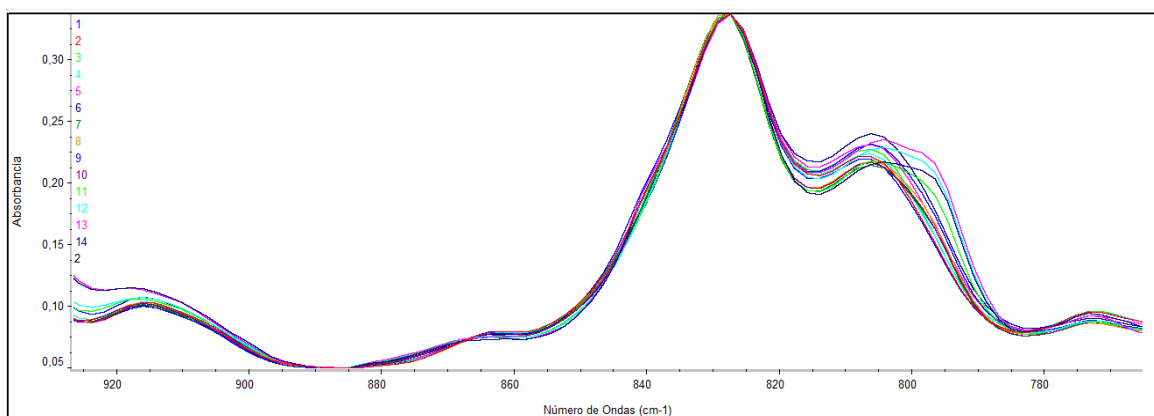


Figura 7.34. Espectro IR del producto obtenido de la síntesis 17.

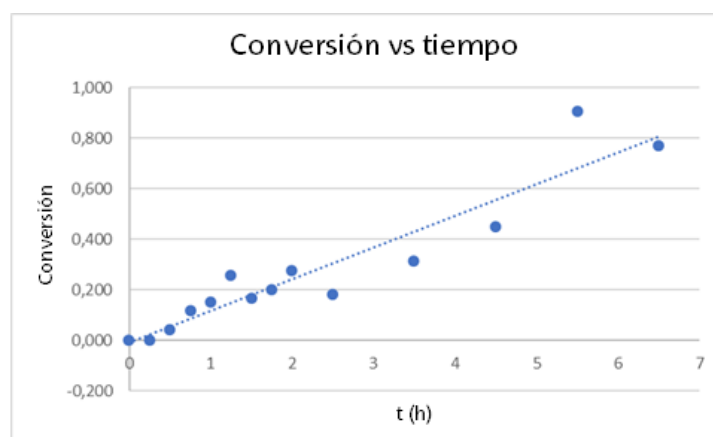
En la Figura 7.34 se muestra una ampliación del espectro IR de la síntesis 17.

En la Tabla 7.9 se muestran los resultados de la evolución de la conversión frente al tiempo. Tal y como se esperaba, a medida que aumenta el tiempo de curado, aumenta la conversión.

Tabla 7.9. Datos de la síntesis 17.

t (h)	A915 cm ⁻¹	A830 cm ⁻¹	A915/A830	X
0	0.230	7.024	0.032	0.00
0.25	0.302	8.017	0.037	0.00
0.5	0.289	8.004	0.036	0.04
0.75	0.239	7.190	0.033	0.12
1	0.262	8.179	0.032	0.15
1.25	0.231	8.229	0.028	0.2
1.5	0.239	7.630	0.031	0.17
1.75	0.236	7.800	0.030	0.20
2	0.220	8.047	0.027	0.27
2.5	0.232	7.519	0.030	0.1
3.5	0.168	6.453	0.025	0.31
4.5	0.120	5.753	0.020	0.45
5.5	0.141	3.925	0.003	0.90
6.5	0.384	4.431	0.008	0.70

Con los datos de conversión y tiempo de la tabla anterior, si se representa la conversión frente al tiempo se obtiene la siguiente gráfica (Gráfica 7.3)



Gráfica 7.3. Evolución de la conversión con el tiempo de la síntesis 17.

En la Gráfica 7.3 se puede observar cómo varía la conversión con el tiempo del producto obtenido a partir de la síntesis 17. Se puede observar que la conversión aumenta con el tiempo de curado de forma lineal hasta las 5 horas donde se ha alcanzado el máximo.

Para la síntesis 23 (40/60 DGEBA/PCL) el espectro obtenido adquirido a diferentes tiempos de reacción se muestra en la Figura 7.35. Como se puede observar la banda situada a 915 cm^{-1} correspondiente a la vibración del grupo epoxi disminuye con el tiempo de curado. Para calcular la conversión de la reacción se ha utilizado la Ecuación 4.1 la cual relaciona el área de esta banda con el área de la señal 830 cm^{-1} que permanece invariante con el tiempo de reacción tal y como se puede apreciar en los espectros.

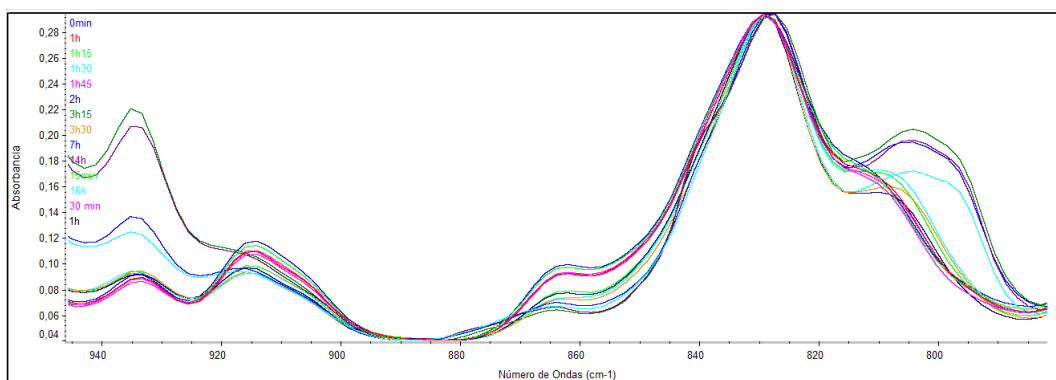


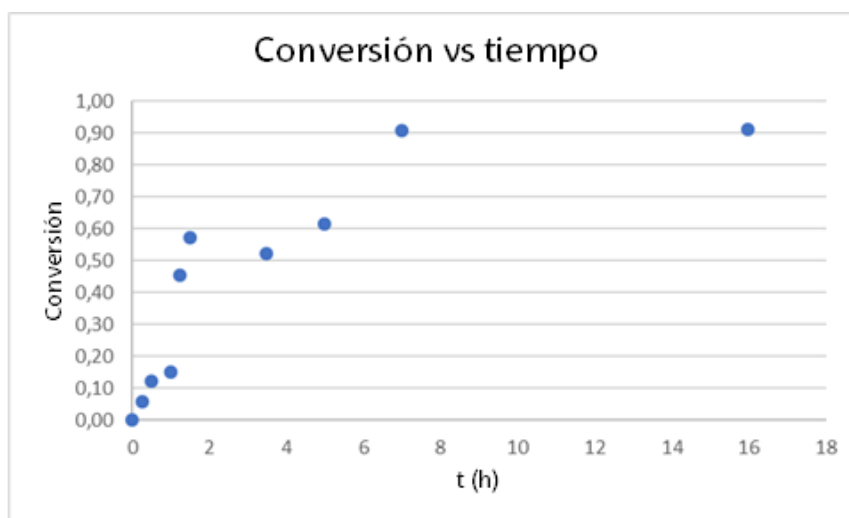
Figura 7.35. Espectro IR del producto obtenido de la síntesis 23.

Mediante el espectro IR obtenido anteriormente se calculan los siguientes valores de área con sus correspondientes conversiones (Tabla 7.10):

Tabla 7.10: Datos de a síntesis 23

t (h)	A 915 cm^{-1}	A 830 cm^{-1}	A915/A830	X
0	0.879	6.125	0.143	0
0.25	0.853	6.307	0.135	0.06
0.5	0.784	6.233	0.125	0.12
0.75	-	-	-	-
1	0.746	6.112	0.122	0.15
1.25	0.510	6.487	0.078	0.45
1.5	0.407	6.608	0.061	0.57
1.75	0.750	6.408	0.117	
3.5	0.414	6.007	0.068	0.52
5	0.329	5.961	0.055	0.62
7	5.77E-02	4.239	0.013	0.91
14	0	2.868	-	-
16	5.47E-02	4.181	0.013	0.91

Con los datos de conversión y tiempo se obtiene la siguiente gráfica (Gráfica 7.4)



Gráfica 7.4. Evolución de la conversión con el tiempo de la síntesis 23.

En la Gráfica 7.4 se representa la conversión frente al tiempo para la síntesis 23 que consta de una composición 40/60 de DGEBA y PCL. En la gráfica se puede observar que la conversión aumenta con el tiempo de curado. Primero hasta las 7 horas aumenta más rápido con una pendiente mayor pero luego a partir de las 7 horas la conversión aumenta más lentamente y a las 8 horas ya se ha llegado a la conversión máxima de 90%

No se logra mayor conversión debido a la morfología de la mezcla, porque la PCL impide mayor grado de curado.

Para la síntesis 24 (60/40 DGEBA/PCL) se realizó el estudio cinético siguiendo la reacción mediante la variación de 915cm^{-1} que corresponde al grupo epoxi la cual disminuye con el tiempo de reacción. Para calcular la conversión se relaciona dicha banda con la banda de 830cm^{-1} la cual no varía a lo largo de la reacción. El espectro con los diferentes tiempos de curado se muestra en la Figura 7.36

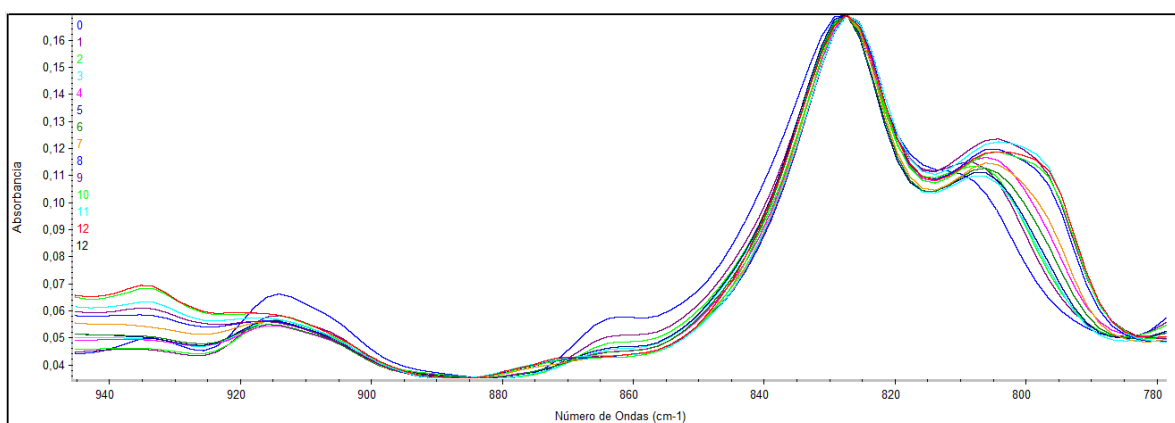


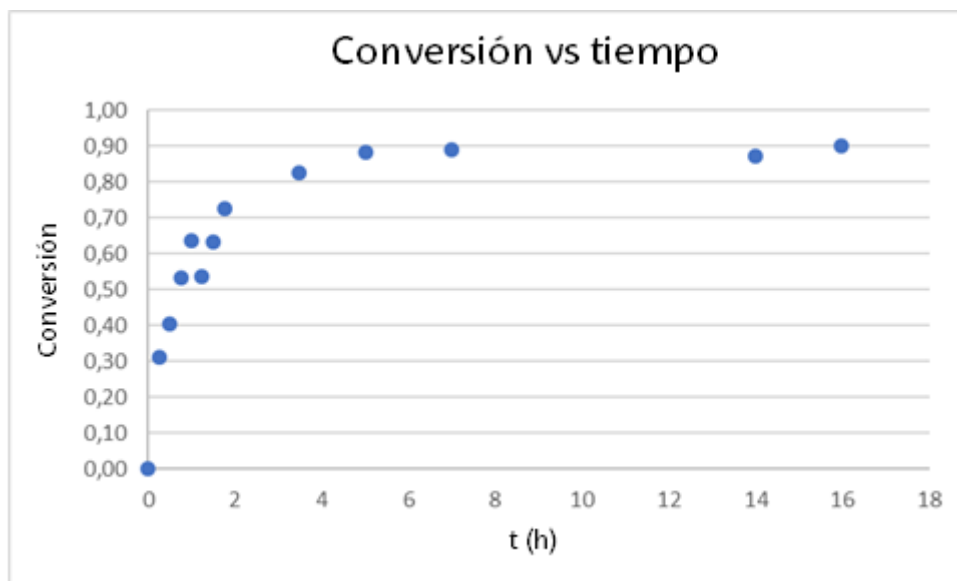
Figura 7.36. Espectro IR del producto obtenido de la síntesis 24.

En la Tabla 7.11 se muestran los resultados de la evolución de la conversión frente al tiempo. Tal y como se esperaba, a medida que aumenta el tiempo de curado, aumenta la conversión.

Tabla 7.11. Datos de la síntesis 24.

t (h)	A915 cm^{-1}	A830 cm^{-1}	A915/A830	X
0	1.077	9.019	0.119	0
0.25	0.803	9.805	0.081	0.31
0.5	0.686	9.655	0.071	0.41
0.75	0.492	8.82	0.055	0.53
1	0.435	9.968	0.043	0.63
1.25	0.467	8.418	0.055	0.53
1.5	0.391	8.957	0.043	0.63
1.75	0.290	8.815	0.032	0.72
3.5	0.191	9.135	0.020	0.83
5	0.114	8.276	0.013	0.88
7	0.671	5.061	0.013	0,89
14	0.128	8.156	0.015	0.87
16	0.047	4.021	0.011	0.90

Con los datos de la siguiente tabla, si se representa la conversión frente al tiempo se obtiene la siguiente gráfica



Gráfica 7.5. Evolución de la conversión con el tiempo síntesis 24.

En la Gráfica 7.5 se representa la conversión frente al tiempo para la síntesis 24 que consta de una composición 60/40 de DGEBA y PCL.

En la gráfica se puede observar que la conversión aumenta con el tiempo de curado. Las 3 primeras horas aumenta muy bruscamente con una gran pendiente, pero luego a partir de las 3 horas la velocidad de la reacción aumenta más lentamente y a las 6 horas se ha alcanzado la conversión final que es del 90%. No se logra mayor conversión debido a la morfología de la mezcla, porque la PCL impide mayor grado de curado al estar el material separado en fases e impedir la PCL que toda la DGEBA interaccione con el agente de curado.

7.4 Estudio de las cinéticas de curado para el sistema DGEBA/PCL curadas con DDM a través de la técnica DSC.

Para la síntesis 23 que es la mezcla compuesta por 40/60 DGEBA/PCL se realizó el siguiente termograma (Figura 7.37). En esta figura se muestra el termograma adquirido a diferentes tiempos de reacción. Como se puede observar tenemos la señal exotérmica correspondiente al curado residual del material la cual va disminuyendo con el tiempo de reacción.

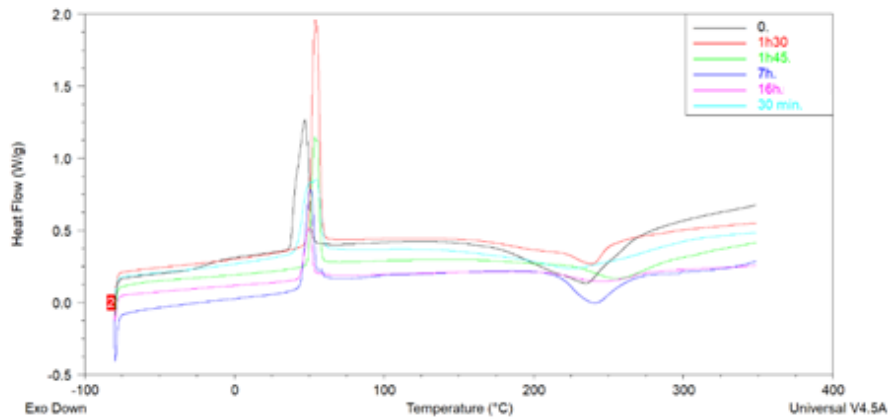


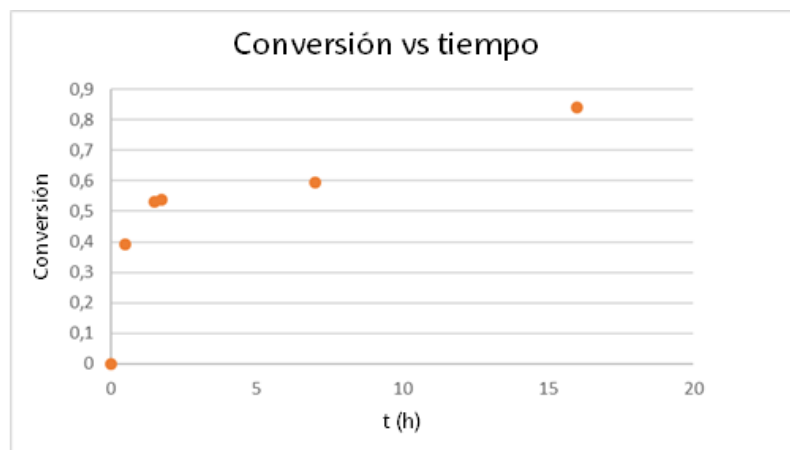
Figura 7.37. Termo grama de la cinética por DSC de la síntesis 23.

En la siguiente tabla (Tabla 7.12) se muestran los resultados obtenidos que reflejan la evolución de la conversión frente al tiempo de reacción. Tal y como se esperaba la conversión aumenta con el tiempo de reacción:

Tabla 7.12. Datos de la cinética por DSC de la síntesis 23.

t (h)	Entalpia de curado (J/g total)	X
0	180	0
0.5	110	0.39
1.5	84	0.53
1.75	83	0.54
7	73	0.59
16	28	0.84

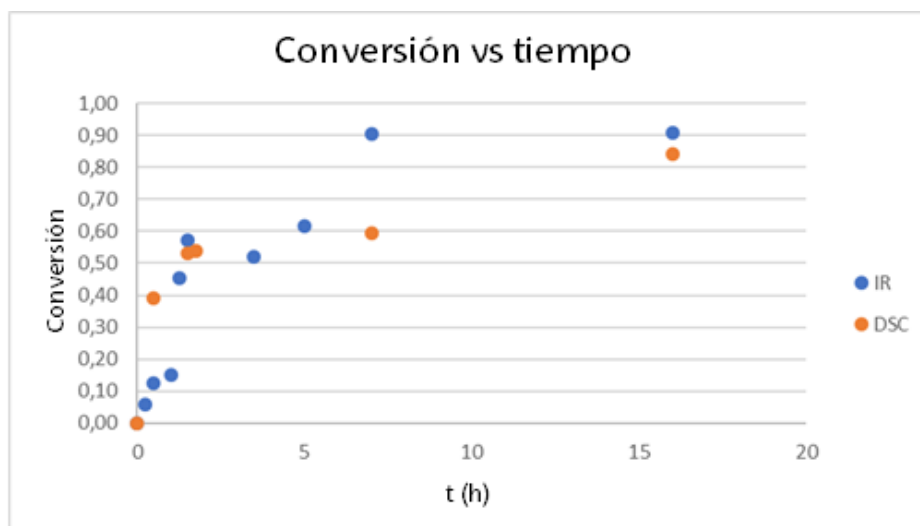
Si se representa la evolución de la conversión frente al tiempo se obtiene (Gráfica 7.6):



Gráfica 7.6. Evolución de la conversión con el tiempo síntesis 23.

Se puede observar que la conversión aumenta con el tiempo, al principio aumenta muy rápido y luego disminuye su velocidad hasta alcanzar valores de más del 80% de conversión.

Si se realiza una comparación entre la cinética obtenida por DSC y la comentada anteriormente por IR representando la conversión frente al tiempo de reacción de la síntesis 23 que corresponde a la 40/60 DGEBA/PCL se obtiene la (Gráfica 7.7):



Gráfica 7.7. Comparación de la conversión con el tiempo síntesis 23.

Al comparar las dos gráficas se puede observar que la conversión final alcanzado por los dos no es la misma exactamente, pero están muy cerca las dos del 90% de conversión

Para la síntesis 23 que es la mezcla compuesta por 60/40 DGEBA/PCL se realizó el siguiente termograma (Figura 7.38). En esta figura se muestra el termograma adquirido a diferentes tiempos de reacción. Como se puede observar tenemos la señal exotérmica correspondiente al curado residual del material la cual va disminuyendo a lo largo de la reacción.

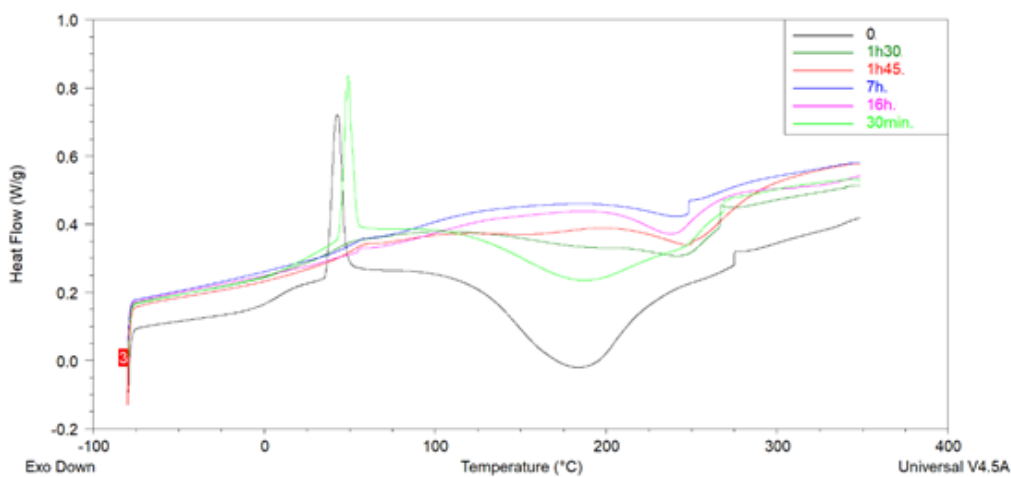


Figura 7.38. Termograma de la cinética por DSC de la síntesis 24.

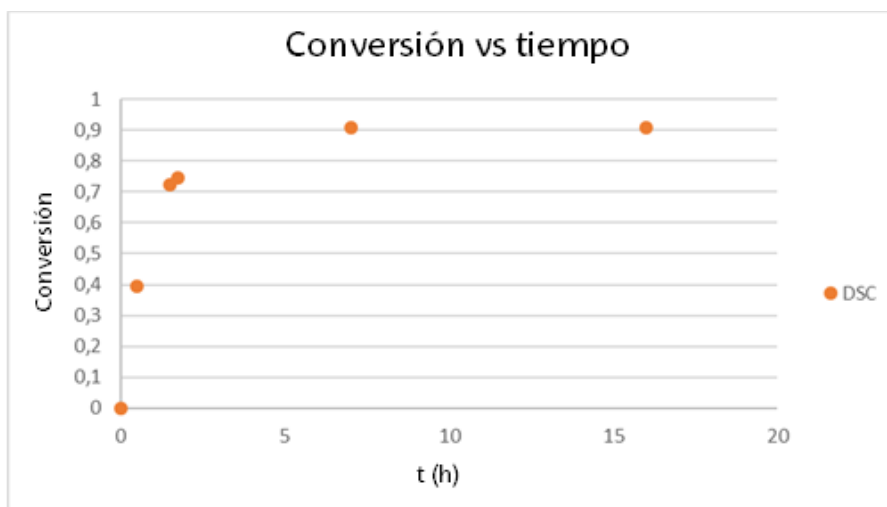
La Figura 7.38 se observa varios termograma que muestran la evolución de la cinética de la reacción.

En la Tabla 7.13 se muestran los resultados obtenidos que reflejan la evolución de la conversión frente al tiempo de reacción. Tal y como se esperaba la conversión aumenta con el tiempo de reacción:

Tabla 7.13. Datos de la cinética por DSC de la síntesis 24.

t (h)	Entalpia de curado (J/g total)	X
0	235	0
0.5	142	0.39
1.5	64	0.72
1.75	59	0.74
7	21	0.91
16	21	0.91

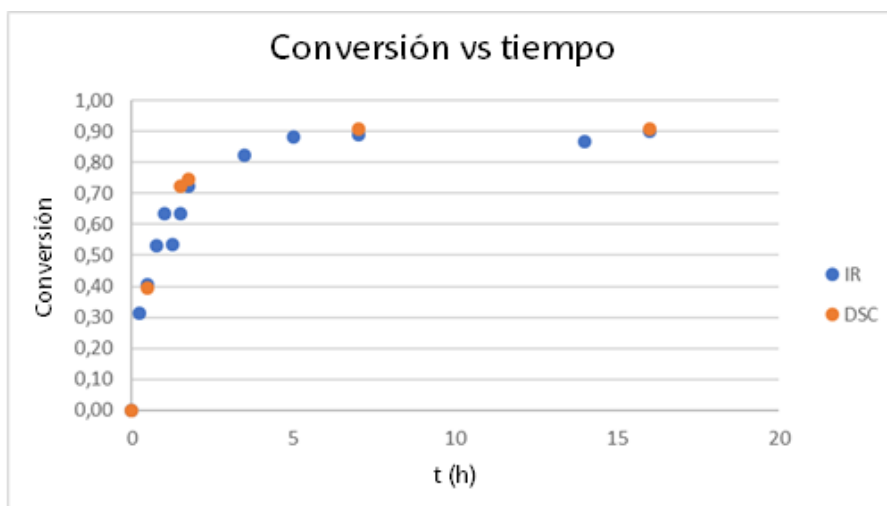
Si se representa la evolución de la conversión frente al tiempo se obtiene (Gráfica 7.8):



Gráfica 7.8. Evolución de la conversión con el tiempo síntesis 24.

Se puede también observar en esta composición que la conversión aumenta con el tiempo de curado y que primero la pendiente es mayor, pero a partir de 7 horas ha llegado a su conversión final y se mantiene constante.

Si se realiza una comparación entre la cinética obtenida por DSC y la comentada anteriormente por IR representando la conversión frente al tiempo de reacción de la síntesis 24 que corresponde a la 60/40 DGEBA/PCL se obtiene la Gráfica 7.9:



Gráfica 7.9. Comparación de la conversión con el tiempo síntesis 24.

En esta gráfica se puede observar que la conversión final obtenida por los dos estudios es muy parecida y que las dos gráficas siguen una misma línea.

7.5 Estudio de las cinéticas de curado para el sistema DGEBA/PCL en presencia de DSS a través de la técnica FTIR-ATR.

En Figura 7.39 se muestran los espectros infrarrojos adquiridos a diferentes tiempos de reacción. Se puede observar que la banda situada a 915 cm^{-1} que corresponde al grupo epoxi, la cual disminuye con el tiempo de curado.

Para calcular la conversión de la reacción se ha utilizado la Ecuación 4.1 la cual relaciona el área de esta banda con el área de la señal 830 cm^{-1} que permanece invariante con el tiempo de reacción tal y como se puede apreciar en los espectros.

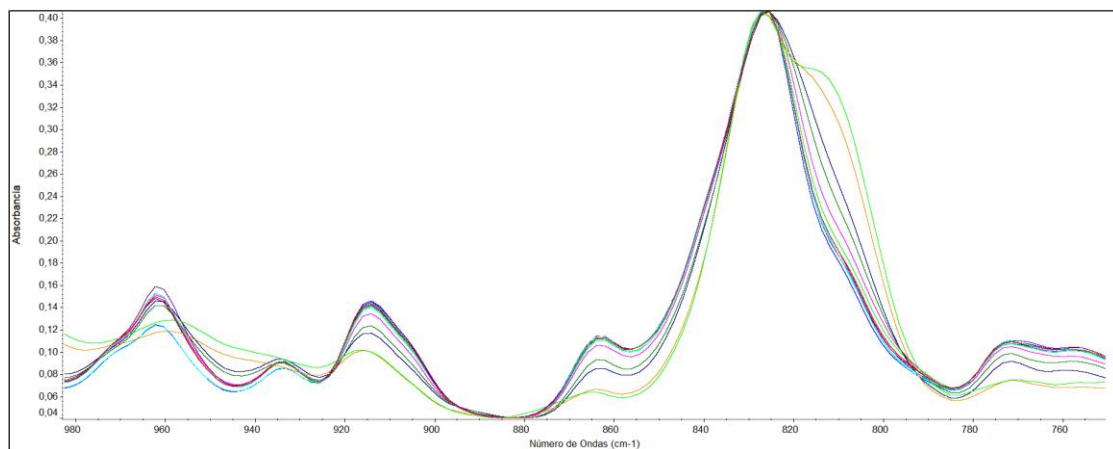


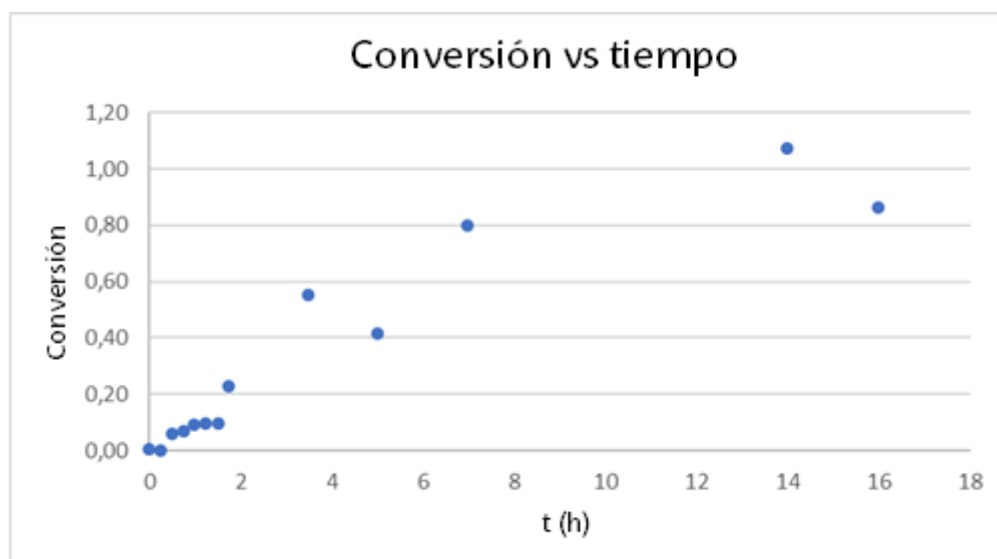
Figura 7.39. Espectro IR del producto obtenido de la síntesis 2.

En la Tabla 7.14 se muestran los resultados obtenidos que reflejan la evolución de la conversión frente al tiempo de reacción. Tal y como se esperaba la conversión aumenta con el tiempo de reacción:

Tabla 7.14. datos de la síntesis 2.

t (h)	A 915 cm^{-1}	A 830 cm^{-1}	A915/A830	X
0	1.273	8.923	0.145	0.00
0.25	1.192	8.351	0.142	0.00
0.5	1.135	8.393	0.135	0.06
0.75	1.126	8.462	0.133	0.07
1	1.104	8.499	0.132	0.09
1.25	1.115	8.567	0.132	0.09
1.5	1.122	8.757	0.133	0.10
1.75	0.974	8.838	0.112	0.23
3.5	0.629	9.584	0.062	0.55
5	0.795	9.446	0.088	0.41
7	0.262	8.945	0.036	0.80
14	-0.051	4.454	-0.014	1.07
16	0.171	8.812	0.026	0.86

Si se representa la conversión frente al tiempo de la tabla anterior se obtiene la siguiente gráfica (Gráfica 7.10):

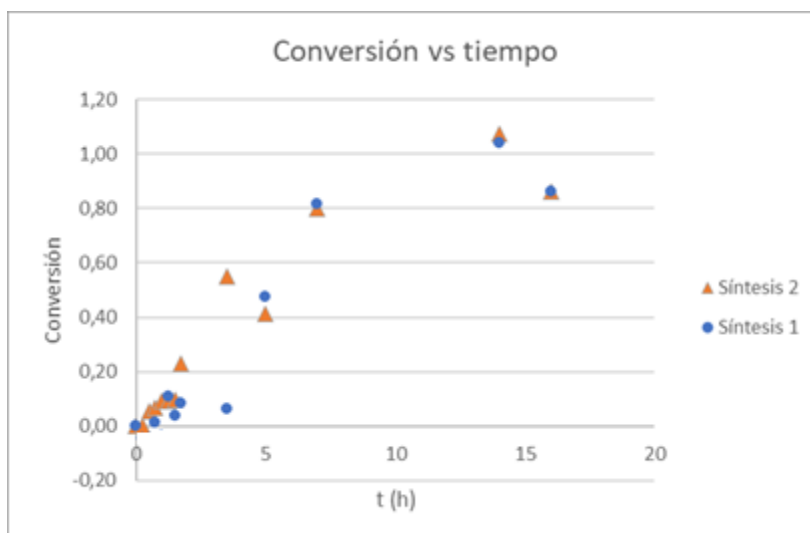


Gráfica 7.10. Conversión frente al tiempo de la síntesis 2.

En la gráfica se representa la evolución de la conversión frente al tiempo en horas de una mezcla 50/50 DGEBA/PCI con agente de curado DSS.

La gráfica muestra como la conversión aumenta con el tiempo. Al principio se observa que la conversión aumenta muy despacio llegando a las 5 horas de curado al 40 % de conversión, pero a las 7 horas la conversión ya alcanza el 80% llegando en las 16 horas al 86% de curado.

Si comparamos las dos cinéticas representándolas en una sola gráfica, se obtiene la Gráfica 7.11:



Gráfica 7.11. Comparación de la síntesis 1 y 2.

Si comparamos la evolución de la conversión frente al tiempo de los dos casos, se obtiene que la conversión final para los dos es del 86%.

Ahora tras estudiar la cinética de la proporción 0/100 DDM/DSS se estudiará la cinética de las composiciones 50/50 y 75/25 DDM/DSS.

En la Figura 7.40 se muestran los espectros infrarrojos adquiridos a diferentes tiempos de reacción. Como se puede observar la banda situada a 915 cm^{-1} correspondiente a la vibración del grupo epoxi disminuye con el tiempo de curado. Para calcular la conversión de la reacción se ha utilizado la Ecuación 4.1 la cual relaciona el área de esta banda con el área de la señal 830 cm^{-1} que permanece invariante con el tiempo de reacción tal y como se puede apreciar en los espectros

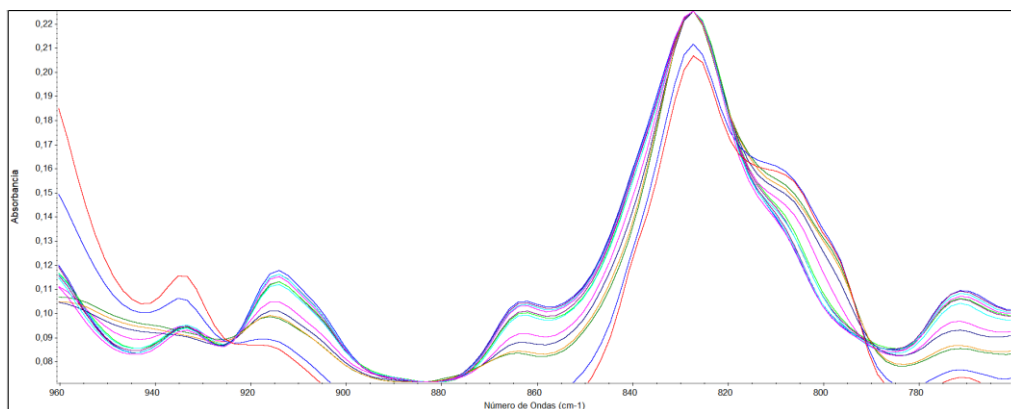


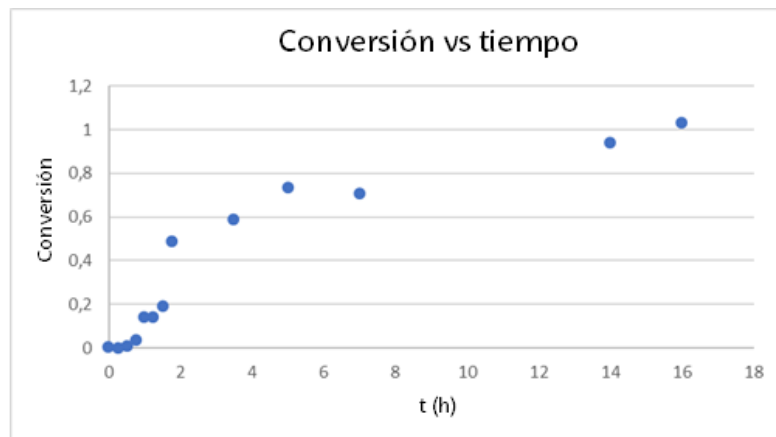
Figura 7.40. Espectro IR del producto obtenido de la síntesis 3.

En la Tabla 7.15 se muestran los resultados de la evolución de la conversión frente al tiempo. Tal y como se esperaba, a medida que aumenta el tiempo de curado, aumenta la conversión.

Tabla 7.15. datos de la síntesis 3.

t (h)	A 915 cm ⁻¹	A 830 cm ⁻¹	A915/A830	X
0	1.260	7.773	0.162	0.00
0.25	1.179	7.599	0.155	0.00
0.5	1.190	7.759	0.153	0.01
0.75	1.165	7.783	0.149	0.04
1	1.061	7.95	0.133	0.14
1.25	1.111	8.353	0.133	0.14
1.5	1.014	8.095	0.125	0.19
1.75	0.659	8.327	0.079	0.49
3.5	0.539	8.360	0.064	0.58
5	0.335	8.220	0.040	0.74
7	0.389	8.537	0.042	0.71
14	5.50E-02	5.97	0.009	0.94
16	-2.19E-02	4.914	-0.004	1.03

Si se representa la conversión frente al tiempo se obtiene la siguiente gráfica:



Gráfica 7.12. Evolución de la conversión frente al tiempo de la síntesis 3.

En la Gráfica 7.12 se puede observar cómo aumenta la conversión con el tiempo. Se puede observar que a las 7 horas de curado se ha alcanzado el 70% de conversión y que a 14h se alcanza el 94% según la cinética por IR.

Para la mezcla de agentes de curado correspondiente a 75/25 DDM/DSS se ha realizado la siguiente cinética.

En la Figura 7.41 se muestran los espectros infrarrojos adquiridos a diferentes tiempos de reacción. Como se puede observar la banda situada a 915 cm^{-1} correspondiente a la vibración del grupo epoxi disminuye con el tiempo de curado. Para calcular la conversión de la reacción se ha utilizado la Ecuación 4.1 la cual relaciona el área de esta banda con el área de la señal 830 cm^{-1} permanece invariante con el tiempo de reacción tal y como se puede apreciar en los espectros

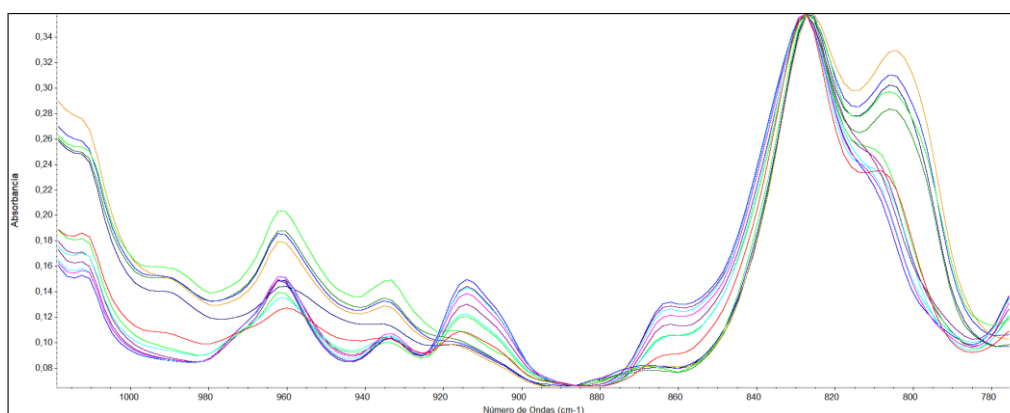


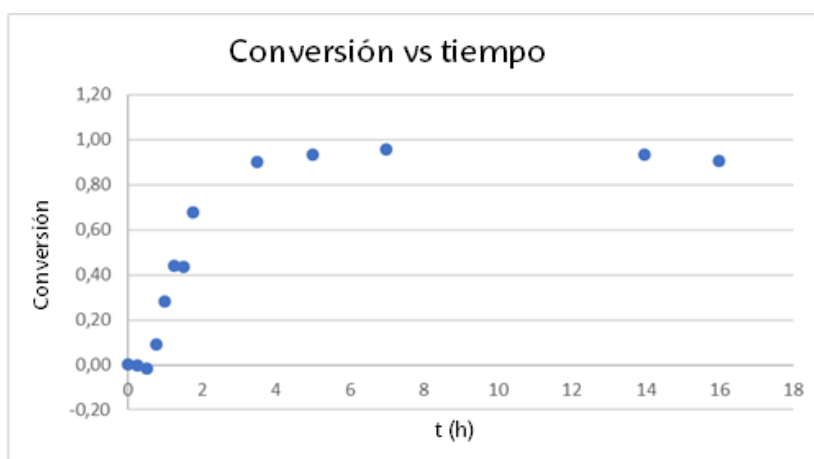
Figura 7.41. Espectro a diferentes tiempos de reacción de la síntesis 4.

En la Tabla 7.16 se muestran los resultados de la evolución de la conversión frente al tiempo. Tal y como se esperaba, a medida que aumenta el tiempo de curado, aumenta la conversión.

Tabla 7.16. Datos de la síntesis 4.

t (h)	A 915 cm^{-1}	A 830 cm^{-1}	A915/A830	X
0	1.273	8.174	0.156	0
0.25	1.143	8.521	0.134	0
0.5	1.12	8.232	0.136	0
0.75	0.982	8.065	0.121	0.09
1	0.852	8.815	0.097	0.28
1.25	0.679	8.989	0.075	0.44
1.5	0.630	8.331	0.075	0.44
1.75	0.347	8.060	0.043	0.68
3.5	0.124	9.071	0.0136	0.90
5	6.50E-02	7.242	0.008	0.93
7	5.10E-02	8.061	0.006	0.95
14	7.20E-02	7.616	0.009	0.93
16	3.47E-02	2.663	0.013	0.90

Si se representa los valores de conversión frente al tiempo de reacción se obtiene la Gráfica 7.13.



Gráfica 7.13. Conversión frente al tiempo de la síntesis 4.

Si observamos la Gráfica 7.13 se ha representado la conversión frente al de una reacción con 75/25 DDM/DSS. En ella podemos observar que a las 5h de reacción ya se ha alcanzado una conversión del 90%.

7.6 Estudio de las cinéticas de curado para el sistema DGEBA/PCL en presencia de DSS a través de la técnica DSC.

Para la síntesis 1 que es la mezcla compuesta por 50/50 DGEBA/PCL con 0/100 DDM/DSS se realizó el siguiente termograma (Figura 7.42). En esta figura se muestran los termogramas adquiridos a diferentes tiempos de reacción. Como se puede observar tenemos la señal exotérmica correspondiente al curado residual del material la cual va disminuyendo a lo largo de la reacción.

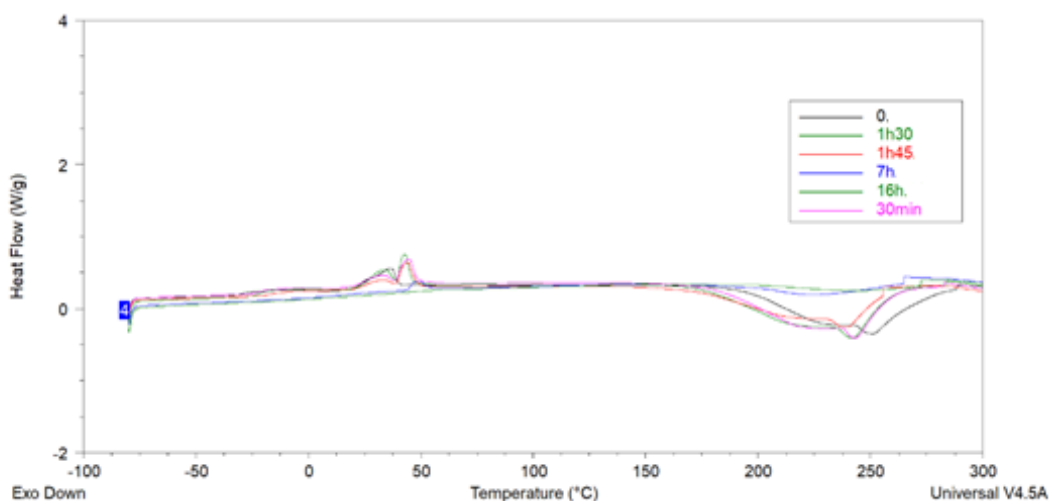


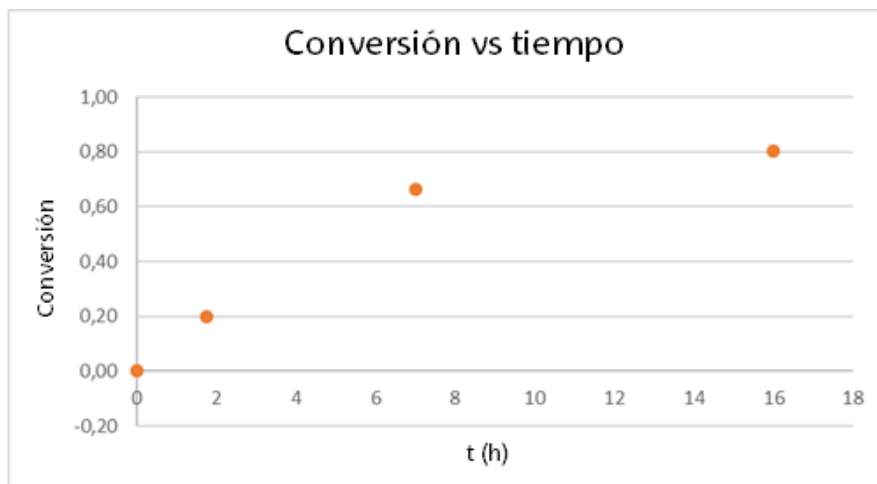
Figura 7.42. Termograma de la síntesis 1 de diferentes tiempos de reacción.

En la Tabla 7.17 se muestran los resultados obtenidos que reflejan la evolución de la conversión, calculada con la Ecuación 4.1, frente al tiempo de reacción. Tal y como se esperaba la conversión aumenta con el tiempo de reacción:

Tabla 7.17. Datos de entalpia de curado del DSC de la síntesis 1.

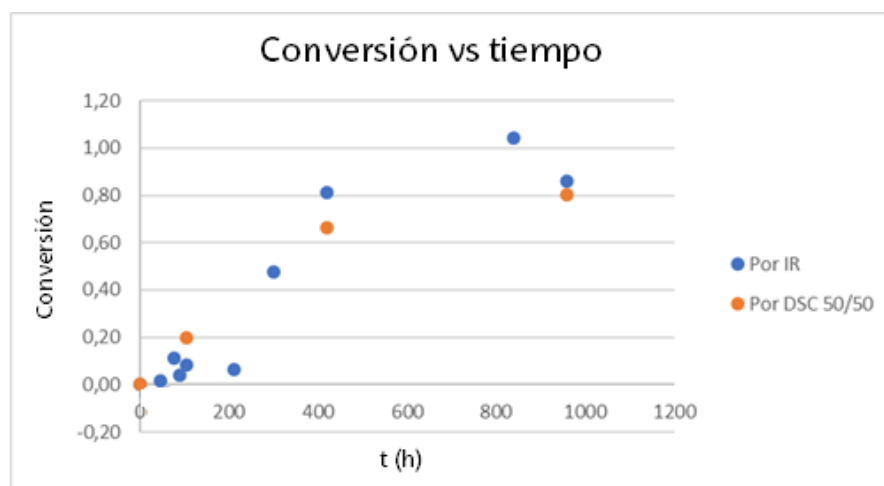
t (h)	Entalpia de curado (J/g total)	X
0	216	0
0.5	242	0
1.5	236	0
1.75	173	0.20
7	73	0.66
16	42	0.80

Si se representan los datos de las Tabla 7.17 de conversión frente el a tiempo de reacción se obtienen las siguientes gráficas:



Gráfica 7.14. Conversión frente al tiempo de la síntesis 1 por DSC.

Si se realiza una comparación entre la cinética obtenida por DSC y la comentada anteriormente por IR representando la conversión frente al tiempo de reacción de la síntesis 1 que corresponde a la 0/100 DDM/DSS se obtiene la Gráfica 7.15:



Gráfica 7.15. Comparación de resultados de IR y DSC de la síntesis 1.

Para la síntesis 3 que corresponde a la mezcla compuesta por 50/50 DDM/DSS se realizó el siguiente termograma (Figura 7.43). En esta figura se muestra el termograma adquirido a diferentes tiempos de reacción. Como se puede observar tenemos la señal exotérmica correspondiente al curado residual del material la cual va disminuyendo a lo largo de la reacción.

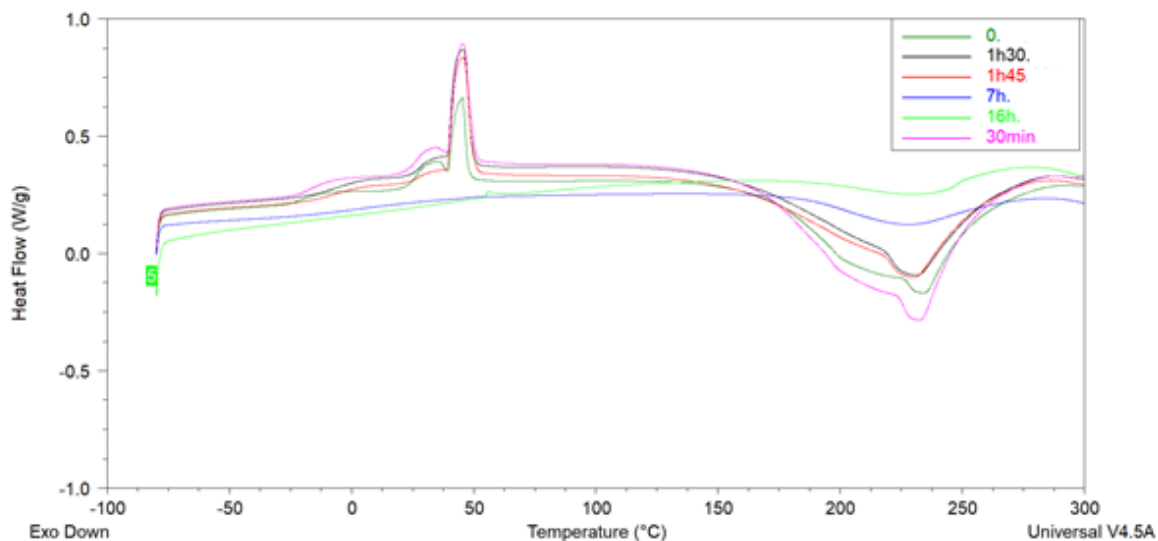


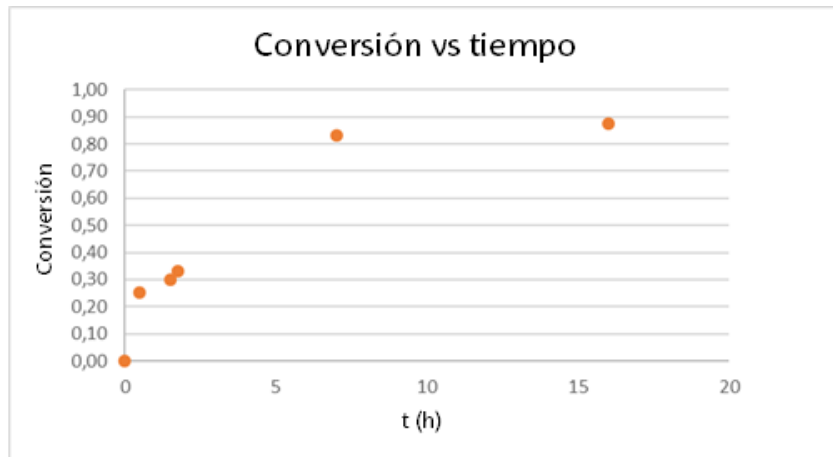
Figura 7.43. Termograma de diferentes tiempos de reacción de la síntesis 3.

En la siguiente tabla (Tabla 7.18) se muestran los resultados obtenidos que reflejan la evolución de la conversión, calculada con la Ecuación 4.1, frente al tiempo de reacción. Tal y como se esperaba la conversión aumenta con el tiempo de reacción:

Tabla 7.18. Datos de entalpia de curado síntesis 3.

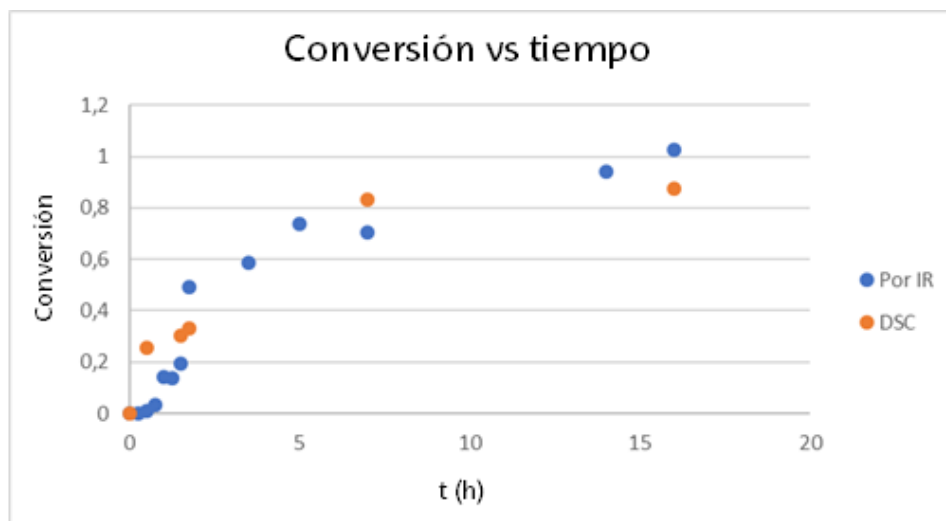
t (h)	Entalpia de curado (J/g total)	X
0	225	0.00
0.5	168	0.25
1.5	157	0.30
1.75	15	0.33
7	37	0.83
16	28	0.87

Si se representan los datos de conversión frente al tiempo de reacción se obtiene las siguientes gráficas:



Gráfica 7.16. Conversión frente al tiempo de la síntesis 3.

Si se realiza una comparación entre la cinética obtenida por DSC y la comentada anteriormente por IR representando la conversión frente al tiempo de reacción de la síntesis 3 que corresponde a la 50/50 DDM/DSS se obtiene la Gráfica 7.17:



Gráfica 7.17. Comparación de los resultados obtenidos por IR y por DSC de la síntesis 3.

Para la síntesis 4 que corresponde a la mezcla compuesta por 75/25 DDM/DSS se realizó el siguiente termograma (Figura 7.44). En esta figura se muestra el termograma adquirido a diferentes tiempos de reacción. Como se puede observar tenemos la señal exotérmica correspondiente al curado residual del material la cual va disminuyendo a lo largo de la reacción.

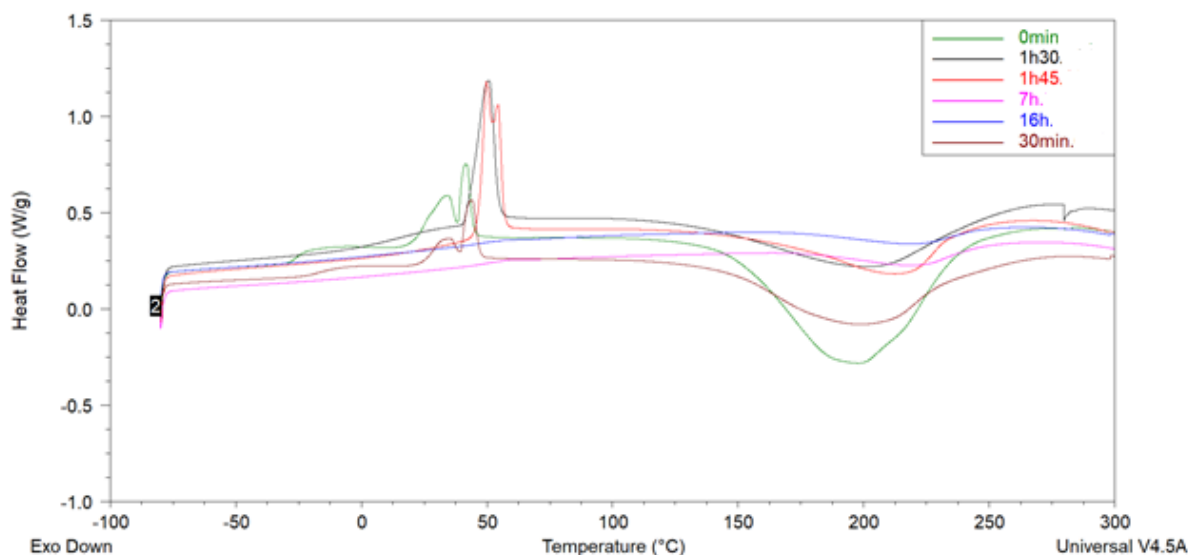


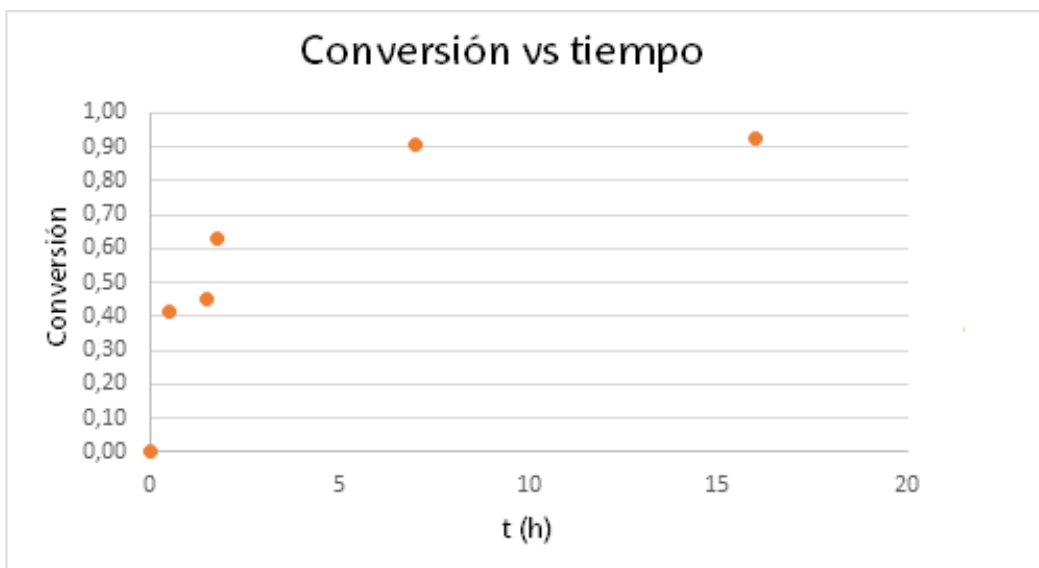
Figura 7.44. Termograma a diferentes tiempos de reacción de la síntesis 4.

En la siguiente tabla (Tabla 7.19) se muestran los resultados obtenidos que reflejan la evolución de la conversión, calculada con la Ecuación 4.1, frente al tiempo de reacción. Tal y como se esperaba la conversión aumenta con el tiempo de reacción:

Tabla 7.19. Datos de la síntesis 4.

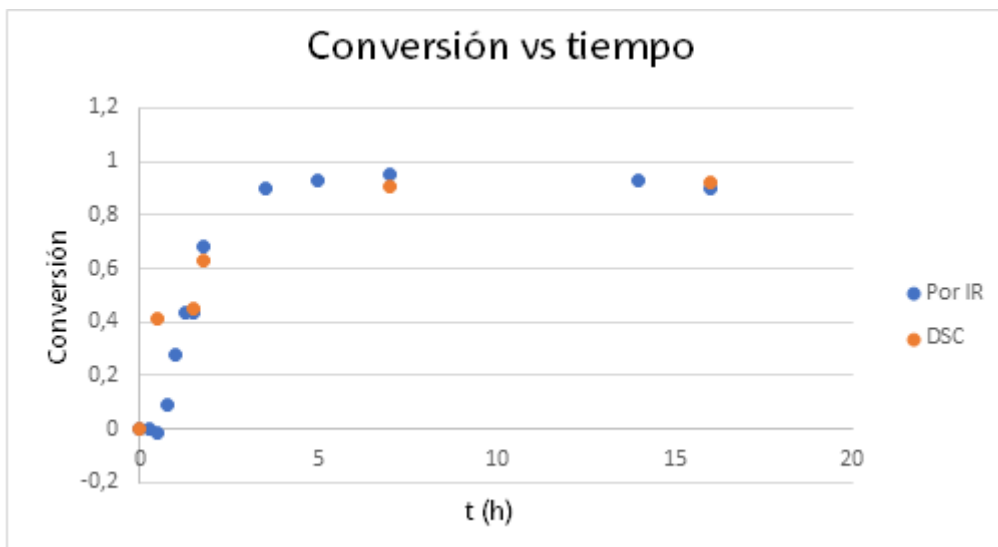
t (h)	Entalpia de curado (J/g total)	X
0	259	0.00
0.5	151	0.41
1.5	141	0.45
1.75	95	0.63
7	24	0.91
16	19	0.92

Si se representan los datos de conversión frente al tiempo de reacción se obtiene la siguiente gráfica:



Gráfica 7.18. Conversión frente al tiempo de la síntesis 4.

Si se realiza una comparación entre la cinética obtenida por DSC y la comentada anteriormente por IR representando la conversión frente al tiempo de reacción de la síntesis 4 que corresponde a la 75/25 DDM/DSS se obtiene la Gráfica 7.19:



Gráfica 7.19. Comparación de conversión frente al tiempo de la síntesis 4 por IR y DSC.