

**AEMAC**

**ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE MATERIALES COMPUESTOS**

**MATERIALES COMPUESTOS 01**



**Editores: A. Fdez. Canteli  
F.J. Belzunce**

**Eds.: A. Fdez. Canteli  
F.J. Belzunce  
F. París**

**MATERIALES COMPUESTOS 01**

## PROPIEDADES DE UN SISTEMA EPOXIDICO CURADO CON AMINA ALIFATICA Y ESTUDIO DE LA INFLUENCIA EN LA CONCENTRACION DEL ENDURECEDOR

Valea Pérez,A.; Garay Baldazu,D.; Mondragón Egaña,I.; González Arce,M<sup>a</sup>.L.  
Escuela Univ. Ingeniería Técnica Industrial  
Universidad del País Vasco UPV-EHU  
(Plaza La Casilla 3, 48012-BILBAO)

*Palabras clave: Epoxi, Amina, Endurecedor, Estudio*

*Resumen: Se ha realizado un estudio de las propiedades mecánicas de una resina epoxi y su variación en función de las distintas concentraciones de agente reticulante añadido para su curado. Siendo este endurecedor de tipo tetraamínico con cadenas alifáticas*

*Abstract: A study of the mechanical properties of an epoxy resin and its evolution due to different reticulant agent concentration is carried out. The agent used is an aminic hardener*

### 1.-INTRODUCCION

Aunque las resinas epoxídicas son anteriores a la década de los años sesenta, puede referenciarse en esta época la fabricación de plásticos mediante nuevos procesos sobre resinas reactivas. Estas resinas termoestables (1) por su capacidad para reticular junto con cargas, aditivos y refuerzos, han sido ampliamente estudiadas desde diversos campos, tales como el mecánico (2-4) o desde el propio campo de la química de la polimerización dedicándose esfuerzos para entender la función de diferentes agentes de curado (5,6) de adición de otros modificadores (7,8) y al cambio de propiedades que supone (9,10).

Bajo un punto de vista más teórico existe abundante información sobre mecanismos de curado (11-14) y su relación con el posterior comportamiento del material (15,16), además de un gran número de estudios cinéticos (17-19)

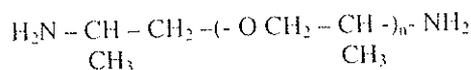
Las resinas epoxídicas, en general, se dice que poseen buena rigidez y poca tendencia a la deformación cuando se someten a tensión a largo plazo, y son sensibles al impacto, sus posibilidades de uso a alta temperatura son buenas, poseen un bajo coeficiente de dilatación y poseen una contracción volumétrica durante el curado pequeña.

En este trabajo se tratará de mejorar las propiedades de impacto, y en flexión, de una resina epoxídica ( de altas prestaciones) tetrafuncional, persiguiendo además que pueda poseer unas buenas propiedades ópticas ( traslucidez) con el fin de que pueda pigmentársela sin dificultad, que sea capaz de recibir terminados superficiales de calidad y sea fácilmente pintable. Para conseguirlo se va a utilizar un endurecedor del tipo amínico con cadenas alifáticas, como generador de radicales, que además tiene la ventaja adicional de ser líquido de baja viscosidad.

**2.-METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

La resina epoxídica utilizada en este trabajo es la N,N,N',N'-tetraglicidiléter de tetrakis(hidroxifenil)metano (MY-732 de Ciba-Geigy). Es una resina tetrafuncional de altas prestaciones para uso a elevadas temperaturas, muy baja contracción y elevada temperatura de distorsión térmica. Se presta para su uso en materiales compuestos estructurales. El valor epoxi es 0.79 eq/100g y el peso epoxi es 124 (ef. NF T51-522). La viscosidad, medida con un viscosímetro Brookfield RV8 resultó ser 16.500 mPa·s (aguja nº4/10 rpm).

Como agente de curado se ha utilizado una polioxipropilendiamina, suministrada por Huntsmann (Jeffamine D-230). Se trata de una poliéteramina que posee unidades repetitivas de oxipropileno, tal como se indica en la Figura:



en nuestro caso concreto el valor medio de  $n \cong 2,5$  ; posee un contenido en amina 8.4 meq/g de los cuales 8.2 meq/g lo son en amina primaria, y el peso equivalente en epoxi (AHEW) = 60.

Para la preparación de las placas a partir de las cuales se obtienen por mecanizado las diferentes probetas que serán objeto de ensayos, se ha procedido de la forma siguiente:

- a) Se aplica desmoldeante sobre un molde metálico de placas planas 200 x 200 mm.
- b) La resina se calienta suavemente para reducir su viscosidad y mejorar su manipulabilidad.
- c) Se pesa la cantidad necesaria de resina y endurecedor para que correspondan a la proporción deseada. Se mezclan y el conjunto se lleva a un baño termostático Selecta Digiterm a 80°C (±0.02°C), se agita suavemente y se homogeneiza durante 10-15 minutos.
- d) Una vez perfectamente mezclado resina/endurecedor, se introduce en una estufa de vacío Selecta Vacioterm a 80°C durante 10 minutos bajo una presión reducida que dependerá de la formulación de la que se trate, al objeto de eliminar el aire ocluído en el sistema.
- e) Finalizada esta operación de desaireado se vierte la formulación resina/endurecedor en el molde, se cierra mediante los cierres mecánicos y se coloca éste en posición vertical. Se cierra la estufa, manteniendo la temperatura de 80°C (± 0.5°C) y se aplica un vacío que dependerá de la formulación, pero que será decreciente durante los 40 minutos

iniciales a partir de 1 minutos, se podrá mat

- f) Finalmente se saca el molde y desmoldeo de
- El proceso menciona tienen las siguientes e
- Resina/ Endurecedor :
- En la sucesivo, estas c
- Los tiempos, presion consignan en la Tabla negativas (depresión c

		0.6			
		t	P	°C	t
Desgasif.	Resina	2'	0.8	80	5'
		2'	0.6	80	2'
Resina		8'	0.5	80	3'
					3'
Curado	1ª Etapa	20'	0.8	70	20
		10'	0.7	70	
		10'	0.6	70	20
Curado	2ª Etapa	140	0.5	80	20
					12

Tabla 1.- Relación de tiempo sistemas.

- A partir de las placa Las probetas de trae 53-023-86) y se ha l han confeccionado t se han cortado a 12.2
- Todas las probetas digital Mitutoyo Dig

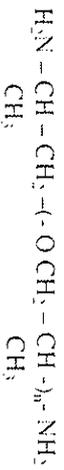
En este trabajo se tratará de mejorar las propiedades de impacto, y en flexión, de una resina epoxídica ( de altas prestaciones) tetrafuncional, persiguiendo además que pueda poseer unas buenas propiedades ópticas ( traslucidez) con el fin de que pueda pigmentarse sin dificultad, que sea capaz de recibir terminados superficiales de calidad y sea fácilmente pintable. Para conseguirlo se va a utilizar un endurecedor del tipo amínico con cadenas alifáticas, como generador de radicales, que además tiene la ventaja adicional de ser líquido de baja viscosidad.

## 2.-METODOLOGIA EXPERIMENTAL

La resina epoxídica utilizada en este trabajo es la N,N,N',N'-tetraglicidiléter de tetraakis(hidroxifenil)metano (MY-732 de Ciba-Geigy). Es una resina tetrafuncional de altas prestaciones para uso a elevadas temperaturas, muy baja contracción y elevada temperatura de distorsión térmica. Se presta para su uso en materiales compuestos estructurales.

El valor epoxi es 0.79 eq/100g y el peso epoxi es 124 (cf. NF T51-522). La viscosidad, medida con un viscosímetro Brookfield RV8 resultó ser 16.500 mPa·s (aguja n°4/10 rpm).

Como agente de curado se ha utilizado una polioxipropilendiamina, suministrada por Huntsmann (Jefifamine D-230). Se trata de una poliéteramina que posee unidades repetitivas de oxipropileno, tal como se indica en la Figura:



en nuestro caso concreto el valor medio de  $n \approx 2.5$ ; posee un contenido en amina 8.4 meq/g de los cuales 8.2 meq/g lo son en amina primaria, y el peso equivalente en epoxi (AHEW) = 60.

Para la preparación de las placas a partir de las cuales se obtienen por mecanizado las diferentes probetas que serán objeto de ensayos, se ha procedido de la forma siguiente:

- Se aplica desmoldante sobre un molde metálico de placas Planas 200 x 200 mm.
- La resina se calienta suavemente para reducir su viscosidad y mejorar su manipulabilidad.
- Se pesa la cantidad necesaria de resina y endurecedor para que correspondan a la proporción deseada. Se mezclan y el conjunto se lleva a un baño termostático Selecta Digitherm a 80°C ( $\pm 0.02^\circ\text{C}$ ), se agita suavemente y se homogeneiza durante 10-15 minutos.
- Una vez perfectamente mezclado resina/endurecedor, se introduce en una estufa de vacío Selecta Vaciotherm a 80°C durante 10 minutos bajo una presión reducida que dependerá de la formulación de la que se trate, al objeto de eliminar el aire oculto en el sistema.
- Finalizada esta operación de desaireado se vierte la formulación resina/endurecedor en el molde, se cierra mediante los cierres mecánicos y se coloca éste en posición vertical. Se cierra la estufa, manteniendo la temperatura de 80°C ( $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ) y se aplica un vacío que dependerá de la formulación, pero que será decreciente durante los 40 minutos

iniciales a partir de los cuales, y en una segunda etapa del proceso que durará 140 minutos, se podrá mantener un vacío suave.

- Finalmente se saca el molde del horno, se deja enfriar y se procede a la apertura del molde y desmoldo de la placa.

El proceso mencionado se repite con las 7 formulaciones (resina/endurecedor) que tienen las siguientes composiciones:

Resina/Endurecedor = 1/0.6; 1/0.7; 1/0.8; 1/1; 1/1.2; 1/1.4; 1/1.8.

En la sucesivo, estas composiciones se caracterizarán por la cantidad de endurecedor.

Los tiempos, presiones y temperaturas de curado específicas para cada probeta, se consignan en la Tabla 1. El tiempo t (minutos); las Presiones P son presiones relativas negativas (depresión en bar) y las temperaturas T ( $^\circ\text{C}$ ).

	0.6		0.7		0.8		1.0		1.2		1.4		1.8					
	t	P	t	P	t	P	t	P	t	P	t	P	t	P				
Desgasif.	2'	0.8	80	5'	0.8	70												
	2'	0.6	80	2'	0.7	70	4'	0.5	60									
Resina	8'	0.5	80	3'	0.6	70				4'	0.4	60						
				3'	0.5	70							6'	0.5	60			
Curado	20'	0.8	70	20'	0.9	70	15'	0.5	60	10'	0.5	60	20'	0.7	60			
	10'	0.7	70						10'	0.6	70	20'	0.8	70	10'	0.8	70	
1ª Etapa	10'	0.6	70						10'	0.5	60	10'	0.5	70	10'	0.7	80	
				20'	0.6	80	25'	0.5	60	30'	0.4	60				10'	0.6	80
Curado				20'	0.4	80	25'	0.2	70									
	140'	0.5	80				15'	0.3	80	140'	0	60	140'	0.2	80	140'	0.2	80
2ª Etapa				120'	0.3	80												
							140'	0	80							140'	0.3	80

Tabla 1.- Relación de tiempos, presiones y temperaturas de preparación de la resina y curados de los sistemas.

A partir de las placas obtenidas se preparan por mecanizado las probetas de ensayo. Las probetas de tracción se han cortado con las dimensiones del modelo B (cf. UNE 53-023-86) y se ha fresado la geometría de doble haltera. Las probetas de flexión se han confeccionado también según norma (UNE 53-022-76). Las probetas para DMTA se han cortado a 12.2 x 30.5 mm.

Todas las probetas así preparadas se han dimensionado con un calibre electrónico digital Mitutoyo Digi ( $\pm 0.005$  mm).

- Los ensayos DMTA se han llevado a cabo en modo dual cantilever, empleando un marco pequeño y el clamp del tipo A. Las medidas se han realizado a tres frecuencias diferentes: 0,1 Hz; 1,0 Hz y 10,0 Hz y el barrido de temperaturas se ha efectuado desde  $-80^{\circ}\text{C}$  hasta  $2709^{\circ}\text{C}$ , para comprobar eventuales transiciones en todo el intervalo, llevando a cabo el programa de calentamiento a  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .
- Los ensayos de tracción (cf. UNE 53023-86) se han llevado a cabo en una Máquina Universal de Ensayos Ibertest (mod. ELIB 50W) a una velocidad de 25 mm/min. con precarga de 0,05 kN y frecuencia de muestreo de 100 puntos/segundo.
- Los ensayos de flexión se han realizado (cf. UNE 53-022-76) con la Máquina Universal de Ensayos Ibertest (mod. ELIB 50W) con una velocidad de desplazamiento de la cruceta de 20 mm/min, con una precarga inicial de 0,05 kN y la frecuencia de muestreo también ha sido de 100 puntos/segundo.

### 3.- RESULTADOS

#### 3.1.- Análisis termomecánico dinámico (DMTA)

Se han estudiado los valores de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) adoptando como criterio de asignación el valor del máximo en la curva de  $\tan \delta$  (1 Hz); el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y la caída del módulo de almacenamiento, obtenido este último como la diferencia entre el valor de  $E'$  a ( $T_g-50^{\circ}\text{C}$ ) y el valor de  $E'$  a la temperatura ( $T_g + 30^{\circ}\text{C}$ ), como representativos de los estados vítreo y caucho, por los que pasa el material, y por tanto directamente correlacionables con la densidad de entrecruzamientos en las cadenas moleculares

Las transiciones  $\beta$  y  $\gamma$  se han observado en los termogramas del módulo de pérdidas ( $E''$ ) por su mayor claridad, siendo asignadas a los máximos que aparecen a temperaturas inferiores a la  $T_g$ .

Para no alargar este trabajo se presentarán los resultados obtenidos para todas estas variables en forma tabulada, para cada uno de los sistemas (endurecedor/ resina) estudiados.

$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Log $E'$ (Pa)			Log $E''$ (Pa)			Tan $\delta$ bxh (mm)	Tramo $\beta, \gamma$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
	T< $T_g$	T> $T_g$	Caída	T< $T_g$	T= $T_g$	T> $T_g$		
95.6	9.055	7.069	1.986	7.08	8.250	4.050	19.81	-49

Tabla 2 : Sistema endurecedor / Resina = 0.6/1

$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Log $E'$ (Pa)			Log $E''$ (Pa)			Tan $\delta$ bxh (mm)	Tramo $\beta, \gamma$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
	T< $T_g$	T> $T_g$	Caída	T< $T_g$	T= $T_g$	T> $T_g$		
107.5	9.055	7.250	1.805	7.125	8.225	4.525	15.74	-44

Tabla 3 : Sistema endurecedor / Resina = 0.7/1

$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Log $E'$ (Pa)	
	T< $T_g$	T> $T_g$
116.4	9.000	7.448

Tabla 4 : Sistema endurecedor

$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Log $E'$ (Pa)	
	T< $T_g$	T> $T_g$
96.4	8.916	7.604

Tabla 5 : Sistema endurecedor

$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Log $E'$ (Pa)	
	T< $T_g$	T> $T_g$
110.9	8.958	7.458

Tabla 6 : Sistema endurecedor

$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Log $E'$ (Pa)	
	T< $T_g$	T> $T_g$
96.7	9.093	7.354

Tabla 7 : Sistema endurecedor

$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Log $E'$ (Pa)	
	T< $T_g$	T> $T_g$
67.3	9.000	6.973

Tabla 8 : Sistema endurecedor

#### 3.2.- Ensayos Mecánicos

##### 3.2.1.- Ensayos en tracción

Seguendo la Metodología Exp se han llevado a cabo ensayos de tracción (elaborados) en las formulaciones se encuentran en

Endurecedor/ Resina	0.6/1
Propiedad	
R (MPa)	55.85
E (MPa)	1745.17

Tabla 9 : Valores de los ensayos

##### 3.2.2.- Ensayos en flexión

Seguendo la Metodología Exp se han llevado a cabo ensayos de tracción (elaborados) en las formulaciones se encuentran en

ensayos DMTA se han llevado a cabo en modo dual cantilever, empleando un o pequeño y el clamp del tipo A. Las medidas se han realizado a tres frecuencias oles: 0,1 Hz; 1,0 Hz y 10,0 Hz y el barrido de temperaturas se ha efectuado desde C hasta 2709°C, para comprobar eventuales transiciones en todo el intervalo, ndo a cabo el programa de calentamiento a 2°C/min.

ensayos de tracción (cf. UNE 53023-86) se han llevado a cabo en una Máquina orsal de Ensayos Iberstest (mod. ELIB 50W) a una velocidad de 25 mm/min. con arga de 0,05 kN y frecuencia de muestreo de 100 puntos/segundo.

ensayos de flexión se han realizado (cf. UNE 53-022-76) con la Máquina versal de Ensayos Iberstest (mod. ELIB 50W) con una velocidad de desplazamiento a cresta de 20 mm/min. con una precarga inicial de 0,05 kN y la frecuencia de ireo también ha sido de 100 puntos/segundo.

## ULTADOS

### álisis termomecánico dinámico (DMTA)

estudiado los valores de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) adoptando como de asignación el valor del máximo en la curva de  $\tan \delta$  (1 Hz); el módulo de amiento ( $E'$ ) y la caída del módulo de almacenamiento, obtenido este último como ncia entre el valor de  $E'$  a ( $T_g-50^\circ\text{C}$ ) y el valor de  $E'$  a la temperatura ( $T_g + 30^\circ\text{C}$ ), representativos de los estados vítreo y cauchú, por los que pasa el material. y por ecentamente correlacionables con la densidad de entrecruzamientos en las cadenas as a la  $T_g$ .

sticiones  $\beta$  y  $\gamma$  se han observado en los termogramas del módulo de pérdidas ( $E''$ ) ayor claridad, siendo asignadas a los máximos que aparecen a temperaturas os a la  $T_g$ .

o alargar este trabajo se presentarían los resultados obtenidos para todas estas s en forma tabulada, para cada uno de los sistemas (endurecedor/ resina) dos.

Log E' (Pa)		Log E'' (Pa)		Tan $\delta$	Tramo $\beta, \gamma (^\circ\text{C})$		
T < $T_g$	T > $T_g$	T < $T_g$	T = $T_g$	T > $T_g$			
9,055	7,069	1,986	7,08	8,250	4,050	19,81	-49

2 : Sistema endurecedor / Resina = 0,6/1

Log E' (Pa)		Log E'' (Pa)		Tan $\delta$	Tramo $\beta, \gamma (^\circ\text{C})$		
T < $T_g$	T > $T_g$	T < $T_g$	T = $T_g$	T > $T_g$			
9,055	7,250	1,805	7,125	8,225	4,525	15,74	-44

3 : Sistema endurecedor / Resina = 0,7/1

$T_g (^\circ\text{C})$	Log E' (Pa)		Log E'' (Pa)		Tan $\delta$	Tramo $\beta, \gamma (^\circ\text{C})$		
	T < $T_g$	T > $T_g$	T < $T_g$	T = $T_g$			T > $T_g$	
116,4	9,000	7,448	1,500	7,175	8,125	4,775	22,78	-40

Tabla 4 : Sistema endurecedor / Resina = 0,8/1

$T_g (^\circ\text{C})$	Log E' (Pa)		Log E'' (Pa)		Tan $\delta$	Tramo $\beta, \gamma (^\circ\text{C})$		
	T < $T_g$	T > $T_g$	T < $T_g$	T = $T_g$			T > $T_g$	
96,4	8,916	7,604	1,313	7,150	8,100	5,150	14,92	-35

Tabla 5 : Sistema endurecedor / Resina = 1/1

$T_g (^\circ\text{C})$	Log E' (Pa)		Log E'' (Pa)		Tan $\delta$	Tramo $\beta, \gamma (^\circ\text{C})$		
	T < $T_g$	T > $T_g$	T < $T_g$	T = $T_g$			T > $T_g$	
110,9	8,958	7,458	1,500	7,225	8,075	5,15	13,00	-35

Tabla 6 : Sistema endurecedor / Resina = 1,2/1

$T_g (^\circ\text{C})$	Log E' (Pa)		Log E'' (Pa)		Tan $\delta$	Tramo $\beta, \gamma (^\circ\text{C})$		
	T < $T_g$	T > $T_g$	T < $T_g$	T = $T_g$			T > $T_g$	
96,7	9,093	7,354	1,740	7,350	8,200	4,300	13,29	-52

Tabla 7 : Sistema endurecedor / Resina = 1,4/1

$T_g (^\circ\text{C})$	Log E' (Pa)		Log E'' (Pa)		Tan $\delta$	Tramo $\beta, \gamma (^\circ\text{C})$		
	T < $T_g$	T > $T_g$	T < $T_g$	T = $T_g$			T > $T_g$	
67,3	9,000	6,973	2,028	7,325	8,125	4,325	16,30	-35

Tabla 8 : Sistema endurecedor / Resina = 1,8/1

### 3.2.- Ensayos Mecánicos

#### 3.2.1.- Ensayos en tracción

Siguiendo la Metodología Experimental descrita en el apartado anterior, se han llevado a cabo ensayos de tracción (cf. UNE 53023-86) y los resultados para las distintas fórmulas se encuentran en la Tabla 8.

Endurecedor/ Resina	Log E' (Pa)		Log E'' (Pa)		Tan $\delta$	Tramo $\beta, \gamma (^\circ\text{C})$	
	T < $T_g$	T > $T_g$	T < $T_g$	T = $T_g$			T > $T_g$
Propiedad	55,85	63,37	77,27	79,42	81,76	77,49	73,47
R (MPa)	1745,17	1749,03	1808,29	1911,25	1251,97	1418,17	1611,90

Tabla 9 : Valores de los ensayos de Tracción para los distintos sistemas

#### 3.2.2.- Ensayos en flexión

Siguiendo la Metodología Experimental descrita en el apartado anterior, se han llevado a cabo ensayos de tracción (cf. UNE 53022-76) y los resultados para las diferentes formulaciones se encuentran en la Tabla 9.

Endurecedor/ Resina Propiedad	0.6/1	0.7/1	0.8/1	1.0/1	1.2/1	1.4/1	1.8/1
Resistencia Flexión (MPa)	141.80	140.2	140.0	135.8	128.6	--	117.5

**Tabla 10 :** Valores de los ensayos de resistencia en Flexión para los distintos sistemas

#### 4.-CONCLUSIONES

- 1.- En formulaciones con defecto de endurecedor sobre la cantidad estequiométrica, se produce un aumento en la Tg de unos 10°C por cada 0.1 equivalente de endurecedor.
- 2.- En formulaciones con exceso de endurecedor sobre la cantidad estequiométrica, se produce una disminución en la Tg de unos 7.1°C por cada 0.1 equivalente de endurecedor.
- 3.- Para formulaciones (endurecedor/ resina)  $\geq 1$  ( hasta 1.8 que corresponde al ámbito estudiado) las transiciones  $\beta$  y  $\gamma$  ocurren a  $-35^\circ\text{C}$ . Para las formulaciones en el ámbito  $0.6 < (\text{endurecedor/ resina}) < 1$ , las temperaturas de las transiciones  $\beta$  y  $\gamma$  aumenta de forma aproximadamente lineal a un ritmo de  $4^\circ\text{C}$  por cada 0.1 equivalente de endurecedor añadido.
- 4.- Los sistemas cuya relación  $0.6 < (\text{endurecedor/ resina}) < 1.0$  sufren rotura frágil en tracción. Sin embargo, cuando dicha relación se encuentra en el ámbito  $1.0 < (\text{endurecedor/ resina}) < 1.8$ , presentan una gran deformación plástica.
- 5.- Los valores de resistencia en flexión se situaron entre 120 MPa y 140 MPa para formulaciones con relación:  $0.6 < (\text{endurecedor/ resina}) < 1.8$ .
- 6.- La relación estequiométrica ( endurecedor/ resina) = 1/1 parece marcar un máximo en las propiedades mecánicas del sistema.
- 7.- Las formulaciones (resina/ endurecedor) preparadas y una vez curadas, ofrecen un aspecto traslúcido óptimo para su pigmentación, presentan una superficie de muy baja rugosidad y admiten el pintado, con lo que se satisfacen plenamente los requerimientos estéticos impuestos al material.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación recibida por el Programa I+DT Gobierno Vasco-Industrias Arruti S.A (1998) y por la ayuda recibida del Programa de Proyectos de Investigación de la UPV/EHU (1999-2001) así como del Programa I+DT Gobierno Vasco-Industrias Arruti,S.A (2000).

#### 5.-BIBLIO

- 1.- Ellis,B.: Professional
- 2.- Bai,S.L.: behaviour of Polymer Jou
- 3.-Zhang,H.: Rubber/Epo:
- 4.- Nakamus resins filled 33, 5, 279 (1
- 5.- Imaz,J.J. thermal beha 5, 561 1994)
- 6.-Cascaval. European Pe
- 7.- Maffel: caracterizac vol. 33. 2. 7:
- 8.- Jo,W.H thermoplasti 20, 5473 (19
- 9.- Kurnoski the properti (1992).
- 10.-Bruma,M for high-per (1995).
- 11.- Podga epoxidized p
- 12.- Song,J. agent for epo
- 13.- Harysn temperature densities". P

endurecedor/Resina dichada	0,6/1	0,7/1	0,8/1	1,0/1	1,2/1	1,4/1	1,8/1
Resistencia Flexión (MPa)	141,80	140,2	140,0	135,8	128,6	--	117,5

Tabla 10 : Valores de los ensayos de resistencia en Flexión para los distintos sistemas

## CONCLUSIONES

En formulaciones con defecto de endurecedor sobre la cantidad estequiométrica, se hace un aumento en la Tg de unos 10°C por cada 0,1 equivalente de endurecedor.

En formulaciones con exceso de endurecedor sobre la cantidad estequiométrica, se hace una disminución en la Tg de unos 7,1°C por cada 0,1 equivalente de endurecedor.

Para formulaciones (endurecedor/ resina)  $\geq 1$  ( hasta 1,8 que corresponde al ámbito (dado) las transiciones  $\beta$  y  $\gamma$  ocurren a  $-35^\circ\text{C}$ . Para las formulaciones en el ámbito 0,6 < endurecedor/ resina) < 1 , las temperaturas de las transiciones  $\beta$  y  $\gamma$  aumenta de forma oximadamente lineal a un ritmo de 4°C por cada 0,1 equivalente de endurecedor añadido.

Los sistemas cuya relación 0,6 < (endurecedor/ resina) < 1,0 sufren rotura frágil en ción. Sin embargo, cuando dicha relación se encuentra en el ámbito 1,0 < (endurecedor/ resina) < 1,8, presentan una gran deformación plástica.

Los valores de resistencia en flexión se situaron entre 120 MPa y 140 MPa para mltaciones con relación: 0,6 < (endurecedor/ resina) < 1,8.

La relación estequiométrica ( endurecedor/ resina) = 1/1 parece marcar un máximo en propiedades mecánicas del sistema.

Las formulaciones (resina/ endurecedor) preparadas y una vez curadas, ofrecen un ceto traslucido óptimo para su pigmentación, presentan una superficie de muy baja osidad y admiten el pintado, con lo que se satisfacen plenamente los requerimientos técnicos impuestos al material.

## RADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación recibida por el Programa I+DT Gobierno Vasco- Industrias Arruti S.A (1998) y por la ayuda recibida del Programa de Proyectos de Investigación de la UPV/EHU (1999-2001) así como del Programa I+DT Gobierno Vasco- Industrias Arruti S.A (2000).

## 5-BIBLIOGRAFIA

- 1.- Ellis,B.: "Chemistry and Technology of Epoxy Resins" 206. Blackie Academic & Professional (1993).
- 2.- Bai,S.L.; Djafari,V.; Andréani,M.; François,D.: "A comparative study of the mechanical behaviour of an epoxy resin cured by microwaves with one cured thermally" *European Polymer Journal*, vol.31, 9, 875 (1995).
- 3.- Zhang,H.; Berglund,L.A.: "Deformation and fracture of Glassbed/CTBN-Rubber/Epoxy composites" *Polymer Engineering & Science*, vol.33, 2, 100 (1993).
- 4.- Nakamura,Y.; Yamaguchi,M.; Okubo,M.: "Instrumented Charpy Impact test of epoxy resins filled with irregular-shaped silica particles". *Polymer Engineering & Science*, vol. 33, 5, 279 (1993).
- 5.- Imaz,J.J.; Valera,A.; Cortazar,M.; Mondragón,I.: "Correlations between rheological and thermal behaviour of TGDDM/m-PDA epoxy systems" *European Polymer Journal*, vol.30, 5, 561 (1994).
- 6.- Cascaval,C.N.: "Thermal degradation of p-nonylphenol formaldehyde epoxy resins" *European Polymer Journal*, vol.30, 8, 925 (1994).
- 7.- Matfletzoll,M.A.; Peterson,L.; Sefers,J.C.; Kenny,J.; nicolaus,L.: "Dielectric characterization of water sorption in epoxy resin matrices". *Polymer Engineering & Science*, vol. 33, 2, 75 (1993).
- 8.- Jo,W.H.; Ko, M.B.: "Structure development in epoxy resins modified with thermoplastic polymer: A Monte-Carlo Simulation Approach" *Macromolecules*, vol.26, 20, 5473 (1993).
- 9.- Kumoskin,A.V.: "The influence of intracomplex compounds of copper and cadmium on the properties of epoxy amine systems" *Polymer Engineering & Science*, vol.32, 14, 956 (1992).
- 10.- Bruma,M.; Fitch,J.W.; Cassidy,P.E.: "Hexafluoroisopropylidene containing polymers for high-performance applications" *Journal of Macromolecular Science*, vol.C35, 3, 419 (1995).
- 11.- Podguz,R.; Riccardi,C.C.; Williams,R.J.J.: "Cure of epoxy resins containing epoxidized polyols" *Polymer Engineering & Science*, vol.32, 12, 836 (1992).
- 12.- Song,J.Ch.; Paik,Sung; Ch.S.: "Fluorescence studies of diaminodiphenylsulfone curing agent for epoxy cure characterization" *Macromolecules*, vol.26, 18, 4818 (1993).
- 13.- Harysandy,I.; Miner,R.; Valera,A.; Llano-Ponte,R.; Mondragón,I.: "Strain rate and temperature effects on the mechanical behaviour of epoxy mixtures with different crosslink densities". *Polymer*, vol.38, nº22, 5573-5577 (1997).