

CURADO NO-ISOTERMICO DE MEZCLAS EPOXI-ACEITE DE DE SOJA EPOXIDADO-ANHÍDRIDO

NON-ISOTHERMAL CURING OF EPOXY- EPOXIDIZED SOYBEAN OIL- ANHYDRIDE MIXTURES

Facundo I. Altuna, Carmen C. Riccardi, Roxana A. Ruseckaite y Pablo M. Stefani*

Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP), Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET),
Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ, Mar del Plata, Buenos Aires - Argentina

*autor de contacto (e-mail: pmstefan@fi.mdp.edu.ar)

Recibido: 29/12/2010 - Evaluado: 14/02/2011 - Aceptado: 10/03/2011

RESUMEN

Se estudió la cinética de curado no-isotérmico de mezclas de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) con aceite de soja epoxidado (ESO) utilizando anhídrido metiltetrahidroftálico (MTHPA) como agente de curado y 1-metilimidazol (1MI) como iniciador. El sistema ESO/MTHPA exhibió valores de entalpía de reacción menores y temperaturas de pico exotérmico mayores que el sistema DGEBA/MTHPA debido a la menor reactividad de los grupos oxirano internos del ESO. Los parámetros cinéticos de los sistemas puros DGEBA/MTHPA y ESO/MTHPA se obtuvieron a partir de los datos calorimétricos mediante un análisis de regresión multiparamétrica utilizando un modelo cinético fenomenológico. La cinética de los sistemas puros fue utilizada para predecir la de las mezclas considerando las interacciones entre DGEBA y ESO. El modelo propuesto permitió predecir adecuadamente la cinética del proceso de curado utilizando parámetros independientes de la velocidad de calentamiento y de aplicación directa en el campo de procesamiento de estos materiales.

ABSTRACT

Non-isothermal curing kinetics of mixtures of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) with epoxidized soybean oil (ESO) using methyl-tetrahydrophthalic anhydride (MTHPA) as curing agent and 1-methylimidazole (1MI) as initiator was studied. The ESO/MTHPA system exhibited lower reaction enthalpy and higher peak temperatures values than DGEBA/MTHPA synthetic system due to the lower reactivity of internal oxirane groups in ESO. The kinetic parameters of pure systems ESO/MTHPA and DGEBA/MTHPA were obtained from the calorimetric data through a multiparametric regression analysis using a phenomenological kinetic model. The kinetics of pure systems was used to predict that of the mixtures taking into account the interactions between DGEBA and ESO. The proposed pattern allowed to predict appropriately the kinetics of the curing process using independent parameters of the heating speed and of direct application in the field of processing these materials.

Palabras clave: cinética; no isotérmico; epoxi; aceite de soja epoxidado
Keywords: kinetics; non-isothermal; epoxy; epoxidized soybean oil

INTRODUCCIÓN

El aumento en la demanda de productos basados en polímeros sintéticos, junto con los problemas medioambientales asociados a su fabricación, uso y deposición, han impulsado el desarrollo de nuevos polímeros basados en recursos renovables (Yu et al., 2006). En este sentido los aceites vegetales y sus derivados se presentan como una alternativa con gran potencial para la síntesis de nuevos polímeros sostenibles y más amigables con el medio ambiente debido al origen renovable y biogénico de estas materias primas.

Entre los aceites vegetales obtenidos industrialmente, el aceite de soja ha cobrado suma importancia en los últimos años debido a su alta disponibilidad y bajo costo. Argentina es el tercer productor de soja (31 millones de toneladas 2008/2009) detrás de EE.UU. y Brasil, y exporta anualmente alrededor de 6 millones de toneladas de aceite. Actualmente la tasa de uso del aceite de soja en aplicaciones no alimentarias de alto valor agregado, como la obtención de materias primas para la industria química, biodiesel y precursores poliméricos, es de alrededor del 10% y en constante crecimiento (SAGPyA, 2010; ASA, 2009).

El aceite de soja puede considerarse como un monómero insaturado de alta masa molar ($\sim 900 \text{ g.mol}^{-1}$) que puede aumentar su reactividad mediante derivatización química (Yu et al., 2006; Meier et al., 2007). La ruta de modificación más usual es la peroxidación química (Park et al., 2004a) o enzimática (Rüsch gen. Klaas y Warwel, 1999) de los dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados que lo conforman (alrededor de 4,6 dobles enlaces por molécula de aceite) para obtener aceite de soja epoxidado (ESO). El ESO puede utilizarse como monómero o co-monómero en formulaciones con resinas epoxi sintéticas utilizando agentes de entrecruzamiento o curado como anhídridos (Miyagawa et al., 2006; dos Santos Martini et al., 2009; Gerbase et al., 2002), aminas (Czub, 2006; Miyagawa et al., 2004) o ácidos carboxílicos (Shogren et al., 2004; Dogan y Küseföglu, 2008) y así obtener una bio-resina. A partir de ESO y prepolímeros epoxi sintéticos es posible generar matrices epoxi con un rango amplio de propiedades en función del contenido de cada co-monómero en la formulación (Miyagawa et al., 2004).

Altuna et al. (2011), han demostrado la viabilidad de sustituir cantidades crecientes de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) por ESO en sistemas estequiométricos curados con anhídrido metiltetrahidroftálico (MTHPA), utilizando 1-metilimidazol (1MI) como iniciador. Se observó que las propiedades mecánicas, propiedades al impacto, temperatura de transición vítrea y densidad de entrecruzamiento de las matrices completamente curadas no cambian significativamente si se sustituye hasta un 40% de DGEBA por ESO en la formulación. Sin embargo, no se ha realizado aún un estudio sistemático sobre la cinética de curado de la mezcla reactiva y en particular del efecto de la proporción de ESO sobre la reacción DGEBA/MTHPA y viceversa. La competencia entre ambas reacciones es un aspecto clave a considerar ya que define la estructura y propiedades de la red entrecruzada final.

El objetivo de este trabajo fue determinar los parámetros cinéticos de los sistemas DGEBA/MTHPA y ESO/MTHPA puros mediante un modelo fenomenológico (Kamal, 1973; Sourour y Kamal, 1976) y evaluar la viabilidad de utilizar los valores obtenidos para predecir el comportamiento cinético de las mezclas DGEBA-ESO/MTHPA.

EXPERIMENTAL

Materiales

Se utilizó un prepolímero comercial basado en diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), Araldite GY 250 con un equivalente epoxi (EEW) = 185,5 g/eq. Como agente de curado se utilizó anhídrido metiltetrahidroftálico (MTHPA) con un equivalente anhídrido (AEW) = 166 g/eq. Ambos reactivos fueron provistos por Distraltec (Buenos Aires, Argentina). El aceite de soja epoxidado (ESO; EEW = 241,2 g/eq) fue proporcionado por Unipox S.A. (Buenos Aires, Argentina). Tanto la DGEBA como el ESO se secaron bajo vacío durante 24 h. previamente a

ser utilizados. Como iniciador de la reacción se utilizó 1-metil imidazol (1MI), provisto por Huntsman (Buenos Aires, Argentina) y fue usado sin ningún tratamiento previo. La Figura 1 resume las estructuras químicas de los reactivos utilizados.

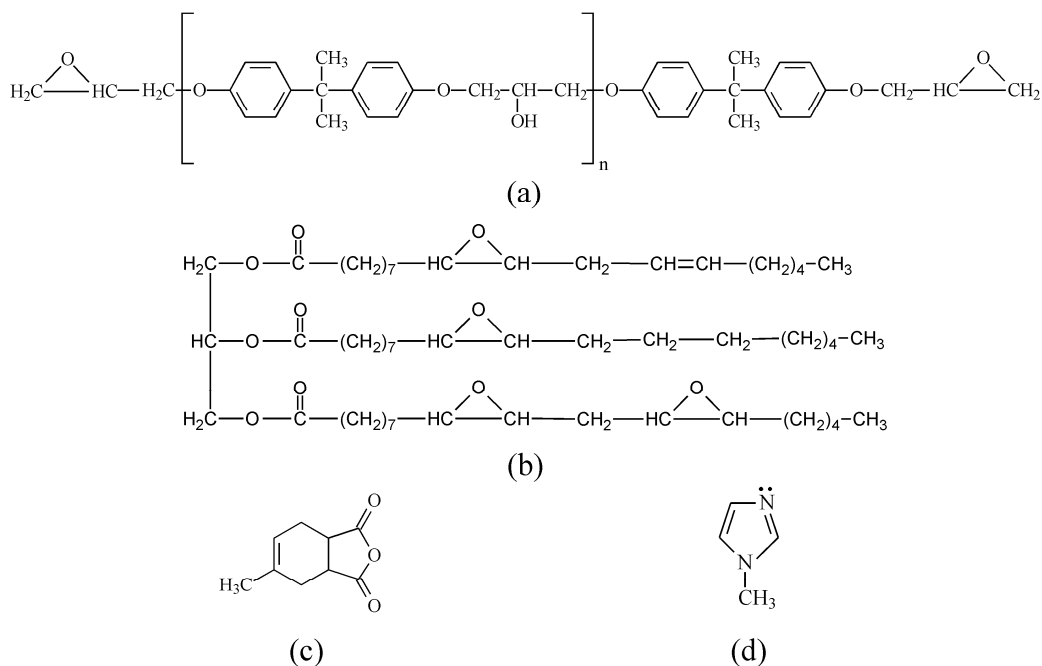


Fig. 1: Estructuras químicas de los reactivos utilizados. (a) DGEBA, n=0,109; (b) ESO; (c) MTHPA; (d) 1MI.

Preparación de las muestras

Se prepararon mezclas DGEBA-ESO con una fracción másica creciente de ESO, desde 0 hasta 100%. Las mezclas obtenidas se curaron con cantidades estequiométricas de MTHPA, y un 3% de 1MI en base a la masa de anhídrido utilizada en cada caso (Altuna et al., 2011). Las muestras se rotularon como xESO, donde x corresponde al porcentaje en masa de DGEBA reemplazado por ESO.

Métodos

Los estudios cinéticos se realizaron utilizando un calorímetro diferencial Shimadzu DSC 50 (Kyoto, Japón). Los ensayos se llevaron a cabo en modo dinámico (velocidad de calentamiento constante (q) 2, 5, 10 y 20°C/min), desde 25°C hasta 250°C y bajo un flujo constante de N₂ (20 cm³/min) a fin de restringir la termo-oxidación.

Considerando que el calor liberado es proporcional al avance de la reacción, la conversión (α) a cada instante se obtuvo como:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_r} \quad (1)$$

donde ΔH_t es el calor parcial liberado al tiempo t, y ΔH_r es la entalpía total de reacción. La velocidad de la reacción de curado r, se obtuvo de los datos de conversión vs. tiempo, y calculando la derivada de α respecto del tiempo como:

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH/dt)}{\Delta H_r} \quad (2)$$

siendo el valor de dH/dt el diferencial de calor liberado obtenido experimentalmente por DSC.

MODELO CINÉTICO

Los datos calorimétricos obtenidos en modo dinámico pueden ajustarse mediante ecuaciones empíricas o semi-empíricas, sin necesidad de conocer en detalle el mecanismo involucrado (Harsh et al., 2007). Estos métodos son útiles para mezclas complejas en las que el número de componentes (ej. iniciador, aditivos, refuerzos, etc.) dificulta su tratamiento mediante un modelo cinético mecanístico. Una alternativa viable es el uso de modelos fenomenológicos adimensionales que proponen expresiones generales para la velocidad de reacción como función de constantes dependientes de la temperatura, $k(T)$ y de la conversión, α (Barton, 1985). La dependencia de las constantes cinéticas con la temperatura puede describirse por una ecuación de tipo de Arrhenius:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R_g \cdot T}\right) \quad (3)$$

donde E_a es la energía de activación aparente del proceso, A es el factor pre-exponencial, que se considera independiente de la temperatura, y está relacionado con la cantidad de colisiones por unidad de tiempo entre las moléculas que reaccionan y R_g es la constante universal de los gases.

Una ecuación cinética que se utiliza ampliamente en la literatura para describir la cinética de sistemas epoxi-anhídrido (Harsch et al., 2007) es la propuesta por Kamal y Sourour (Kamal, 1973; Sourour y Kamal, 1976) y se expresa de la siguiente forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1(T) + k_2(T) \cdot \alpha^m) \cdot (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

donde $d\alpha/dt$ es la velocidad de reacción, k_1 es la constante de reacción de orden n , k_2 es la constante autocatalítica, m y n son los órdenes de reacción, siendo $m+n$ el orden global de reacción.

En el caso particular del ajuste de las mezclas DGEBA-ESO/MTHPA si se supone que solo ocurre un efecto de dilución entre las reacciones de la DGEBA y el ESO con el MTHPA, es decir que la presencia de ESO no interfiere en la reacción de la DGEBA y viceversa, las reacciones DGEBA/MTHPA y ESO/MTHPA contribuyen a la reacción total en forma proporcional a los equivalentes epoxi de DGEBA y ESO presentes en la mezcla. La conversión total se puede calcular, entonces, como la suma de las contribuciones de la conversión de DGEBA y de ESO:

$$\alpha = \frac{1}{1+R} \cdot \alpha_D + \frac{R}{1+R} \cdot \alpha_E \quad (5)$$

siendo α_D la conversión de grupos epoxi de DGEBA, α_E la conversión de grupos epoxi del ESO y R la relación entre equivalentes epoxi de ESO y de DGEBA, que se calcula conociendo el porcentaje en masa de DGEBA y ESO en la mezcla reactiva. La expresión de la velocidad de reacción global puede formularse entonces como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{1+R} \cdot (k_{1D} + k_{2D} \cdot \alpha_D^m) \cdot (1 - \alpha_D)^n + \frac{R}{1+R} \cdot (k_{1E} + k_{2E} \cdot \alpha_E^m) \cdot (1 - \alpha_E)^n \quad (6)$$

donde k_{1D} , k_{2D} , k_{1E} , y k_{2E} son las constantes de reacción definidas en la ec. 4 específicas para la reacción DGEBA/MTHPA (D) y ESO/MTHPA (E) respectivamente.

Es importante mencionar que las constantes cinéticas dimensionales dependen de la naturaleza de los grupos reactivos involucrados y no de su concentración; sin embargo las constantes adimensionales utilizadas en las ec. 4 y 6 sí dependen de la concentración (Blanco et al., 2005). Para calcular las constantes de las mezclas DGEBA-ESO/MTHPA se utilizaron las energías de activación de los sistemas puros (DGEBA/MTHPA y ESO/MTHPA), ya que se supone que la barrera energética no cambia al estar presentes ambos reactivos. En cambio, los factores pre-exponenciales cambian al adimensionalizar las constantes debido al efecto de dilución. La corrección por dilución se efectuó sobre los factores pre-exponenciales, utilizando las siguientes ecuaciones:

$$A_{iD|M} \cdot [ee_D]_0|M = [ee_D]_0|_{0ESO} \cdot A_{iD}|_{0ESO} \quad (7a)$$

$$A_{iE|M} \cdot [ee_E]_0|M = [ee_E]_0|_{100ESO} \cdot A_{iE}|_{100ESO} \quad (7b)$$

donde el subíndice *i* toma los valores 1 y 2, la letra *M* indica la mezcla en particular para la cual se calculan los A_i , y $[ee_D]_0$ y $[ee_E]_0$ son las concentraciones iniciales de equivalentes epoxi de la DGEBA o del ESO, respectivamente.

Los parámetros cinéticos para el modelo utilizado (ec. 4 y 6) se determinaron mediante una regresión multiparamétrica (Remiro et al., 2010). Se confeccionó para cada experimento una tabla con aproximadamente 30 datos de tiempo-temperatura-conversión-velocidad de reacción, tomados a intervalos regulares de conversión. Se seleccionaron cuatro juegos de valores semilla para cada uno de los parámetros a ajustar. Utilizando las ecuaciones adimensionales correspondientes y resolviendo mediante el método de Runge-Kutta, se generaron los valores de conversión predichos (para los mismos valores de tiempo que los datos experimentales). El error obtenido al calcular la conversión con cada juego de parámetros fue calculado como:

$$S = \sum (\alpha_{exp} - \alpha_{calc})^2 \quad (8)$$

donde α_{exp} y α_{calc} son la conversión medida experimentalmente y la predicha por el modelo respectivamente, y la suma se aplica sobre el total de los datos del experimento. De la minimización de *S* mediante un programa de computadora que reajusta los parámetros luego de cada simulación se obtiene el conjunto de constantes cinéticas que produce el mejor ajuste de los datos experimentales (Remiro et al., 2010).

Tabla 1: Calor de reacción (ΔH_r) y temperatura de pico de reacción (T_{pD} y T_{pE}).

Sistema	ΔH_r kJ.eq ⁻¹	T_{pD} °C				T_{pE} °C			
		2 °C.min ⁻¹	5 °C.min ⁻¹	10 °C.min ⁻¹	20 °C.min ⁻¹	2 °C.min ⁻¹	5 °C.min ⁻¹	10 °C.min ⁻¹	20 °C.min ⁻¹
0ESO	67,1±0,9	113	129	142	157				
20ESO	63,5±0,8	114	130	144	160				
40ESO	61,9±0,9	116	133	146	163				
60ESO	59,8±0,8	118	134	148	164	149	166	179	194
80ESO	58,4±0,7	122	139	154	171	150	166	181	197
100ESO	55,2±1,0					153	173	187	203

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis de la reacción de curado

En la Figura 2 se muestran los termogramas obtenidos para $q = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ para los sistemas puros y las mezclas. Las entalpías de reacción, promedio de todas las velocidades de calentamiento, así como los valores de las temperaturas de pico, T_p , para todas las formulaciones se resumen en la Tabla 1. Los sistemas puros, 0ESO

y 100ESO, muestran un único pico exotérmico con temperaturas nominadas como T_{pD} y T_{pE} respectivamente. La T_{pE} resultó unos 40-45°C mayor que T_{pD} . Esta tendencia se observó para todas las velocidades de calentamiento y se asoció a la menor reactividad frente a nucleófilos de los grupos oxirano internos del ESO (Park et al., 2004b). Los valores de entalpia de reacción obtenidos en este trabajo fueron ligeramente superiores a los informados para sistemas epoxi anhídrido de origen vegetal basados en aceite de linaza epoxidado (Boquillon y Fringant, 2000) y en metil éster de aceite de lino epoxidado (dos Santos Martini et al., 2009).

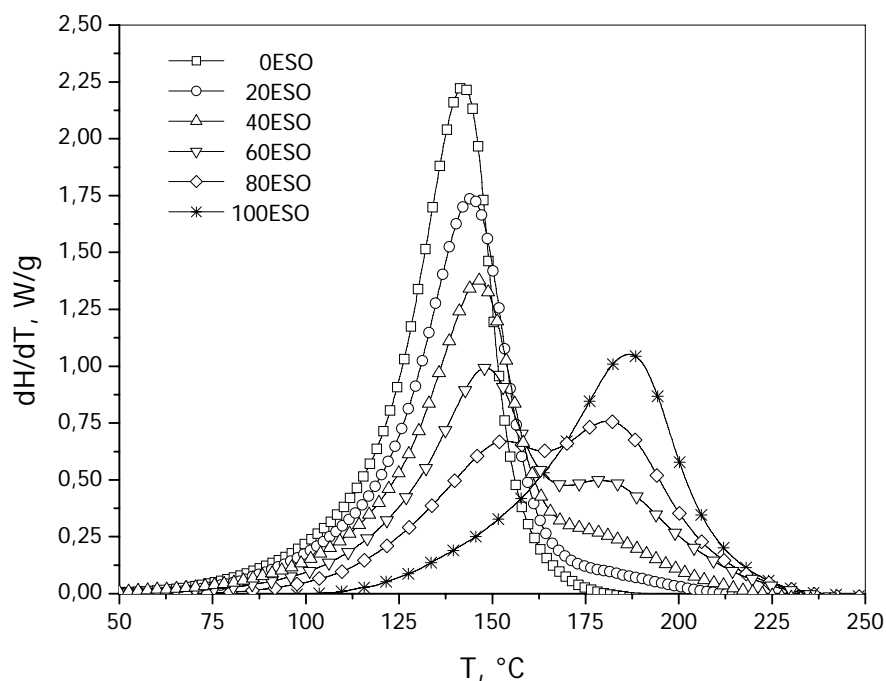


Fig. 2: Termogramas obtenidos mediante DSC con $q = 10$ °C/min.

La forma de los termogramas cambia con el agregado de ESO al sistema. A partir de un contenido de ESO de 40% se pudo distinguir un segundo pico a mayor temperatura parcialmente superpuesto con el primero. Los valores de T_{pD} y T_{pE} se incrementaron como consecuencia de la presencia de ESO (Tabla 1), que al reaccionar a temperaturas mayores que la DGEBA produce en principio un efecto de dilución, retrasando la reacción de curado de la DGEBA (Park et al., 2004b). Los resultados hallados también muestran un descenso del ΔH_r con el agregado de ESO, lo que se adjudicó al menor calor de reacción de ESO respecto de DGEBA (Tabla 1). Los valores de T_{pE} para las muestras 20ESO y 40ESO no pudieron ser determinados claramente debido a la superposición de los dos picos de reacción.

Como una primera aproximación los valores de T_{pD} y T_{pE} a diferentes velocidades de calentamiento se utilizaron para estimar las energías de activación aparentes para los sistemas puros y las mezclas mediante el método clásico de Kissinger (Kissinger, 1957) que puede expresarse según:

$$\ln \frac{q}{T_p^2} = -\frac{E_a}{Rg} \cdot \frac{1}{T_p} + B \quad (9)$$

donde B es una constante, R_g es la constante universal de los gases ideales, T_p es la temperatura de pico y q es la velocidad de calentamiento. Realizando un gráfico de $\ln(q/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ para cada muestra se obtiene una recta cuya pendiente es proporcional a la energía de activación. Si bien el método de Kissinger lleva implícitas las suposiciones de que la conversión es independiente de la temperatura al alcanzar el máximo del pico, y que en el máximo del pico la velocidad de reacción alcanza su valor máximo, se pueden lograr buenas estimaciones de la energía de activación.

Tabla 2: Energías de activación y coeficientes de regresión lineal (R^2) determinados según el método de Kissinger

Sistema	E_{aD} (kJ/mol)	R^2	E_{aE} (kJ/mol)	R^2
0ESO	66,5	0.999		
20ESO	63,3	0.998		
40ESO	62,8	0.998		
60ESO	64,5	0.999	76,0	0.999
80ESO	61,6	0.999	73,5	0.999
100ESO			70,5	0.999

Los valores estimados de E_a por el método de Kissinger se resumen en la Tabla 2. La energía de activación para la reacción ESO-MTHPA (E_{aE}) es mayor que los de la reacción DGEBA-MTHPA (E_{aD}), en concordancia con la menor reactividad de los grupos oxiranos de ESO discutida anteriormente. Si bien los resultados muestran cierta dispersión, las variaciones con el contenido de ESO no son importantes, y los valores promedio son consistentes con las energías de activación informadas por otros autores para sistemas similares (Mauri y Riccardi, 2002; Riccardi et al., 1999; Boquillon y Fringant, 2000).

Cinética de reacción de los sistemas puros

El método de Kissinger proporcionó valores de energía de activación aparentes útiles para comparar la reactividad de los diferentes sistemas entre sí. Sin embargo para el modelado de técnicas de procesamiento es necesario conocer o predecir las curvas conversión-tiempo. Con este objetivo se utilizó el modelo fenomenológico de Kamal (ec. 4) para correlacionar los datos obtenidos mediante los ensayos dinámicos de DSC. Los parámetros cinéticos del modelo (A_1 , A_2 , E_1 , E_2 , n y m) se obtuvieron ajustando los valores experimentales conversión-tiempo y velocidad de reacción-tiempo mediante una regresión multiparamétrica. A partir de los mismos se calcularon los parámetros correspondientes a las mezclas DGEBA-ESO/MTHPA, y se compararon los resultados predichos por el modelo con los obtenidos experimentalmente.

Para ambos sistemas puros (0ESO y 100ESO), n y m resultaron próximos a la unidad, dando un orden global de reacción cercano a 2 e independiente de la velocidad de calentamiento. Por lo tanto se consideró el valor de $n = m = 1$, lo que permitió simplificar la expresión cinética. Se tomaron como parámetros de ajuste las energías de activación E_{a1} y E_{a2} , y los factores pre-exponenciales A_1 y A_2 , para los sistemas 0ESO y 100ESO. Los valores hallados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Parámetros obtenidos por regresión para los sistemas 0ESO y 100ESO.

Sistema	E_{a1} (kJ/mol)	E_{a2} (kJ/mol)	$A_1 \cdot 10^5 (s^{-1})$	$A_2 \cdot 10^6 (s^{-1})$
0ESO	65,1	69,6	7,11	8,36
100ESO	65,7	86,9	1,30	51,58

El ajuste entregó valores cercanos entre sí para las E_{a1} de ambos sistemas. Sin embargo el sistema 100ESO presenta una E_{a2} mayor a la encontrada para 0ESO, lo cual se corresponde con la menor reactividad del ESO

respecto de la DGEBA. Si bien estos valores no son comparables con los obtenidos por el método de Kissinger por suponer modelos cinéticos diferentes, es importante destacar que en ambos casos se observa la misma tendencia en los valores de E_a de los sistemas puros. Los ajustes se muestran en la Fig. 3.

Los parámetros cinéticos estimados permitieron reproducir adecuadamente las curvas experimentales de velocidad de reacción, en todo el rango estudiado. Estos parámetros, corregidos por la distinta concentración de DGEBA y ESO, se utilizaron para reproducir las curvas de conversión y velocidad de reacción para las mezclas DGEBA-ESO/MTHPA.

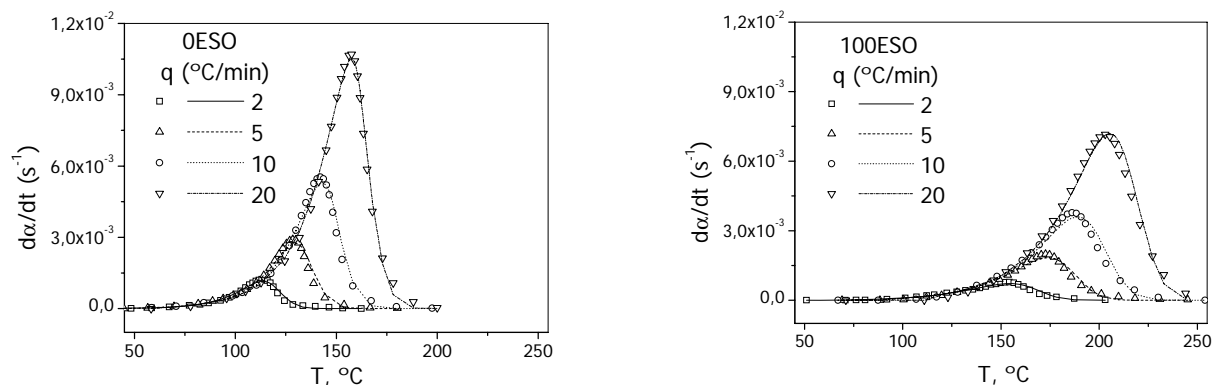


Fig. 3: Comparación de las curvas velocidad de reacción ($d\alpha/dt$) vs. temperatura (T) experimentales (símbolos) y obtenidas con el modelo de Kamal (líneas) para los sistemas puros.

Ajuste de los sistemas DGEBA-ESO/MTHPA/1MI

Los parámetros obtenidos para los sistemas puros se corrigieron considerando la dilución de los reactivos (ec. 7a y 7b) para hallar los correspondientes a las mezclas DGEBA-ESO/MTHPA. Los valores logrados se resumen en la Tabla 4. La ec. 6 se utilizó para generar las curvas de velocidad de reacción-temperatura de las mezclas DGEBA-ESO/MTHPA con los parámetros calculados. A modo de ejemplo, las curvas predichas y los datos experimentales para el sistema 60ESO se muestran en la Figura 4a. Como era de esperar, las curvas $d\alpha/dt$ vs. T de las mezclas se encuentran en una posición intermedia entre las de los sistemas puros. Independientemente de la formulación y de la velocidad de calentamiento, a bajas conversiones el modelo predijo mayores velocidades de reacción que las medidas experimentalmente. Esta diferencia resultó más significativa para la reacción DGEBA/MTHPA. Las temperaturas del primer pico en los gráficos de $d\alpha/dt$ vs. T resultaron inferiores a las experimentales, mientras que para la reacción ESO/MTHPA las temperaturas calculadas no se apartan significativamente de los datos experimentales.

Tabla 4: Factores pre-exponenciales para los sistemas 20ESO a 80ESO calculados a partir de los factores pre-exponenciales de los sistemas puros corregidos por dilución (ec. 7a y 7b).

Sistema	$A_{1D} \cdot 10^5 (s^{-1})$	$A_{2D} \cdot 10^6 (s^{-1})$	$A_{1E} \cdot 10^5 (s^{-1})$	$A_{2E} \cdot 10^6 (s^{-1})$
20ESO	8,82	10,36	6,74	267,14
40ESO	11,65	13,69	3,34	132,42
60ESO	17,33	20,36	2,21	87,51
80ESO	34,35	40,36	1,64	65,05

La causa de que no se logre un buen ajuste con estos valores es que, si bien se tuvieron en cuenta las correcciones de los factores pre-exponenciales por un efecto de dilución, se hizo la suposición de que la

presencia de ESO no interfiere en la reacción de la DGEBA y viceversa. Como se pudo observar en las curvas calorimétricas experimentales, para concentraciones de ESO mayores de 40% ambos picos exotérmicos se solapan parcialmente por lo que la suposición de interferencias o interacciones es altamente probable.

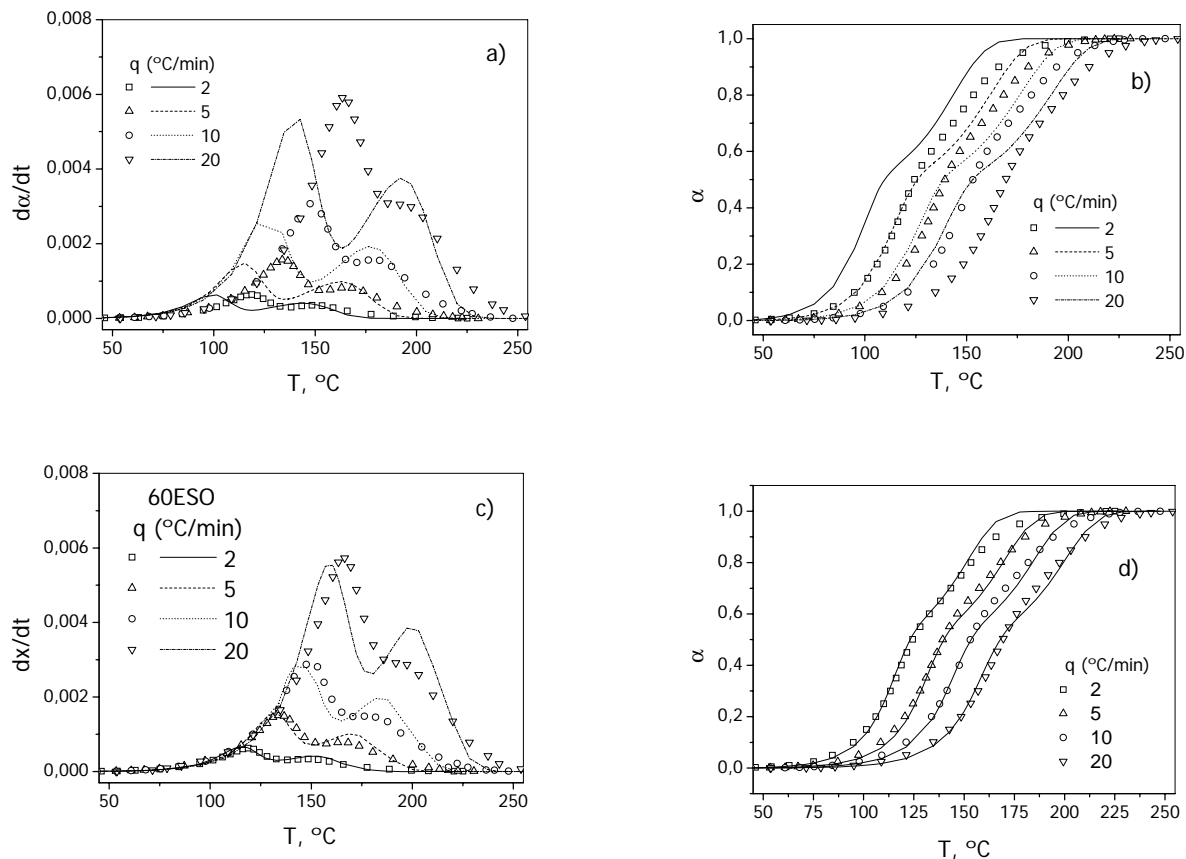


Fig. 4: Ajustes de los datos experimentales del sistema 60ESO a) y b) con los parámetros calculados a partir de los parámetros de los sistemas 0ESO y 100ESO corregidos por dilución c) y d) con los factores pre-exponenciales obtenidos a partir de regresión multiparamétrica de los datos experimentales.

A fin de considerar las interacciones en la cinética de reacción de las mezclas, se realizaron nuevas regresiones de los datos experimentales. Para el nuevo ajuste se mantuvieron las energías de activación constantes, y se adjudicó el efecto de dichas interacciones a los factores pre-exponenciales, utilizándolos como variables de ajuste. En la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos. Las mayores variaciones entre los nuevos factores pre-exponenciales (Tabla 5) y los calculados anteriormente (Tabla 4) se encontraron en los correspondientes a la reacción DGEBA/MTHPA. A fin de cuantificar el efecto de las interacciones en los factores pre-exponenciales independientemente del efecto de dilución, se definió el porcentaje de cambio, PC, como:

$$PC = \frac{A_{IJ-ajuste} - A_{IJ}}{A_{IJ}} \times 100 \tag{10}$$

Donde $A_{IJ-ajuste}$ y A_{IJ} son los factores pre-exponencial obtenidos por el ajuste de las mezclas (Tabla 5) y corregidos por dilución (Tabla 4), respectivamente. El subíndice I toma los valores 1 y 2, y la letra J indica el monómero que reacciona (DGEBA o ESO). La Figura 5 muestra la variación del PC con el contenido de ESO. Se

observa que los valores de PC asociados a A_{1D} y A_{2D} aumentan (en valor absoluto) significativamente y ambos presentan pendientes negativas con el contenido de ESO. Este resultado, permite concluir que la presencia de ESO además de actuar como diluyente interfiere en la reacción DGEBA/MTHPA haciéndola más lenta. Por otra parte los valores de PC de A_{1E} y A_{2E} no presentan la misma tendencia. Para A_{1E} aumenta y tiene una tendencia positiva pero el PC de A_{2E} presenta una tendencia negativa y menos abrupta haciendo que ambos factores se compensan causando finalmente que para la reacción ESO/MTHPA no ocurran cambios tan marcados.

Tabla 5: Factores pre-exponenciales para los sistemas 20ESO a 80ESO obtenidos mediante regresiones de los datos experimentales.

Sistema	$A_{1D}10^5(s^{-1})$	$A_{2D}10^6(s^{-1})$	$A_{1E}10^5(s^{-1})$	$A_{2E}10^6(s^{-1})$
20ESO	5,85	8,41	1,41	303,58
40ESO	5,82	8,35	1,28	156,00
60ESO	5,00	9,60	1,32	80,30
80ESO	2,81	12,44	1,48	55,33

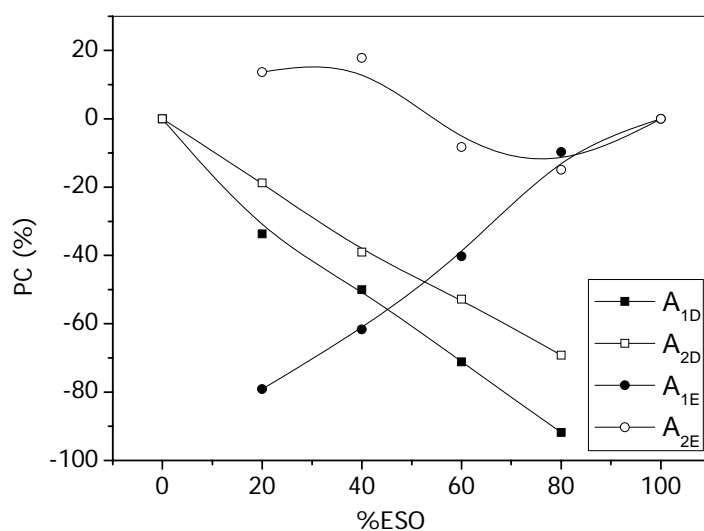


Fig. 5: Porcentaje de cambio de los factores pre-exponenciales en función del contenido de ESO

Los ajustes con las nuevas constantes se muestran en la Figura 4b para la mezcla 60ESO. Las curvas predichas con el modelo de Kamal reprodujeron de manera aceptable los datos experimentales de todas las mezclas reactivas. En los gráficos da/dt vs T se observaron algunas diferencias en la altura de los picos, especialmente para velocidades de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, y en menor medida para $10^\circ\text{C}/\text{min}$. En términos generales, el ajuste mejora considerablemente, y el error cometido al calcular una conversión utilizando el modelo cinético propuesto no resulta significativo.

CONCLUSIONES

El modelo fenomenológico propuesto permitió predecir adecuadamente los parámetros cinéticos de los sistemas 0ESO y 100ESO con sólo los datos calorimétricos a distintas velocidades de calentamiento. El modelo simple utilizado aquí permitió reproducir los termogramas de las mezclas reactivas, usando los parámetros predichos

para los sistemas puros y los factores pre-exponenciales corregidos considerando el efecto de dilución y las interacciones entre ESO y DGEBA en las mezclas reactivas. Los parámetros cinéticos obtenidos utilizando el modelo fenomenológico, pueden ser usados satisfactoriamente para predecir las condiciones de curado reales. Este es un punto importante a considerar para el modelado de procesos reactivos donde se genera un perfil de temperatura en la pieza durante el curado.

AGRADECIMIENTOS

A CONICET (PIP 112- 200801-0183), ANPCYT (PICT-2006-01560), y a la UNMdP por el apoyo financiero.

REFERENCIAS

Altuna, F.I.; Espósito, L.H.; Ruseckaite, R.A.; Stefani, P.M. (2011); *Thermal and mechanical properties of anhydride – cured epoxy resins with different contents of bio-based epoxidized soybean oil*. Journal of Applied Polymer Science: 120, 789-798.

ASA, American Soybean Association (2009); ASA Soybean Success 2008 Report. <http://www.soygrowers.com>

Barton, J.M. (1985); In *Advances in polymer sciences*, (Dusek K, ed.) pp. 111 – 154, Springer, New York.

Blanco, M.; Corcuera, M.A.; Riccardi, C.C.; Mondragón, I. (2005); *Mechanistic kinetic model of an epoxy resin cured with a mixture of amines of different functionalities*. Polymer: 46, 7989 – 8000.

Boquillon, N.; Fringant, C. (2000); *Polymer networks derived from curing of epoxidised linseed oil: influence of different catalysts and anhydride hardeners*. Polymer: 41, 8603 - 8613.

Czub, P. (2006); *Application of modified natural oils as reactive diluents for epoxy resins*. Macromolecular Symposium: 242, 60 - 64.

Dogan, E.; Küseföglü, S.J. (2008); *Synthesis and in situ foaming of biodegradable malonic acid ESO polymers*. Journal of Applied Polymer Science: 110, 1129 - 1135.

dos Santos Martini, D.; Braga, B.A.; Samios, D. (2009); *On the curing of linseed oil epoxidized methyl esters with different cyclic dicarboxylic anhydrides*. Polymer: 50, 2919 - 2925.

Gerbase, A.E.; Petzhold, C.L.; Costa, A.P.O. (2002); *Dynamic mechanical and thermal behavior of epoxy resins based on soybean oil*. Journal of the American Oil Chemists' Society: 79, 797 - 802.

Harsch, M.; Karger-Kocsis, J.; Holst, M. (2007); *Influence of fillers and additives on the cure kinetics of an epoxy/anhydride resin*. European Polymer Journal: 43, 1168 - 1178.

Kamal, M.R. (1973); *Kinetics and thermal characterization of thermoset cure*. Polymer Engineering and Science, 13, 59 - 64.

Kissinger, H.E. (1957); *Reaction kinetics in differential thermal analysis*. Analytical Chemistry: 29, 1702 - 1706.

Meier, M.A.R.; Metzger, J.O.; Schubert, U.S. (2007); *Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science*. Chemical Society Reviews: 36, 1788 - 1802.

Mauri, A.N.; Riccardi, C.C. (2002); *The effect of epoxy excess on the kinetics of an epoxy–anhydride system*. Journal of Applied Polymer Science: 85, 2342 - 2349.

- Miyagawa, H.; Mohanty, A.K.; Misra, M.; Drzal, L.T. (2004); *Thermo-physical and impact properties of epoxy containing epoxidized linseed oil, 2 amine-cured epoxy*. Macromolecular Materials and Engineering: 289, 636 - 641.
- Miyagawa, H.; Mohanty, A.K.; Bagueño, R.; Drzal, L.T.; Misra, M. (2006); *Development of biobased unsaturated polyester containing functionalized linseed oil*. Industrial and Engineering Chemistry Research: 45, 1014 - 1018.
- Park, S.J.; Jin, F.L.; Lee, J.R. (2004a); *Synthesis and thermal properties of epoxidized vegetable oil*. Macromolecular Rapid Communications: 25, 724 - 727.
- Park, S.J.; Jin, F.L.; Lee, J.R. (2004b); *Thermal and mechanical properties of tetrafunctional epoxy resin toughened with epoxidized soybean oil*. Materials Science and Engineering A: 374, 109 - 114.
- Remiro, P.M.; De La Caba, K.; Mondragon, I.; Riccardi, C.C. (2010); *Influence of phenoxy addition on the curing kinetics for uncatalyzed and catalyzed cyanate ester resin*. Journal of Applied Polymer Science: 118, 2869-2880.
- Riccardi, C.C.; Dupuy, J.; Williams, R.J. J. (1999); *A Simple model to explain the complex kinetic behavior of epoxy/anhydride systems*. Journal of Polymer Science B: Polymer Physics: 37, 2799 - 2805.
- Rüsch gen. Klaas, M.; Warwel, S. (1999); *Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalyzed perhydrolysis*. Industrial Crops and Products: 9, 125 - 132.
- SAGPyA, Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos (2010); Estadísticas anuales de producción de soja y derivados, <http://www.siiia.gov.ar/index.php/series-por-tema/usda>.
- Shogren, R.L.; Petrovic, Z.; Liu, Z.; Erhan, S.Z. (2004); *Biodegradation behavior of some vegetable oil-based polymers*. Journal of Polymers and the Environment: 12, 173 - 178.
- Sourour, S.; Kamal, M.R. (1976); *Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics*. Thermochimica Acta: 14, 41 - 59.
- Yu, L.; Dean, K.; Li, L. (2006); *Polymer blends and composites from renewable resources*. Progress in Polymer Science: 31, 576 - 602.