

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**  
**Departamento de Ingeniería Química**



**COMPORTAMIENTO VISCOELASTICO DE  
RESINAS RESOL Y LIGNO-RESOL. QUIMIO-  
REOLOGÍA DE LA CINETICA DEL CURADO DE  
UNA RESINA RESOL**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR**

**Juan Carlos Domínguez Toribio**

Bajo la dirección de los doctores

Mercedes Oliet y Palá  
Virginia Alonso Rubio

Madrid, 2009

• ISBN: 978-84-692-6712-7

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
Departamento de Ingeniería Química



COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO DE RESINAS  
RESOL Y LIGNO-RESOL. QUIMIO-REOLOGÍA DE LA  
CINÉTICA DEL CURADO DE UNA RESINA RESOL.

MEMORIA  
que para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas  
presenta

JUAN CARLOS DOMÍNGUEZ TORIBIO

Madrid, 2008



D<sup>a</sup>. Mercedes Oliet Palá y D<sup>a</sup>. M<sup>a</sup> Virginia Alonso Rubio, Profesora Titular de Universidad y Profesora Contratada Doctor, respectivamente del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid,

CERTIFICAN: que el presente Trabajo de Investigación titulado “Comportamiento viscoelástico de resinas resol y ligno-resol. Químico-reología de la cinética del curado de una resina resol” constituye la memoria que presenta Juan Carlos Domínguez Toribio, y que ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química bajo su dirección.

Para que conste a todos los efectos oportunos, se firma la presente en Madrid a 26 de Septiembre de 2008.

Mercedes Oliet Palá

M<sup>a</sup> Virginia Alonso Rubio

Interesado: Juan Carlos Domínguez Toribio



*El presente trabajo de investigación ha sido realizado en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección de las profesoras D<sup>ª</sup>. Mercedes Oliet Palá y D<sup>ª</sup>. M<sup>ª</sup> Virginia Alonso Rubio a las que deseo agradecer su labor docente y científica que sólo se ha visto superada por la amabilidad, generosidad, interés, entrega, enormes cantidades de paciencia y, muy por encima de todo, la humanidad mostrada durante este periodo.*

*La investigación desarrollada se ha enmarcado dentro del proyecto CTQ2004-02031/PPQ, financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia y de ahí mi agradecimiento a dicho organismo. Quiero también expresar mi gratitud a Hexion Specialty Chemical Iberica S.A a través de las personas de D. Juan María Echeverría, D<sup>ª</sup>. Pilar Pedrosa y a D. Gonzalo Aistarloa por su incondicional colaboración, y a Sniace, S.A, representada en este trabajo por D. Daniel Gómez, por su aportación técnica.*

*Tampoco me puedo olvidar la colaboración y ayuda prestada de D. Francisco Rodríguez Somolinos, D. Julián García González, D. Fernando Mirada Coronel y D. Santiago Torrecilla Velasco. He tenido la fortuna de formar parte de este grupo de investigación, y no quiero dejar la ocasión de mostrarles mi más profunda gratitud por sus enseñanzas y consejos.*

*Dedico un apartado especial en agradecimientos a D<sup>ª</sup>. Ana Arjonilla su compañía y trabajo conjunto han estado presentes durante una etapa importante de esta investigación.*

*Asimismo agradezco la colaboración en la parte experimental del trabajo a D<sup>ª</sup>. Cristina Ortiz, D. Luis Gutiérrez y D<sup>ª</sup>. Henar Lozano. Del mismo modo, me gustaría expresar mi total agradecimiento a mis compañeros en el Departamento con los que he compartido todo este tiempo.*

*Mención aparte merecen mis amigos presentes en todos los momentos, buenos y malos. De igual modo quisiera agradecer a D<sup>ª</sup>. Itahisa Cabrera Benítez su paciencia y cariño durante gran parte del tiempo que llevó este trabajo.*

*Finalmente, quiero agradecer a D. Nicolás Domínguez García del Castillo, D<sup>ª</sup>. Carmen Toribio López-Lucendo y D. Nicolás Domínguez Toribio su continuada ayuda, apoyo y cariño.*



1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Alcance y objetivos .....	4
1.2. Principales resultados .....	5
2. RESINAS FENÓLICAS TIPO RESOL.....	9
2.1. Formulación de resinas convencionales .....	11
2.2. Aplicación como adhesivos.....	18
2.3. Formulación de resinas ligno-fenólicas.....	20
2.4. Curado de las resinas .....	24
2.4.1. Descripción del proceso .....	26
2.4.1.1. Reacción de entrecruzamiento de resol.....	29
2.4.2. Reacción de entrecruzamiento de la resina ligno-fenol- formaldehído .....	31
3. REOLOGÍA DE POLÍMEROS TERMOESTABLES.....	33
3.1. Tensiones y deformaciones .....	35
3.1.1. Deformación por cizalla.....	36
3.1.2. Deformación por torsión .....	38
3.2. Comportamiento reológico.....	39
3.2.1. Sólido ideal .....	40

3.2.2. Fluido ideal .....	41
3.3. Materiales viscoelásticos .....	41
3.3.1. Región lineal viscoelástica .....	42
3.3.2. Caracterización de fluidos viscoelásticos .....	43
3.3.2.1. Ensayos oscilatorios dinámicos .....	43
3.3.2.2. Ensayos de transición .....	47
3.3.2.3. Ensayos estáticos .....	47
3.3.3. Modelizado del comportamiento viscoelástico .....	48
3.3.3.1. Modelos diferenciales .....	49
3.3.3.2. Modelos integrales .....	53
3.3.3.3. Modelo de Maxwell .....	55
3.3.3.4. Modelo de Voigt-Kelvin .....	57
3.3.4. Viscosímetros de platos paralelos .....	57
3.3.5. Principio de superposición .....	58
3.3.5.1. Ecuación de Williams-Landel-Ferry .....	60
3.3.5.2. Ecuación de Arrhenius .....	62
3.4. Curado mecánico o reológico .....	64
3.4.1. Ensayos reológicos de curado .....	67
3.4.1.1. Ensayos isoterms .....	68
3.4.1.2. Ensayos no-isoterms .....	70
3.4.2. Modelos cinéticos reológicos para el curado .....	73
3.4.3. Modelo de Arrhenius .....	76
3.4.3.1. Curado isoterms .....	76
3.4.3.2. Curado dinámico .....	77
3.4.4. Modelo de Kiuna .....	77
3.4.4.1. Curado isoterms .....	78
3.4.4.2. Curado dinámico .....	80
<b>4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>83</b>
4.1. Materiales y equipo de medida .....	85
4.2. Determinación del comportamiento viscoelástico .....	89
4.2.1. Barridos de tiempo .....	89
4.2.2. Barridos de temperatura .....	90
4.2.3. Barridos de deformación .....	90
4.2.4. Barridos de frecuencia .....	90
4.2.5. Modelizado de los resultados experimentales .....	91
4.2.5.1. Comportamiento viscoelástico .....	91
4.2.5.2. Modelos de viscosidad .....	91
4.3. Ensayos para el estudio de la cinética de curado .....	92
4.3.1. Precurado de las muestras de resina fenólica tipo resol .....	93
4.3.2. Ensayos de curado en cizalla y torsión .....	94
4.3.2.1. Ensayos de curado isoterms .....	95
4.3.2.2. Ensayos de curado no-isoterms .....	97
4.3.2.3. Barrido de deformación .....	100

5. COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO DE RESINAS FENÓLICAS Y LIGNO-FENÓLICAS TIPO RESOL.....	101
5.1. Ensayos previos.....	104
5.1.1. Estabilización de la muestra.....	104
5.1.2. Empleo o no de precizalla.....	108
5.1.3. Determinación de la temperatura de ensayo.....	110
5.2. Determinación de la región lineal viscoelástica de las resinas.....	112
5.3. Caracterización reológica de resinas.....	115
5.3.1. Modelización del comportamiento viscoelástico.....	120
5.3.1.1. Modelo de Maxwell para el módulo elástico.....	120
5.3.1.2. Modelo de Maxwell para el módulo de pérdida.....	124
5.3.2. Modelos de viscosidad.....	127
5.3.3. Modelización del módulo de relajación.....	131
6. CURADO DE RESINAS FENÓLICAS TIPO “RESOL”.....	137
6.1. Curado isoterma.....	139
6.1.1. Variación de la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ).....	139
6.1.2. Variación del módulo elástico.....	145
6.1.3. Variación de los momentos generados.....	149
6.1.4. Variación de la distancia entre platos o mordazas ( <i>gap</i> ).....	153
6.1.5. Modelo de Arrhenius.....	156
6.1.6. Modelo de Kiuna.....	171
6.1.6.1. Polinomio de grado 1.....	172
6.1.6.2. Polinomio de grado 2.....	184
6.1.6.3. Polinomio de grado 3.....	208
6.2. Curado dinámico.....	224
6.2.1. Estudio reológico de la cinética del curado dinámico. Modelo de Arrhenius.....	231
6.2.2. Estudio reológico de la cinética del curado dinámico. Modelo de Arrhenius fijando sus parámetros de la fase de fluencia.....	239
7. CONCLUSIONES.....	245
8. NOMENCLATURA.....	251
9. BIBLIOGRAFÍA.....	257



## **1. INTRODUCCIÓN.**



## **1. INTRODUCCIÓN.**

Las resinas fenol-formaldehído constituyen un tipo de polímero sintético termoestable con una amplia variedad de aplicaciones. Estas aplicaciones van desde la fabricación de fieltros textiles para la industria del automóvil, pasando por su empleo como adhesivos en los tableros aglomerados y contrachapados, hasta los compuestos de moldeo. Las resinas fenólicas se presentan en estado líquido o sólido, dependiendo de la vía de síntesis empleada y de la aplicación a la que vayan destinadas.

Las resinas sintetizadas en medio básico, denominadas “resoles”, poseen una relación molar fenol/formaldehído inferior a la unidad y pueden ser comercializadas en estado líquido o sólido. Las resinas “novolacas” son sintetizadas en medio ácido y con una relación molar fenol/formaldehído superior a la unidad. Estas resinas se presentan únicamente en estado sólido y necesitan la adición de un agente endurecedor para llevar a cabo su curado. La reacción de curado es muy importante pues define las propiedades finales que tendrá el polímero formulado. Por tanto, si se quiere sintetizar este polímero para una aplicación dada resulta fundamental el conocimiento de los parámetros cinéticos del proceso que se desarrolla durante dicha reacción.

La fabricación del prepolímero de la resina representa un coste muy importante, pues sus materias primas son derivados del petróleo, por lo que su precio está sujeto a la cotización del crudo. La producción de resinas de fenol-formaldehído ha supuesto un 27 % del consumo mundial de fenol en el año 2007 (Greiner, 2008). Este hecho, unido a los factores toxicológicos y medioambientales de este compuesto ha hecho que surga la necesidad de buscar nuevas materias primas alternativas que pueden sustituir al fenol.

Existen cerca de cuarenta compañías productoras de fenol a nivel mundial, entre las que destacan Shell, Mobile y Enichem. Estas empresas poseen alrededor de cien plantas productoras de fenol, cuyas capacidades de producción varían entre 16.000 y 200.000 t/año. Tras el fuerte aumento que ha experimentado la demanda de fenol en 1999 y la mayor parte del año 2000, el mercado sufrió una fuerte recesión en los siguientes años, llegándose a interrumpir la producción de fenol en numerosas plantas. En los Estados Unidos, el consumo de fenol disminuyó en un 8,4 % entre 2000 y 2001. Desde el 2007, la tendencia ha cambiado y se espera que en los próximos cinco años haya un crecimiento bueno dentro del fenol destinado a la producción de BPA mientras que el destinado a resinas fenólicas crecerá lentamente en Estados Unidos, Europa Occidental y Japón (Greiner, 2008). Sin embargo, en los países emergentes como el sureste de Asia, Europa Central y el oeste de Sur América se espera un crecimiento en su consumo hasta 2012. En el caso del mercado español, el único fabricante de fenol es Ertisa (Grupo Cepsa), cuya producción actual es de 350.000 t/año. Esta cifra que duplica su producción de hace unos pocos años, ha podido satisfacer las necesidades de la fábrica de policarbonatos de General Electric sita en Cartagena. Con esto se deduce que la producción de fenol está bastante comprometida, lo que se traduce en una fuerte tasa de importación y en una clara tendencia al alza del precio de este producto.

En este sentido, una posible solución al problema que supone el coste de las resinas fenólicas es la sustitución parcial del fenol por un compuesto que tenga una estructura molecular similar y que no provoque un cambio significativo en las propiedades finales del producto. Por esta vía, la lignina es un material muy adecuado al efecto debido a la similitud estructural existente entre este polímero natural y las resinas fenólicas (Forss y Fuhrmann, 1979; Northey, 1992). Por otro lado, la lignina es el principal subproducto de los procesos de obtención de pastas celulósicas químicas y representa una materia prima relativamente abundante y barata.

El desarrollo de una nueva aplicación para la lignina diversificaría su mercado y rebajaría sus costes de producción al revalorizarse como subproducto principal. Resumiendo, se podría dar un doble beneficio: por una parte, de índole económico y, por otra, de carácter logístico, de disponibilidad.

### **1.1. ALCANCE Y OBJETIVOS.**

El presente trabajo se centra en el estudio reológico de la cinética del curado de una resina fenólica tipo resol destinada a su aplicación como adhesivo en tableros. Previamente se estudia su comportamiento viscoelástico comparándolo además con el de una resina ligno-fenólica, permitiendo la caracterización de las mismas, información de utilidad en la simulación de procesos continuos en los que intervengan las citadas resinas, o como técnica de análisis en la obtención de la distribución de pesos moleculares del polímero. El conocimiento y modelizado del avance de las propiedades reológicas (viscosidad, módulos y ángulo de fase) de la resina resol durante su proceso de curado, aspecto muy poco estudiado para este tipo de polímeros, aporta una información que resulta de especial interés en la simulación de procesos industriales como la fabricación de tableros, procesos de modelo y obtención de materiales compuestos.

Un primer objetivo de este trabajo es el estudio de las propiedades reológicas de una resina fenólica y de otra resina ligno-fenólica. El estudio se lleva a cabo para los prepolímeros de ambas resinas, es decir, se determinan las propiedades previas a su curado, fenómeno que se produce durante su aplicación industrial. Para ello, se han utilizado distintos modelos de fluencia y se han determinado los parámetros correspondientes a las ecuaciones que describen el comportamiento reológico de las resinas. El conocimiento de estos parámetros a través de los espectros reológicos de los dos materiales permite comparar el comportamiento de los mismos durante su fluencia en el intervalo de temperaturas estudiado.

Una vez obtenidos estos espectros, se aborda el estudio del curado de la resina fenólica mediante su análisis reológico. La metodología de análisis que aquí se ha seguido es totalmente original y puede ser aplicada a otros polímeros termoestables, incluidas las resinas ligno-fenólicas.

El presente trabajo propone el estudio del curado reológico a través de dos metodologías concretas, según el proceso se realice en condiciones isoterma o dinámicas. A su vez, se utilizan dos geometrías en los ensayos reológicos, que provocan sendos tipos de deformación: en cizalla y en torsión rectangular. Se describen los inconvenientes encontrados y las soluciones propuestas para poder llevar a cabo la medida y obtener la información deseada. De igual modo, se establecen las condiciones de cada uno de los ensayos de curado de la resina, distintos en función de la metodología empleada y la deformación aplicada.

Finalmente, se definen los modelos de curado propuestos, realizando una comparativa entre ellos y determinando la idoneidad del método de trabajo. Asimismo, se selecciona la geometría, es decir, la deformación más adecuada, y el modelo matemático para el cual los datos experimentales se ajustan mejor.

## **1.2. PRINCIPALES RESULTADOS.**

Las resinas tipo resol fenólica y ligno-fenólica exhiben un comportamiento de su viscosidad compleja pseudoplástico. El modelo de Maxwell se ha aplicado a los módulos obtenidos para ambas resinas, elástico, de pérdida y de relajación, llevándose a cabo el modelizado de los mismos con éxito.

El curado isoterma de la resina fenólica de tipo resol se ha modelizado aplicando los modelos de Arrhenius y Kiuna a los datos de viscosidad compleja obtenidos. En la aplicación del modelo de Kiuna se ha considerado el posible control de la velocidad del proceso, que puede correr a cargo bien de la etapa de difusión, bien de la etapa de reacción química. Las energías de activación calculadas para el curado de la resina han sido de 88,1 y 70,4 kJ/mol en los casos de deformación en cizalla y torsión, respectivamente, valores en línea con los determinados en bibliografía mediante otras técnicas.

En el caso del estudio del curado dinámico de la resina resol se ha aplicado el modelo de Arrhenius para las geometrías de cizalla y torsión. Una vez se establecieron las tres etapas del proceso a lo largo de los ensayos (fluencia, transición y curado), se aplicó el modelo de Arrhenius por separado a la fase de fluencia del proceso y a su fase de curado. Las energías de activación calculadas para el curado dinámico de la resina

han sido de 33,4 y 33,1 kJ/mol en el caso de deformación en cizalla para las rampas de calentamiento de 0,5 y 1°C/min, respectivamente, y de 26,4 y 27,7 kJ/mol en el caso de deformación en torsión para las velocidades de calefacción de 1 y 5°C/min, respectivamente.

El análisis reológico se presenta como una herramienta de gran utilidad para conocer el comportamiento de las resinas fenólicas durante su curado. Esta técnica puede ser un buen complemento de otras más habituales para estos mismos fines. A la vista de los resultados obtenidos, la metodología desarrollada en el presente trabajo resulta adecuada para desarrollar estudios quimio-reológicos de polímeros termoestables.



## **2. RESINAS FENÓLICAS TIPO RESOL.**



## **2. RESINAS FENÓLICAS TIPO RESOL.**

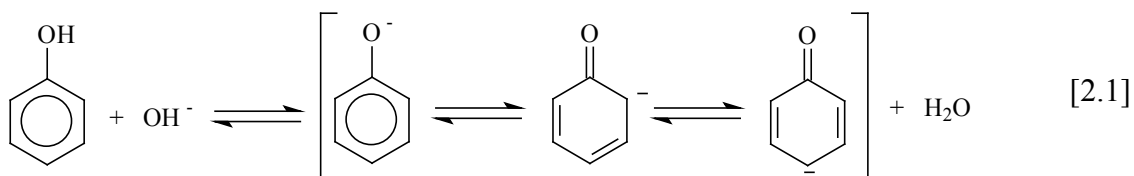
En el presente capítulo se describen las resinas fenólicas tipo “resol”, que actualmente se comercializan y se plantea la sustitución parcial de fenol por lignosulfonatos en dichas resinas comerciales, dando lugar a las resinas ligno-fenólicas. De este modo, se estudian las características de la lignina y sus propiedades como materia prima para la obtención de resinas fenólicas. Se describe el método de modificación estructural de la misma mediante hidroximetilación con vistas a incrementar su reactividad frente al formaldehído. Finalmente, se describe el mecanismo del curado de estos polímeros termoestables y los diferentes métodos que modelizan dicho proceso.

### **2.1. FORMULACIÓN DE RESINAS CONVENCIONALES.**

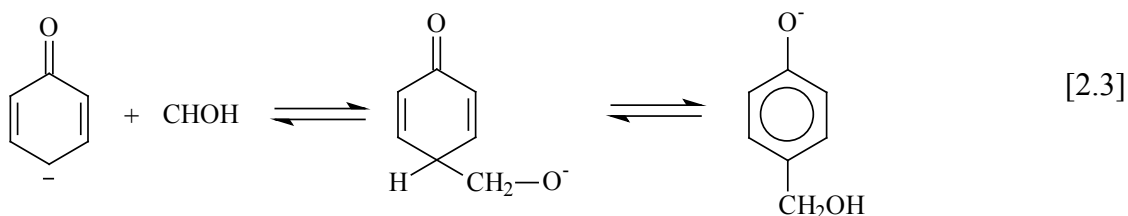
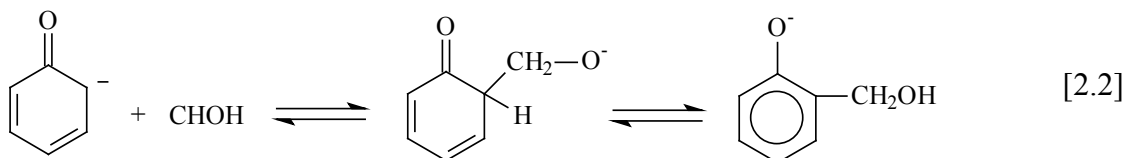
Las resinas fenólicas son producidas por la reacción entre compuestos de carácter fenólico y aldehídos. Las representaciones más importantes de estos compuestos son el fenol y el formaldehído.

La formulación de resinas fenólicas está influida por varios factores, los cuales son la relación molar fenol/formaldehído, el catalizador (ácido, básico, sales metálicas o enzimas) y el tipo de resina, termoplástica o termoestable.

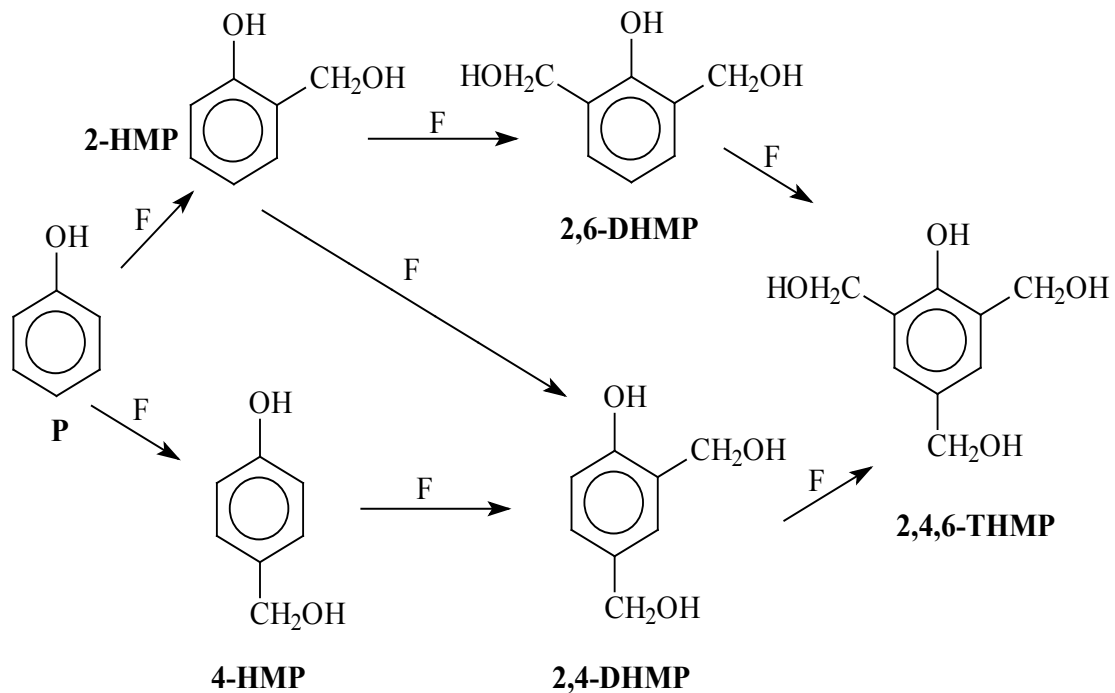
Las resinas fenólicas denominadas “resol” se generan por reacción entre formaldehído y fenol, en medio básico y con un exceso del primero respecto al segundo. Esta reacción fue observada por primera vez por Lederer y Manasse (1894), nombre por la que es conocida en general. En primer lugar se produce la etapa de adición y posteriormente la etapa de condensación o formación del prepólmero. Durante la etapa de adición, el fenol reacciona rápidamente con el álcali para formar el ión fenóxido, de acuerdo con la ecuación 2.1.



La reacción de alquilación en posición *orto* y *para* del fenol se produce durante la adición de formaldehído. El estado intermedio del grupo quinoide se estabiliza por el cambio del protón, como se muestra en las ecuaciones 2.2 y 2.3:

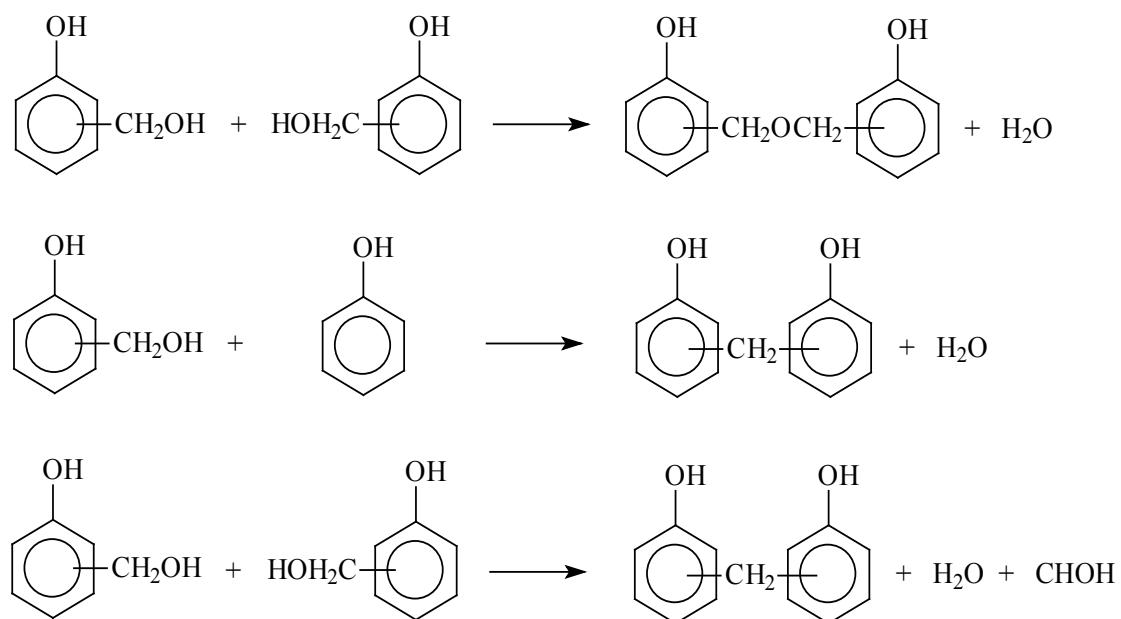


En la Figura 2.1 se muestran los distintos compuestos hidroxifenólicos mono y polinucleares (HMP) formados en la etapa de adición de la reacción de formaldehído con fenol, que son estables a temperatura ambiente.



**Figura 2.1.** Etapa de adición del formaldehído sobre el fenol en una resina resol.

Una vez se han formado los compuestos hidroxifenólicos o compuestos fenólicos hidroximetilados, éstos pueden condensar consigo mismo o con el fenol directamente para dar el prepolímero. Estas alternativas se detallan en la Figura 2.2. La reacción de condensación entre dos HMP se produce más rápidamente que entre el HPM y el fenol (Yeddanapalli y Francies, 1962). Este hecho se debe a que en el primer caso los grupos hidroximetilo activan la reacción de condensación, la cual puede liberar agua sólo o agua y formaldehído, según se forme un enlace dimetil éter o metilénico, respectivamente. La formación del prepolímero requiere una temperatura de reacción comprendida entre 60 y 100°C y un pH elevado (Astarloa y col., 2000b; Gardziella y col., 2000). La cinética de la condensación se ve desfavorecida a temperaturas inferiores a 60°C. Por encima de 100°C el entrecruzamiento es deficiente, lo que perjudica las propiedades finales de la resina. Si el pH es inferior a 9-10, el grado de entrecruzamiento también se resiente. Cuando se opera con un pH de 12-13, la resina sintetizada resulta muy higroscópica y de rápido envejecimiento.



**Figura 2.2.** Reacciones en la etapa de condensación de una resina resol.

Las resinas resoles son polímeros termoestables que se caracterizan porque su síntesis, como se ha indicado, se lleva a cabo generalmente en medio básico en condiciones muy diversas. Las relaciones molares formaldehído-fenol van de 1:1 a 3:1. Las variables que influyen sobre la formulación de la resina son la temperatura, la relación molar formaldehído-fenol, la concentración y el tipo de catalizador. Esta última variable tiene una gran influencia sobre la estructura molecular de la resina fenólica. Los catalizadores más empleados son el hidróxido sódico, el carbonato sódico, óxidos e hidróxidos de tierras alcalinas, amonio, hexametilentetramina (HMTA) y aminas terciarias. El criterio de selección del catalizador es función de la resina que se pretende sintetizar.

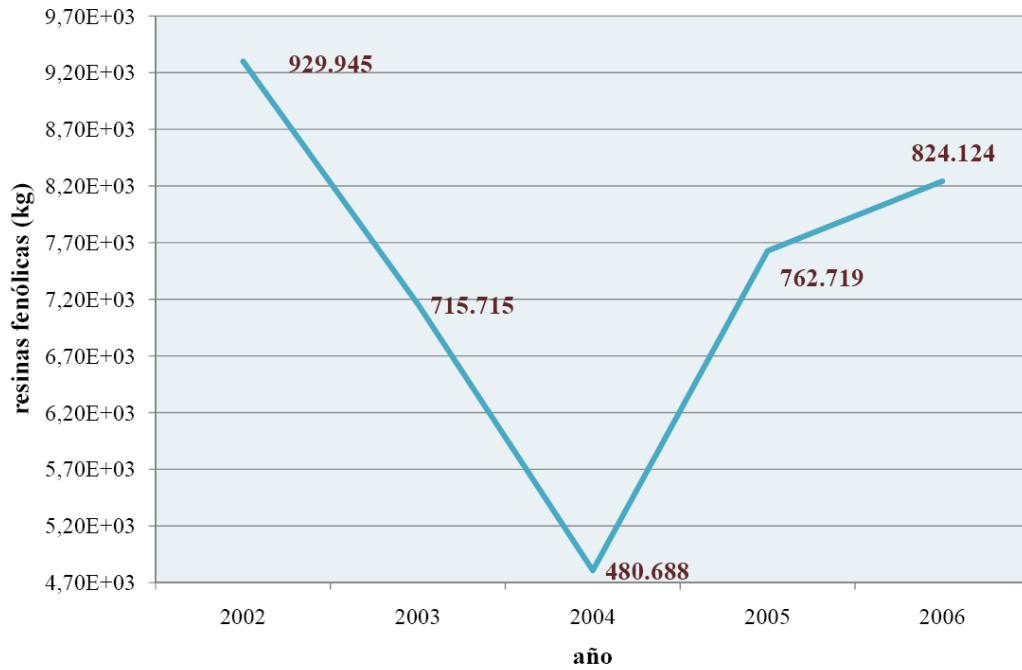
En general, las resinas resol líquidas con alto contenido en posiciones *orto* se formulan con catalizadores de sales metálicas divalentes. Las relaciones molares fenol-formaldehído empleadas en este tipo de resinas están en el intervalo 1:1,5-1:1,8. La reacción es más lenta que la de las resinas catalizadas con bases fuertes. Además, durante su síntesis se forman grupos hemiformales debido a la reacción del formaldehído con grupos hidroxilo fenólicos e hidroximetilos.

Aunque las resinas resol líquidas son las más extendidas, recientemente se han desarrollado otros procedimientos para preparar nuevas resinas fenol-formaldehído (PF)

en dispersión y en partículas discretas (resinas resol sólidas). La producción de resoles solubles en medios de dispersión de fenol con formaldehído requiere el uso de, por ejemplo, polisacáridos que protejan al coloide, con una base como catalizador. La reacción consiste en la condensación del fenol y formaldehído para la obtención de una distribución de pesos moleculares específica, seguida por una transformación de la disolución acuosa fenólica en una dispersión de los componentes fenólicos en agua. El coloide “protector” se adiciona durante la fase de transformación para conseguir la estabilización de las partículas fenólicas sin aglomeración. Finalmente, la reacción se detiene en el tiempo de gelificación deseado. Estas resinas se caracterizan por tener un contenido en sólidos de 40-50 % y un intervalo de viscosidades comprendido entre 5000 y 8000 cP.

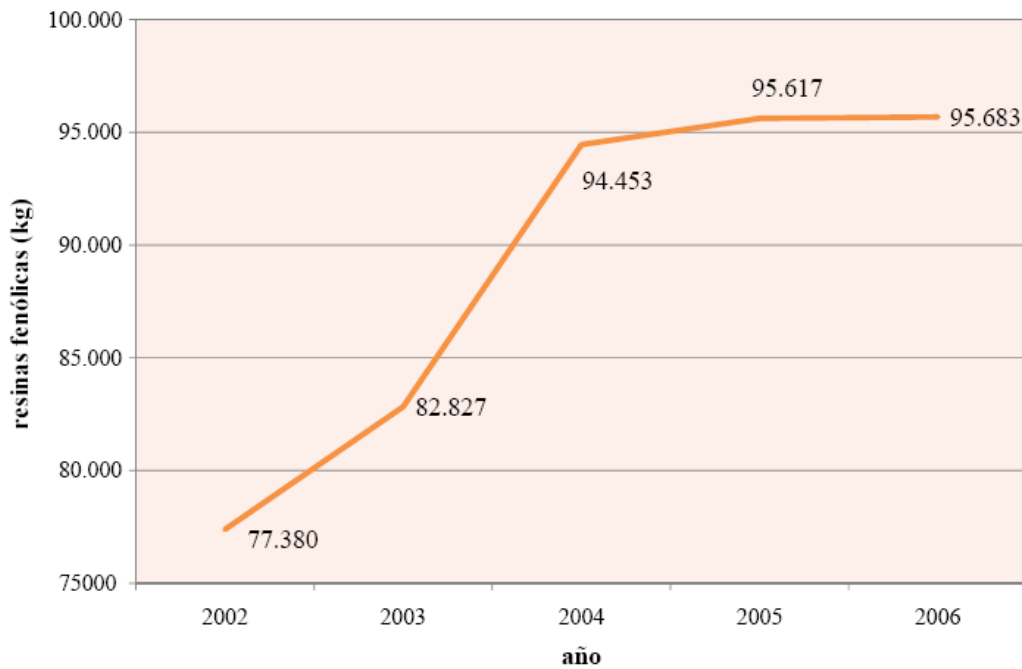
El otro tipo de resinas resol, sólidas, se formula a partir de la reacción de fenol y formaldehído en presencia de hexametilentetramina. Además, se adiciona un coloide “protector” que permite una rápida sedimentación de la resina en forma de partículas discretas, esféricas y uniformes. A estas partículas se las conoce por el nombre de “termoesferas fenólicas” o PTS. Las resinas resol sólidas se caracterizan por un tamaño de partícula medio de 10  $\mu\text{m}$ , lo que permite, en relación con las resinas convencionales, una más fácil filtración, una menor capacidad higroscópica y una mayor temperatura de transición vítrea.

La producción de resinas fenólicas en la UE, tras un periodo de descenso de su producción, está hoy en día en pleno aumento, no habiendo superado aún los valores de producción alcanzados con anterioridad. La Figura 2.3 muestra la producción total de resinas fenólicas dentro de la UE, incluyendo dentro de ésta todos los tipos de resinas existentes bajo esta denominación.



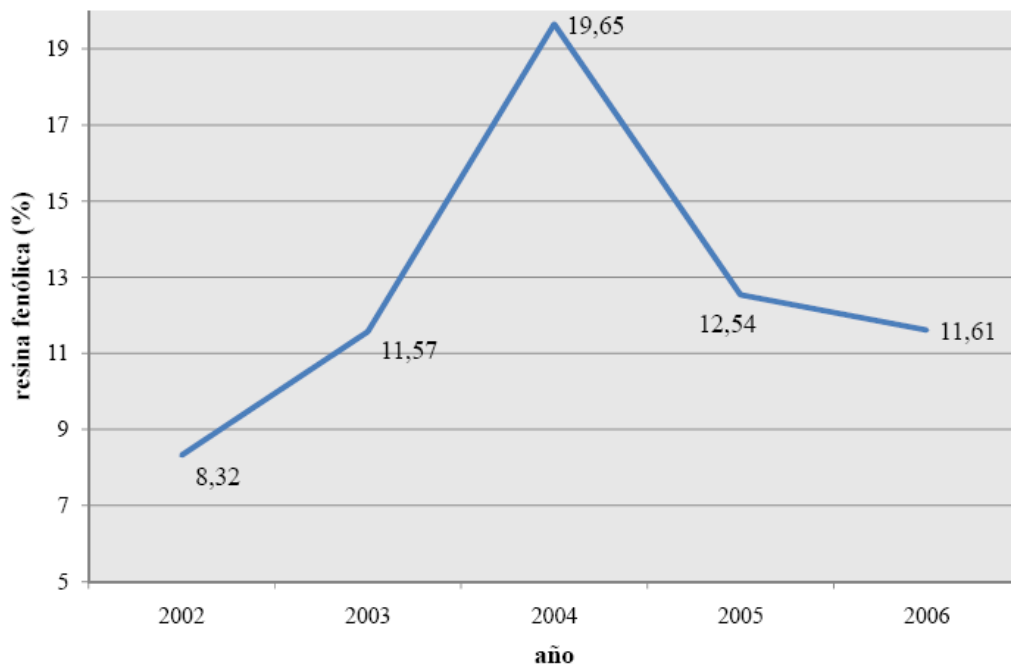
**Figura 2.3.** Estadísticas globales de producción de resinas fenólicas (kg) en la UE. Fte: INE.

La producción española durante este mismo periodo de tiempo resulta distinta a la tendencia observada para la UE. Según se puede apreciar en la Figura 2.4, en el periodo de tiempo comprendido hasta el año 2004, mientras la producción en la UE disminuía, en España ésta aumentaba. Una vez alcanzado un valor estable en este mismo año 2004, España ha mantenido un nivel de producción similar a lo largo de los años estabilizándose la producción.



**Figura 2.4.** Estadísticas globales de producción de resinas fenólicas (kg) en España. Fte: INE.

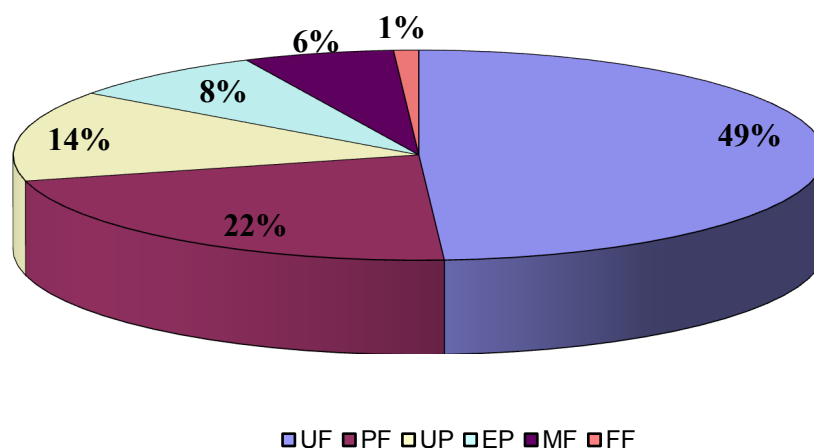
En la Figura 2.5 se muestra el porcentaje de la producción de resinas fenólicas en España dentro del total de la UE.



**Figura 2.5.** Porcentaje de producción de resinas fenólicas de España en la UE. Fte: INE.

Se observa cómo el estancamiento en la producción ha supuesto una importante disminución en la contribución al global producido respecto del año 2004, año durante el cual, debido a la tendencia alcista en la producción española y la disminución constante de ésta en Europa, la aportación española alcanzó su valor máximo en este periodo de tiempo, situándose cerca del 20 %.

En la Figura 2.6 se observa la importancia de las resinas fenólicas en la producción mundial de polímeros termoestables. Si bien este gráfico es representativo de la producción mundial, para el entorno de la UE no experimenta una variación importante. De este modo, dentro de los materiales termoestables son las resinas fenólicas las segundas en importancia en cuanto a su producción se refiere, detrás de la de urea-formaldehído.



**Figura 2.6.** Distribución en porcentaje de la producción mundial de resinas termoestables (Gardziella y col., 2000). UF: Resinas Urea-Formaldehído; PF: Resinas Fenol-Formaldehído; UP: Resinas Insaturadas de Poliéster; EP: Resinas Epoxi; MF: Resinas de Melamina; FF: Resinas de Furano.

## **2.2. APLICACIÓN COMO ADHESIVOS.**

El campo de aplicación de las resinas fenólicas es muy amplio y diverso. En la Tabla 2.1, que muestra una serie de aplicaciones de las mismas y sus correspondientes

consumos, se ponen de manifiesto las diferencias existentes entre los mercados de Europa y de los Estados Unidos.

**Tabla 2.1** Distribución del consumo de resinas fenólicas entre sus diversas aplicaciones.

Aplicación	Consumo (%)		Resina en el material (%) <sup>*</sup>	Principal tipo de resina
	USA	Alemania		
Materiales de madera	55	27	10	Resol acuosa.
Materiales aislantes				
Fibras inorgánicas	17,5	19	2-3	Resol acuosa alcalina.
Fibras orgánicas			30	Novolaca en polvo.
Compuestos de moldeo	6	12	40	
Láminas	6	10	30-50	Novolaca sólida o resol.
Pinturas, adhesivos	2,5	7	50	Resol (acuosa).
Fundición, refractarios	4,5	10	2	Resol o novolaca en disolución.
				Novolacas sólidas, resol
Abrasivos	1,5	3	12	acuosas y novolaca/HMTA en polvo.
				Resol acuosa y
Fricción	2	4	10	novolaca/HMTA en polvo modificación o no.
				Resol acuosa y
Misceláneo	5	8	5-50	novolaca/HMTA en polvo modificación o no.
				Todo tipo de resinas.

(Gardziella y col., 2000).<sup>\*</sup> El porcentaje es aproximado.

Se observa cómo en el caso del mercado americano el volumen de resinas fenólicas empleadas en los sectores de materiales de madera y productos de aislamiento (productos de la construcción) supone alrededor del 72-75 % del total. En el caso de Alemania, situación que es extensible a Europa Occidental, sólo se emplea un volumen de un 45-47 % en el área de la construcción. El porcentaje de resinas fenólicas destinadas a compuestos de moldeo es mayor en Alemania (15 %) que en USA (6 %).

El consumo de resinas fenólicas en Europa Occidental se destina mayoritariamente a adhesivos para madera, materiales de aislamiento y láminas. El mercado para materiales abrasivos y de fricción se mantuvo relativamente estable desde 1997 hasta el 2001. En Japón, la demanda de resinas fenólicas está dirigida a la fabricación de compuestos de moldeo y láminas. Estos compuestos son empleados en la industria del automóvil y en aplicaciones eléctricas. El segundo sector en importancia es

el de la madera. En el 2001, el consumo de resinas fenólicas en Japón fue de 228.000 toneladas métricas.

Las resinas fenólicas para la fabricación de tableros se enmarcan dentro de las resinas fenólicas solubles en agua, siendo una de las principales aplicaciones de este tipo de resinas. Los productos de condensación del fenol y el formaldehído se emplean principalmente como adhesivos de la madera o de las astillas de madera. En la fabricación de contrachapados, aglomerados y tableros de fibras se usaban hace unos años resinas de urea-formaldehído. Las ventajas de este tipo de resinas eran su bajo coste, escasa coloración y reducido tiempo de curado. Sin embargo, el encolado no era resistente al agua y las emisiones de formaldehído eran cuantiosas. Las resinas PF son caras pero presentan alta resistencia al agua y no tienen los inconvenientes de las resinas urea-formol, al menos en esta aplicación.

### **2.3. FORMULACIÓN DE RESINAS LIGNO-FENÓLICAS.**

La lignina ha sido empleada como sustituto del fenol en las resinas resol en distintos porcentajes. La reducción del contenido de fenol por su elevado coste y toxicidad en las resinas fenólicas supuso la incorporación en su lugar de lignina Kraft (Falkehag, 1975; Dolenko y Clarke, 1978; Cook y Sellers, 1989; Chung-Yun y Qiqing, 1989; Pranda y col., 1991; Singh y Chawla, 1991; Danielson y Simonson, 1998), lignina organosolv (Nimz y col., 1983; Cook y Sellers, 1989) o lignosulfonato (Singh y Chawla, 1991). La aplicación se centra por lo general en tableros aglomerados y contrachapados y la lignina estudiada procede además de distintos procesos papeleros. La elección de la lignina está basada en su precio y disponibilidad. Debido a la baja reactividad de la lignina hacia el formaldehído durante la formulación de estas resinas se comenzó a estudiar la incorporación de dicho polímero natural previamente modificado por hidroximetilación o por fenolación. Algunos de los autores plantean la incorporación de lignina organosolv hidroximetilada en las resinas resol (Frollini y col., 1994; Vázquez y col., 1997; Benar y col., 1999; Gonçalves y Benar, 2001). Los estudios con lignina Kraft o lignosulfonatos están menos extendidos (Enkvist, 1975; Wennerblom y Karlsson, 1976; Peng, 1994; Olivares y col., 1995; Danielson y Simonson, 1998, Alonso y col., 2005). La lignina, como componente de la resina, puede reaccionar con el formaldehído y con el fenol. Con el aumento de temperatura, los

grupos hidroximetilos reaccionan en las posiciones libres de otras unidades de lignina o de fenol para formar puentes metilénicos.

A pesar de haberse incrementado el uso de adhesivos sintéticos, los procesos basados en la modificación química de productos naturales -taninos, lignina, carbohidratos y aceites insaturados- ofrecen la oportunidad de producir una nueva generación de productos de alta calidad. Los materiales naturales, que presentan baja toxicidad, biodegradabilidad y disponibilidad, deben ser competitivos en términos técnicos y económicos en relación con los compuestos a los que sustituyen.

En la bibliografía se puede encontrar un gran número de ensayos en los que se utilizan ligninas como copolímeros de resinas fenol-formaldehído procedentes de diversos vegetales superiores, los cuales arrojan resultados muy similares. Los lignosulfonatos (Ahmad y Akhtar, 1992; Peng y col., 1993; Barry y col., 1993), procedentes del método al bisulfito, son los únicos que realmente se encuentran disponibles en gran cantidad y a un precio capaz de hacer atractiva la posibilidad de sustituir parte del fenol en las resinas fenol-formaldehído. Dentro de éstos, los amónicos se han presentado como los más adecuados por las siguientes razones:

- Parece establecido que las propiedades de las resinas fabricadas con lignosulfonatos amónicos son mejores que las de calcio y sodio (Calvé y col., 1988).
- Autores como Peng (1994) y Alonso y col., (2001) han comprobado que los lignosulfonatos amónicos poseen un mayor número de protones aromáticos frente a la sal sódica, lo que les confiere una mejor predisposición hacia la hidroximetilación.
- Los lignosulfonatos amónicos son más solubles en disolventes orgánicos que sus homólogos de calcio, sodio y magnesio (Allan y col., 1989).

Otros investigadores abogan, sin embargo, por los lignosulfonatos cálcicos, fundamentalmente por cuestiones de precio, ya que es en esta forma en la que suelen obtenerse directamente del efluente de la fabricación de pastas al bisulfito (Lewis y Lantzy, 1989). También se encuentra un buen número de trabajos en relación al empleo de lignosulfonatos sódicos (Ahmad y Akhtar, 1992; Barry y col., 1993; Peng y col.,

1993). En este caso, al igual que con los lignosulfonatos amónicos, se ha intercambiado el catión original, normalmente el calcio, por el deseado.

Para este trabajo, se ha seleccionado como materia prima el lignosulfonato amónico en polvo procedente de coníferas. En España, el principal suministrador de los mismos es Sniace, que representa a Borregaard LignoTech.

El proceso elegido para la modificación de la lignina en este trabajo, de acuerdo a los estudios previos llevados a cabo, es la hidroximetilación de los lignosulfonatos amónicos (Alonso y col., 2001; Alonso y col., 2005). Mediante este proceso se introducen grupos hidroximetilo ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ) en el anillo aromático de la molécula de lignina por reacción de ésta con formaldehído (Dolenko y Clarke, 1978). Con ello se consigue aumentar la reactividad de la lignina, ya que dichos grupos son los precursores de los enlaces metilénicos y dimetil-éter a través de los cuales se desarrolla el entrecruzamiento de las distintas moléculas de resina entre sí.

La formulación de las resinas ligno-fenólicas depende de las siguientes variables: el tipo de catalizador (bases o ácidos), el porcentaje de fenol sustituido por lignina, la relación molar catalizador/(fenol-lignina) y la relación molar formaldehído/(fenol-lignina). A su vez, el tipo de resina se puede clasificar atendiendo a cómo se incorpora la lignina durante la formulación, es decir, ya sea como relleno o como copolímero (Gardziella y col., 2000).

La síntesis de resinas resol con lignina modificada consta de tres etapas. En la primera se produce la adición de los fragmentos de lignina en posiciones *orto* del anillo aromático para obtener 3- ó 5-hidroximetilfenol derivados. Esta etapa de formación del aducto está seguida por la condensación entre los grupos hidroxilo de la lignina hidroximetilada y otros fragmentos de lignina (etapa de polimerización). A la temperatura de curado se forma un entrecruzado molecular tridimensional que termina por conferirle al material (adhesivo) un estado sólido, rígido.

La primera etapa de mezcla y reacción suele realizarse con agitación constante y a reflujo (Wooten y col., 1988; Astarloa y col., 2000a). A la hora de mezclar los reactivos se suele ajustar el pH de la mezcla inicial a valores de 8 o superiores (Astarloa

y col., 2000b). Otros autores se limitan a adicionar la cantidad de catalizador necesaria sin ajustar el pH (Klasnja y Kopitovic, 1992; Manfredi y col., 1999). Esta etapa, donde tiene lugar la formación del aducto, se puede llevar a cabo a una temperatura de 160°C durante 2 h (Nada y col., 1987), aunque habitualmente se realiza en un intervalo de 40-80°C y en tiempos de 2 a 4 h (Krzysik y Young, 1986; Olivares y col., 1995; Gardziella y col., 2000).

Las dosificaciones de reactivos varían entre 2:3-1:1 para las relaciones molares lignina/fenol (L/P), 1:1-3:1 para las relaciones molares formaldehído/fenol (F/P) y 0,01:1-1:1 para las relaciones molares hidróxido sódico/fenol (S/P) (Gardziella y col., 2000). Para regular el contenido en sólidos se añade el agua suficiente para obtener un porcentaje de aquél comprendido entre el 38 y 44,8 %. Con ello se logra además la disolución de todos los reactivos.

Cuando se eleva el porcentaje de lignina sustituido, aumenta la viscosidad de las resinas ligno-fenólicas (LPF), al igual que lo hace su solubilidad en disolventes orgánicos. O lo que es lo mismo, se produce un mejor entrecruzamiento entre el grupo fenol-lignina con el formaldehído. Otra de las propiedades que se ve afectada por la incorporación de lignina a la reacción es la resistencia mecánica del adhesivo. Así, la resina modificada tiene peores propiedades en este sentido que la resina sin modificar. Por lo tanto, la resistencia mecánica del adhesivo disminuye con el porcentaje de lignina añadido (Pranda y col., 1991).

Olivares y col., (1988) consiguió obtener resinas para contrachapados con un grado de sustitución de lignina Kraft del 20 %. Las propiedades mecánicas del contrachapado así obtenido fueron mejores que las de una resina resol convencional. Klasnja y Kopitovic (1992) alcanzaron sustituciones superiores al 50 % con lignina Kraft y lignosulfonatos, mientras que otros autores que emplearon lignina organosolv llegaron a sustituciones de entre un 20 y un 40 % (Vázquez y col., 1995).

La adición del formaldehído puede realizarse en distintos momentos de la reacción, lo que influye notablemente sobre las propiedades finales del prepolímero. Algunos autores dividen la cantidad de formaldehído a añadir en tres fracciones y las incorporan al principio de la reacción, cuando se alcanzan los 65°C y a partir de los

80°C (Pranda y col., 1991; Olivares y col., 1995; Sarkar y Adhikari, 2000). La adición del catalizador también se puede realizar por etapas en función de las temperaturas de reacción (Pranda y col., 1991; Olivares y col., 1995; Benar y col., 1999).

En la segunda etapa de la síntesis de la resina tiene lugar la formación de la red polimérica, de ahí su nombre: polimerización. Las temperaturas de reacción suelen ser de 85-95°C y los tiempos oscilan entre 2 y 7 h (Olivares y col., 1995). Algunos autores realizan al final de la reacción de polimerización una destilación a vacío a 75-80°C, previa neutralización de la resina con ácido bórico hasta pH 6,8-7 (Nada y col., 1987; Manfredi y col., 1999). Las resinas así obtenidas presentan viscosidades, medidas a 20°C, comprendidas entre 150 y 450 cP (Nada y col., 1987; Vázquez y col., 1995; Benar y col., 1999). En algunos casos se superan los 500 cP (Klasnja y Kopitovic, 1992; Vázquez y col., 1997; Danielson y Simonson, 1998). El contenido en sólidos oscila entre un 38 y un 55 % (Chung-Yung y Qiqing, 1989; Lorenz y Christiansen, 1995; Olivares y col., 1995; Vázquez y col., 1997). Por otra parte, el contenido de fenol libre es inferior al 0,5 % (Gardziella y col., 2000) y el del formaldehído libre menor de un 1 % (Wang y col., 1995). Finalmente, el tiempo de gelificación suele estar entre 17 y 30 min a 100°C.

#### **2.4. CURADO DE LAS RESINAS.**

El curado de las resinas consiste en el aumento del tamaño de sus moléculas a través de procesos de alargamiento, ramificación y entrecruzamiento de las cadenas hidrocarbonadas para formar una red tridimensional de elevado peso molecular.

El curado de las resinas termoestables es una de las etapas más importantes en el desarrollo de las propiedades de las resinas fenólicas. Es necesario caracterizar el proceso conforme avanza el entrecruzamiento del polímero. Para ello, se dispone de técnicas tales como el análisis calorimétrico de barrido diferencial (DSC), que aporta información acerca de los cambios entálpicos de la reacción de curado (Barton, 1973; Sebenik y col., 1974; Kay y Westwood, 1975; Llorente y col., 1991; Kazayawoko y col., 1992a y 1992b; Barry y col., 1993; Matuana y col., 1993; Montserrat y col., 1995; Cadenato y col., 1997; Park y col., 2000), o el análisis mediante espectroscopía infrarroja (FTIR), que permite conocer el mecanismo del proceso (Piccolo y col., 1997).

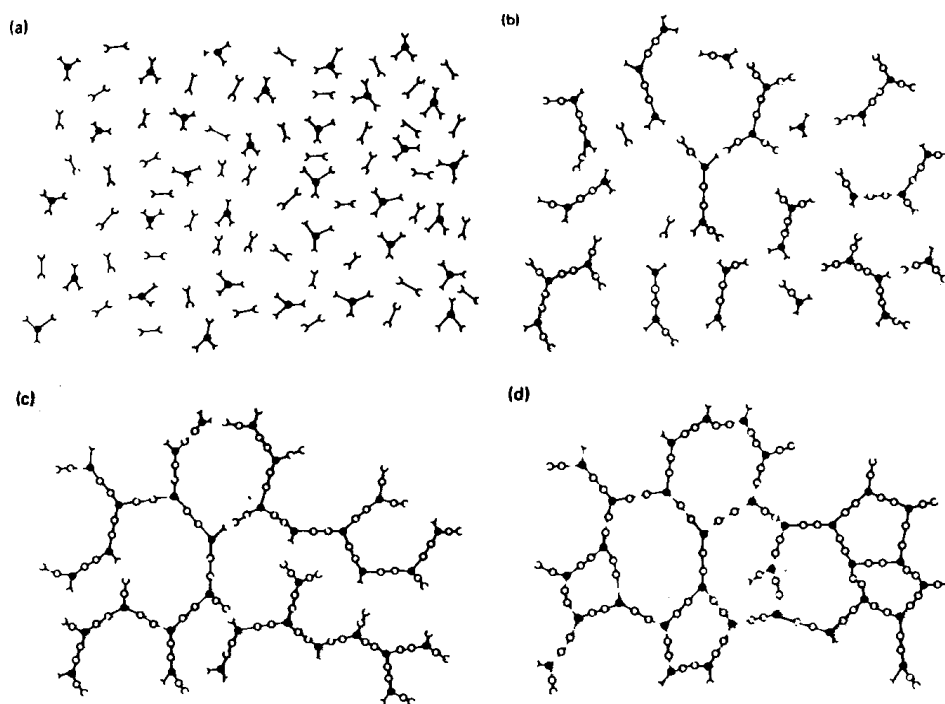
En este caso se habla de curado “químico”. El análisis (termo)mecánico-dinámico o DMA (Myers y col., 1991; Follensbee y col., 1993), el análisis termo-mecánico (estático) o TMA (Waage y col., 1991), las medidas reológicas (Peng y Riedl, 1994), etc., son técnicas que se utilizan para determinar los cambios de rigidez que experimenta el material; se obtienen diagramas TTT (tiempo-temperatura-transformación) para predecir el comportamiento del material, como posteriormente se comentará. Se trata en esta ocasión del llamado curado “mecánico”. En realidad, el curado es un único proceso, si bien, según las técnicas aplicadas para seguir su evolución, se distingue entre los términos químico y mecánico. Para tener una visión global del curado, se suele combinar dicha caracterización con modelos cinéticos al efecto. El curado, por otra parte, determina la bondad de una resina, sintetizada en unas condiciones dadas, con vistas a su aplicación final (Provdor, 1989). El curado de las resinas resol, líquidas una vez formuladas, da lugar a un producto sólido. En la Tabla 2.2 se recogen las propiedades de resinas fenol-formaldehído con distintas aplicaciones una vez sometidas al proceso de curado.

**Tabla 2.2.** Propiedades de las resinas fenol-formaldehído para algunas aplicaciones.

<b>Modificación</b>	Relleno de cuerda	Relleno de celulosa	Moldeo
<b>Forma</b>	Láminas	Láminas	Tubos, otros
<b>Fabricación</b>	Moldeo a presión	Moldeo a presión	Calentamiento
<b><u>Propiedades eléctricas</u></b>			
Resistividad- $\Omega$ cm	$10^{11}$ - $10^{12}$	$10^{11}$ - $10^{13}$	$1,0 \cdot 7 \cdot 10^{12}$
Constante dieléctrica, 60cp	7-10	5-9	6,5-7,5
<b><u>Propiedades mecánicas</u></b>			
Modulo Elástico, $10^3$ psi	900-1.300	800-1.200	4-5
Resistencia Tensión, psi	6.000-9.000	6.500-8.500	6.000-9.000
Dureza Rockwell	-	M 110 - M 120	M 93 - M 120
<b><u>Propiedades térmicas</u></b>			
Calor específico, cal/g	-	0,35-0,40	-
<b><u>Resistencia química</u></b>			
Álcalis fuertes	Pobre	Pobre	Pobre
Alcoholes	Buena	Buena	Buena
Ésteres	Media o buena	Media o buena	Media o buena
Hydrocarburos alifáticos	Media o buena	Excelente	Media o buena
Hydrocarburos aromáticos	Media o buena	Excelente	Excelente
Aceites	Buena	Excelente	Excelente

### 2.4.1. Descripción del proceso.

El curado es un proceso complejo que tiene lugar en varias etapas, como muestra la Figura 2.7. En primer lugar, al someter al prepolímero formulado (etapa a) a la acción del calor, sus cadenas lineales empiezan a crecer y a ramificarse simultáneamente b, alcanzando el material la etapa c, es decir, el momento previo al punto de gel o de gelificación. La transformación irreversible de líquido viscoso a sólido elástico, momento en el que ya se podría identificar una red polimérica, se denomina punto de gelificación. Es decir, en este punto coexisten en equilibrio el líquido viscoso y el sólido elástico. Conforme la reacción prosigue, el peso molecular se incrementa rápidamente al continuar la condensación de cadenas entre sí. Finalmente, se produce el entrecruzamiento completo o etapa d del polímero termoestable.



**Figura 2.7.** Representación de las distintas etapas del curado. a) prepolímero, b) ramificación de las cadenas consecuencia del inicio del proceso de curado de la resina, c) punto de gel de la resina, d) curado completo de la resina.

La *gelificación*, que es una característica de los polímeros termoestables, tiene lugar en una primera etapa perfectamente definida y depende de la funcionalidad, reactividad y estequiometría de los reactantes. Esta etapa no puede ser detectada por técnicas sensibles sólo a la reacción química, como por ejemplo la calorimetría de

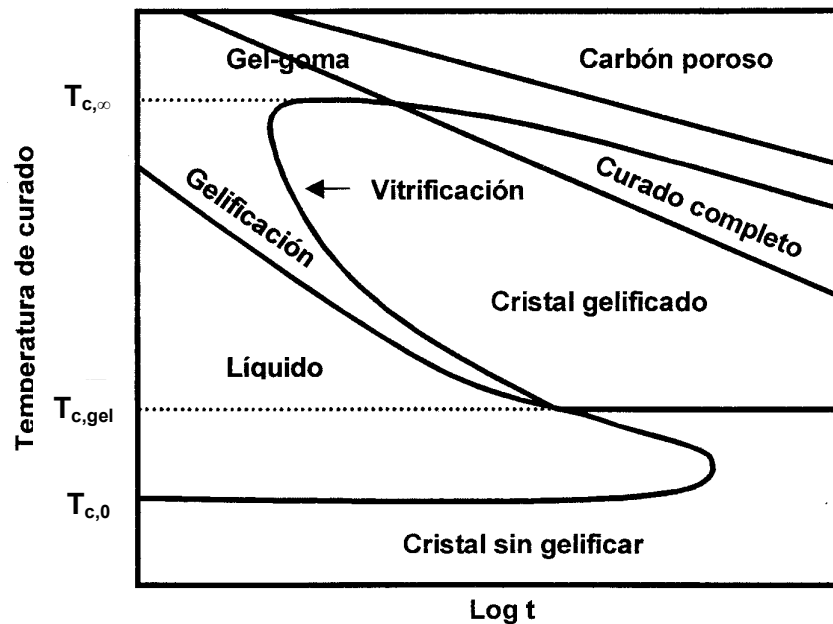
barrido diferencial (DSC) o la termogravimetría (TGA), sino que su seguimiento se debe realizar mediante técnicas capaces de determinar cambios físicos en el sistema; tal es el caso de las técnicas reológicas. Después del punto de gelificación, la reacción continúa su progresión, produciéndose un aumento del entrecruzamiento tal, que se forma un sólido insoluble e infusible constituido por una red infinita tridimensional.

La *vitrificación*, que consiste en la transformación de un líquido viscoso o de un sólido elástico o de ambos estados en una estructura vítrea amorfa, tiene lugar cuando se alcanza la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Durante la vitrificación se produce la práctica interrupción del curado, ya que en el estado vítreo dicho proceso es extremadamente lento. La causa de esta disminución se debe a que la cinética del proceso global pasa a estar controlada por la difusión de los reactantes en lugar de por la reacción química y su movilidad es prácticamente nula, deteniéndose el curado.

La gelificación y la vitrificación son los dos fenómenos que experimenta toda resina termoestable durante su curado. La identificación de estos fenómenos en el polímero es fundamental para decidir cómo curarlo. Los diagramas de curado son una herramienta muy útil por toda la información que aportan sobre el estado físico de la resina; se distinguen tres tipos de diagramas. El primero de ellos, el más extendido, es el diagrama de tiempo-temperatura-transformación (TTT), el cual fue desarrollado por Gillham (1980) y Enns y col., (1981). En este tipo de diagrama se pueden identificar las curvas de conversión y el intervalo de temperaturas que conducen a la gelificación o a la vitrificación del polímero. El diagrama TTT también permite conocer la temperatura de transición vítrea de la resina, la temperatura de transición vítrea gel ( $T_{c,gel}$ ), la cual es la temperatura a la cual la gelificación y la vitrificación ocurren simultáneamente, la temperatura de transición vítrea del polímero cuando cura completamente, y el par tiempo-temperatura de un ciclo de curado.

En la Figura 2.8 se muestra un diagrama TTT, el cual puede ser generado a través de medidas con DMA o reología mediante distintos tipos de deformación (Yu y col., 2006). Se puede observar que a temperaturas inferiores ( $T_{c0}$ ) a la de transición vítrea de la resina, la reacción transcurre muy lentamente.  $T_{c0}$  sirve para definir la temperatura a la cual la resina se puede almacenar sin que la reacción prosiga. Entre  $T_{c0}$  y  $T_{c,gel}$  la resina líquida reacciona hasta alcanzar la temperatura de transición vítrea, que

coincide con la temperatura de curado, momento en que comienza la etapa de vitrificación. En este caso, la reacción está controlada por la difusión. Por ello, a  $T_{c,gel}$  se la conoce como la temperatura de curado en la cual vitrificación y gelificación se producen simultáneamente.



**Figura 2.8.** Diagrama de tiempo-temperatura-transformación (TTT).

En el intervalo  $T_{c,gel}-T_{c,\infty}$  el fenómeno de gelificación precede al de vitrificación, de manera que la resina se entrecruza formando una red, la cual crece conforme se alcanza la temperatura de transición vítrea, que coincide con la temperatura de curado. Por encima de  $T_{c,\infty}$ , temperatura mínima de curado que se requiere para completar el proceso, la resina permanece con una consistencia gomosa después de la gelificación, si no se produce otra reacción, como puede ser el entrecruzamiento oxidativo del polímero.

Otro diagrama que permite analizar el curado de un polímero termoestable es el de conversión-temperatura-transformación (CTT), desarrollado por Adabbo y Williams (1982). En este diagrama se relacionan entre sí la conversión química de la resina, la temperatura de transición vítrea y la transformación estructural debida al curado. Finalmente, está el diagrama de transición vítrea-temperatura-propiedad ( $T_g$ TP). El planteamiento de este diagrama difiere de los otros dos anteriores porque relaciona las propiedades finales del polímero con las temperaturas de curado y de transición vítrea.

El diagrama TTT es una herramienta muy útil para el estudio de estos fenómenos (Ramis y Salla, 1995; Cadenato y col., 1997; Yu y col., 2006). Yang y Lee (1987) establecieron el tiempo de gel ( $t_{gel}$ ) de resinas de poliéster por viscosimetría y el grado de gelificación ( $\alpha_{gel}$ ) alcanzado por calorimetría. Mijovic y col., (1993) emplearon la técnica de espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier para determinar el  $\alpha_{gel}$ . Riesen y Sommerauer (1983) calcularon el tiempo de gel de una resina epoxi aplicando una fuerza periódica mediante TMA. El grado de conversión del gel se midió por DSC. Hofmann y Glasser (1990) y Teil y col., (2004), también con resinas epoxi, calcularon el  $t_{gel}$  por análisis mecánico-dinámico (DMA).

Una de las dos metodologías más empleadas en la determinación de la temperatura de transición vítrea consiste en curar el material a diferentes tiempos y temperaturas. El grado de conversión se establece por DSC a partir del calor residual del curado. Así se puede construir una única curva “maestra” que relacione  $T_g$  con la conversión de curado. El segundo método se basa en el seguimiento del curado de la resina por técnicas sensibles a los cambios físicos que experimenta la resina merced a su vitrificación; es el caso del DMA, donde el tiempo de vitrificación es medido directamente como el tiempo que necesita el material para alcanzar el valor mínimo de  $\tan \delta$  (cociente entre el módulo viscoso y el módulo elástico) a una temperatura dada.

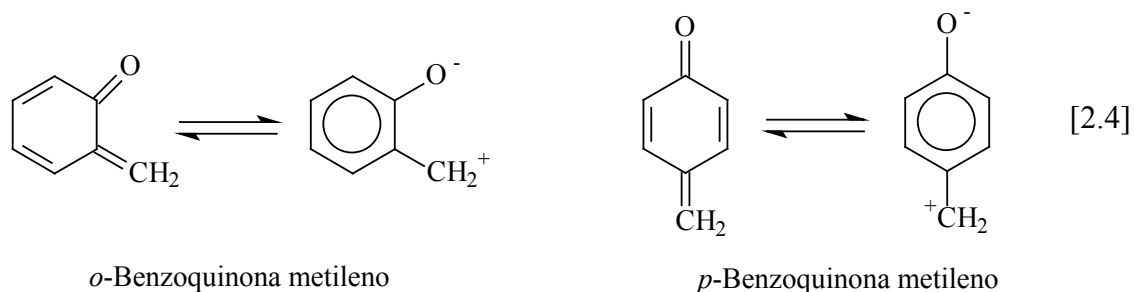
Todas estas técnicas analíticas se han utilizado profusamente con resinas epoxi. En la bibliografía existen algunos trabajos que han estudiado el curado de las resinas fenólicas por DSC (Laza y col., 2002; Alonso y col., 2004; Wang y col., 2005), TMA (Alonso y col., 2006a) incluso por DMA (Markovic y col, 2001; Hwang y col., 2004), pero el estudio reológico del curado de este tipo de material empleando un reómetro mediante análisis isoterma y dinámico resulta de todo punto original.

#### **2.4.1.1. Reacción de entrecruzamiento de resol.**

La resina *resol* es un prepolímero termoestable que no necesita agentes o aditivos para el curado de la misma. La preparación de adhesivos a partir de estas resinas se basa en el curado térmico del prepolímero por policondensación. Hay resoles especiales a los que se les adiciona ésteres de ácidos carboxílicos, anhídridos, amidas o carbonatos para acelerar su proceso del curado. Durante el curado, el peso molecular del

prepolímero aumenta hasta dar lugar a un gel (intermedio de la etapa-b, Figura 2.7), el cual no es muy soluble en el medio de reacción (agua o alcohol). Mientras el disolvente se volatiliza durante el calentamiento, la resina resol evoluciona hasta llegar a ser un sólido rígido.

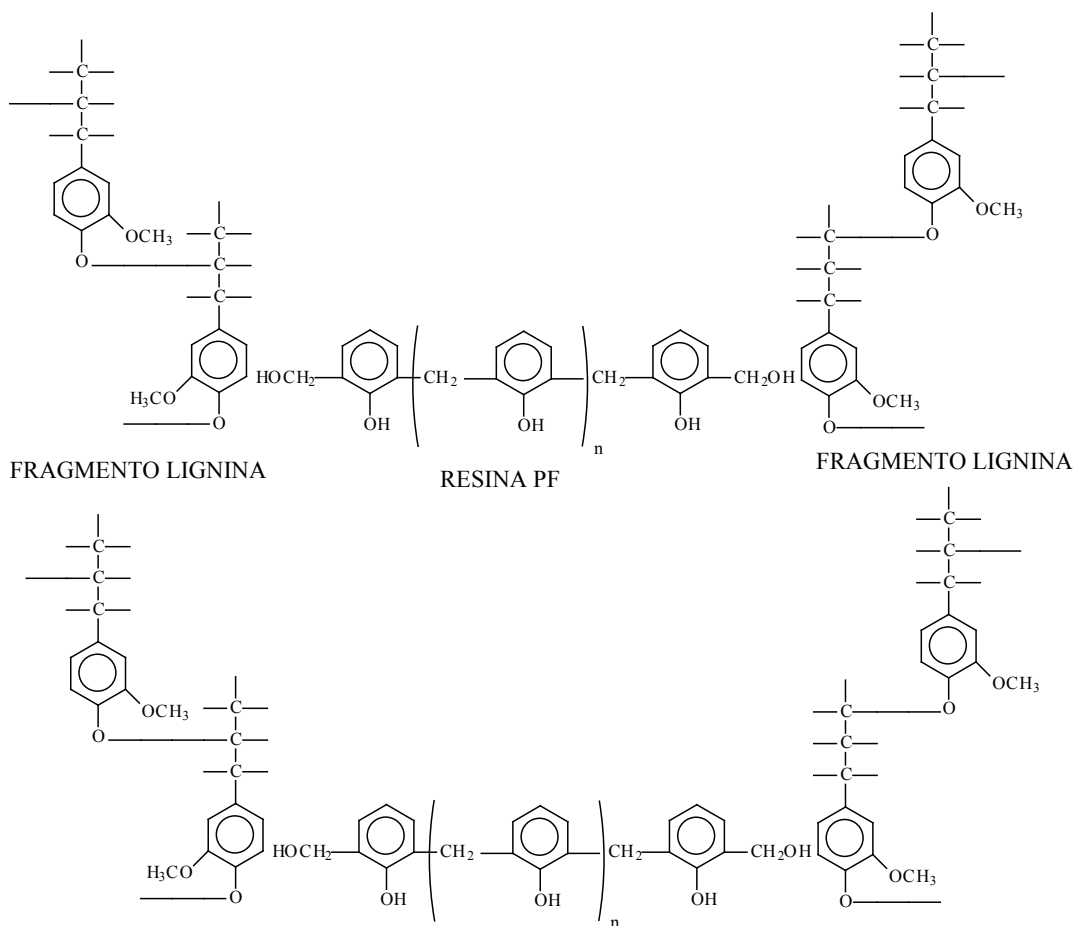
El mecanismo del proceso de entrecruzamiento de las resinas resol es a través de  $\text{CH}_2$ -quinona (MQ) como intermedio de reacción (Von Euler, 1942; Hultzs, 1948). La estructura de los MQ (*orto* o *para*) se puede expresar como un híbrido de resonancia entre la estructura quinoide y la bencenoide (tautomería ceto-enólica), tal como se describe seguidamente:



Hultzs (1948) propone que las MQ se obtienen durante el curado a partir de éteres dibencílicos. Sin embargo, von Euler (1942) sugiere la generación directa de MQ a partir de fenoles hidroximetilados. Las reacciones más importantes de entrecruzamiento en el intervalo de temperaturas 130-180°C se producen vía ión carbonio, como indican los esquemas [2.5], [2.6] y [2.7].



Esta etapa de gelificación corresponde a la formación de una red infinita constituida por macromoléculas entrecruzadas. Esto ocurre cuando el grado de curado se encuentra entre el 55 y el 80 % de su extensión. En la etapa de vitrificación, previa a la finalización del curado, se produce la transformación del líquido viscoso, del gel elástico o de ambos estados en una estructura vítrea, tal como se adelantó para las resinas convencionales, sin lignina. Se ha observado que durante el proceso de curado los puentes metilénicos son las uniones termodinámicamente más estables. La incorporación de lignina en las resinas requiere un mayor tiempo de curado que las resinas resoles puras, ya que la reactividad de la lignina es mucho menor que la del fenol, reactivo parcialmente sustituido.



**Figura 2.9.** Copolimerización de la lignina con resinas PF resol.

### **3. REOLOGÍA DE POLÍMEROS TERMOESTABLES.**



### **3. INTRODUCCIÓN A LA REOLOGÍA.**

Etimológicamente el término reología deriva del griego ρεω, fluir, y λογος, mundo, ciencia. De hecho, los primeros objetivos de esta ciencia se centraban en el estudio del flujo de fluidos. El término “reología” fue acuñado por el profesor Bingham del Colegio Lafayette, en Indiana. La reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia. Esta definición fue aceptada cuando se fundó la Sociedad Americana de Reología en 1929. La reología tal y como se entiende hoy en día tiene un campo de aplicación mucho más amplio, ya que abarca casi todos los aspectos de la deformación de los cuerpos bajo la influencia de fuerzas externas. De este modo, la reología puede definirse como *la ciencia cuyo objetivo de estudio es la respuesta de la materia bajo la acción de una fuerza, es decir, el estudio de la deformación o el movimiento de la materia causado por las fuerzas de contacto* (Barnes y col., 1993; Mezger, 2006).

#### **3.1. TENSIONES Y DEFORMACIONES.**

Los materiales pueden estar sometidos a diferentes tipos de deformaciones entendiéndose por deformación un cambio en la forma del material.

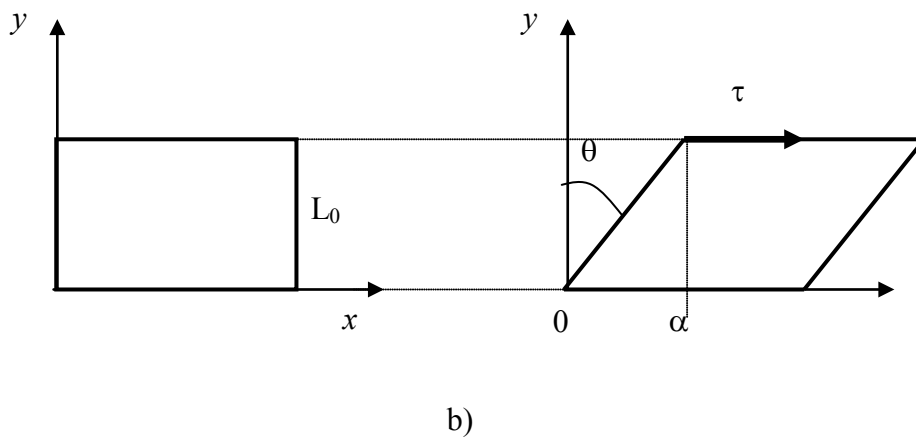
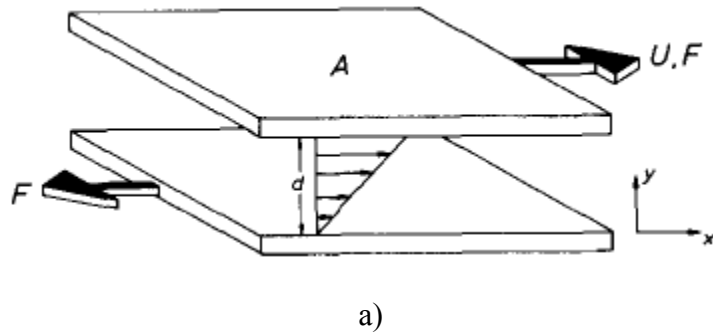
La **elasticidad** es la capacidad de un material para asimilar la energía mecánica aplicada sobre él para conseguir una deformación con el fin de recuperar su forma original cuando cesa la fuerza causante de la deformación.

La **viscosidad** es una medida de la resistencia ofrecida al flujo por un material, y refleja la capacidad del mismo para disipar la energía de deformación en forma de calor (por rozamiento entre las partículas que lo constituyen) a través del flujo. Un material puede responder a la aplicación de una determinada fuerza mediante un comportamiento elástico o mediante un comportamiento viscoso, sin embargo, lo más habitual es que lo haga como combinación de ambos mecanismos. Este comportamiento combinado se denomina **viscoelasticidad**.

En las medidas reológicas, la fuerza de deformación se expresa como **tensión** ( $\sigma$ ), o fuerza por unidad de área. El grado de deformación aplicado a un material se denomina simplemente **deformación** ( $\gamma$ ), y se expresa en términos relativos como la deformación producida respecto a las condiciones iniciales de la muestra (generalmente en tanto por uno o tanto por ciento). Las deformaciones simples, entendiéndolas como cambios en la forma del material, pueden ser de dos tipos: de cizalla simple (donde el material se deforma en un plano confinado entre dos superficies) o lineales (donde el material se comprime o expande). Las deformaciones a las que serán sometidas las muestras en el presente trabajo serán las de cizalla y torsión, descritas con mayor profundidad a continuación.

### **3.1.1. Deformación por cizalla.**

Un tipo particular de deformación es la deformación por cizalla. A diferencia de las deformaciones por compresión o expansión, en un esfuerzo de cizalla la fuerza aplicada es paralela al plano de la superficie que se deforma, lo que provoca el movimiento relativo entre las distintas capas paralelas de partículas que forman el material (Figura 3.1.).



**Figura 3.1** a) Representación del perfil de velocidad generado por dos planos paralelos separados por una distancia  $d$  en un fluido situado entre ambos moviéndose el plano superior con una velocidad  $U$ . b) Representación de la deformación angular elástica de un material hookiano deformado por cizalla.

La deformación producida es difícil de definir, ya que las dimensiones están cambiando en direcciones no perpendiculares a la fuerza aplicada. Lo más habitual es definir la deformación ( $\gamma$ ) en función de un ángulo de deformación ( $\theta$ ) o de su tangente, calculada como la deformación producida en dirección paralela a la dirección de la fuerza aplicada ( $\alpha$ ) dividida por la longitud del sólido en dirección perpendicular a esa misma fuerza aplicada ( $L_0$ ), esto es:

$$\tan \theta = \frac{\alpha}{L_0} = \gamma \quad [3.1]$$

La tensión de cizalla ( $\tau$ ) se define como la fuerza aplicada paralela a una cara o plano del material por el área de dicha superficie. El módulo de cizalla ( $G$ ) viene entonces definido como una constante de proporcionalidad entre la tensión de cizalla y

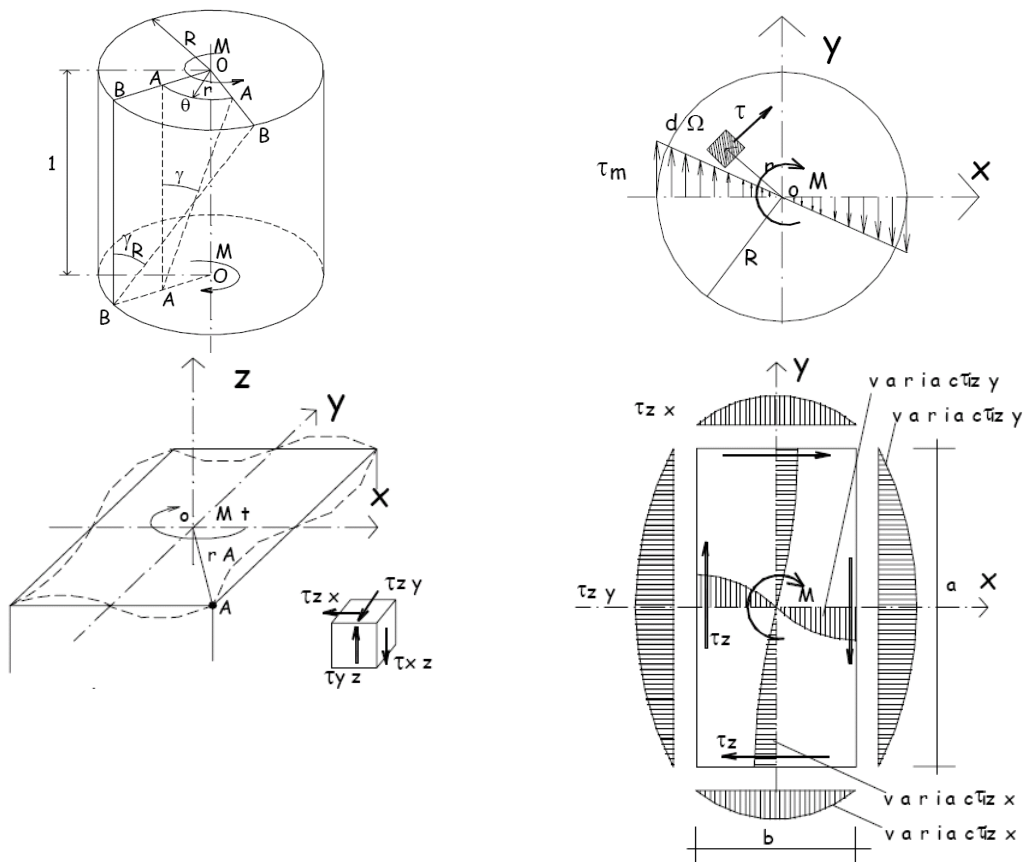
la deformación de cizalla. Es la misma ley de Hooke, pero aplicada a una deformación causada por la acción de la cizalla:

$$\tau = G \cdot \gamma \quad [3.2]$$

Análogamente puede definirse una capacitancia de cizalla (J) como el inverso del módulo de cizalla (Areizaga y col., 2000).

### 3.1.2. Deformación por torsión

La deformación por torsión (Figura 3.2) se basa en someter a una muestra colocada entre dos elementos mecánicos (dos platos paralelos o dos cilindros coaxiales) a una deformación de cizalla en forma de torsión. Esta deformación puede ser impuesta a velocidad constante, a tensión constante o incluso de manera oscilatoria.



**Figura 3.2** Representaciones de la deformación por torsión en un cuerpo cilíndrico y en otro de geometría cuadrada.

El ángulo  $\gamma$  es el “ángulo de distorsión” de la sección. El ángulo con que giran ambas secciones será  $\theta$ . Las tensiones tangenciales varían linealmente con el radio, alcanzando su valor máximo en el borde de la sección. De acuerdo con la ley de Hooke:

$$\tau = G \cdot \gamma = \frac{\gamma_R}{R} \cdot G \cdot r = \theta \cdot r \dots \quad [3.3]$$

### **3.2. COMPORTAMIENTO REOLÓGICO.**

Un material puede presentar un comportamiento elástico o viscoso, cualquiera de los dos como se explicó anteriormente, o ambos de manera simultánea, en función de las condiciones a las que se vea sometido. Así pues, dependiendo de la tensión y la duración de la misma, en el material podrá saberse qué comportamiento de los dos resultará ser el dominante.

La elasticidad y la viscosidad resultan más fácilmente comprensibles cuando las asociamos con los conceptos más generales y comunes de sólidos y líquidos. De cualquier modo, es necesario especificar que, tanto para sustancias a las que asociamos una pauta habitual como sólidos, como para otras para las cuales el comportamiento líquido es el conocido en circunstancias normales, se pueden observar procederes distintos a los convencionales sometiendo a estos materiales a condiciones de deformación y frecuencias para las cuales su comportamiento reológico llegue a resultar incluso inverso al esperado: comportamiento viscoso para el *sólido común*, y elástico para el material que comúnmente asemeja su comportamiento al de un *líquido ideal*.

En virtud de lo comentado, resulta más conveniente y exacto emplear los comportamientos como medio de caracterización reológica en lugar de emplear un conjunto de materiales, dado que éstos, en función de las condiciones a las que se encuentren sometidos, pueden responder de forma inesperada.

Para determinar en función de una escala de tiempos el comportamiento de un material se define en reología el *Número de Deborah* (De) introducido y definido por el Prof. Marcus Reiner, uno de los fundadores de la reología moderna. La denominación de este número proviene de la conocida cita del libro de los Jueces del Antiguo

Testamento, en el cual se le atribuye a Deborah lo siguiente: “Las montañas fluyen ante el Señor...”. Esta cita expresa la idea de que todo fluye si se espera el tiempo necesario; así, como expresa la cita bíblica, incluso las montañas fluyen. El *Número de Deborah* es un número adimensional que, en función de su valor, nos indica si un material se comporta más como un sólido ideal –no fluye–, o como un fluido ideal:

$$De = \frac{\tau}{t} \quad [3.4]$$

Los parámetros de la ecuación son:  $t$ , tiempo característico para la deformación que está siendo observada;  $\tau$ , tiempo característico del material en observación. De este modo, un sólido ideal -definido con posterioridad en este capítulo- tendrá un valor de  $t$  infinito, mientras que será cero en el caso de un líquido Newtoniano o ideal -de igual modo definido a lo largo de este capítulo-. Así pues, valores altos del número de *Deborah* se corresponden con comportamientos típicamente sólidos, mientras que valores bajos muestran un comportamiento para el material acorde con el de un líquido ideal.

### **3.2.1. Sólido ideal**

La ley de Hooke describe el comportamiento mecánico de un sólido ideal o *hookiano*. Para dicho sólido ideal, la ley de Hooke establece que la deformación producida es proporcional a la tensión aplicada sobre el mismo. La relación de proporcionalidad entre la tensión ( $\tau$ ) y la deformación ( $\epsilon$ ) es el *módulo elástico* o *módulo de Young* ( $E$ ):

$$\tau = E \cdot \epsilon \quad [3.5]$$

El módulo elástico es una medida de la elasticidad, lo que refleja la capacidad del material para almacenar la energía mecánica correspondiente al trabajo realizado por la fuerza aplicada como energía potencial. Cuando cesa la fuerza, un sólido ideal transforma esta energía en energía cinética volviendo al estado original.

En los materiales reales el valor del módulo elástico permanece constante en la llamada “**región lineal**”, donde se cumple que la deformación es proporcional a la fuerza aplicada. En la mayoría de estos materiales cuando se supera un cierto valor de la deformación el valor de E disminuye.

### **3.2.2. Fluido ideal**

La ley de Newton describe el comportamiento mecánico de un fluido viscoso ideal. Cuando el fluido se mueve debido a la aplicación de una fuerza, su velocidad de deformación es proporcional a la tensión aplicada. Dicha constante de proporcionalidad se denomina *coeficiente de viscosidad* del líquido, o simplemente *viscosidad*, ( $\mu$ ):

$$\tau = \mu \cdot \frac{d\gamma}{dt} \quad [3.6]$$

Físicamente, la viscosidad representa la resistencia que presentan las moléculas de un fluido a su separación. Se dice que un fluido es newtoniano cuando la viscosidad no depende de la velocidad de deformación ni del historial de deformaciones. Dicho fluido al cesar la tensión es incapaz de recuperar, ni siquiera parcialmente, la forma original en que sus moléculas se organizaban. Sobre él se ha producido una deformación permanente, de forma que la energía mecánica suministrada se ha disipado totalmente en forma de calor generado por los roces entre las moléculas.

### **3.3. MATERIALES VISCOELÁSTICOS.**

Se define como material viscoelástico aquel cuyo comportamiento tiene una componente elástica y otra viscosa, de forma que parte de la energía comunicada al someterle a una determinada tensión se almacena como energía potencial al estilo de los sólidos ideales y otra parte se disipa como hacen los fluidos. Por esta razón suele decirse que los materiales viscoelásticos tienen un comportamiento intermedio entre el de un sólido ideal y el de un fluido newtoniano (Ferry, 1980).

Son viscoelásticos los polímeros en estado sólido, los polímeros fundidos y sus disoluciones o dispersiones (pinturas, adhesivos, etc.). Pero también se da un

comportamiento parecido en el caso de alimentos como la mayonesa, fluidos orgánicos como la sangre o el líquido sinovial, o en otros sistemas como las pastas dentífricas o los asfaltos.

### **3.3.1. Región lineal viscoelástica.**

Todos los líquidos estructurados tienen un estado natural de reposo que representa un estado de mínima energía para su ordenación estructural. Cuando estos líquidos se deforman, las fuerzas termodinámicas actúan de inmediato para restablecer su estado de mínima energía, de forma similar a como lo haría un muelle para recuperar su forma original. Como ocurre en un muelle, el movimiento para restablecer el estado de mínima energía implica la necesidad de almacenar energía potencial, lo que supone la existencia de una fuerza elástica que intenta recuperar el estado inicial. Este tipo de energía es el fundamento de la elasticidad de los líquidos estructurados (Barnes, 2000). Algunos ejemplos de estados de mínima energía son:

- Una red polimérica enrollada con una configuración arbitraria y sin forma.
- Una distribución espacialmente arbitraria de partículas en una suspensión en reposo.

En un primer momento, las fuerzas de restablecimiento aumentan de forma lineal con la deformación producida respecto del estado de reposo, sin embargo, a partir de un cierto valor de la deformación, la relación entre ambas variables disminuye de forma que para grandes deformaciones se alcanza un estado estacionario y la fuerza elástica se hace constante. La región donde la relación tensión-deformación es lineal se denomina *región lineal viscoelástica* y la que se encuentra más allá de ella se conoce como *región viscoelástica no lineal* (Barnes, 2000).

La aplicación de tensión sobre este tipo de materiales estructurales provoca variaciones en su microestructura y cuando las fuerzas elásticas aplicadas alcanzan valores altos, los cambios en la microestructura son tan radicales que implican que las propiedades del material sean diferentes según se miren en la dirección de la deformación ejercida o en otra: el material se ha vuelto anisótropo (Barnes, 2000).

### **3.3.2. Caracterización de fluidos viscoelásticos.**

La caracterización de un fluido viscoelástico mediante reometría se realiza utilizando tres tipos de ensayos:

- Ensayos oscilatorios o dinámicos.
- Ensayos de transición.
- Ensayos estáticos.

Aunque se puede realizar una amplia variedad de experimentos diferentes para cada tipo de ensayo, solamente se van a describir aquellos que se emplearán en este trabajo, que corresponden al del grupo de ensayos oscilatorios o dinámicos.

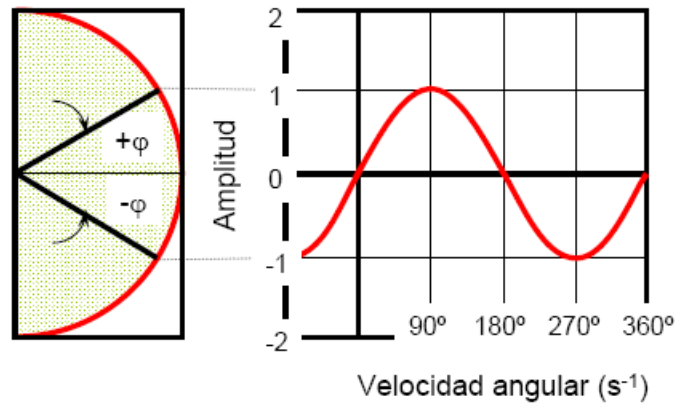
#### **3.3.2.1. Ensayos oscilatorios o dinámicos.**

Los ensayos dinámicos consisten en la aplicación de una deformación de tipo sinusoidal con una amplitud  $\gamma_0$  y una velocidad angular,  $\omega$ :

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega \cdot t) \quad [3.7]$$

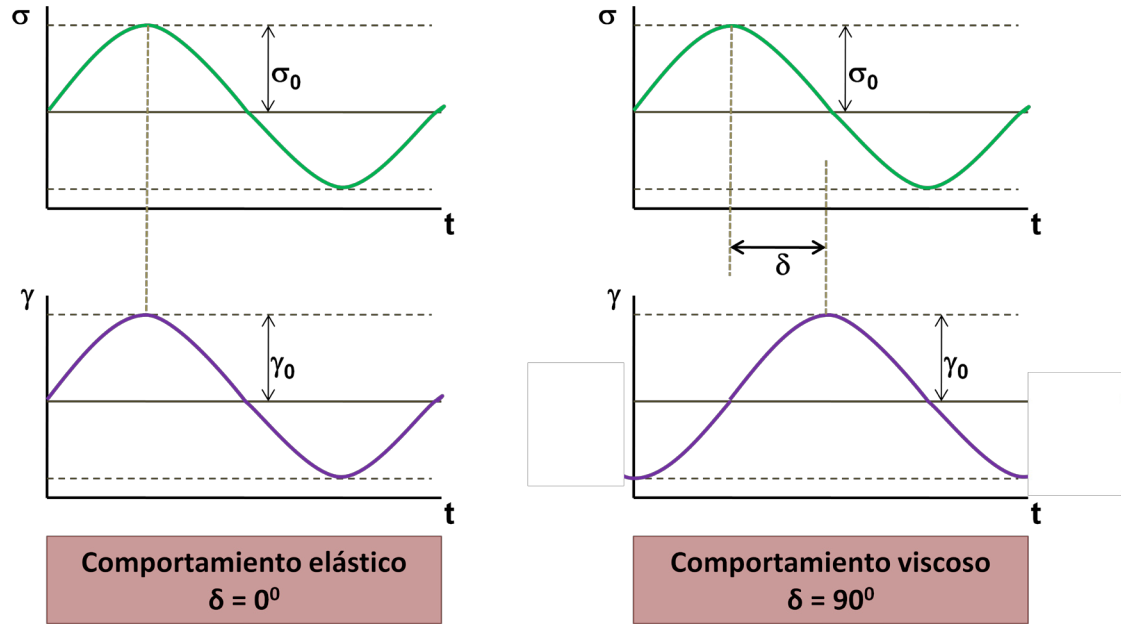
El reómetro mide la tensión resultante,  $\tau$ , que tendrá una amplitud  $\tau_0$  y un ángulo de fase respecto de la deformación  $\delta$ , Figura 3.3:

$$\tau = \tau_0 \text{sen}(\omega \cdot t + \delta) \quad [3.8]$$



**Figura 3.3.** Ensayo dinámico aplicando una deformación sinusoidal.

Si la muestra se comporta como un sólido elástico ideal, la tensión resultante es proporcional a la amplitud de la deformación según la ley de Hooke, y las señales sinusoidales de tensión y deformación estarán en fase (Figura 3.4a). Si la muestra se comporta como un fluido viscoso ideal, entonces la tensión es proporcional a la velocidad de deformación (primera derivada de la deformación) y las señales se encuentran desfasadas, siendo la diferencia entre los ángulos de fase  $\delta = \theta_\gamma - \theta_\tau = 90^\circ$  (Figura 3.4b).



a)

b)

**Figura 3.4.** Resultados de un ensayo dinámico: a) para un sólido ideal, b) para un líquido newtoniano

En el caso de materiales viscoelásticos, el ángulo de fase entre la tensión y la deformación tiene un valor comprendido entre los extremos del comportamiento elástico y el comportamiento viscoso. En esos casos la tensión generada por un material viscoelástico, que se mide en un experimento dinámico, se denomina *tensión compleja* ( $\tau^*$ ), cuyo módulo coincide con la amplitud máxima ( $|\tau^*| = \tau_0$ ). Esta tensión puede separarse en dos componentes: una *tensión elástica* ( $\tau'$ ) en fase con la deformación (ecuación 3.9) y una *tensión viscosa* ( $\tau''$ ) en fase con la velocidad de deformación ( $d\gamma/dt$ ) pero con un desfase de  $90^\circ$  respecto a la deformación (ecuación 3.10).

$$\tau' = |\tau^*| \cdot \cos \delta \quad [3.9]$$

$$\tau'' = |\tau^*| \cdot \text{sen} \delta \quad [3.10]$$

Las tensiones elástica y viscosa representan el comportamiento como sólido elástico ideal y fluido viscoso ideal, respectivamente. Ambas viscosidades pueden relacionarse con las propiedades del material mediante la relación tensión-deformación o módulo de cizalla.

El *módulo de cizalla complejo* ( $G^*$ ) mide la resistencia total de los materiales a la deformación y su valor corresponde a la relación entre la tensión compleja y la deformación. El módulo de cizalla complejo puede entenderse como la suma compleja de las componentes elástica y viscosa del material, que se representarán respectivamente por el *módulo elástico* ( $G'$ ) y el *módulo viscoso* ( $G''$ ) según muestra la ecuación 3.11.

$$G^* = \tau^* / \gamma = G' + iG'' \quad [3.11]$$

El *módulo elástico o de almacenamiento* ( $G'$ ) corresponde a la relación entre la tensión elástica y la deformación, y representa la capacidad del material de almacenar energía por su comportamiento elástico:

$$G' = \tau' / \gamma = |\tau^*| \cdot \cos \delta \quad [3.12]$$

La relación entre la tensión viscosa y la deformación se denomina *módulo viscoso o de pérdida* ( $G''$ ) y refleja la capacidad del material para disipar la energía en forma de calor:

$$G'' = \tau'' / \gamma = |\tau^*| \cdot \sin \delta \quad [3.13]$$

Cuando dichos módulos se obtienen empleando una geometría lineal en vez de mediante cizalla, el módulo se representa mediante la letra E en vez de usar la letra G.

Otro parámetro viscoelástico es la *tangente de delta o de pérdida* ( $\tan \delta$ ), que relaciona el módulo elástico y viscoso, lo que permite tener un conocimiento en términos relativos del comportamiento elástico y viscoso de la muestra. Se expresa como:

$$\tan(\delta) = G''/G' \quad [3.14]$$

Cuando lo que se mide en un experimento oscilatorio es la viscosidad se puede hablar en los mismos términos que con el módulo de cizalla. Así, tendremos una viscosidad compleja ( $\eta^*$ ), con sus respectivas componentes elástica ( $\eta'$ ) y compleja ( $\eta''$ ) en los términos de la ecuación:

$$\eta^* = G^* / \omega = \eta' + i\eta'' \quad [3.15]$$

### 3.3.2.2. Ensayos de transición.

Se aplica al material una tensión constante o, mediante una tensión dada se provoca una deformación constante durante un período corto de aplicación. Estos ensayos permiten determinar el tiempo que tarda en estabilizarse la muestra para una cierta velocidad de deformación. Es un ensayo previo al de flujo, porque se necesita conocer el tiempo de estabilización de la muestra para poder realizar el barrido de velocidad de deformación estático.

### 3.3.2.3. Ensayos estáticos.

Los ensayos estáticos que permite realizar el reómetro son los *barridos de velocidad de deformación*. Estos análisis se pueden dar para una única velocidad o bien emplearse para determinar un intervalo. A su vez, para cada una de las velocidades de deformación se ha de determinar si se trabaja utilizando una deformación en un único sentido o, por otro lado, se aplica en estático en ambos sentidos y se toma el valor medio. Estos ensayos permiten determinar el tipo de flujo y los resultados se pueden ajustar a diferentes modelos viscoelásticos y de fluencia.

### 3.3.3. Modelizado del comportamiento viscoelástico.

En reología mediante las llamadas *ecuaciones constitutivas* (Larson, 1988; Barnes y col., 1993; Larson, 1999; Fluent, 2001) se relacionan las tensiones causadas en función de las deformaciones experimentadas por el material. De este modo, como se ha hecho anteriormente a la hora de describir tanto el sólido ideal como el fluido ideal, se podrá obtener una ecuación constitutiva para cada material.

Las ecuaciones constitutivas pueden deducirse a través del estudio desde un punto de vista microrreológico, así como desde un punto de vista macrorreológico. En el primero de los casos se consigue modelizar el comportamiento del material polimérico mediante el estudio de su comportamiento intermolecular, ya sea entre moléculas del propio polímero, así como, cuando éste se encuentre en disolución, entre el polímero y el disolvente. En el caso de una aproximación macromolecular se trata el material o medio de estudio como un medio homogéneo y continuo.

Existen múltiples aproximaciones matemáticas utilizadas como ecuaciones constitutivas para distintos materiales. Los modelos matemáticos utilizados pueden clasificarse en dos grupos fundamentalmente: modelos diferenciales y modelos integrales. Los primeros suponen una aproximación muy utilizada debido a su mayor facilidad a la hora de su aplicación dentro del campo de los métodos numéricos y por la mayor robustez.

Los modelos integrales de ecuaciones constitutivas se utilizan, generalmente, como herramienta de aproximación reológica más puramente teórica que práctica debido a que, cuando éstos se utilizan en combinación con métodos numéricos dentro del cálculo para la determinación del flujo de fluidos, la simulación de procesos de extrusión, moldeo, técnicas RTM (Resin Transfer Moulding), etc. da lugar a convergencias muy lentas.

Dentro del análisis del flujo de fluidos viscoelásticos se descompone el tensor tensión en dos tensores, uno relativo al comportamiento viscoelástico del compuesto ( $T_1$ ) y otro correspondiente a su comportamiento viscoso ideal ( $T_2$ ):

$$T = T_1 + T_2 \quad [3.16]$$

El término  $T_1$  corresponde al modelo viscoelástico elegido como ecuación constitutiva del material viscoelástico en cada caso.  $T_2$  es el término correspondiente al fluido ideal para el cual la ecuación de Newton es su ecuación constitutiva. Este término resulta despreciable en ciertos casos, aunque no con disoluciones de polímeros, donde se corresponde con la contribución del disolvente al tensor de tensión.

Resulta conveniente en algunos casos la aplicación de un modelo multielástico, de modo que, el término correspondiente al estrés viscoelástico está formado, a su vez, por la suma de distintos componentes viscoelásticos.

### 3.3.3.1. Modelos diferenciales.

Estos modelos se obtienen suponiendo  $T_1$  una ecuación diferencial, o bien, como una ecuación algebraica en la cual se incluye una variable de estado o tensor de configuración cuya forma matemática obedece a la de una ecuación diferencial. El primero que incluye los modelos correspondiente a la familia de modelos llamada de Oldroyd, dentro de estos de incluye los modelos de Maxwell, Oldroyd-B, White-Metzner, Phan-Thien-Tanner y Giesekus entre otros. Los segundos se corresponden a modelos del tipo FENE-P en donde aparece un tensor de configuración en forma de ecuación diferencial.

La ecuación general para los modelos pertenecientes a la familia de modelos de Oldroyd se expresa como (Oldroyd, 1950):

$$g(T_1) \cdot T_1 + \lambda \cdot \frac{\partial T_1}{\partial t} = 2 \cdot \eta_1 \cdot D \quad [3.17]$$

La ecuación específica para cada uno de los modelos de la familia es la correspondiente a la función  $g(T_1)$ . El parámetro  $\lambda$  se corresponde con el tiempo de relajación específico de cada modelo, mientras que  $\eta_1$  representa al valor del factor de viscosidad para cada modelo dentro del componente viscoelástico del tensor estrés total,

es decir, la viscosidad correspondiente a  $T_1$  dentro del estrés total  $T$ . El parámetro  $D$  define el tensor deformación.

a) Modelo de Maxwell (Malkin, 1994; Schramm, 1998; Barnes, 2000):

Este modelo, junto con el de Voigh y sus correspondientes modelos compuestos, es uno de los modelos más sencillos, siendo su uso recomendado cuando la información acerca del material es escasa y resulta suficiente una aproximación cuantitativa del comportamiento del material. Estos modelos serán expuestos con mayor detalle con posterioridad.

b) Modelo Oldroyd-B (Oldroyd, 1958):

Este modelo, a pesar de ser un modelo simple, incorpora respecto al modelo de Maxwell un componente debido al estrés puramente viscoso. Este modelo se recomienda en el caso de fluidos que muestran una alta viscosidad extensional.

El valor del tensor de estrés debido al comportamiento viscoelástico,  $T_1$ , viene dado por la ecuación:

$$T_1 + \lambda \cdot \overset{\nabla}{T}_1 = 2 \cdot \eta_1 \cdot D \quad [3.18]$$

c) Modelo White-Metzner (White y Metzner, 1963):

El modelo de White-Metzner se utiliza para compuestos que presentan un comportamiento pseudoplástico y una diferencia entre las tensiones normales no cuadrática.

La ecuación para  $T_1$  es de nuevo la ecuación 3.18, respondiendo la viscosidad en este modelo a una ecuación de tipo exponencial correspondiente a un modelo pseudoplástico similar a la ecuación de Bird-Carreau:

$$\eta_1 = (\eta_0 - \eta_\infty) \cdot \left( 1 + \Lambda_\eta^2 \cdot \dot{\gamma}^2 \right)^{\frac{\eta_1 - 1}{2}} + \eta_\infty \quad [3.19]$$

donde  $\Lambda$  representa el valor del tiempo natural y  $n_\eta$  es el índice correspondiente a la ley de la potencia.

d) Modelo Phan-Thien-Tanner (PTT) (Phan-Thien y Tanner, 1977).

Este es uno de los modelos más usados y que da lugar a una aproximación más realista dentro de los modelos viscoelásticos diferenciales. Es válido para aquellos materiales cuyo comportamiento sea del tipo pseudoplástico y la diferencia de las primeras tensiones normales no sea cuadrática cuando las velocidades de cizalla sean altas.

La forma que adopta el tensor viscoelástico para este modelo viene definida por la ecuación:

$$\exp\left[\frac{\varepsilon\lambda}{\eta_1}\right] \cdot T_1 + \lambda \cdot \left[ \left(1 - \frac{\xi}{2}\right) \cdot \overset{\nabla}{T}_1 + \frac{\xi}{2} \cdot \overset{\nabla}{T}_1 \right] = 2 \cdot \eta_1 \cdot D \quad [3.20]$$

El valor de  $\xi$  y de  $\varepsilon$  son constantes propias de cada material, las cuales controlan la viscosidad de cizalla y el comportamiento elongacional, respectivamente. Cuando el parámetro  $\varepsilon$  tiene un valor distinto de cero el material se comporta con una viscosidad extensional estacionaria.

El valor del tensor  $T_2$  resulta opcional. En el caso de un modelo con un tensor viscoelástico múltiple, el valor de este tensor viscoso puro viene dado generalmente como el producto entre la viscosidad viscoelástica ( $\eta_1$ ) y la viscosidad total del compuesto ( $\eta_r$ ).

e) Modelo de Giesekus (Giesekus, 1982).

Este modelo, junto con el anteriormente descrito PTT, supone uno de los modelos diferenciales viscoelásticos más realistas. Así, es también válido para describir comportamientos pseudoplásticos con diferencias no cuadráticas entre las primeras tensiones normales cuando las velocidades de cizalla son altas.

El valor del tensor  $T_1$  para este modelo se describe mediante la siguiente ecuación:

$$\left( I + \frac{\alpha \cdot \lambda}{\eta_1} \cdot T_1 \right) + \lambda \cdot \overset{\nabla}{T}_1 = 2 \cdot \eta_1 \cdot D \quad [3.21]$$

donde  $I$  es el tensor unitario y  $\alpha$  es una constante propia del material. De nuevo, cuando el valor de  $\alpha$  resulta distinto de cero se llega a una viscosidad extensional estacionaria y a una velocidad de cizalla dependiente de la viscosidad para una tensión dada.

f) Modelo FENE-P (Bird y col., 1987).

Este modelo se obtiene a partir de teorías moleculares. En una primera aproximación las moléculas se describen como esferas unidas entre sí por muelles con un comportamiento no lineal. Para este caso en concreto, los muelles entre esferas tienen una extensión limitada, de modo que, la energía de deformación resulta infinita para un valor determinado de elongación del muelle. El modelo predice correctamente comportamientos pseudoplásticos, con expresiones cuadráticas para la diferencia entre primeras tensiones normales cuando las velocidades de cizalla son bajas. Cuando éstas son altas se representan por una curva con un valor bajo de la pendiente de la misma.

Este modelo, como se introdujo anteriormente, responde a una expresión algebraica siendo una de las variables incluidas en él la que presenta un valor descrito mediante una ecuación diferencial. La ecuación algebraica se muestra en la siguiente ecuación:

$$T_1 = \frac{\eta_1}{\lambda} \cdot \left[ \frac{A}{1 - \frac{\text{tr}(A)}{3 \cdot L^2}} - \frac{I}{1 - \frac{1}{L^2}} \right] \quad [3.22]$$

donde  $L$  es la relación existente entre la máxima longitud que el muelle puede alcanzar respecto de su longitud en reposo (ha de ser necesariamente superior a la unidad). Cuando el valor de  $L^2$  se aproxima a infinito el modelo resulta equivalente al de Maxwell.

El parámetro  $A$  viene definido por la ecuación diferencial:

$$\frac{A}{1 - \frac{\text{tr}(A)}{3 \cdot L^2}} + \lambda \cdot \overset{\nabla}{A} = \frac{I}{1 - \frac{1}{L^2}} \quad [3.23]$$

Existen tantos modelos similares al modelo FENE-P como definiciones que puede tener el parámetro  $L$ .

### 3.3.3.2. Modelos Integrales.

Para los modelos integrales se parte de una ecuación general, a partir de la cual, dándole valores a los distintos términos, se obtienen cada uno de los modelos integrales particulares:

$$T_1(t) = \int_0^{\infty} M(s) \cdot [\Phi_1(I_1, I_2) \cdot C_t^{-1}(t-s) + \Phi_2(I_1, I_2) \cdot C_t(t-s)] \cdot ds \quad [3.24]$$

Los distintos parámetros incluidos en esta ecuación general son los siguientes:

- $M(s)$ : función específica de memoria (Kernel) del modelo.
- $\Phi_1$ : función de invariantes escalares propia del modelo.
- $\Phi_2$ : función de invariantes escalares propia del modelo.
- $C_t$ : tensor deformación de Cauchy-Green.
- $t$ : tiempo.
- $s$ : medida de intervalos de tiempo.
- $I_1$  y  $I_2$  son los invariantes escalares del tensor deformación Cauchy-Green:

$$I_1 = \text{tr}(C_t^{-1}) \quad [3.25]$$

$$I_2 = \text{tr}(C_t) \quad [3.26]$$

- Modelo Doi-Edwards (Doi y Edwards, 1986).

El modelo de Doi-Edwards se emplea para materiales con un comportamiento pseudoplástico y una diferencia del primer estrés normal no cuadrático para altas velocidades de cizalla. Resulta útil también cuando la diferencia entre las segundas tensiones normales no es despreciable y para viscosidades extensionales estáticas finitas.

El valor del tensor viscoelástico para este modelo se representa por la ecuación:

$$T_1 = \int_0^\infty \frac{96 \cdot \eta}{\pi^4 \cdot \lambda^2} \cdot \sum_{k=0}^\infty \exp\left(\frac{-(2 \cdot k + 1)^2 \cdot s}{\lambda}\right) [\Phi_1 \cdot C_t^{-1}(t-s) + \Phi_2 \cdot C_t(t-s)] \cdot ds \quad [3.27]$$

Los valores de  $\Phi_1$  y  $\Phi_2$  vienen dados por las ecuaciones 3.28 y 3.29, respectivamente:

$$\Phi_1 = 5 \cdot [I_1 + 2 \cdot (I_2 + 3,25)^{0,5} - 1]^{-1} \quad [3.28]$$

$$\Phi_2 = -\Phi_1 \cdot (I_2 + 3,25)^{-0,5} \quad [3.29]$$

En la ecuación 3.27 el parámetro  $k$  representa el modo de relajación. El valor de  $T_2$  resulta opcional, como en todos los modelos anteriormente descritos, aunque, en este caso particular, está ampliamente recomendado.

- Modelo KBKZ (Bernstein y col., 1963).

El modelo KBKZ provee una exactitud adicional como ecuación constitutiva al incluir en su ecuación un término de tipo *damping*. El tensor  $T_1$  está descrito en este caso mediante la siguiente expresión:

$$T_1 = \frac{1}{1-\theta} \int_0^\infty \sum_{i=1}^N \frac{\eta_i}{\lambda_i^2} \cdot \exp\left(\frac{-s}{\lambda_i}\right) \cdot H(I_1, I_2) \cdot [C_t^{-1}(t-s) + \theta \cdot C_t(t-s)] \cdot ds \quad [3.30]$$

En la ecuación 3.30 el subíndice  $i$  representa el modo de relajación; el parámetro  $\theta$  es un escalar representativo de la relación existente entre el valor de las dos diferencias entre tensiones normales  $N_1$  y  $N_2$ :

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\theta}{1-\theta} \quad [3.31]$$

La función tipo *damping* en la ecuación 3.30 está representada por el parámetro  $H(I_1, I_2)$ . Esta función puede adoptar distintas formas resultando la más simple la dada en el modelo de Lodge-Maxwell para el cual esta función resulta no ser de tipo *damping*, resultando así  $H=1$  y  $\theta=0$ .

En el caso particular del modelo Papanastasiou-Scriven-Macosko (PMS) el valor de la función  $H$  es el siguiente:

$$H = \frac{\alpha}{\alpha + I - 3} \quad [3.32]$$

En este caso  $\alpha$  es un parámetro directamente influido por el comportamiento pseudoplástico del material.

El modelo de Wagner utiliza la siguiente ecuación para representar el valor de  $H$ .

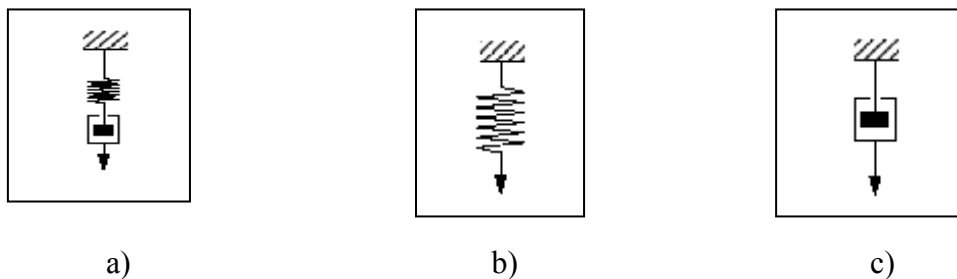
$$H = \exp\left(-n \cdot (I-3)^{0.5}\right) \quad [3.33]$$

En este último modelo integral aparece un parámetro  $n$  cuyo valor está influenciado tanto por el valor de su viscosidad en cizalla, como del valor de su comportamiento elongacional.

### 3.3.3.3. Modelo de Maxwell.

Consiste en un muelle y un sistema émbolo-cilindro conectados en serie (Figura 3.5a). El modelo implica que las deformaciones elásticas, representadas mediante un

muelle (Figura 3.5b), y viscosas, simuladas a través de un émbolo (Figura 3.5c), son aditivas. Se aplica una tensión instantánea que provoca una deformación en el muelle, lo que hace que el sistema émbolo-cilindro se mueva en el líquido con una velocidad de deformación constante. Cuando cesa la tensión, el muelle se recupera instantáneamente, pero la deformación del sistema émbolo-cilindro permanece intacta (White, 1990; Barnes, 2000).



**Figura 3.5.** Modelo de Maxwell: a) elemento de Maxwell; b) muelle correspondiente a la simulación el comportamiento elástico de un material; c) pistón correspondiente a la simulación el comportamiento viscoso de un material.

En este modelo el módulo de almacenamiento y el de pérdida se expresan mediante las ecuaciones:

$$G' = \frac{G^* \cdot (\omega \cdot \lambda)^2}{1 + (\omega \cdot \lambda)^2} \quad [3.34]$$

$$G'' = \frac{\eta^* \cdot \omega}{1 + (\omega \cdot \lambda)^2} \quad [3.35]$$

donde  $\lambda$  se define como el *tiempo de relajación* y viene dado por la relación entre la viscosidad del fluido ideal en el elemento de Maxwell que lo representa, el pistón, y el módulo de Young característico del sólido ideal en el modelo, el muelle:

$$\lambda = \eta / G \quad [3.36]$$

Pueden conectarse en paralelo varios modelos de Maxwell, obteniéndose el modelo de Maxwell múltiple. Las ecuaciones para describir este modelo son las siguientes:

$$G' = \sum_i \frac{G_i^* \cdot (\omega \cdot \lambda_i)^2}{1 + (\omega \cdot \lambda_i)^2} \quad [3.37]$$

$$G'' = \sum_i G_i^* \frac{(\omega \cdot \lambda_i)}{1 + (\omega \cdot \lambda_i)^2} \quad [3.38]$$

$$G(t) = \sum_i G_i^* \cdot e^{-t/\lambda_i} \quad [3.39]$$

### 3.3.3.4. Modelo de Voigt-Kelvin.

Los mecanismos son iguales a los del modelo de Maxwell, pero conectados en paralelo. El modelo implica que las deformaciones elásticas y viscosas son iguales. Las tensiones de ambos mecanismos son las que se suman. La respuesta elástica a la tensión está ahora retardada por el sistema émbolo-cilindro y tras la eliminación del esfuerzo, la deformación total se recupera lentamente aunque de forma total. Este tipo de comportamiento se denomina elasticidad retardada (White, 1990; Barnes, 2000).

### 3.3.4. Viscosímetros de platos paralelos.

En la obtención de espectros reológicos de polímeros son los viscosímetros/reómetros de platos paralelos los más empleados. Este tipo de viscosímetros están formados por una geometría superior e inferior en forma de plato (Figura 3.6).

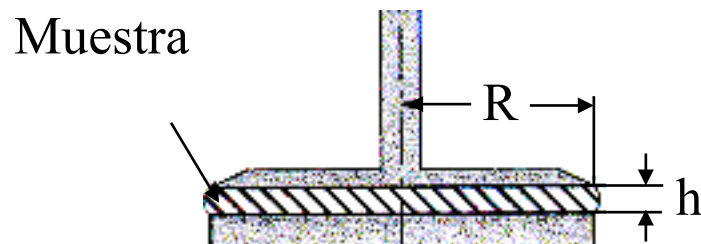


Figura 3.6. Esquema de una geometría de platos paralelos.

La velocidad de deformación para un radio (a) entre platos paralelos es la que se muestra en la ecuación 3.40, siendo h el valor del espacio entre plato o, lo que es lo mismo, la altura de la muestra.

$$\dot{\gamma}_a = \frac{a \cdot \Omega_1}{h} \quad [3.40]$$

Para esta velocidad de deformación la viscosidad calculada (Walters, 1975) viene dada por la ecuación 3.41.

$$\eta = \frac{3 \cdot C \cdot h}{2 \cdot \pi \cdot a^4 \Omega_1 \cdot \left( 1 + \frac{1 \cdot d(\text{Ln}(C))}{3 \cdot d(\text{Ln}(\Omega_1))} \right)} \quad [3.41]$$

Cuando el fluido estudiado presenta un comportamiento acorde con la ley de la potencia la ecuación 3.42 se simplifica:

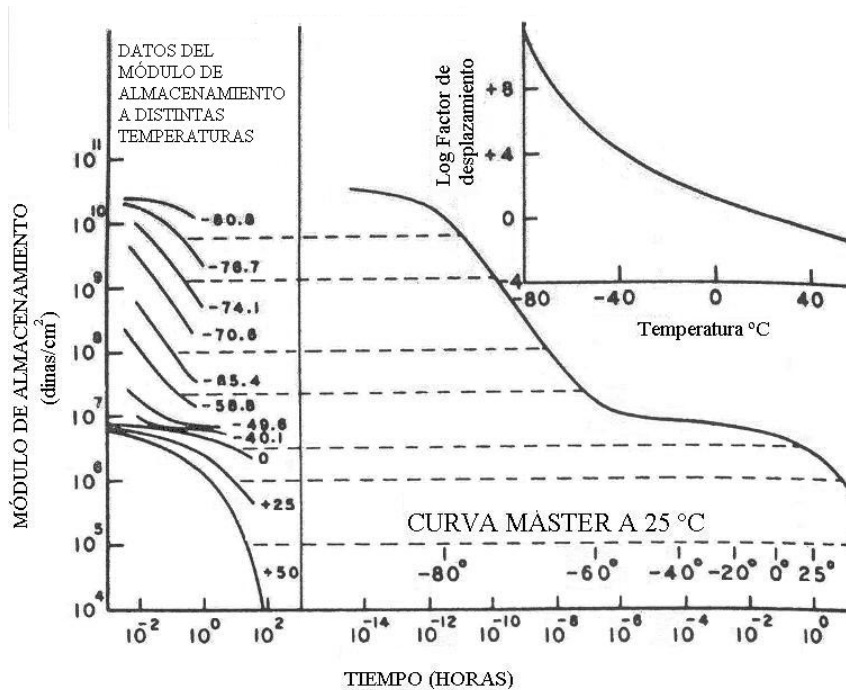
$$\eta = \frac{3 \cdot C \cdot h}{2 \cdot \pi \cdot a^4 \Omega_1 \cdot \left( 1 + \frac{n}{3} \right)} \quad [3.42]$$

La velocidad de cizalla en el caso de platos paralelos se puede cambiar modificando el valor de la velocidad angular o modificando la distancia entre platos. Operando con ambas variables se puede obtener dentro del intervalo requerido momentos y viscosidades adecuados que permitan conseguir exactitud en la medida.

### 3.3.5. Principio de Superposición.

El principio de superposición tiempo-temperatura de los materiales viscoelásticos se basa en que el tiempo y la temperatura son equivalentes. Es decir, los datos a una temperatura pueden ser utilizados como datos a otra temperatura, solamente desplazando el origen de tiempo de las curvas (Tobolsky, 1960). Así, es equivalente el valor del módulo de almacenamiento a temperaturas elevadas que a frecuencias bajas, y viceversa, a temperaturas bajas y frecuencias altas (Sperling, 1992).

La curva máster o diagrama TTS se construye a partir de los datos obtenidos a diferentes temperaturas pero referidos a una única temperatura, la de referencia. De este modo, a partir de unos pocos ensayos, cortos, se pueden establecer los módulos de almacenamiento del material ensayado en un amplio intervalo de tiempos, como se muestra en la Figura 3.7, que representa con la curva máster del poliisobuleno. El factor de desplazamiento, que se obtiene de las curvas determinadas a diferentes temperaturas, depende de la temperatura de referencia elegida. Su aplicación a la ecuación de Williams-Landel-Ferry (WLF), que más adelante se explica, está restringida al intervalo de temperaturas de transición vítrea  $T_g - (T_g + 100)$ , aplicándose la ecuación de Arrhenius para el intervalo posterior.



**Figura 3.7.** Curva máster del poliisobutileno (Sperling, 1992).

El diagrama TTS tiene sentido si se considera que según Williams y col., (1955) y Nickerson y col., (2004b):

- Hay una relación directa entre el tiempo y la temperatura.
- La estructura del polímero a un nivel molecular o físico se supone que permanece constante en todo el intervalo de temperaturas ensayado.

- El mismo valor del factor de desplazamiento ( $a_T$ ) es válido para todas las funciones viscoelásticas.

### 3.3.5.1. Ecuación de Williams-Landel-Ferry.

La ecuación de Williams-Landel-Ferry se emplea para relacionar el logaritmo de los factores de desplazamiento de las desviaciones de la temperatura con respecto a la temperatura de referencia. Esta ecuación relaciona los módulos de almacenamiento o de pérdida obtenidos a una temperatura dada con la temperatura de referencia elegida ( $T_r$ ) según la siguiente expresión:

$$\log a_T = \frac{G'}{G'_r} \cdot \frac{T_r \cdot \rho_r}{T \cdot \rho} = \frac{-C_1 \cdot (T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)} \quad [3.43]$$

donde  $C_1$ , adimensional, y  $C_2$ , con unidades de temperatura absoluta, son constantes, y se suelen calcular experimentalmente dependiendo del tipo de material. Mijovic y Lee (1989) defienden que  $C_1$  y  $C_2$  no son constantes y sí función de la temperatura según una ecuación de tipo Arrhenius. La  $T_r$  de la ecuación 3.43 es la temperatura de referencia sobre la que se superponen el resto de curvas en el diagrama TTS. El valor de  $a_T$  se puede definir como el número de unidades de frecuencias (inversas del tiempo) trasladadas en un termograma isoterma (Kwan y col., 2003). Esta ecuación sólo se emplea para el intervalo de temperaturas  $[T_g - (T_g + 100^\circ)]$  (Mijovic y Lee, 1989; Dean y col., 1998; Nam y Seferis, 1999; Simon y Ploehn, 1999; Nickerson, 2004a).

Una vez conocido  $C_2$ , se puede calcular la temperatura de Vogel,  $T_v$ , como  $T_v = T_r - C_2$ , siendo  $T_r$  la temperatura de referencia elegida para la curva máster. Es decir,  $T_v$  es aquella temperatura, que introducida en la ecuación 3.43, permite obtener un  $\log a_T$  igual a infinito. Su importancia radica en que el valor obtenido es unos  $50^\circ\text{C}$  inferior a la temperatura de transición vítrea (Ferry, 1980; Tsoga y col., 1999; Nickerson y col., 2004b). La denominación de temperatura de Vogel responde a la analogía que presenta con la temperatura del mismo nombre, que relaciona el valor de la viscosidad de un fluido con la temperatura (Ferry, 1980).

Con este modelo (WLF) se puede obtener una energía de activación aparente ( $E_a^*$ ) según la ecuación 3.44 (Williams y col., 1955; Dean y col., 1998; Polacco y col., 2003; Nickerson y col., 2004a):

$$E_a^* = \frac{2,303 \cdot R \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot T^2}{(C_2 + T - T_r)^2} \quad [3.44]$$

donde R es la constante de los gases,  $C_1$  y  $C_2$  son las constantes anteriormente descritas. Esta energía de activación describe la energía asociada al mecanismo de relajación en los entrecruzamientos o puntos de unión dentro del material. Si se representa  $(T-T_r)/\log a_T$  frente a  $(T-T_r)$ , de acuerdo con la ecuación 3.43, se obtiene una ordenada en el origen igual a  $-C_2/C_1$  y una pendiente que se corresponde con  $-1/C_1$ . De este modo, se pueden establecer los valores de  $C_1$  y  $C_2$ .

Los desplazamientos horizontales sobre el eje de frecuencias compensan un cambio en la escala de tiempo de un proceso inducido por cambios en la temperatura. El empleo de factores de desplazamiento vertical puede ser debido a que un cambio de módulo de un polímero termoestable coexiste con un cambio en la temperatura, o que la expansión térmica disminuye la cantidad de material por unidad de volumen (Kwan y col., 2003).

Además de esta ecuación, se puede aplicar el modelo de “cruce de tubos” (“Tube-Junction”) que permite describir la transición vítrea viscoelástica también como el espectro de las relajaciones moleculares en el estado vítreo. Se trata de una buena herramienta para examinar las curvas TTS porque predice el comportamiento viscoelástico del material en función de la temperatura y la frecuencia del módulo con un experimento. Este modelo trata la cadena del polímero como si estuviera forzada. El movimiento aleatorio de la cadena permite a la muestra su confinamiento en el tubo, al margen de la conformación que adopte en su interior (Simon y Ploehn, 1999). Sin embargo, dicho modelo, debido a su complejidad, no es muy empleado, razón por la cual se ha optado por obtener la curva máster mediante los procedimientos más habituales.

### 3.3.5.2. Ecuación de Arrhenius.

La ecuación de Arrhenius que describe la dependencia de la energía de activación ( $E_a$ ) con la temperatura por debajo de  $T_g$  o por encima de ( $T_g + 100^\circ\text{C}$ ), adopta la siguiente forma (Nam y Seferis, 1999; Simon y Ploehn, 1999; Macaúbas y Demarquette, 2002; Nickerson, 2004a y b):

$$\log a_T = \frac{2,303 \cdot E_a}{R \cdot (T - T_r)} \quad [3.45]$$

donde  $E_a$  es la energía asociada a la transición de la relajación (J/mol),  $R$  es la constante universal de los gases (8,314 J/mol K) y  $T_r$  (K) es la temperatura de referencia del diagrama TTS. Esta energía de activación puede ser identificada como la altura de la barrera energética que debe ser sobrepasada durante la transición. De acuerdo con el principio de superposición de tiempo-temperatura, una energía de activación positiva normalmente representa una disminución del módulo de almacenamiento al aumentar la temperatura, y viceversa (Nam y Seferis, 1999).

La ecuación modificada de Arrhenius se emplea también para describir el comportamiento viscoelástico asociado a las relajaciones  $\beta$  y  $\gamma$  de un material dado y para conocer la  $T_g$  de polímeros cristalinos, que no es el caso de este trabajo. También se puede emplear para obtener la energía asociada a la transición vítrea de cualquier tipo de polímero.

La construcción del diagrama parte de la elección de una temperatura de referencia  $T_1$ . Se aumenta la temperatura desde  $T_1$  hasta  $T_2$  y se desplaza horizontalmente la curva obtenida hasta que se superponga con la porción de la curva medida previamente a  $T_1$ . El principio de correspondencia tiempo-temperatura establece que la extensión de la curva  $T_1$ , al superponerle la curva a  $T_2$ , constituye el comportamiento que se obtendría a  $T_1$ , si se hubieran realizado los experimentos a tiempos mayores. Este principio se puede aplicar a una serie de curvas, llamadas curvas TTS (Time-Temperature-Superposition), obtenidas a diferentes temperaturas, para dar la curva “máster” completa. Así, los datos medidos a temperaturas inferiores a la de referencia se desplazan a tiempos menores, mientras que los medidos a temperaturas

mayores a la de referencia, lo hacen a tiempos mayores. Este desplazamiento se representa mediante el *factor de desplazamiento*,  $a_T$ . La dependencia de la temperatura con el factor de desplazamiento se puede expresar de forma analítica en términos de la ecuación WLF (Williams, Landel y Ferry) o de la ecuación de Arrhenius, respectivamente:

$$\log a_T = \frac{-C_1 \cdot (T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \quad [3.46]$$

$$a_T = A_o \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad [3.47]$$

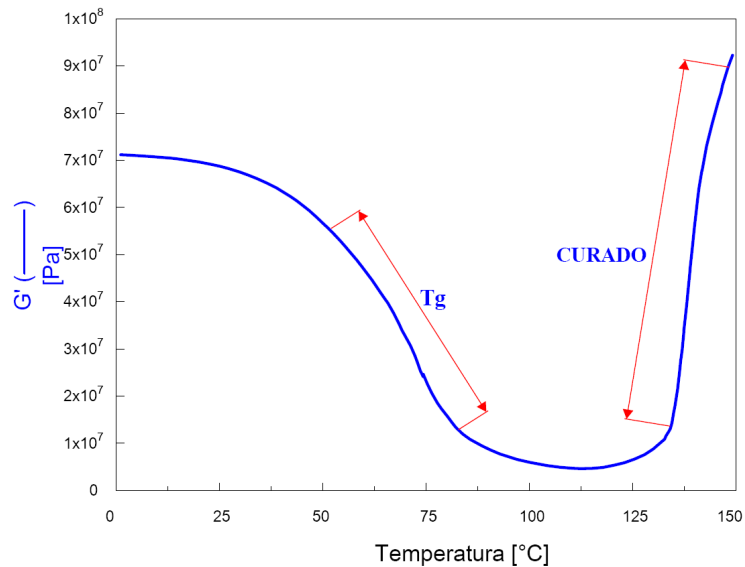
### **3.4. ESTUDIO REOLÓGICO DEL CURADO.**

Existen diversos métodos analíticos para seguir la reacción de entrecruzamiento del material durante su curado. Uno de los métodos de seguimiento es el dinamomecánico a través del cual se observa cómo varían las propiedades reológicas del material a medida que se va produciendo la reacción de entrecruzamiento. Durante el proceso de curado el material aumenta su peso molecular y da lugar, una vez sobrepasado el punto de gel, a una red tridimensional. De este modo, el proceso de entrecruzamiento supone el paso de un material con un comportamiento líquido a uno de comportamiento similar al de un sólido, con la consiguiente variación de sus propiedades reológicas: viscosidad, módulos y ángulo de fase.

El término inglés empleado en la bibliografía para definir el comportamiento viscoelástico de sistemas reaccionantes se denomina *chemorheology* (Tajima y Crozier, 1983). Este término comprende el estudio de las variaciones en la viscosidad de la resina debidas a las reacciones químicas y a las condiciones de proceso, así como la caracterización del crecimiento de la red molecular y de las transiciones correspondientes al punto de gel y a la vitrificación.

El seguimiento de la variación de las propiedades reológicas del material durante el curado permite su modelizado. Los modelos empleados utilizan la viscosidad como propiedad reológica que varía conforme avanza la reacción de curado, ya sea viscosidad compleja en el caso de ensayos dinámicos, o bien estacionaria.

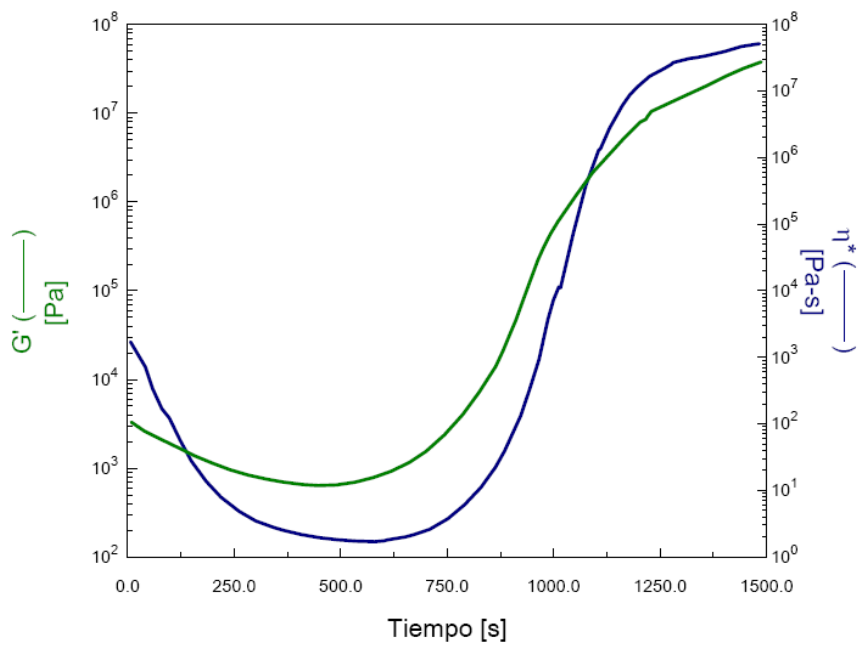
En la Figura 3.8 se muestra la variación típica del módulo de pérdida ( $G''$ ) de una resina termoestable en polvo comprimida en pastilla para una deformación en cizalla a lo largo de una reacción de curado mediante una rampa de temperaturas programada. Se observan las dos regiones características de un curado reológico en rampa: disminución del módulo como consecuencia del calentamiento y un aumento del módulo debido a la reacción de entrecruzamiento.



**Figura 3.8.** Variación del módulo de pérdida de una resina termoestable a lo largo de un ensayo reológico dinámico típico (Menard, 1999).

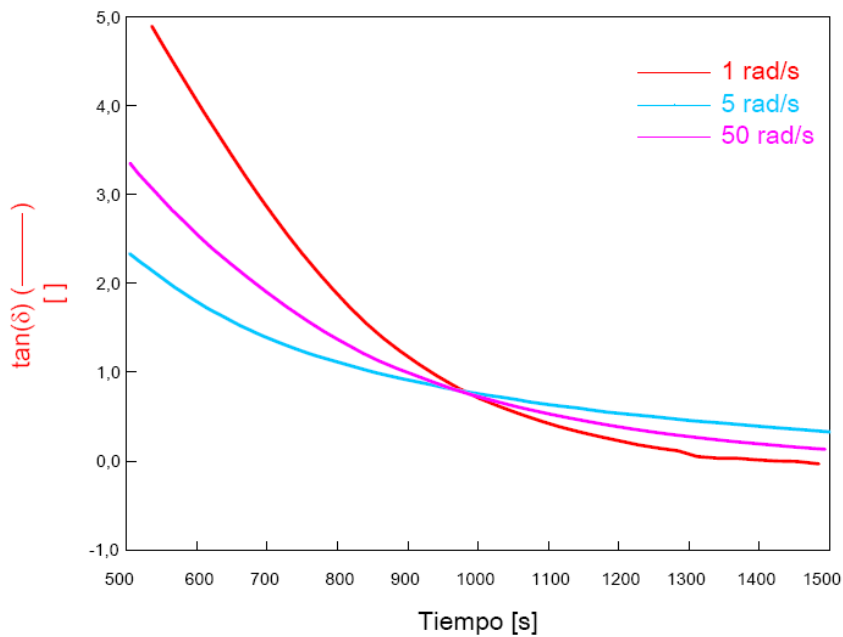
Durante el seguimiento de la reacción de curado resulta de especial interés la determinación del punto gel, pues a partir de este punto el material comienza a mostrar un comportamiento viscoelástico más próximo al de un sólido que al de un fluido. Esto supone para las variables reológicas estudiadas un cambio en la pendiente de la viscosidad compleja y el entrecruzamiento entre módulos. En la Figura 3.9 se aprecia el comportamiento del módulo elástico y de la viscosidad compleja durante un ensayo dinámico, observándose el cambio de pendiente de la viscosidad. El inicio de un comportamiento sólido supone en los ensayos reológicos generalmente la disminución de la velocidad de reacción durante el proceso de curado y la reducción consecuente de la pendiente de los parámetros reológicos.

Como se ha comentado con anterioridad, cuando el curado se lleva a cabo mediante ensayos dinámicos el punto de gel se determina por el punto de cruce de los módulos elástico y de pérdida, o cuando el valor de la tangente de  $\delta$  es igual a la unidad. Si el ensayo reológico es de transición, el valor del punto de gel viene determinado por el límite cuando la viscosidad estacionaria tiende a infinito. Este último método resulta más complejo e inexacto en la determinación del punto de gel, de ahí que, de forma mayoritaria, los ensayos reológicos de curado se lleven a cabo en la modalidad oscilatoria.



**Figura 3.9.** Ensayo de curado dinámico en rampa de temperaturas (Menard, 1999).

El valor del punto de gel es independiente de la frecuencia de trabajo utilizada en ensayos oscilatorios. Los valores de la tangente de  $\delta$  serán, por tanto, iguales a la unidad para un mismo tiempo en un ensayo isoterma para cualquier frecuencia ensayada dentro de la región lineal viscoelástica (Figura 3.10).



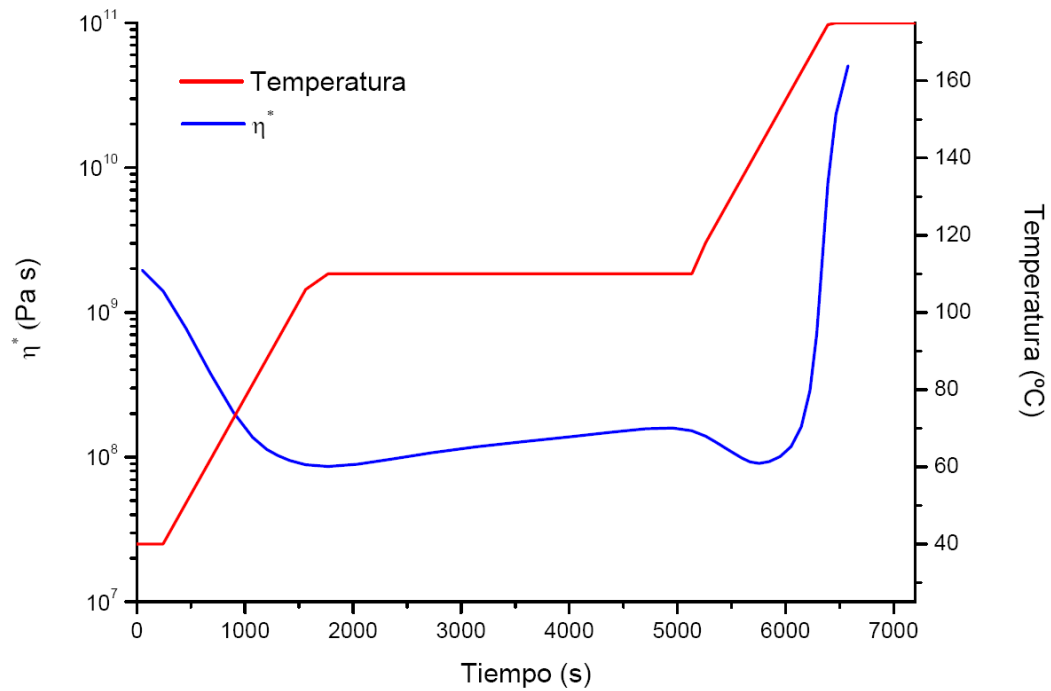
**Figura 3.10.** Valores de  $\tan \delta$  para un ensayo de curado isoterma a distintas frecuencias. (Menard, 1999).

### **3.4.1. Ensayos reológicos de curado.**

La viscosidad de las resinas termoestables está afectada, fundamentalmente por la presión (P), la temperatura (T), el tiempo (t), la velocidad de deformación ( $\dot{\gamma}$ ) y los efectos de los aditivos (F), si los tiene (Halley y Mackay, 1996). Esta dependencia puede expresarse como  $\eta = \eta(P, T, \dot{\gamma}, t, F)$ . Cuando se llevan a cabo ensayos reológicos para determinar el comportamiento de un polímero termoestable durante su etapa de curado hay que añadir el grado de conversión del polímero en cada momento como nueva variable.

Los ensayos reológicos de curado han de realizarse en condiciones en las cuales la variable principal sea el grado de curado. El resto de variables han de mantenerse constantes para que la variación de la propiedad medida sea función únicamente de la reacción de curado. En el caso de operar en condiciones para las cuales alguna de las variables citadas no se mantenga constante, se deberán tener en cuenta sus efectos a menos que estos sean despreciables frente al efecto del grado de curado en el parámetro reológico obtenido.

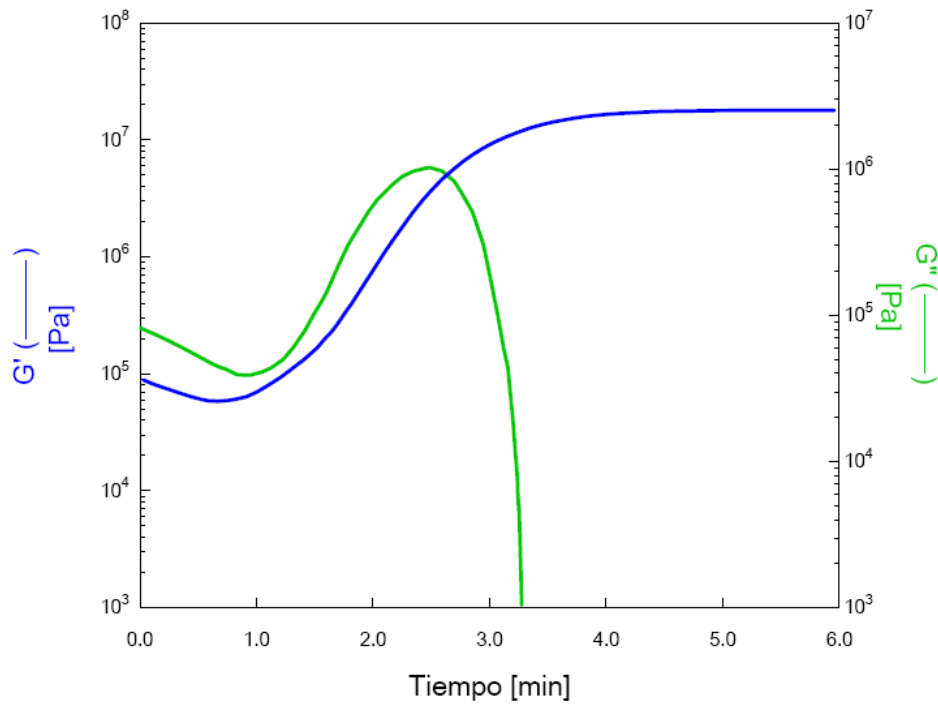
Existen dos modos fundamentales de operar durante los ensayos reológicos de curado: ensayos isotermos y ensayos a temperatura programada (generalmente en rampa de temperatura). La Figura 3.11 muestra un ensayo de curado típico en el cual se programa una rampa de temperaturas hasta llegar a la temperatura de curado isotermo. La muestra se mantiene en condiciones isotermas durante un periodo de tiempo conocido y, posteriormente, se lleva a cabo una nueva rampa de temperatura hasta una nueva isoterma, desde donde prosigue el curado de la misma.



**Figura 3.11.** Curado reológico isotermo con dos etapas en rampa (Menard, 1999).

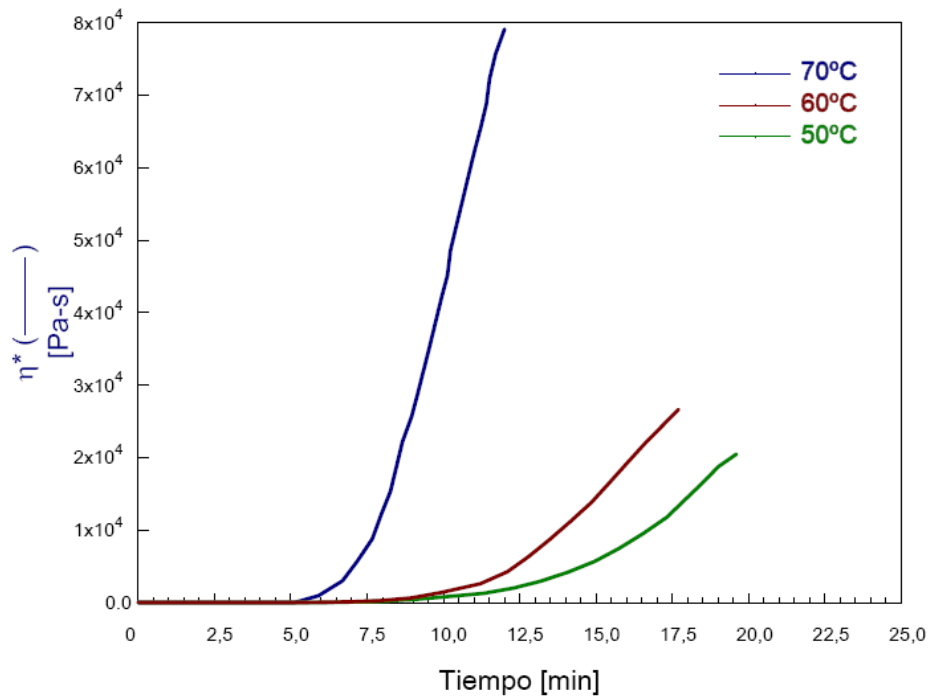
### 3.4.1.1. Ensayos Isotermos.

El curado isotermo tiene dos efectos opuestos sobre la viscosidad de la resina. En primer lugar, la viscosidad de la resina disminuye debido al efecto producido por el aumento de la temperatura al operar en rampa hasta alcanzar la isoterma (Figura 3.11). El módulo elástico varía de forma similar, mientras que el módulo viscoso aumenta debido al incremento del comportamiento fluido del material (Figura 3.12). Una vez alcanzada la temperatura de trabajo, la viscosidad comenzará a aumentar debido al curado del polímero y, como ocurría con anterioridad, el módulo elástico aumentará en mayor medida de lo que lo hará el módulo viscoso hasta alcanzar el punto de entrecruzamiento: el punto de gel. A partir de dicho punto, viscosidad y módulo elástico siguen aumentando según prosigue la reacción de curado y el módulo viscoso decrecerá, o bien se incrementará ligeramente para después disminuir.



**Figura 3.12.** Curado reológico dinámico: módulos elástico y viscoso para una resina de acrilato (Menard, 1999).

En la Figura 3.13 se observa que, una vez aislada la etapa inicial de disminución de la viscosidad debido al incremento de temperatura hasta llegar a la isoterma de trabajo correspondiente, la viscosidad aumenta con distinta velocidad para cada una de las temperaturas de curado. Mediante la experimentación a diferentes temperaturas se puede obtener el valor de los parámetros cinéticos del curado del polímero termoestable a través de los distintos modelos al efecto.



**Figura 3.13.** Curvas de curado isoterma a distintas temperaturas para una resina epoxi (Menard, 1999).

### 3.4.1.2. Ensayos no-isotermos.

Los ensayos no isotermos pueden realizarse mediante temperatura programada, generalmente en rampa de temperaturas, o bien en escalones o *steps*. Los ensayos en rampa de temperatura son los más comunes. Un inconveniente de estos ensayos es que hay que operar de manera que se eviten los efectos difusionales y los solapamientos entre distintas reacciones químicas. Para ello habrá que optimizar el tamaño de muestra y la velocidad de calentamiento. Como principal ventaja presentan el que, mediante un único ensayo, se pueden determinar todos los parámetros cinéticos del curado de la resina con la mayoría de los modelos existentes en reología para ello.

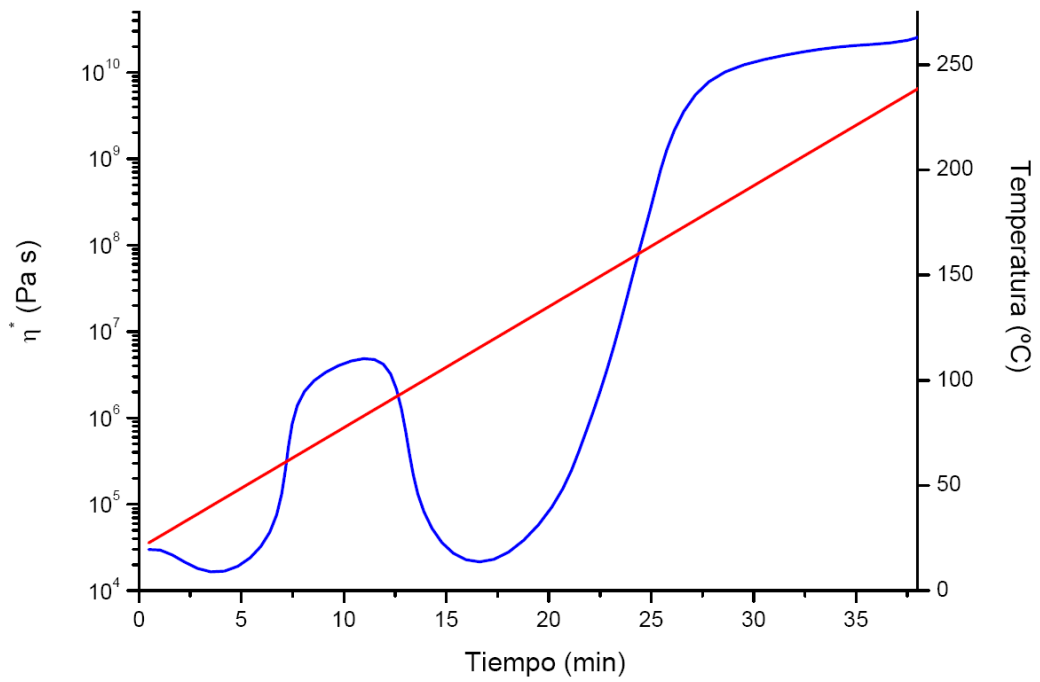
Mediante los ensayos de curado en rampa se pueden también diferenciar, trabajando con la adecuada rampa de temperatura, distintas reacciones que tengan lugar y que impliquen variación en las propiedades reológicas del material. Por tanto, la identificación de este tipo de reacciones es la segunda gran ventaja que ofrece este método de trabajo.

Los valores obtenidos para los parámetros del modelo han de ser independientes de la rampa utilizada. Esto no ocurrirá así cuando exista solapamiento entre reacciones o la velocidad de reacción venga determinada por la difusión en el material objeto de estudio.

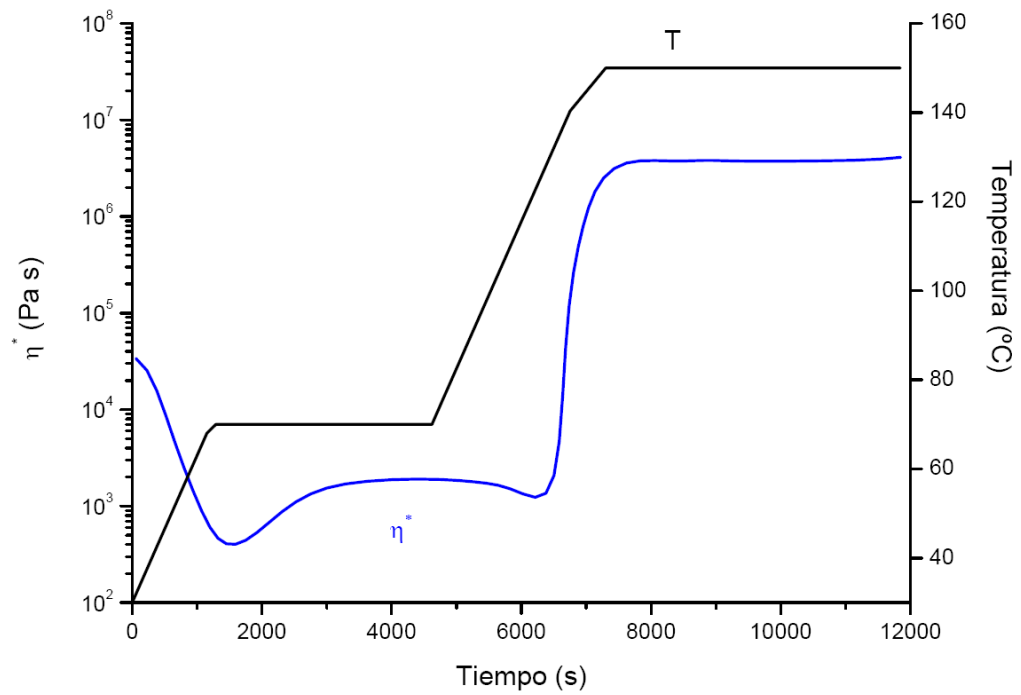
Es muy frecuente que los valores de los parámetros cinéticos del curado de la resina sean distintos cuando, en lugar de realizar la experimentación y modelizado en condiciones de temperatura constante, se trabaja mediante rampas de temperatura programada. Esta diferencia viene a menudo asociada al hecho de que existan distintos mecanismos de reacción, o bien reacciones simultáneas durante los ensayos isotermos, que pueden aparecer por separado o darse de un modo distinto durante los ensayos no isotermos.

En la Figura 3.14 se observan distintas reacciones diferenciadas en una resina de poliimida mediante un ensayo a través de una rampa de temperatura. En un primer caso se da una reacción de condensación de la resina que, al igual que en las reacciones de curado, implica un aumento de la viscosidad del material. Una vez completada la reacción inicial, se observa cómo la viscosidad comienza a descender como corresponde a un material sujeto a un aumento de temperatura y no reaccionante. La segunda reacción que tiene lugar es la correspondiente al curado de la resina en donde la viscosidad vuelve a incrementarse.

En la Figura 3.15 se muestra un curado no isoterma en etapas. El curado se realiza en dos etapas con rampa de temperatura programada y escalones isotermos. Este tipo de experimentos resultan especialmente útiles para validar un modelo cinético obtenido con anterioridad, bien mediante ensayos isotermos, bien mediante ensayos no isotermos en rampa.



**Figura 3.14.** Curado en dos etapas de una resina de poliimida: condensación y curado. (Menard, 1999).



**Figura 3.15.** Curado en ensayos multiescalón: mediante dos rampas y dos periodos isotermos. (Menard, 1999).

**3.4.2. Modelos cinéticos reológicos para el curado.**

En la Tabla 3.1 se muestran los modelos más utilizados en bibliografía que tienen en cuenta únicamente el curado del material debido a la temperatura. En la Tabla 3.2 se presentan los modelos encontrados que tienen en cuenta el efecto de la velocidad de deformación.

**Tabla 3.1.** Modelos reológicos para reacciones de curado (Halley y Mackay, 1996).

MODELO	EXPRESIÓN	SISTEMA
Macosko	$\frac{1}{t_1} = C \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right)$	Fenólicas, Epoxi, EPDM
1 <sup>er</sup> Orden Isotermo	$\eta = \eta_0 \cdot \exp(\Theta \cdot t)$	Epoxi
1 <sup>er</sup> Orden No Isotermo	$\eta_c = \eta(T) \cdot \exp(\phi \cdot k \cdot t)$ $\eta_c = k \cdot M^a$	Epoxi
Molecular – 1 -	$a = 1, \bar{M} < \bar{M}_c$ $a = 3,5 \bar{M} > \bar{M}_c$	Polímeros lineales
Molecular – 2 -	$\eta_c = A \cdot \exp\left(\frac{D}{R \cdot T}\right) \cdot \left(\frac{\bar{M}}{\bar{M}_0}\right)^{(C/R \cdot T + S)}$ $\eta_c = K \cdot t^q$	Poliuretanos, DGEBA/MDA/ PDA
Empírico – 1 -	$a = a_1, t < t_c$ $a = a_2, t_c < t < t_p$ $a = a_3, t_p < t$	Epoxi
Empírico – 2 -	$n \cdot \eta_c = n \cdot \eta_v + \frac{E_v}{R \cdot T} + k \cdot \alpha + k \cdot \alpha$	Epoxi
Empírico – 3 -	$\frac{\eta_c}{\eta^0} = \left(\frac{1 + k \cdot t}{1 - t/t^*}\right)^a$	Poliuretano
Empírico – 4 -	$\log\left(\frac{\eta_c}{\eta_m}\right) = \pm a \cdot \log\left(\frac{t}{t^*}\right) + b \cdot \log\left(\frac{1}{1 - t/t^*}\right)$	Poliuretano

Tabla 3.1. Cont.

MODELO	EXPRESIÓN	SISTEMA
Gel Model	$\frac{\eta_c}{\eta^0} = \left( \frac{\alpha^*}{\alpha^* - \alpha} \right)^{A+B \cdot \alpha}$	Termoestables
Microgel - 1 -	$\frac{\eta_c}{\eta_0} = \left( 1 - \frac{t}{t^*} \right)^b$	Epoxi
Microgel - 2 -	$n \cdot \eta_s = A + B \cdot \left( \frac{t}{t^*} \right)$ $\eta_s = \frac{\eta_c}{\eta_0} - 1$	Poliéster/ Estireno
Arrhenius Orden 1 Isotermo	$n \cdot \eta_c = n \cdot \eta_v + \frac{E_v}{RT} + t \cdot k_k \cdot \exp\left(\frac{E_k}{RT}\right)$	Epoxi
Arrhenius Orden 1 NoIsotermo	$n \cdot \eta_c = n \cdot \eta_v + \frac{E_v}{RT} + t \cdot k_k \cdot \int \exp\left(\frac{E_k}{RT}\right) \cdot dt$	DGEBA/DCA Fibra de Poliamida
Arrhenius Orden n	$n \cdot \eta_c = n \cdot \eta_v + \frac{E_v}{RT} + t \cdot k_k \cdot \int (1 - \alpha)^n \exp\left(\frac{E_k}{RT}\right) \cdot dt$	Epoxi
Arrhenius Orden 1 Modificado	$n \cdot \eta_c = n \cdot \eta_0 + \phi_1 \cdot k_k \cdot \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right) \cdot t$	Epoxi
Arrhenius Orden n Modificado	$n \cdot \eta_c = n \cdot \eta_0 + \frac{\phi}{n-1}$ $\text{Ln}\left(1 + (n-1) \cdot k_k \cdot \exp\left(-\frac{E_k}{R \cdot T}\right) \cdot dt\right)$	Epoxi
Kiuna	$\frac{d\eta}{dt} = \eta \cdot \left[ \frac{k(T)}{g'\left(\text{Ln}\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)\right)} + \frac{1}{\eta_0} \cdot \frac{d\eta_0}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} \right]$	Epoxi
WLF Modificado - 1 -	$\eta_c = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{1}{f_a/B + \alpha_1/B \cdot (T - T_g)}\right) \cdot M_w$ $M_w = M_w(\alpha)$ $T_g = T_g(\alpha)$	Epoxi rellena con Novolaca
WLF Modificado - 2 -	$\text{Ln}\left(\frac{\eta_c(T)}{\eta_c(T_g)}\right) = \frac{C_1(\alpha) \cdot [T - T_g(\alpha)]}{C_2(\alpha) + T - T_g(\alpha)}$	TGMDA + Novolaca+ Carboxylato/ DDS

**Tabla 3.2.** Modelos reológicos teniendo en cuenta los efectos de la velocidad de deformación y el curado del material. (Halley y Mackay, 1996).

MODELO	EXPRESIÓN	SISTEMA
<b>Ley de la Potencia/WLF</b>	$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{1}{f_b/B + \alpha/B \cdot (T - T_g)}\right) \cdot M_w$ $M_w = f(\alpha)$ $T_g = T_g(\alpha)$ $\eta_0 = A \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$	<b>Epoxi relleno Novolaca</b>
<b>Ley de la Potencia/WLF/ Conversión</b>	$\eta = A_1 \cdot \dot{\gamma}^{A_2} \cdot \left[\frac{\alpha_g}{\alpha_g - \alpha}\right]^{A_3 + A_4 \cdot \alpha} \cdot \exp\left(\frac{C_1 \cdot (T - T_g)}{C_2 + T - T_g}\right)$	<b>Epoxi</b>
<b>WLF/ Arrhenius</b>	$\ln(\eta^*) = \ln(\eta^*(T, \omega)) + k_a \cdot \int \exp\left(\frac{D \cdot E_k}{R \cdot T}\right) \cdot dt$ $\eta^*(T, \omega) = \frac{a_T(T)}{A_0 + A_1 \cdot [\omega \cdot a_T(T)]^{A_2}}$	<b>Epoxi con relleno</b>
<b>Ley de la Potencia/WLF/ Molecular 1</b>	$\eta = \mu \left(\frac{\dot{\gamma}}{\gamma_0}\right)^{n-1} \cdot \exp(-b \cdot (T - T_0) + a \cdot P) \cdot M_w^m \frac{d\gamma}{dt}$ $M_w = f(\alpha)$	<b>Epoxi/ Diamina</b>
<b>Ley de la Potencia/WLF/ Molecular 2</b>	$\eta = A \cdot \dot{\gamma}^B \cdot \exp\left(\frac{C}{T}\right) \cdot \left[\frac{\alpha_g}{\alpha_g - \alpha}\right]^{(D+E \cdot \alpha)}$	<b>Epoxi</b>
<b>Carreau</b>	$\frac{\eta - \eta_a}{\eta_0 - \eta_a} = \left[1 + \left(\frac{\eta_0 \cdot \dot{\gamma}}{\tau^*}\right)^2\right]^{n-1/2}$ $\eta_0 = A \cdot \exp\left(\frac{E}{T}\right) \cdot \left(\frac{\alpha_g}{\alpha_g - \alpha}\right)^{(B+C \cdot \alpha)}$	<b>Epoxi</b>
<b>Moldflow</b>	$\ln(\eta) = A_1 + A_2 \cdot \ln(\dot{\gamma}) + A_3 \cdot T + A_4 \cdot \ln(\dot{\gamma}^2)$ $+ A_5 \cdot \ln(\dot{\gamma} \cdot T) + A_6 \cdot T^2 + (A_7 + A_8 \cdot X) \cdot \ln\left(\frac{\alpha_g}{\alpha_g - \alpha}\right)$	<b>Epoxi</b>

### **3.4.3. Modelo de Arrhenius.**

En el caso de curado de una resina en condiciones isoterma el modelo más empleado es:

$$\text{Ln}(\eta) = \text{Ln}(\eta_0) + k(T) \cdot t \quad [3.48]$$

donde  $\eta$  es la viscosidad de la resina durante el proceso de curado isoterma a la temperatura absoluta  $T$ ;  $\eta_0(T)$  es la viscosidad a tiempo cero;  $k(T)$  es el valor de la constante cinética de la velocidad de polimerización a la temperatura  $T$  y  $t$  es el tiempo.

#### **3.4.3.1. Curado isoterma.**

El modelo supone una dependencia tipo Arrhenius respecto de la temperatura para los parámetros  $\eta_0(T)$  y  $k(T)$ :

$$\text{Ln}(\eta_0(T)) = \text{Ln}(\eta_\infty) + \frac{\Delta E_\eta}{R \cdot T} \quad [3.49]$$

$$k(T) = k_\infty \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_k}{R \cdot T}\right) \quad [3.50]$$

donde  $\eta_\infty$  es un factor pre-exponencial para la viscosidad que corresponde a la viscosidad de referencia de una la resina sin curar a temperatura infinita;  $\Delta E_\eta$  es la energía de activación para la viscosidad en un modelo tipo Arrhenius;  $R$  es la constante universal de los gases,  $k_\infty$  es el equivalente cinético de  $\eta_\infty$  y  $\Delta E_k$  es el análogo cinético de  $\Delta E_\eta$ .

De esta forma, la viscosidad durante el proceso de curado en condiciones isoterma puede expresarse en función del tiempo ( $t$ ) y de la temperatura ( $T$ ) a la que se lleva a cabo el curado según la siguiente expresión:

$$\text{Ln}(\eta(t)_T) = \text{Ln}(\eta_\infty) + \frac{\Delta E_\eta}{R \cdot T} + t \cdot k_\infty \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_k}{R \cdot T}\right) \quad [3.51]$$

El primer término de la ecuación 3.51 es independiente del tiempo y representa la variación de la viscosidad por efecto de la temperatura. Este término será constante cuando se lleve a cabo el curado de la resina en condiciones isoterma. La segunda parte, dependiente del tiempo, tiene un carácter cinético y variará a lo largo de un experimento isoterma o no isoterma, siempre y cuando tenga lugar el curado de la resina en las condiciones de temperatura a las que se opere: representa el efecto de la reacción de curado sobre la viscosidad. Puesto que su valor va aumentando con el tiempo, en un primer momento su importancia será pequeña y el valor de la viscosidad vendrá definido por el primer término de la ecuación. Sin embargo, conforme transcurre la reacción y la muestra cure, su valor aumentará hasta convertirse en el término predominante de la ecuación (Peng y Rield, 1994).

### 3.4.3.2. Curado dinámico.

El modelo empírico anterior puede generalizarse para condiciones de curado no isoterma,  $T=T(t)$ , según la expresión siguiente:

$$\ln(\eta(t, T)) = \ln(\eta_{\infty}) + \frac{\Delta E_{\eta}}{R \cdot T} + k_{\infty} \cdot \int \exp\left(-\frac{\Delta E_k}{R \cdot T}\right) \cdot dt \quad [3.52]$$

### 3.4.4. Modelo de Kiuna.

El modelo explicado hasta ahora dependen de la historia térmica del material. Una de las limitaciones claves de estos modelos, el tipo Arrhenius, es que la cinética del curado de la resina debe ser determinado a temperaturas considerablemente por encima de las temperaturas de inyección de la muestra cuando ésta se utiliza en un proceso de moldeo, lo que implica que la cinética real del entrecruzamiento de la resina durante la inyección puede ser muy diferente a la que predicen los modelos cinéticos (Fontana, 1998).

Para resolver esta situación, Kiuna y col., (2002) propusieron un modelo cuya principal ventaja consiste en que no depende explícitamente del grado de curado (ecuación 3.53). Con ello, las diferencias entre el comportamiento real y el predicho por el modelo serán menores. La ecuación representativa del modelo de Kiuna es:

$$\frac{d\eta}{dt} = \eta \cdot \left[ \frac{k(T)}{g'(\text{Ln}(\eta/\eta_0))} + \frac{1}{\eta_0} \cdot \frac{d\eta_0}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} \right] \quad [3.53]$$

Los parámetros correspondientes a esta ecuación se definen con posterioridad.

El modelo de Kiuna resulta equivalente al modelo de Arrhenius, anteriormente comentado, cuando se suponen iguales los valores de  $\tau$  y  $\alpha$ ,  $k(T)$  varía de forma exponencial y  $\eta_0$  se comporta de acuerdo con la ecuación de Andrade. El curado de la resina puede llevarse a cabo en condiciones isoterma o no isoterma aplicando expresiones diferentes. Si se opera de forma isoterma se obtiene un sistema de ecuaciones algebraico cuya forma depende de la función asignada a los parámetros  $\eta_0$ ,  $\tau$  y  $k(T)$ . Si el método de trabajo elegido es no-isoterma se debe resolver la ecuación diferencial propia del modelo.

#### 3.4.4.1. Curado isoterma.

En el modelo propuesto por Kiuna la viscosidad y el tiempo de curado de una muestra se representan mediante las funciones  $\alpha$  y  $\tau$ , según las ecuaciones siguientes:

$$\alpha = \text{Ln} \left[ \frac{\eta(T)}{\eta_0(T)} \right] \quad [3.54]$$

$$\tau = k(T) \cdot t \quad [3.55]$$

donde  $\alpha$  representa la variación de la viscosidad con el tiempo,  $\eta_0(T)$  es la viscosidad de la resina sin curar a la temperatura  $T$ ,  $\tau$  es el tiempo de curado transcurrido y  $k(T)$  representa la velocidad del proceso de curado a la temperatura  $T$ .

El modelo expresa la relación entre la viscosidad y el tiempo de curado como una función genérica del tipo:

$$\alpha = f(\tau) \quad [3.56]$$

Esta función deberá determinarse experimentalmente, pudiendo ajustarse bien a un modelo lineal o a un modelo polinómicos según las ecuaciones:

$$f(\tau) = \tau \quad [3.57]$$

$$f(\tau) = \tau + a_2 \cdot \tau^2 + a_3 \cdot \tau^3 + \dots + a_n \cdot \tau^n \quad [3.58]$$

La resolución del modelo implica determinar cuál es la función  $f(\tau)$  que mejor representa la cinética del curado de la resina estudiada. Además, es necesario determinar cuál es la variación con la temperatura de los parámetros  $\eta_0$  y  $k$ , puesto que, aunque sus valores permanezcan constantes durante un experimento isoterma, deberá conocerse su variación a lo largo de un intervalo de temperaturas. Kiuna y col., (2002) propone emplear ajustes tipo Arrhenius o polinómicos respecto de  $1/T$  tales como:

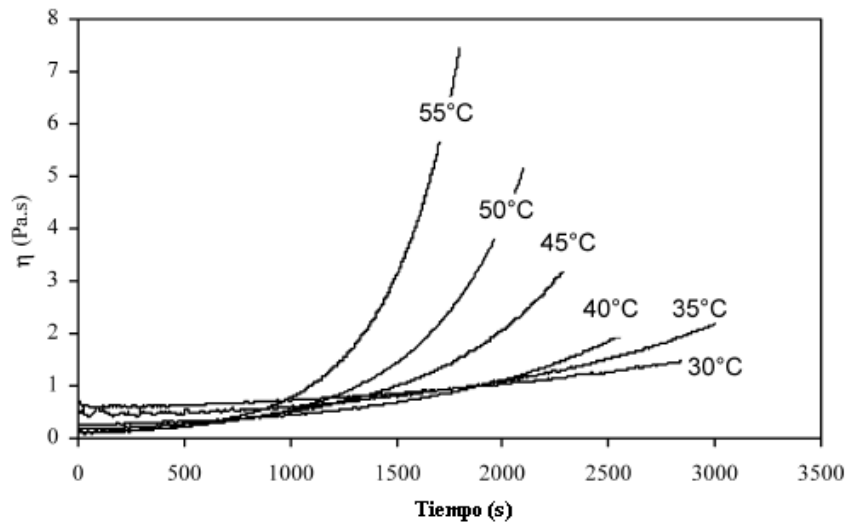
$$\eta_0(T) = B_1 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_\eta}{R \cdot T}\right) \quad [3.59]$$

$$k(T) = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_k}{R \cdot T}\right) \quad [3.60]$$

$$\ln(\eta_0(T)) = b_0 + \frac{b_1}{T} + \frac{b_2}{T^2} + \frac{b_3}{T^3} + \dots + \frac{b_n}{T^n} \quad [3.61]$$

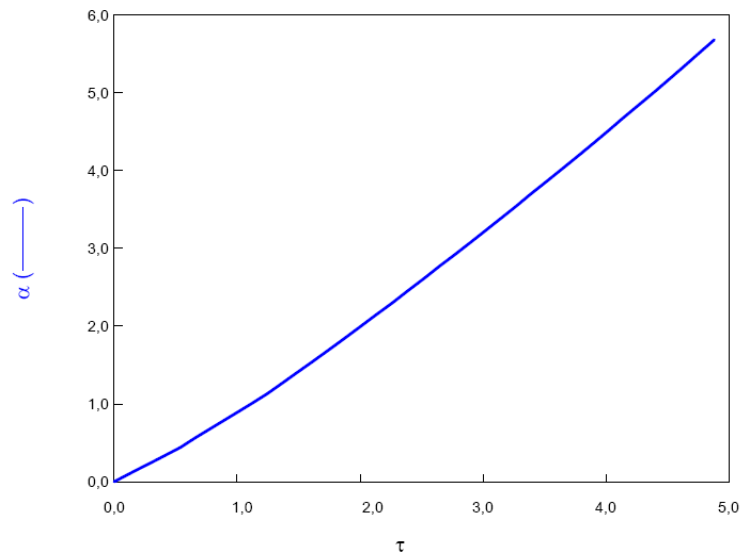
$$\ln(k(T)) = c_0 + \frac{c_1}{T} + \frac{c_2}{T^2} + \frac{c_3}{T^3} + \dots + \frac{c_n}{T^n} \quad [3.62]$$

Una vez que  $\eta_0(T)$ ,  $k(T)$  y  $f(\tau)$  son conocidas, el modelo queda definido. En la Figura 3.16 se muestran distintas isotermas realizadas para una misma muestra de resina epoxi una vez se ha desestimado el efecto inicial debido al aumento de la temperatura. Se observa cómo la variación de la viscosidad es tanto más acusada cuanto mayor es la temperatura de curado.



**Figura 3.16.** Curado en ensayos isotermos para una resina epoxi (Kiuna y col., 2002).

A modo de ejemplo, en la Figura 3.17 se observa la variación de la función  $\alpha$  con respecto de la variable  $\tau$  para la misma resina epoxi. El comportamiento es lineal por lo que la función utilizada en este caso debe corresponderse con la ecuación 3.76 representativa de un modelo lineal.



**Figura 3.17.** Representación de la función  $\alpha$  vs.  $\tau$  para una resina epoxi (Kiuna y col., 2002).

### 3.4.4.2. Curado dinámico.

Para el tratamiento matemático de datos obtenidos en condiciones de curado no isotermo, en primer lugar se invierte la ecuación 3.63 a la forma  $\tau = g(\alpha)$ , donde  $g$  es la

función inversa de  $f$ . Esta ecuación puede escribirse en forma diferencial como  $d\tau = g'(\alpha)d\alpha$ , donde  $d\tau = k(T)dt$  representa el diferencial de tiempo transcurrido. La ecuación para curado no isoterma puede expresarse como una ecuación diferencial simple:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{k(T)}{g'(\alpha)} \quad [3.63]$$

que expresa la variación de la viscosidad con el tiempo en términos de la constante cinética  $k(T)$  y la pendiente de la curva de la viscosidad isoterma adimensional frente al tiempo  $g'(\alpha)$ . Para implementar el modelo expuesto para una resina concreta, basta con determinar los parámetros  $k(T)$ ,  $\eta_0(T)$  y  $g'(\alpha)$  a partir de datos experimentales.



#### **4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.**



#### **4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.**

Para la elaboración del presente trabajo se ha formulado una resina ligno-fenólica tipo “resol” que, junto a la resina fenólica comercial, constituyen las dos materias primas de estudio en las distintas partes de la investigación. En el caso de la formulación de la resina ligno-fenólica, previamente es necesaria la modificación del lignosulfonato amónico por hidroximetilación para aumentar su reactividad frente al formaldehído, que se ha desarrollado según el procedimiento propuesto por Alonso y col., (2001). Una vez conseguida la ligno-resina que cumple las especificaciones para la formulación de adhesivos para tableros, se han realizado los ensayos para obtener las propiedades reológicas de las dos resinas estudiadas, esto es, la resina que sirve de referencia (resina comercial) y la elaborada mediante la sustitución parcial del fenol por lignina (resina ligno-fenólica). El estudio cinético del curado por reología se ha efectuado únicamente con la resina comercial.

#### **4.1. MATERIALES Y EQUIPO DE MEDIDA.**

Una vez terminada la síntesis de la resina ligno-fenólica, se vuelca ésta en caliente y se conserva a 4°C hasta su posterior análisis, para comprobar si se cumplen las exigidas especificaciones para tableros: pH a 20°C (DIN 19260-19263), tiempo de

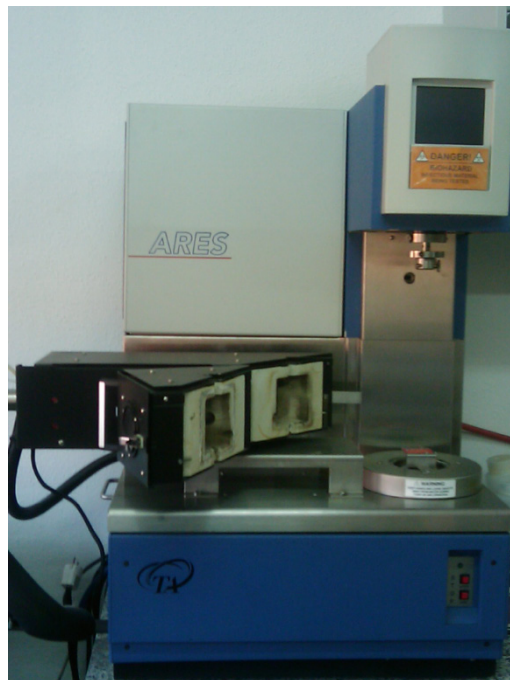
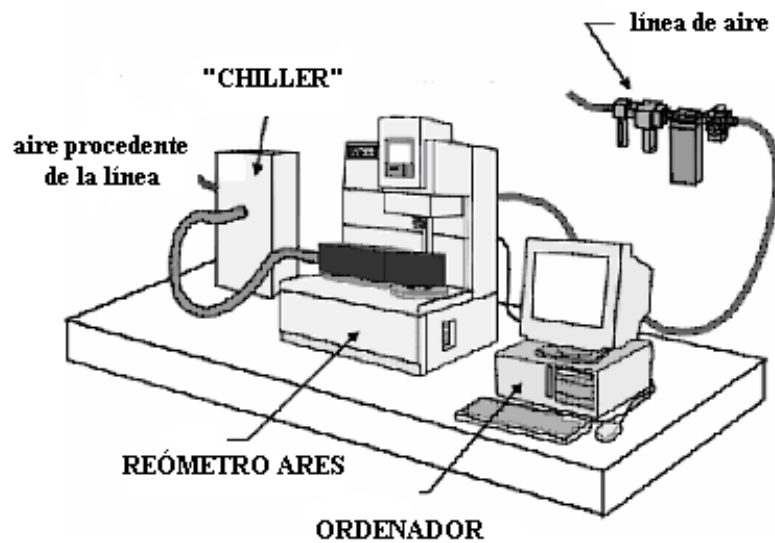
gel a 130°C (ISO 9396 B), viscosidad a 25°C (ISO 2555) y el contenido en sólidos (Bakelite, 1992).

El lignosulfonato amónico de conífera para la sustitución parcial del fenol es proporcionado por la empresa Sniace, que representa a Borregaard LignoTech en España. La resina fenólica tipo “resol” caracterizada en este trabajo y que sirve como referencia ha sido suministrada por la empresa Hexion Ibérica (R-03.24.03). Se trata de una resina estándar para tableros en fase acuosa y medio alcalino cuyas especificaciones, junto con las de la resina ligno-resol preparada, se muestran en la Tabla 4.1. Para las medidas reológicas se han utilizado también siliconas líquidas proporcionadas por Dow Corning (Dow Corning 200® 100 cst, Dow Corning 200® 60.000cst), con objeto de recubrir con una película exterior la resina durante los distintos ensayos llevados a cabo a fin de preservarla en la operación.

**Tabla 4.1.** Características de las resinas resol y ligno-resol.

<b>CARACTERÍSTICAS</b>	<b>Resina Resol</b>	<b>Resina Ligno-resol</b>
Formaldehído libre (%)	< 0,2	--
Fenol libre (%)	< 0,2	0,09
pH a 20°C	12-13	11
Tiempo de gel a 130°C (min)	9-10	10
Viscosidad a 25°C (cP)	275-475	325
Contenido en sólidos (%)	45-47	51

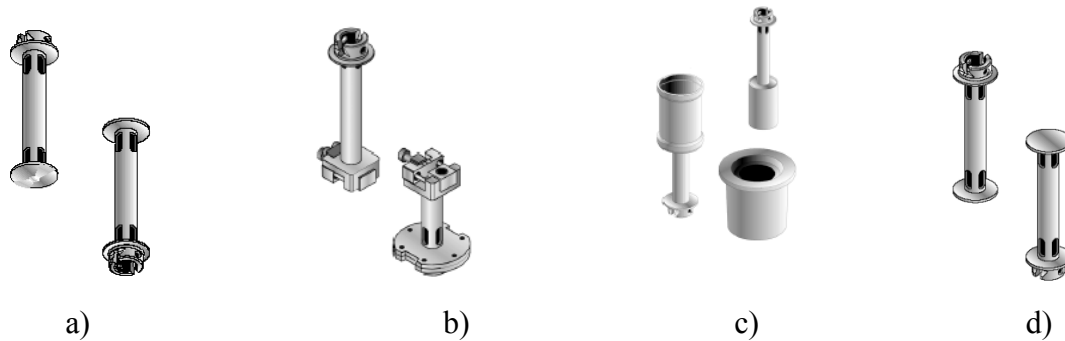
El equipo utilizado en la experimentación (Figura 4.1) es un reómetro TA Instruments modelo ARES (“Advanced Rheometric Expansion System”) con un horno de convección y conectado a un gas “chiller” para el control de temperatura. El software utilizado es: “TA Orchestrator V.7.1.2.3”. El reómetro ARES es un espectrómetro mecánico capaz de someter a la muestra a una deformación dinámica (u oscilatoria) o estática y medir el momento resultante producido por la muestra como respuesta a esa deformación, así como el ángulo de desfase existente entre el motor, situado en la parte inferior del equipo, y el transductor o medidor, en contacto con la parte superior de la muestra.



**Figura 4.1.** Reómetro TA INSTRUMENTS – ARES.

Las geometrías más utilizadas por el ARES para realizar ensayos reológicos son los platos paralelos (Figura 4.2d). Estos platos pueden tener distintos diámetros, desde 25 hasta 50 mm, de modo que el aumento en el tamaño del plato supondrá un incremento en el momento generado en el material para una misma deformación; así pues los platos de mayor tamaño se utilizarán para fluidos de baja viscosidad. Otra geometría utilizada por el ARES es el plato-cono (Figura 4.2a). El diámetro de plato y cono varía del mismo modo que lo hace para la geometría de plato-plato, la geometría de torsión (Figura 4.2b) y la geometría de cilindros concéntricos (Figura 4.2c). La

primera se utiliza cuando el material muestra viscosidades bajas o medias, mientras que la segunda se utiliza para altas viscosidades. Otras geometrías son las distintas variedades de cilindros concéntricos existentes, que se utilizan para fluidos poco viscosos y suspensiones.



**Figura 4.2.** Geometrías del reómetro ARES:  
a) Plato-cono; b) Torsión; c) Cilindros concéntricos; d) Platos paralelos.

Durante la experimentación se llevaron a cabo ensayos reológicos en el reómetro ARES para la consecución de dos objetivos básicos. En primer lugar determinar las propiedades reológicas que presentan las resinas fenólica y ligno-fenólica previas a su curado, es decir, para un grado de curado nulo. En segundo lugar estudiar la cinética de curado de la resina fenólica utilizando dos geometrías diferentes, cizalla y torsión.

En la consecución del primero de los objetivos propuestos se opera con un esquema de experimentación común para ambas resinas, detallado en el epígrafe 4.2, obteniendo finalmente las curvas reológicas características de ambas resinas y realizando el modelizado matemático.

La utilización de dos geometrías de trabajo, cizalla y torsión, en el estudio cinético del curado de la resina implica que, si bien la metodología de trabajo es la misma (epígrafe 4.3), los parámetros característicos de cada uno de los ensayos, así como la preparación de la muestra previa al ensayo en sí, sean distintos. Las variables reológicas tendrán que optimizarse para cada tipo de ensayo de curado. De este modo, se pretenden comparar los resultados obtenidos utilizando cizalla o torsión para poder seleccionar el que resulte más conveniente.

## **4.2. DETERMINACIÓN DEL COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO.**

Los ensayos iniciales fueron realizados utilizando una geometría de platos paralelos, con un diámetro de 25 mm (Figura 4.2d). El “gap” o distancia entre platos utilizado fue de 1,00 mm. El volumen aproximado de resina sometida a ensayo fue de 0,5 cm<sup>3</sup>.

Para impedir el secado de la muestra durante la operación se empleó un plato inferior con barandilla de mayor diámetro, 42 mm. Fueron necesarios toda una serie de ensayos previos para seleccionar finalmente el material adecuado, en este caso la silicona, para la protección de las resinas frente al secado y oxidación.

Para estudiar las propiedades reológicas de las resinas comerciales y ligno-fenólicas en este trabajo se han realizado los cuatro tipos de ensayos oscilatorios o dinámicos que se describen a continuación siguiendo las recomendaciones de operación de la norma ASTM D4473 (2008). Finalmente se han obtenido los modelos correspondientes a las ecuaciones constitutivas y los modelos de viscosidad.

### **4.2.1. Barridos de tiempo.**

Estos ensayos permiten determinar la estabilidad de la muestra midiendo el tiempo necesario para alcanzar valores constantes de los módulos. Para llevar a cabo los barridos de tiempo se fija una temperatura, una frecuencia y una deformación, que se mantienen constantes durante todo el experimento. Los barridos de tiempo se realizaron para cada una de las sustancias probadas como agentes protectores del secado y la oxidación: agua, glicerol, aceite lubricante sintético (5W40) y silicona Dow Corning (Wen y Lee., 1998; Kasapis y Mitchell, 2001). No se consideró precisa una atmósfera inerte de trabajo en este caso (Cai y col., 2003; Lee y Han, 2003; Klucakova, 2004). Se eligió una frecuencia de 1 Hz para comprobar la estabilidad de la muestra para cada agente protector y una deformación de un 20 %, posteriormente se comprobó si se estaba dentro de la región lineal viscoelástica (LVR).

En los barridos de tiempo se determinó también la conveniencia o no de una precizalla previa, “*PreShear*”, que permite la homogeneización de la muestra

minimizando los efectos asociados a su colocación, así como reduciendo su tiempo de estabilización. La deformación para estos ensayos fue la misma que se aplicó anteriormente y la frecuencia se aumentó hasta los 5 Hz para obtener valores de medida más rápidos. Una vez determinado este tiempo de precizalla, se aplicó a todas las muestras ensayadas.

### **4.2.2. Barridos de temperatura.**

Estos barridos se llevaron a cabo desde una temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$  hasta  $0^{\circ}\text{C}$  y con una frecuencia de 1 Hz. La deformación inicial fue un 0,1 % para la temperatura inicial de  $-20^{\circ}\text{C}$  y se fue aumentando conforme lo hacía la temperatura, mientras que el momento generado disminuía debido a la fusión de la muestra. La disminución de los momentos generados implicó así el aumento de la deformación programada, evitando siempre que el momento resultase inferior al límite marcado por el intervalo de medida del equipo.

### **4.2.3. Barridos de deformación.**

Los barridos de deformación permiten acotar la región lineal viscoelástica. Estos barridos se realizan para una frecuencia y una temperatura determinadas, que se mantienen constantes durante todo el ensayo. Por tanto, para cada temperatura y frecuencia se calculan los límites de la región lineal viscoelástica (LVR), para trabajar después con valores de la deformación que se encuentren dentro de esta región. En este trabajo, la LVR se determinó para una temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$ , una frecuencia de 80 Hz y un intervalo de deformación de entre 0,1 y 5 %.

### **4.2.4. Barridos de frecuencia.**

En estos barridos se especifican la temperatura y la deformación, que se mantienen constantes durante todo el experimento. Se realiza un barrido de frecuencia en el intervalo que va de 0,5 a 80 Hz, aplicando una deformación del 2 %, una temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$ , una precizalla (Preshear) de  $10\text{ s}^{-1}$  durante 30 s y un tiempo de espera de 10 minutos una vez alcanzada la temperatura de consigna.

**4.2.5. Modelizado de los resultados experimentales.**

A partir de los módulos obtenidos experimentalmente y de aquellos módulos que se calculan a través de las correspondientes ecuaciones de transformación se obtiene el modelo correspondiente a las ecuaciones constitutivas del polímero.

En segundo lugar se lleva a cabo el ajuste de los datos de viscosidad compleja de la resina a los modelos más habituales de viscosidad para materiales poliméricos, suponiendo en todo caso que se cumple la ecuación de Cox-Merz (ecuación 4.1), que relaciona viscosidad dinámica con viscosidad compleja (Cox y Merz, 1958).

$$\eta\left(\dot{\gamma}\right)=\eta^*(\omega) \rightarrow \dot{\gamma} \approx \omega \quad [4.1]$$

**4.2.5.1. Comportamiento viscoelástico.**

La combinación de modelos mecánicos simples permite describir el comportamiento viscoelástico. En este trabajo se van a emplear los modelos de Maxwell simple (ecuaciones 3.34 y 3.35) y múltiple (ecuaciones 3.37 y 3.38), considerando, en este último caso, hasta 5 elementos conectados (Barnes y col., 1993; Barnes, 2000). El modelo de Maxwell, también denominado modelo de Kernel, se emplea para tratar los valores obtenidos experimentalmente para el módulo elástico y módulo viscoso.

**4.2.5.2. Modelos de viscosidad.**

Se van a aplicar cuatro modelos de viscosidad distintos. En la aplicación se considera que se cumple la regla de Cox-Merz (ecuación 4.1). Conociendo la velocidad de deformación se puede calcular, para cada modelo, la viscosidad compleja, que se corresponde con la dinámica. Los modelos que se emplean son los siguientes (Barnes, 2000):

- Modelo Potencial:

$$\eta_a = m \cdot \left(\dot{\gamma}\right)^{n-1} \quad [4.2]$$

- Modelo de Ellis:

$$\eta_a = \frac{1}{\frac{1}{\eta_o} + m^{-1} \cdot \left(\dot{\gamma}\right)^{1-n}} \quad [4.3]$$

- Modelo de Cross:

$$\eta = \frac{\eta_o}{1 + \left(\frac{\eta_o \cdot \dot{\gamma}}{\tau^*}\right)^{1-n}} \quad [4.4]$$

- Modelo de Cross-Carreau:

$$\eta = \frac{\eta_o}{\left[1 + \left(\frac{\eta_o \cdot \dot{\gamma}}{\tau_c}\right)^a\right]^{\frac{1-n}{a}}} \quad [4.5]$$

El modelo Potencial comprende 2 parámetros; los siguientes dos modelos dependen de 3 parámetros mientras que el modelo de Cross-Carreau tiene en cuenta hasta 4 parámetros.

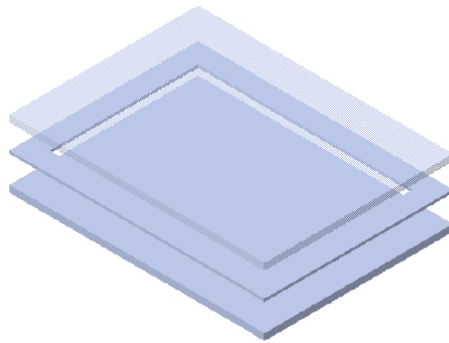
### **4.3. ENSAYOS PARA EL ESTUDIO DE LA CINÉTICA DEL CURADO.**

El estudio de la cinética de curado se centra en una resina fenólica del tipo resol comercial sometida a un tratamiento previo de precurado. La resina, una vez precurada, da lugar a unas muestras rectangulares cuyo grado de curado se encuentra por encima del punto de gel. De este modo, la muestra de resina se puede cortar para conseguir las probetas de ensayo con la geometría adecuada en cada caso. Se ha realizado el estudio de la cinética del curado de la resina resol operando en condiciones isothermas y no isothermas para las geometrías de cizalla y torsión. Así, en el caso particular de cizalla se

obtienen discos de 25 mm de diámetro y en el de torsión una probeta rectangular de 12 x 14 mm.

#### **4.3.1. Precurado de las muestras de resina fenólica tipo resol.**

Las muestras precuradas se obtienen por prensado en un molde de acero inoxidable cubierto por plástico PET (GoodFellow Melinex® 0,075 mm) (Figura 4.3), sometiendo la resina líquida y sin curar a 105°C y 100 bar de presión durante 18 minutos en una prensa de la marca Collin. El proceso se lleva a cabo mediante subidas y bajadas de temperatura en escalón: 30°C (5 min) – 105°C (18 min) -30°C (5 min). Una vez que se tiene la muestra sólida precurada con un espesor de 2 mm se cortan discos de 25 mm con un troquel cilíndrico de acero (Figura 4.4).

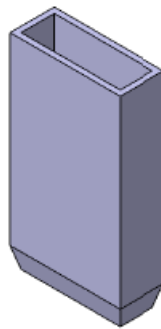


**Figura 4.3.** Molde de acero para la obtención de la muestra de resina fenólica precurada.



**Figura 4.4.** Dispositivo para el corte de discos de 25 mm.

Las muestras para torsión se obtienen de igual modo que para los ensayos en cizalla pero alargando el tiempo de precurado a 23 minutos. El aumento del tiempo de curado con respecto a las muestras obtenidas para el curado en cizalla se debe a que se necesita un mayor espesor de la misma, 5 mm, que se conseguirá partiendo de más cantidad de muestra. Para obtener una muestra con un grado de curado similar al obtenido con anterioridad para muestras de 2 mm de espesor es obvio que habrá que aumentar la cantidad de calor suministrada a la misma. El proceso en la prensa se lleva a cabo mediante subidas y bajadas de temperatura en escalón: 30°C (5 min) – 105°C (23 min) -30°C (5 min). Una vez que se tiene la muestra sólida precurada se cortan probetas de 12 x 4 mm con un troquel rectangular de acero (Figura 4.5). Las condiciones de prensado para obtener las distintas muestras a utilizar con las dos geometrías fueron optimizadas mediante una serie de ensayos previos.



**Figura 4.5.** Dispositivo para el corte de probetas de 12 x 4 mm.

### **4.3.2. Ensayos de curado en cizalla y torsión.**

En todos los ensayos en cizalla se ha empleado una geometría de platos paralelos entre los cuales se coloca la muestra precurada de 25 mm de diámetro y 2 mm de espesor. Para impedir el secado de la muestra, el plato inferior de 42 mm de diámetro dispone de una pared exterior, lo que permite sellar el sistema con silicona líquida (Dow Corning 200® FLUID 100 cst) y con ello proteger la muestra de resina de la corriente de aire que pasa por el horno. El plato superior tiene un diámetro de 25 mm.

Todos los ensayos realizados se han llevado a cabo sometiendo a la muestra a una fuerza axial constante de 100 g, evitando así la pérdida de contacto entre muestra y

geometría. La resina, a medida que va curando, experimenta una contracción y puede llegar a perder el contacto con los platos, dando lugar a resultados erróneos.

Cuando la geometría utilizada fue la de torsión rectangular, la muestra se troqueló con una forma rectangular. La presión de las mordazas sobre la muestra se reguló mediante un destornillador de momento, aplicando en todos los casos un momento de 30 g cm. Una vez que la muestra está preparada, ésta se impregna con una silicona (Dow Corning 200® FLUID 60.000 cst), quedando protegida así del secado. Todos los ensayos realizados se han llevado a cabo sometiendo a la muestra a una fuerza axial constante de 5 g, para evitar la pérdida de contacto entre geometría y probeta como consecuencia de la contracción que sufre ésta durante el proceso de curado.

Se ha operado en condiciones isoterma y en condiciones no isoterma para las dos geometrías utilizadas, aplicando velocidades de deformación sinusoidales con una frecuencia y una amplitud constantes dentro de la región lineal viscoelástica de la resina (Halley y Mackay, 1996). Se obtienen medidas de la viscosidad compleja frente al tiempo que después se analizan con el fin de obtener los parámetros cinéticos del curado de la resina aplicando los modelos de Arrhenius y Kiuna cuando se opera en condiciones isoterma o sólo el de Arrhenius cuando el curado de la resina se estudia a través de ensayos dinámicos.

#### **4.3.2.1. Ensayos de curado isoterma.**

Los ensayos isoterma se realizaron con tres muestras de resina por geometría utilizada y temperatura. En el caso de la deformación en cizalla las temperaturas de operación fueron: 80, 85, 90, 95 y 100°C. En los ensayos de torsión las temperaturas fueron: 80, 85, 90, 95, 100, 105 y 110°C.

La resina se mantiene inicialmente en el horno a 25°C durante 5 minutos antes de empezar el ensayo, valor que se adoptó como temperatura inicial de referencia. Después se calienta a una velocidad constante de 20°C/min hasta la temperatura de curado correspondiente en cizalla o torsión, manteniéndose constante durante 30 minutos, periodo durante el cual se produce la reacción de curado. Finalmente, la

muestra se enfría hasta temperatura ambiente. Se emplea una amplitud de deformación de un 0,5 % y una frecuencia de 1 Hz para la curva sinusoidal de deformaciones. En la modelización del curado de la resina se emplean los valores de la viscosidad compleja obtenidos a lo largo del ensayo.

Las temperaturas de curado isoterma en torsión pudieron ser superiores a las utilizadas en el caso de los ensayos de curado por cizalla llegando hasta 110°C. Se aportó, de este modo, más información sobre cómo se comporta la resina para altos grados de curado. El aumento de temperatura se debió a que, para esta geometría, las interferencias y los efectos que aparecían en el caso de la deformación en cizalla no se mostraron en ningún caso, permitiendo de este modo ampliar en 10°C el intervalo de temperaturas de análisis del curado (Laza y col., 2002).

Se han utilizado dos metodologías de cálculo para la determinación de los parámetros cinéticos del curado de la resina mediante la aplicación del modelo de Kiuna como polinomio de segundo o tercer grado. Ambos métodos se han aplicado a los dos tipos de deformación ensayados bajo una temperatura de operación constante.

o Método 1: Consiste en el cálculo de un valor medio de los coeficientes polinómicos del modelo a través de los valores particulares proporcionados por cada uno de los ensayos de curado. A partir de ese valor medio, se procede a establecer, por regresión lineal, la energía de activación y el factor pre-exponencial de la cinética del curado de la resina. El esquema de cálculo utilizado es el siguiente:

- a) Determinación de los coeficientes polinómicos de cada ensayo del modelo de Kiuna expresado como un polinomio de grado dos o tres respectivamente según la ecuación 3.58.
- b) Cálculo del valor medio de los coeficientes polinómicos del modelo.
- c) Una vez se dispone del valor medio de los coeficientes de los polinomios del modelo la aplicación de los valores experimentales del mismo proporciona la variación de  $k(T)$  con la temperatura.

d) Regresión lineal de  $\ln(k(T))$  vs  $1/T$  para la determinación de los parámetros cinéticos del curado de la resina resol.

○ Método 2: El cálculo seguido en este caso se basa en la minimización de la suma de cuadrado de residuos (SCR) correspondiente al ajuste de los datos experimentales obtenidos a diferentes temperaturas al modelo. A través del programa de cálculo MATLAB V.7.01 se determinan los parámetros cinéticos del curado de la resina a través del modelo de forma global junto con los coeficientes polinómicos del modelo.

#### 4.3.2.2. Ensayos de curado no isoterms.

Los ensayos de curado dinámico fueron realizados con distintas velocidades de calentamiento para comprobar si los valores de los parámetros cinéticos del curado de la resina resol obtenidos resultaban independientes de la rampa de temperatura utilizada para los dos tipos de deformación aplicados, cizalla y torsión.

Realizada esta comprobación, se optó por utilizar la menor velocidad de calentamiento, dado que ésta aumentaba el número de puntos y, por lo tanto, se lograba mayor definición a la hora de realizar el ajuste de los datos a los distintos modelos cinéticos utilizados en este caso.

En el caso de deformación en cizalla se operó con unas rampas de calentamiento de 0,5 y 1°C/min. Se llevaron a cabo cinco réplicas para cada una de las velocidades de calentamiento ensayadas. En torsión, las velocidades de calentamiento a las que fue sometida la muestra de resina fueron de 1 y 5°C/min, llevándose a cabo también cinco replicas en cada ocasión. La temperatura inicial de todos los ensayos fue de 0°C. La muestra de resina estuvo sometida durante dos minutos a esta temperatura, “delay time”, para asegurar su uniformidad térmica de partida.

El valor inicial de la temperatura de operación se eligió de modo que existiese un primer tramo de calefacción en el que no se produjera el curado de la muestra. Este tramo es adecuado para establecer de forma más precisa los valores correspondientes a la función  $\eta_0(T)$ . Al operar en condiciones de temperatura dinámicas se puede

determinar para qué temperatura el efecto del curado de la muestra empieza a resultar considerable.

Los ensayos dinámicos en cizalla se llevaron hasta una temperatura de 100°C, ya que por encima de esta temperatura las medidas comenzaban a no ser repetitivas (Laza y col., 2002). Los ensayos de curado dinámico en torsión fueron realizados hasta 120 y 150°C para las rampas de 1 y 5°C/min, respectivamente. En este caso se ha podido operar a un nivel térmico superior sin que las medidas experimentales se resientan.

La frecuencia de trabajo se mantuvo constante a lo largo de todos los ensayo en 1 Hz. Esta frecuencia se consideró lo suficientemente alta como para la obtención de un número de datos adecuados, y lo suficientemente baja como para que la deformación utilizada permitiese asegurar estar en todo momento dentro de la región lineal viscoelástica del material. La deformación utilizada durante la rampa ascendente fue constante e igual a 0,5 % en todos los casos.

Por último, una vez concluido el ensayo de curado de la resina y alcanzada la temperatura final, se procedió a la disminución de la temperatura hasta la de inicio (0°C) con una rampa de enfriamiento de 20°C/min.

En ambas deformaciones y con cada una de las dos velocidades de calefacción empleadas se calcularon en primer lugar los parámetros de fluencia y curado de la muestra según el modelo de Arrhenius. Para ello se empleó un algoritmo de minimización de SCR para la determinación de todos los parámetros del modelo. A continuación se exponen los pasos seguidos:

- a) Se parte de los datos correspondientes a las viscosidades complejas frente al tiempo.
- b) Se introducen los valores iniciales para todos los parámetros del modelo, incluidos los correspondientes al término de la ecuación de Andrade.
- c) Se introducen los valores de la temperatura inicial y de la velocidad de calentamiento de cada ensayo.

- d) Finalmente, se obtiene la minimización del valor de SCR a través del ajuste de todos los valores de viscosidad de la resina al modelo. Una vez que el algoritmo converge, se obtienen  $-\Delta E_k$  y  $\text{Ln}(k_\infty)$ , además de los valores de  $\Delta E_\eta$  y  $\text{Ln}(\eta_\infty)$ .

La metodología explicada se basa, como se ha dicho, en la minimización de la SCR. Esta práctica, sin embargo, puede dar lugar a que los parámetros de las fases de fluencia y curado de la resina se compensen entre sí, perdiendo así sentido físico los modelos aplicados en cada caso. Por ello, los datos se han tratado además mediante una segunda metodología que calcula los parámetros de ambas fases por separado. El procedimiento de cálculo seguido se explica a continuación:

- a) Se parte de los datos correspondientes a la zona del ensayo durante la cual sólo se produce la disminución de la viscosidad compleja de la resina como consecuencia del aumento de temperatura (fase de fluencia).
- b) La aplicación de esta parte de los datos al modelo de Andrade proporciona los parámetros de fluencia de la resina  $\Delta E_\eta$  y  $\eta$ .
- c) Finalmente, se completa el modelizado de los datos tomando ahora todos los valores de viscosidad compleja de la resina obtenidos a través de la experimentación. Se aplica un algoritmo para la minimización de SCR teniendo como variables a optimizar únicamente los parámetros cinéticos del curado de la resina. Una vez que el algoritmo converge se obtienen  $-\Delta E_k$  y  $\text{Ln}(k_\infty)$ .

Los parámetros estadísticos utilizados para evaluar la bondad de los ajustes a lo largo de todo el estudio de la cinética de curado, bien mediante ensayos a temperatura constante, bien a través de ensayos dinámicos, han sido: el coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ), la suma de cuadrados de los residuos (SCR) y la varianza. Las ecuaciones correspondientes al cálculo de estos parámetros han sido las descritas por Montgomery y Peck, (1982), Coleman y Yi, (1994, 1996), Chirico y col., (2005) y Weisberg (2005).

#### **4.3.2.3. Barrido de deformación.**

Los ensayos de deformación para establecer la región viscoelástica de la resina parten de una muestra curada en condiciones dinámicas o isothermas. En este segundo caso, sólo se han considerado las muestras curadas a la máxima temperatura de operación 100 ó 110°C en los ensayos de cizalla o torsión, respectivamente. Se fija el nivel térmico superior en la operación previa a la deformación para asegurar así el mayor grado posible de curado de la resina, lo que a su vez conduce al menor tramo posible de región viscoelástica de la resina. Si a 110°C, por ejemplo, se tiene la certeza de que la resina se encuentra dentro de su región lineal viscoelástica, a menos temperatura también lo estará

El ensayo de deformación se realiza a 60°C y 1 Hz para un intervalo de deformaciones comprendido entre 0,01 y 1 %. La temperatura a la cual se realizaron los ensayos se determinó teniendo en cuenta que las muestras se mantuviesen sin curar durante el tiempo del ensayo y sin cambios estructurales o termodinámicos.

**5. COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO DE RESINAS  
FENÓLICAS Y LIGNO-FENÓLICAS TIPO RESOL.**



## **5. COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO DE RESINAS FENÓLICAS Y LIGNO-FENÓLICAS TIPO RESOL.**

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos en los ensayos reológicos de caracterización de las resinas fenólica y ligno-fenólica previos al curado de la primera. En primer lugar se han llevado a cabo unos ensayos para establecer un compuesto capaz de preservar a la muestra frente a su posible secado mediante la deposición alrededor de la misma de una película superficial. Luego, se pasa a analizar la conveniencia o no de trabajar con precizalla. A continuación se discuten los resultados obtenidos tras haber sometido a ambas resinas a barridos de temperatura y de deformación con el fin, respectivamente, de fijar la temperatura de trabajo y determinar su región lineal viscoelástica. Finalmente, mediante ensayos de frecuencia se modelizará el comportamiento viscoelástico de las resinas fenólica y ligno-fenólica tipo resol.

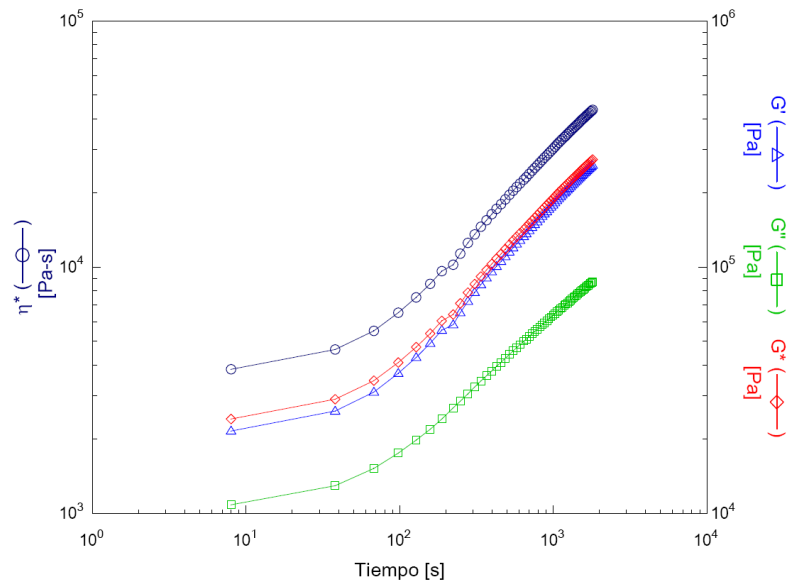
## **5.1. ENSAYOS PREVIOS.**

A continuación se describen los ensayos previos realizados con el fin de determinar las condiciones de operación adecuadas para la obtención de los espectros reológicos de las resinas fenólica y ligno-fenólica, así como se exponen y discuten los resultados de los mismos.

### **5.1.1. Estabilización de la muestra.**

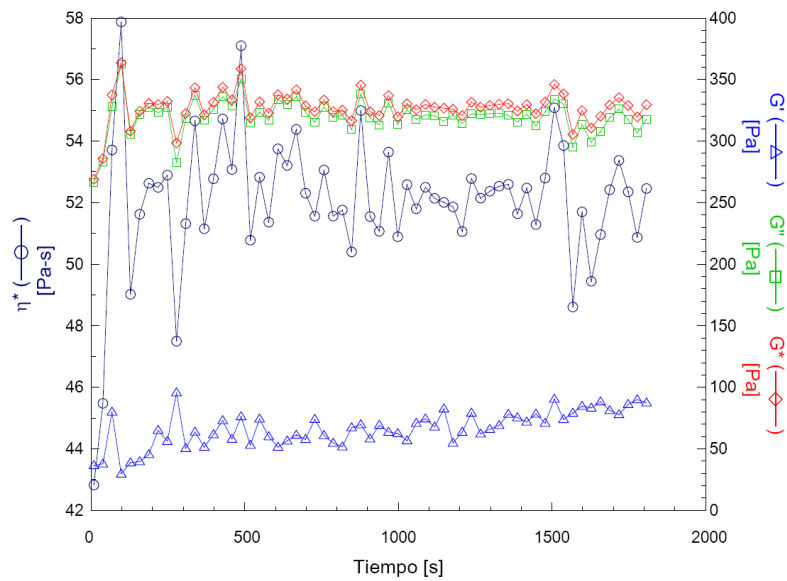
En primer lugar se determinaron los parámetros reológicos de la resina fenólica para los distintos barridos de tiempo a fin de comprobar su constancia a lo largo del ensayo. Como quiera que los datos no se mantenían constantes con el tiempo (Figura 5.1), se optó por añadir un agente estabilizante, el cual debe reunir una serie de propiedades, a saber:

- Intervalo de temperatura. Un amplio intervalo de temperaturas en el que la sustancia protectora sea estable. Se busca una sustancia que pueda proteger la resina a temperaturas superiores a 150°C, de modo que dicha sustancia pueda ser válida también para los estudios de curado. Se requiere también que la sustancia inertizante tenga un bajo punto de fusión para poder trabajar, si es el caso, en condiciones subambientales.
- Bajas viscosidades. El empleo de una sustancia estabilizadora lleva consigo un error inherente al rozamiento entre su superficie y la de la resina, lo que da lugar a un incremento del momento. Este error será tanto menor cuanto más baja sea la viscosidad del material seleccionado.
- Sustancia no miscible. El agente protector ha de ser inmisible con las resinas para evitar su disolución, emulsión o mezclado con las mismas.

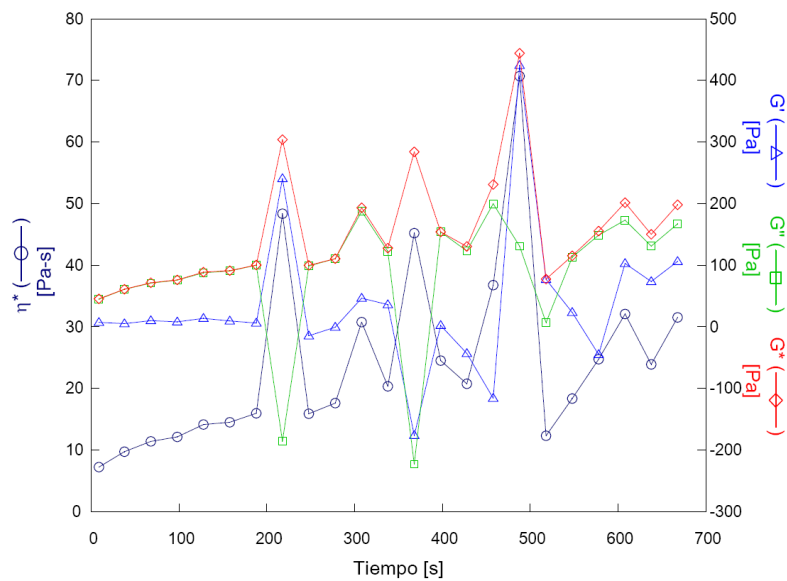


**Figura 5.1.** Barrido de tiempo de la resina PF: 30 min; 1 Hz; 1% deformación; 0°C. Módulos complejo ( $G^*$ ), viscoso ( $G''$ ), elástico ( $G'$ ) y viscosidad compleja ( $\eta^*$ ).

Los agentes protectores ensayados fueron el agua (Figura 5.2), el glicerol (Figura 5.3), un aceite lubricante sintético (5W40 Repsol Elite) (Figura 5.4) y una silicona sintética de baja viscosidad (Dow Corning 200® 100cst) (Figura 5.5). Con el agua se obtuvo una mezcla con momentos por debajo del límite inferior del intervalo de medida del equipo. La Figura 5.3 muestra los ensayos realizados con glicerol como agente protector. Se observa que la muestra es inestable; como consecuencia de la deformación en cizalla se produce la mezcla entre muestra y agente protector, dando lugar a una gran dispersión de las medidas reológicas de la resina resol ensayada.

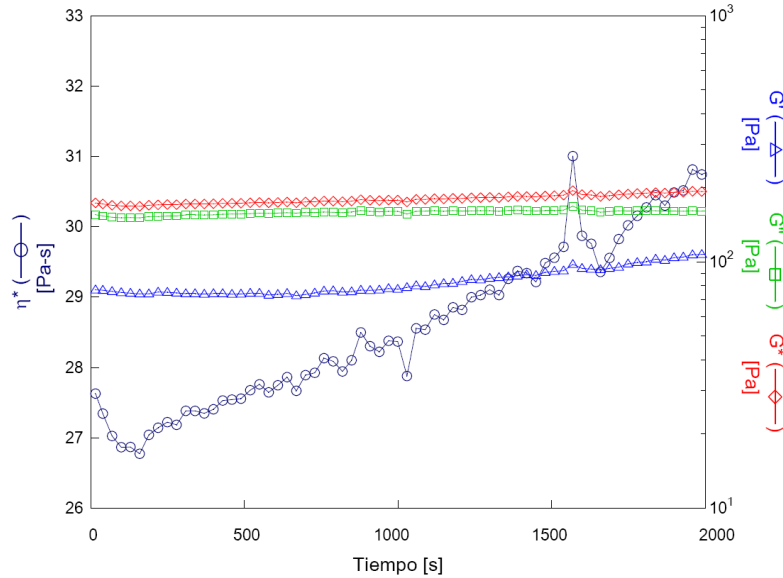


**Figura 5.2.** Barrido de tiempo de la resina PF: 30 min; 1 Hz; 1% deformación; 0°C: Módulos complejo ( $G^*$ ), viscoso ( $G''$ ), elástico ( $G'$ ) y viscosidad compleja ( $\eta^*$ ). Agente protector: Agua.

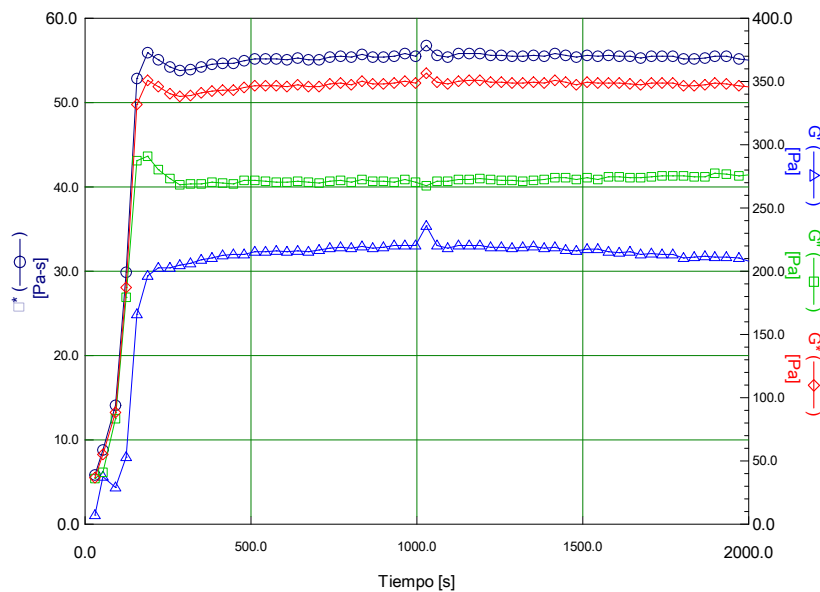


**Figura 5.3.** Barrido de tiempo de la resina PF: 30 min; 1 Hz; 1% deformación; 0°C: Módulos complejo ( $G^*$ ), viscoso ( $G''$ ), elástico ( $G'$ ) y viscosidad compleja ( $\eta^*$ ). Agente protector: Glicerol.

El aceite lubricante (Figura 5.4) y la silicona (Figura 5.5) utilizados proporcionan en ambos casos datos reométricos constantes con el tiempo. Además, las temperaturas de fusión de estos dos compuestos son próximas a  $-40^{\circ}\text{C}$ . Los factores determinantes en la elección de la silicona fueron su mayor estabilidad térmica respecto al aceite lubricante y su uso más extendido (Kasapis y col., 2001).



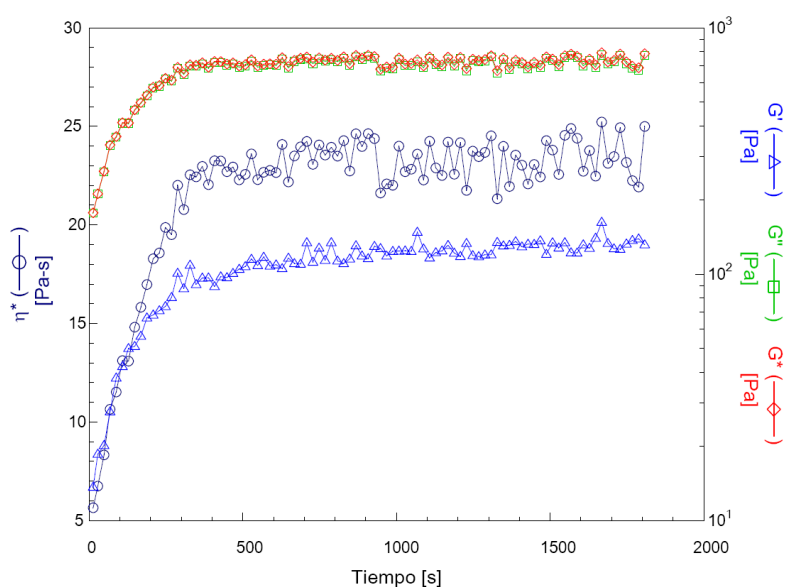
**Figura 5.4.** Barrido de tiempo de la resina PF: 30 min; 1 Hz; 1% deformación;  $0^{\circ}\text{C}$ : Módulos complejo ( $G^*$ ), viscoso ( $G''$ ), elástico ( $G'$ ) y viscosidad compleja ( $\eta^*$ ). Agente protector: Aceite lubricante 5W30.



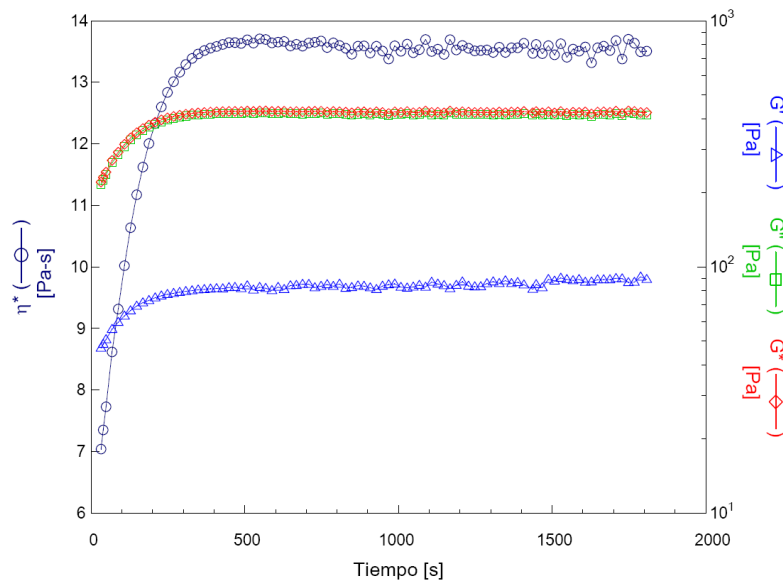
**Figura 5.5.** Barrido de tiempo de la resina PF: 30 min; 1 Hz; 1% deformación;  $0^{\circ}\text{C}$ : Módulos complejo ( $G^*$ ), viscoso ( $G''$ ), elástico ( $G'$ ) y viscosidad compleja ( $\eta^*$ ). Agente protector: Silicona.

### 5.1.2. Empleo o no de precizalla.

A continuación se muestran los ensayos de las resinas resol sin precizalla (Figura 5.6) y con una precizalla de  $10 \text{ s}^{-1}$  durante 30 s (Figura 5.7). Se observa una menor dispersión de los datos cuando se aplica la precizalla. La precizalla está recomendada también como método de homogeneización de la resina al eliminar (o paliar en su defecto) errores provenientes de la colocación de la muestra (Frank, 2008a). De igual modo, esta modalidad de operación trae consigo una orientación de las cadenas poliméricas de las resinas durante esta fase y no a lo largo del ensayo.

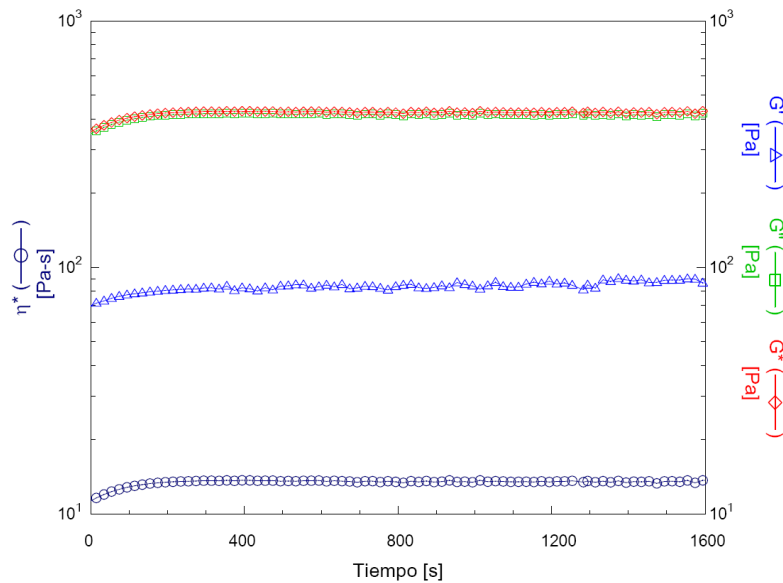


**Figura 5.6.** Barrido de tiempo de la resina PF (30 minutos): sin precizalla.



**Figura 5.7.** Barrido de tiempo de la resina PF (30 minutos): con precizalla ( $10 \text{ s}^{-1}$ ).

En la Figura 5.8 se puede apreciar que el agente protector seleccionado (silicona), la modalidad de precizalla y el tiempo de inducción, o tiempo de estabilización de la muestra para que las medidas reológicas resulten constantes, establecido con ocasión de los ensayos previos con la resina fenólica son también válidos para el desarrollo de la experimentación reológica con la resina ligno-fenólica.

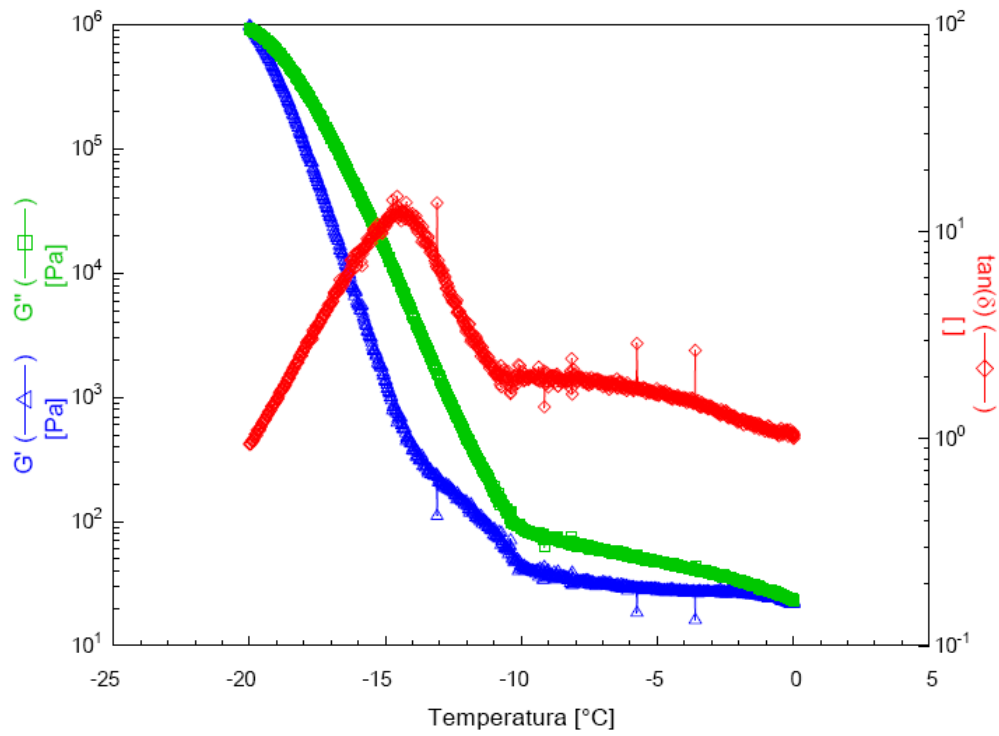


**Figura 5.8.** Barrido de tiempo de la resina LPF (30 minutos): con precizalla ( $10 \text{ s}^{-1}$ ).

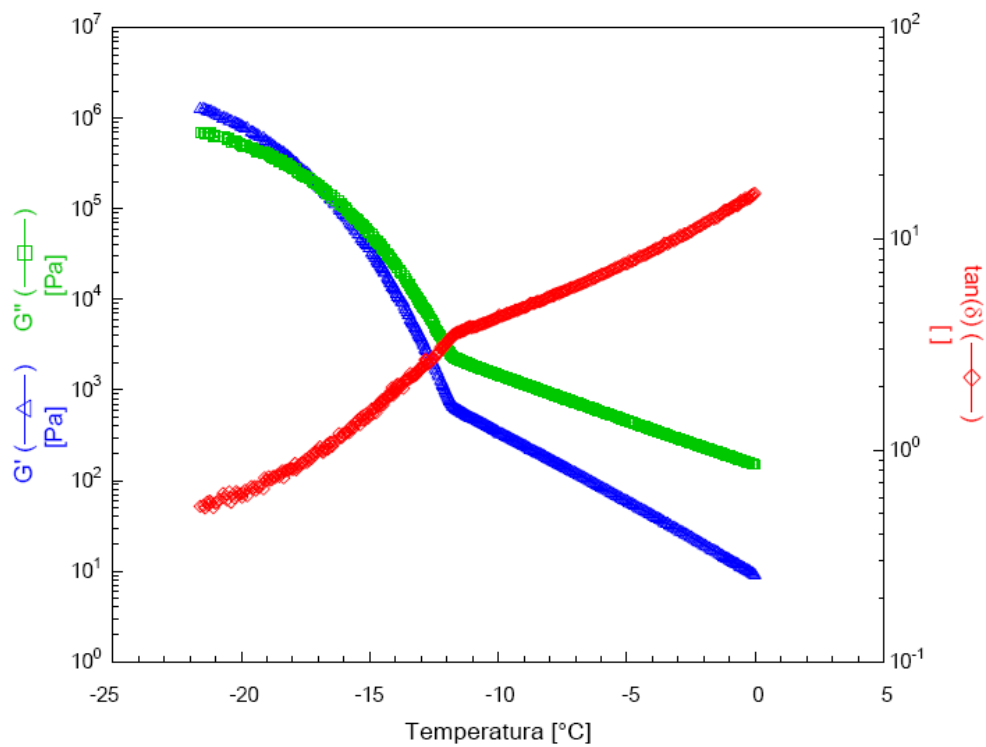
Una vez se ha sometido la muestra a una precizalla, en la Figura 5.8 se puede apreciar que el tiempo necesario para que los valores de los parámetros reológicos se estabilicen es de al menos 10 minutos. Este periodo de inducción o latente está por encima de lo habitual, 5 minutos (Frank, 2004).

### **5.1.3. Determinación de la temperatura de ensayo.**

Estos ensayos se realizaron para determinar la temperatura, o intervalo de temperaturas, más adecuado para llevar a cabo la caracterización reológica de las resinas. Como se puede observar en la Figura 5.9a, la fusión de la parte cristalina de la resina fenólica se produce a una temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$  (puntos de inflexión de los módulos de pérdida y elástico), valor que se ha de considerar como la temperatura mínima de trabajo. En la Figura 5.9b se observa, de igual modo, cómo la fusión de la resina ligno-fenólica se produce a una temperatura de  $-12^{\circ}\text{C}$ .



a)



b)

**Figura 5.9.** Barrido de temperatura de las resinas. a) fenólica (PF) y ligno-fenólica (LPF). Condiciones:  $T = -20$ – $0^{\circ}\text{C}$ ;  $\omega = 1$  Hz,  $\gamma_0 = 0,1$  %.

La temperatura mínima elegida determinará, para la máxima frecuencia de trabajo, la zona del espectro reológico de la muestra (curva máster) que dará lugar a los mayores momentos producidos como consecuencia de la deformación y, por tanto, a los módulos más altos. Para disponer de datos reológicos a bajas frecuencias a partir de medidas a mayores frecuencias se suele recurrir al principio de superposición (Sperling, 1992) que da lugar a la curva máster, donde se pone de manifiesto que el tiempo de ensayo será tanto mayor cuanto menor sea la frecuencia empleada.

Una vez expuesta la relación tiempo-frecuencia, se pasa a analizar la influencia de la temperatura sobre el modo de operación en la determinación de los parámetros reológicos de las resinas. Si se opera con un cierto nivel térmico, se puede llegar a superar la frecuencia máxima posible del equipo. En estas condiciones, además, el momento de la resina puede decaer por debajo del límite inferior de medida del aparato. Por último, a altas frecuencias y bajas viscosidades, el material objeto de ensayo puede emulsionar con el cubriente. A bajas temperaturas, como ya se ha dicho, el límite viene dado por el punto de fusión de la resina fenólica.

Al final se ha optado por operar con ambas resinas, fenólica y ligno-fenólica, a  $-10^{\circ}\text{C}$ , temperatura de fusión de la primera. Como quiera que la resina fenólica a esa temperatura solidifica muy lentamente, el ensayo se puede culminar sin presencia significativa de fase sólida.

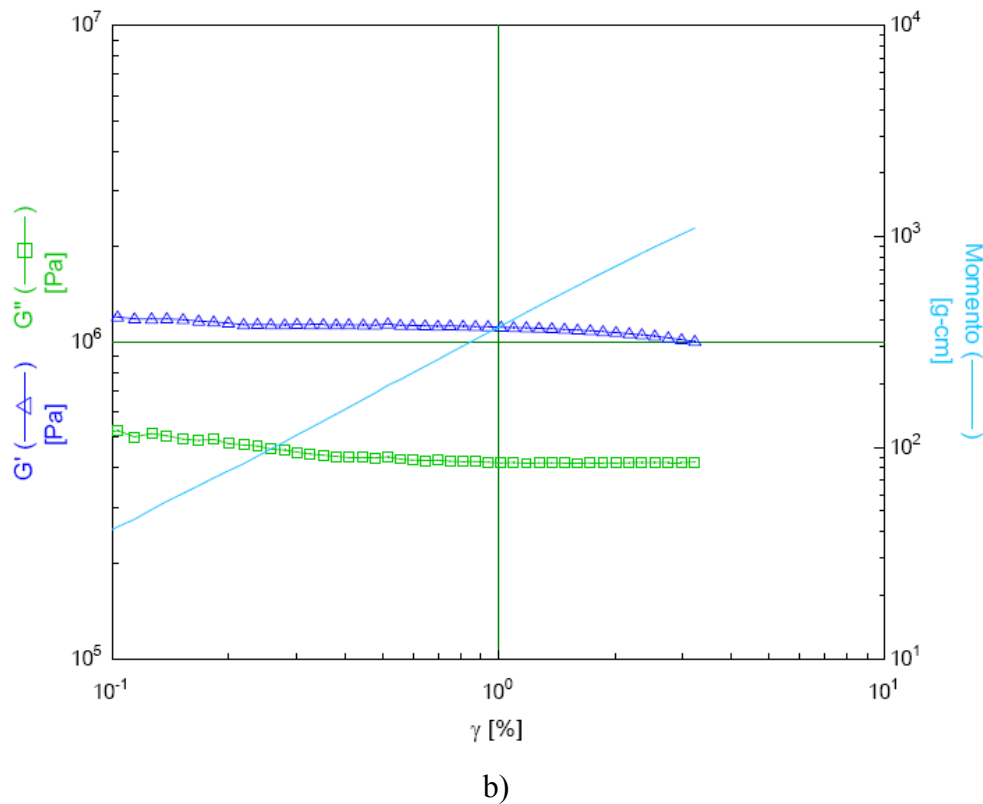
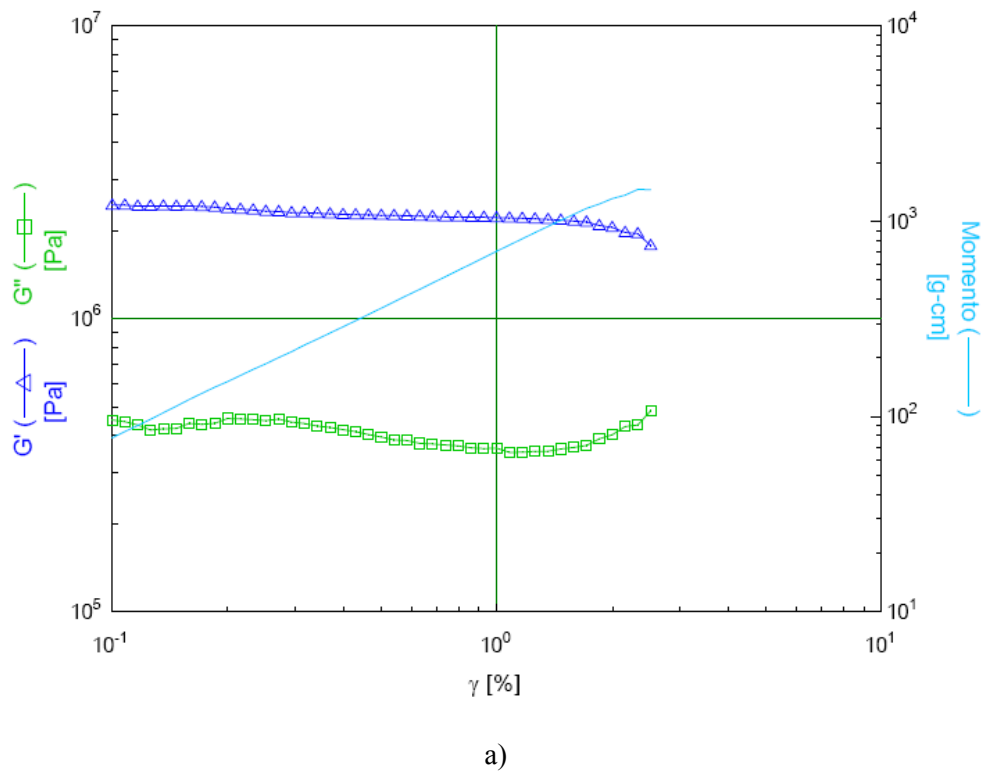
## **5.2. DETERMINACIÓN DE LA REGIÓN LINEAL VISCOELÁSTICA DE LAS RESINAS.**

Para establecer la región lineal viscoelástica de ambas resinas se han llevado a cabo sendos ensayos de deformación en las siguientes condiciones:

- Temperatura:  $-10^{\circ}\text{C}$
- Tiempo de inducción: 10 min
- Frecuencia: 80 Hz
- Intervalo de deformación: 0,1–10 %

los cuales aseguran la menor región posible de este tipo, como se expone seguidamente.

La región lineal viscoelástica (LVR) disminuye conforme aumenta la frecuencia de trabajo y se reduce la temperatura, es decir, conforme el comportamiento del polímero se aproxima más al de un sólido. Así pues, los barridos de deformación se han realizado para las condiciones más limitantes. En la Figura 5.10 se muestran los barridos de deformación correspondientes a las resinas PF y LPF.



**Figura 5.10.** Barrido de deformación de las resinas. a) Resina fenólica (PF), b) Resina ligno-fenólica (LPF). Condiciones:  $\gamma = 0,1-5\%$ ;  $\omega = 80$  Hz;  $T = -10^\circ\text{C}$ .

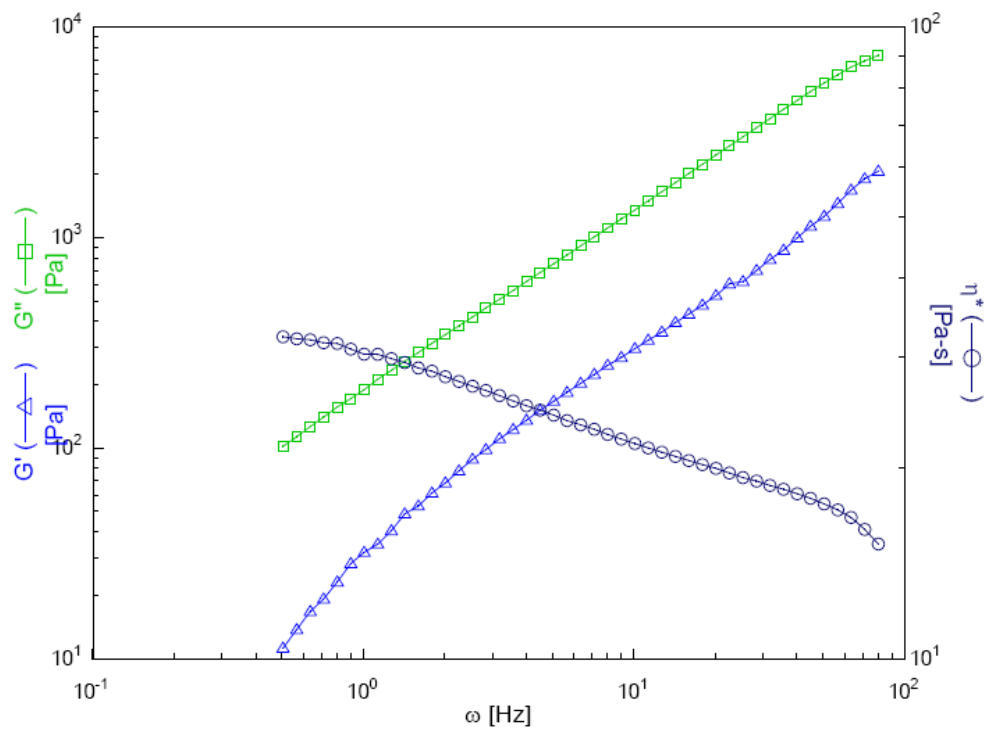
En las Figuras 5.10a y 5.10b se puede observar que, para todo el intervalo de deformaciones del barrido, los valores de los módulos resultan constantes y el momento varía linealmente con la deformación. De este modo, se comprueba que en ningún momento se abandona la LVR. El momento generado para una deformación constante aumenta a medida que lo hace la frecuencia aplicada a la muestra, es decir, el valor mínimo de frecuencia es aquel para el que se obtendrán los momento más bajos. Así pues, la deformación aplicada es aquella que mantiene el valor mínimo del momento dentro del intervalo de medida del equipo.

Los resultados obtenidos están en concordancia con la bibliografía (Schramm, 1998; Barnes, 2000; Mezger, 2000; ASTM D4473, 2008; Moreno y col., 2008). Por lo general, la LVR de los fluidos poco viscosos comprende un intervalo de deformaciones muy grande, contrariamente a lo que sucede con la LVR de los fluidos muy viscosos o sólidos, donde esta zona disminuye considerablemente.

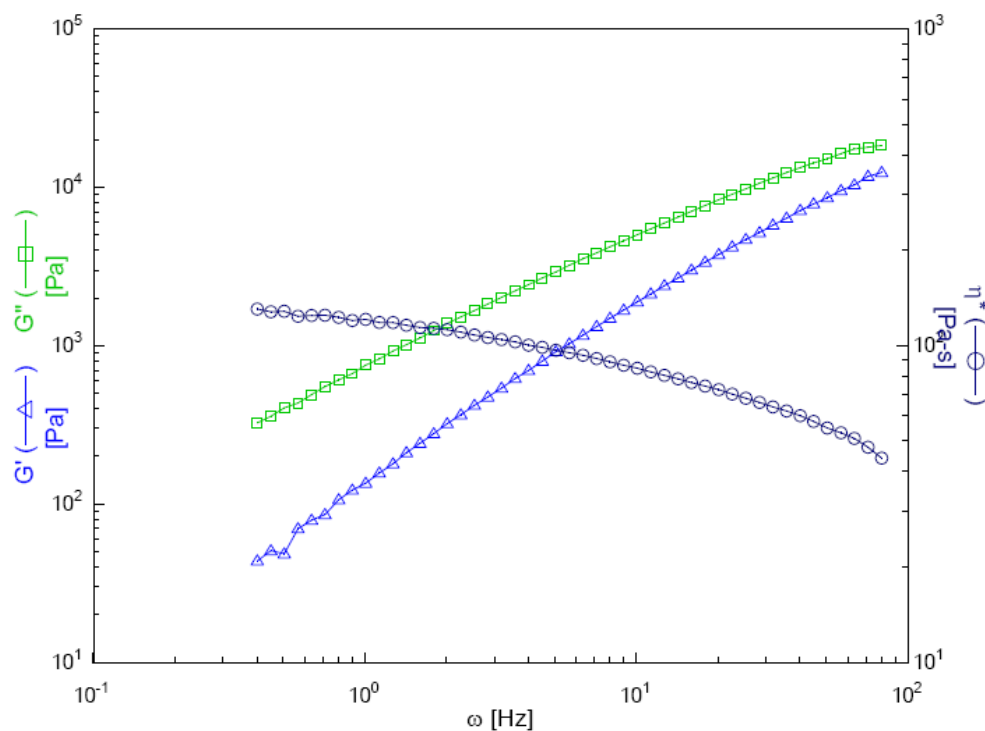
### **5.3. CARACTERIZACION REOLÓGICA DE RESINAS.**

Una vez completados los ensayos previos y establecida la LVR de las resinas fenólica y ligno-fenólica, ya se puede proceder a determinar sus principales características reológicas, los módulos de elasticidad y de pérdida y la viscosidad compleja. Por otro lado, se han calculado los módulos y los espectros de relajación de ambas resinas a partir de los módulos experimentales mediante sendas correlaciones al efecto (Ferry, 1980; Bird, 1987).

En la Figura 5.11 se muestran las curvas correspondientes a los barridos de frecuencia de las resinas fenólica y ligno-fenólica ensayadas operando a -10°C y con una deformación del 5 %, valor dentro del intervalo recomendado por la norma ASTM D4473 (< 50%) y dentro de la LVR determinada.



a)



b)

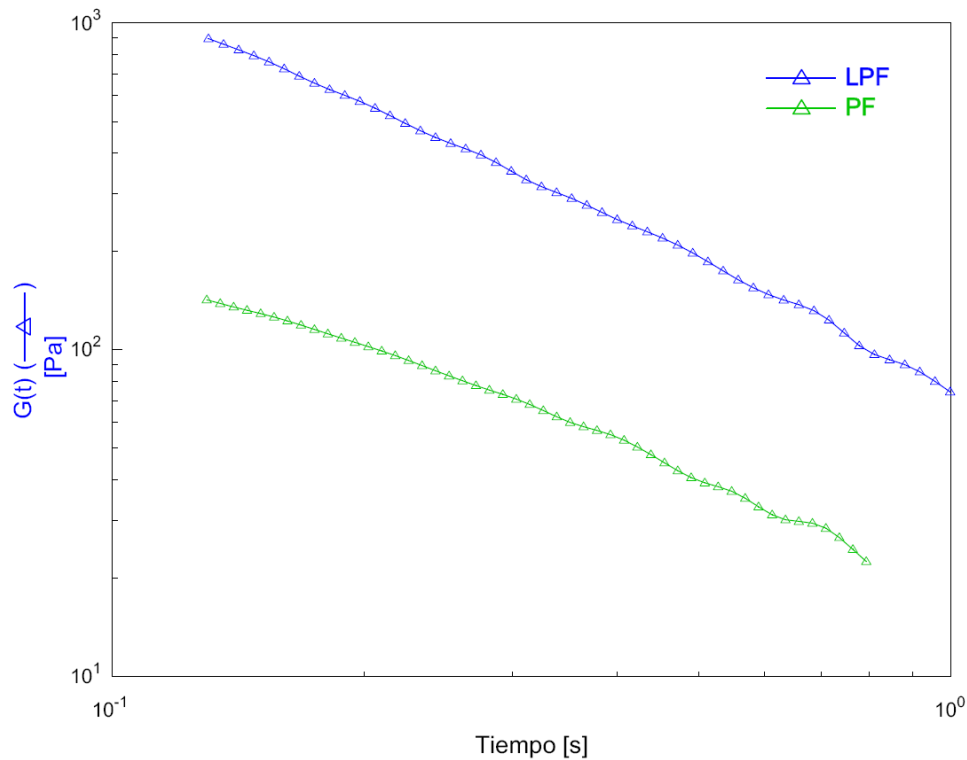
**Figura 5.11.** Barrido de frecuencia de las resinas. a) Resina fenólica (PF), b) Resina ligno-fenólica (LPF). Condiciones:  $\omega = 0,5\text{--}80$  Hz;  $T = -10^\circ\text{C}$ ;  $\gamma = 5\%$ .

En la Figura 5.11 se observan los módulos viscoso y elástico de las resinas ensayadas, así como sus viscosidades complejas. Los espectros reológico de ambas resinas están en línea con los habituales de las disoluciones poliméricas (Ferry, 1980). Esto se debe al alto contenido en agua de ambas resinas fenólicas, superior al 50 % en peso, que tiene una función plastificante frecuentemente utilizada en polímeros. Como plastificantes se utilizan moléculas no volátiles que se disuelven en el polímero facilitando el movimiento de sus cadenas (Sperling, 1992).

De las cinco regiones del espectro reológico de un polímero propuesto por Sperling (1992), sólo se han obtenido valores de los módulos comprendidos dentro de la última región, denominada de flujo líquido. De este modo, no se ha obtenido el comportamiento de ambas resinas para el resto de regiones, región de flujo gomoso, región estática para el módulo elástico o “plateau”, región correspondiente a la transición vítrea y región de comportamiento vítreo.

Los valores de los módulos elástico y de pérdida están comprendidos entre  $10^2$ - $10^4$  y  $10^3$ - $10^4$ , respectivamente. Estos valores se encuentran para las dos resinas ensayadas en al menos dos órdenes de magnitud por debajo de los valores obtenidos para el poliisobutileno y el poli-n-octil-metacrilato en el mismo intervalo de frecuencias (Ferry, 1980). En el caso de estos polímeros, la zona de frecuencias en la que se encuentran es la segunda de las cinco descritas con anterioridad.

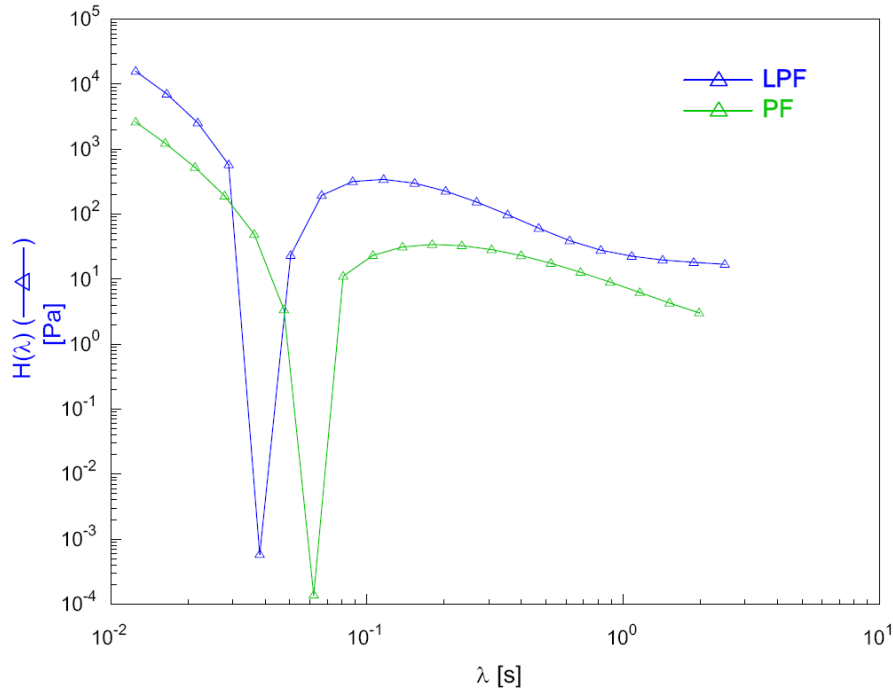
En la Figura 5.12 se puede apreciar que el comportamiento de los módulos de relajación de las resinas fenólica y ligno-fenólica se encuadra dentro del descrito por Ferry (1980) para un polímero en una disolución diluida, que se ve afectada por el comportamiento Newtoniano del disolvente. Un comportamiento similar se da con los polímeros amorfos tanto de bajo peso como de alto peso molecular, pero a mayores tiempos de los ensayados.



**Figura 5.12.**  $G(t)$  vs. Tiempo: Resina fenólica (PF) y Resina ligno-fenólica (LPF).

Los valores obtenidos para ambos módulos, en el que el de la ligno-fenólica es como un orden de magnitud superior al de la resina fenólica, se alejan considerablemente de los encontrados en bibliografía para el poliisobutileno (Tobosky y col., 1956) y para el poliestireno (Fujita y Ninomiya, 1957), siendo estos últimos tres órdenes de magnitud superiores al módulo de relajación de la resina ligno-fenólica. Esto resulta coherente con lo expuesto con anterioridad en relación con los polímeros en disolución.

Por último, se han calculado, a partir de sus módulos elástico y de pérdida (ecuación 5.1), los espectros de relajación correspondientes a ambas resinas (Figura 5.13). Este parámetro se define como la contribución a la rigidez de los mecanismos viscoelásticos asociados con los tiempos de relajación. El espectro de relajación, así como su parámetro complementario, el espectro de retardo ( $L(\tau)$ ), indican en qué manera un material se acerca más a un comportamiento de sólido o fluido cuando se produce la relajación después de ser sometido a una deformación (Riande y col., 2000).



**Figura 5.13.**  $H(\lambda)$  vs.  $\lambda$ : Resina fenólica (PF) y Resina ligno-fenólica (LPF).

En la ecuación 5.1 se define el espectro de relajación de un polímero partir de su módulo de relajación.

$$G(t) = G_e + \int_{-\infty}^{\infty} H \cdot e^{-t/\tau} \cdot d(\ln(\tau)) \quad [5.1]$$

Los espectros de relajación de ambas resinas resultan muy similares entre sí. De hecho, este parámetro es el que mayor coincidencia ofrece en la caracterización reológica de las dos resinas estudiadas. Su principal diferencia reside en el tiempo en que se alcanzan sus respectivos valores mínimos. Como siempre, el comportamiento en ambos casos se asemeja en la forma de su espectro de relajación al de un polímero en disolución, como cabía esperar, habida cuenta que las dos resinas contienen más de un 50 % de agua en su formulación.

### **5.3.1. Modelización del comportamiento viscoelástico.**

Como se indicó en el procedimiento experimental, el modelo empleado para ajustar los datos reológicos de los módulos de elasticidad y pérdida obtenidos con cada una de las dos muestras es el de Maxwell compuesto. Los datos de viscosidad compleja se han ajustado a los modelos de la Potencia, Ellis, Cross y Cross-Carreau. Los valores calculados para el módulo de relajación de ambas resinas se han ajustado también al modelo de Maxwell.

#### **5.3.1.1. Modelo de Maxwell para el módulo elástico.**

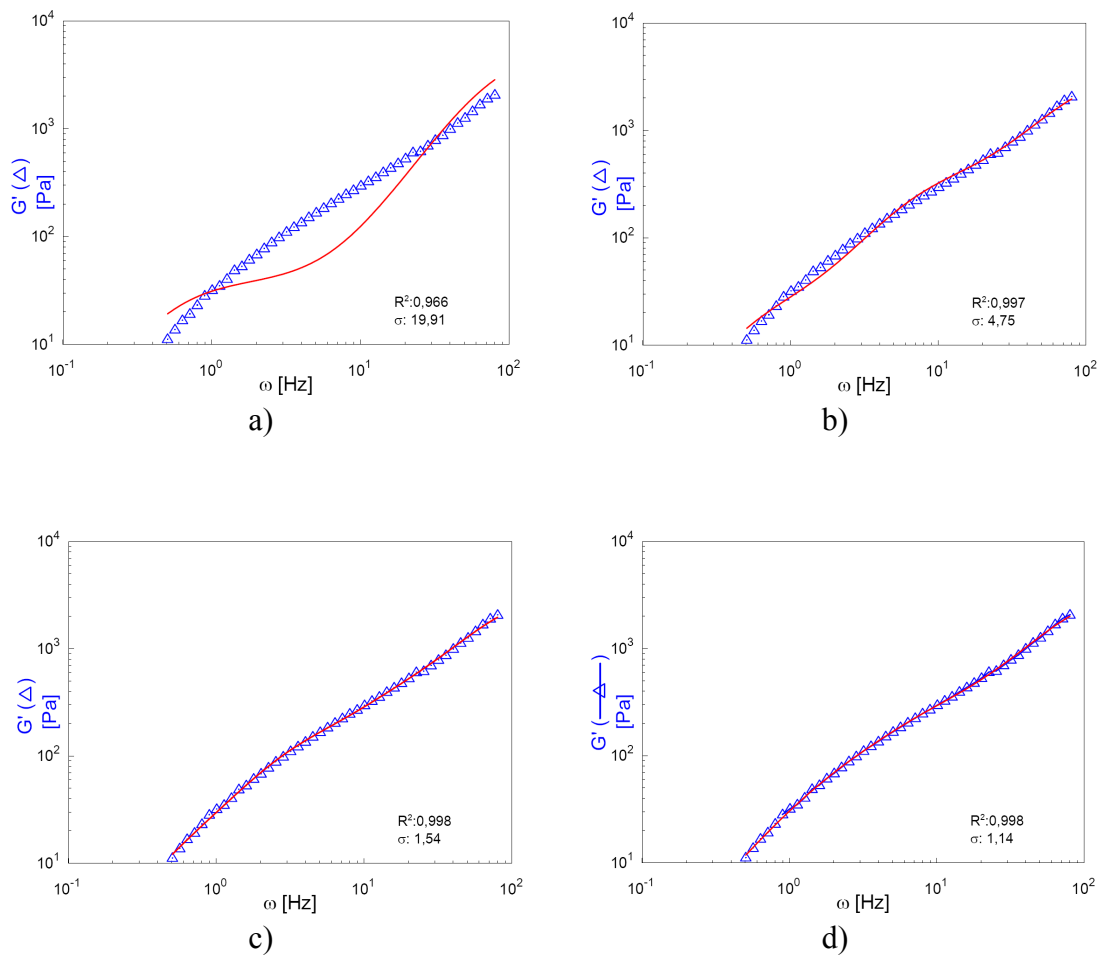
El modelo de Maxwell se ha aplicado teniendo en cuenta un número de dos a cinco elementos acoplados (ecuaciones 3.37 - 3.39), cifra con la que se piensa ya se asegura un ajuste aceptable de los datos al modelo. Su aplicación comienza por el establecimiento de los valores del tiempo de relajación del elemento pistón ( $\lambda_i$ ) y del módulo de Young del elemento muelle ( $G_i^*$ ) en los 4 subcasos estudiados, los cuales se recogen en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Valores de los parámetros  $\lambda_i$  y  $G_i^*$  del modelo de Maxwell cuando se aplica al cálculo del módulo de elasticidad.

$n^*$	$\lambda_i$					$G_i^*$				
	2	3	4	5		2	3	4	5	
	5622,3	3177,7	3049,4	3169,3		0,0125	0,0125	0,0125	0,0125	
	37,961	351,56	297,88	151,35		1,9811	0,1574	0,06765	0,0444	
<b>Resina PF</b>	-	24,055	142,71	199,74		-	1,9811	0,3661	0,1574	
	-	-	13,842	69,174		-	-	1,9811	0,5584	
	-	-	-	10,482		-	-	-	1,9811	
	$3,891 \times 10^4$	$2,437 \times 10^4$	$1,179 \times 10^4$	$1,574 \times 10^4$		0,0125	0,0125	0,0125	0,0125	
	127,85	1909,7	3243	3518,5		2,4941	0,1766	0,0734	0,0470	
<b>Resina LPF</b>	-	72,01	462,06	1006,9		-	2,4941	0,4268	0,1766	
	-	-	50,56	190,65		-	-	2,4941	0,6636	
	-	-	-	43,49		-	-	-	2,4941	

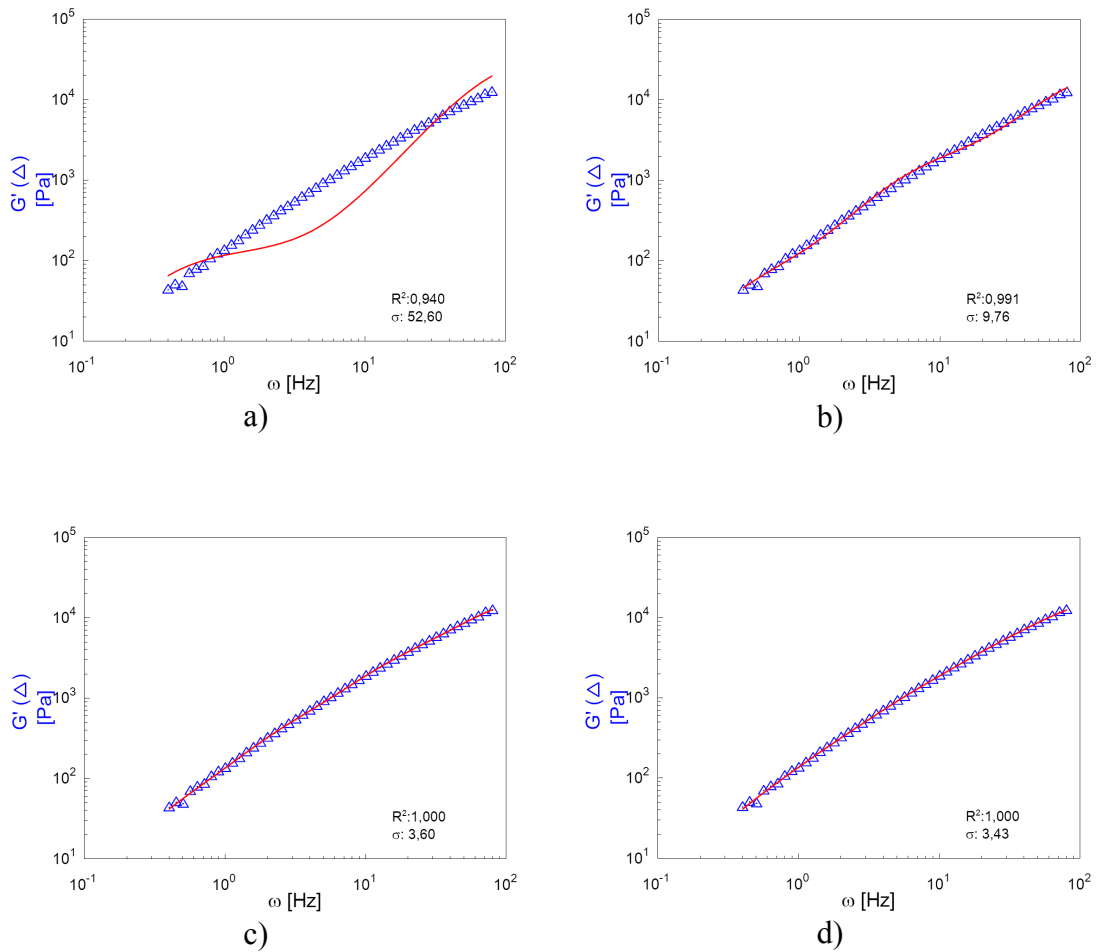
\* número de elementos de Maxwell del modelo

En la Figura 5.14 se muestran los valores obtenidos para el valor del módulo elástico de la resina PF mediante la aplicación del modelo de Maxwell a través del empleo de un número distinto de elementos con el objetivo de mejorar el ajuste de los datos experimentales al mismo.



**Figura 5.14.** Valores experimentales del módulo elástico ( $G'$ ) (PF) vs. predichos por el modelo de Maxwell para un número de elementos crecientes: a) 2 elementos, b) 3 elementos, c) 4 elementos, d) 5 elementos.

En la Figura 5.15 se hace lo propio con los valores experimentales del módulo elástico correspondiente a la resina ligno-fenólica.



**Figura 5.15.** Valores experimentales del módulo elástico ( $G'$ ) (LPF) vs. predichos por el modelo de Maxwell para un número de elementos crecientes: a) 2 elementos, b) 3 elementos, c) 4 elementos, d) 5 elementos.

En la Figura 5.15 se puede apreciar que el modelo de Maxwell para la resina ligno-fenólica da lugar en todos los casos a correlaciones con valores de  $R^2$  superiores a 0,99, incluso con un número de elementos de tres. En el caso de la resina ligno-fenólica, la utilización de sólo dos elementos de Maxwell es suficiente para obtener ajustes adecuados. De este modo, la modelización del comportamiento de la resina ligno-fenólica a través de su el módulo elástico requiere al menos 3 elementos de Maxwell como ocurría para la resina fenólica (Figura 5.14b).

### **5.3.1.2. Modelo de Maxwell para el módulo de pérdida.**

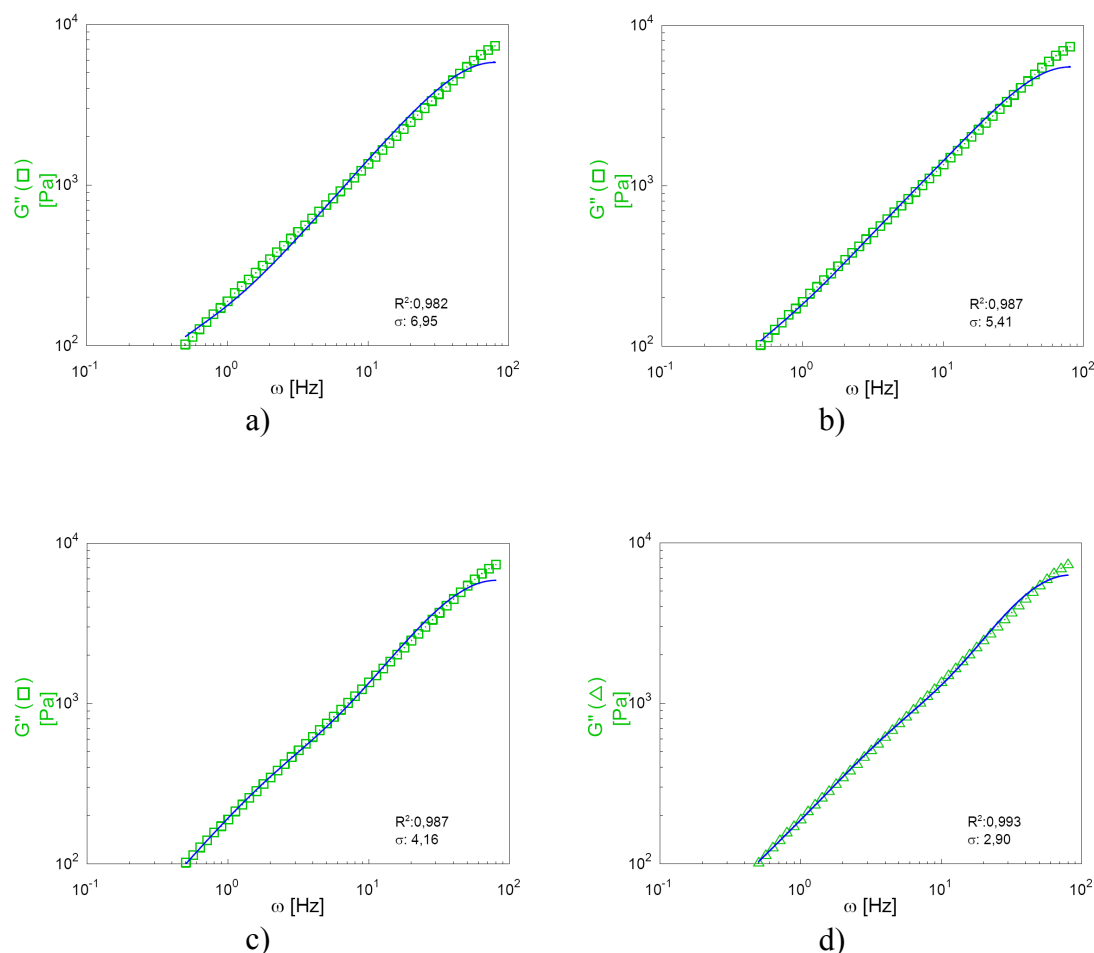
En este caso, el modelo de Maxwell se aplica de nuevo teniendo en cuenta la ecuación para el módulo de pérdida (ecuación 3.38) para un intervalo de dos a cinco elementos. En la Tabla 5.2 se muestran los valores obtenidos para los parámetros propios del modelo en función del número de elementos utilizados para las resinas fenólica y ligno-fenólica.

Tabla 5.2. Valores de los parámetros  $\lambda_i$  y  $G_i^*$  del modelo de Maxwell cuando se aplica al cálculo del módulo de pérdida.

<b>n*</b>	$\lambda_i$					$G_i^*$				
	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>5</b>
	1,16x10 <sup>4</sup>	1,097x10 <sup>4</sup>	1,185x10 <sup>4</sup>	1,329x10 <sup>4</sup>	1,329x10 <sup>4</sup>	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125
	81,733	161,12	375,8	1529,9	1529,9	1,9811	351,56	0,0677	0,0444	0,0444
<b>Resina PF</b>	-	52,223	216,52	493,71	493,71	-	24,055	0,3661	0,1574	0,1574
	-	-	0,368	6,249	6,249	-	-	1,9811	0,5584	0,5584
	-	-	-	26,796	26,796	-	-	-	1,9811	1,9811
	3,948x10 <sup>4</sup>	3,387x10 <sup>4</sup>	3,256x10 <sup>4</sup>	3,377x10 <sup>4</sup>	3,377x10 <sup>4</sup>	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125
	384,09	1636,8	1862,7	135,81	135,81	2,4941	0,01766	0,06765	0,0467	0,0467
<b>Resina LPF</b>	-	86,88	571,45	1532,1	1532,1	-	2,4941	0,3661	0,1766	0,1766
	-	-	13,186	6,3299	6,3299	-	-	1,9811	0,6636	0,6636
	-	-	-	64,115	64,115	-	-	-	2,4941	2,4941

\* número de elementos de Maxwell del modelo

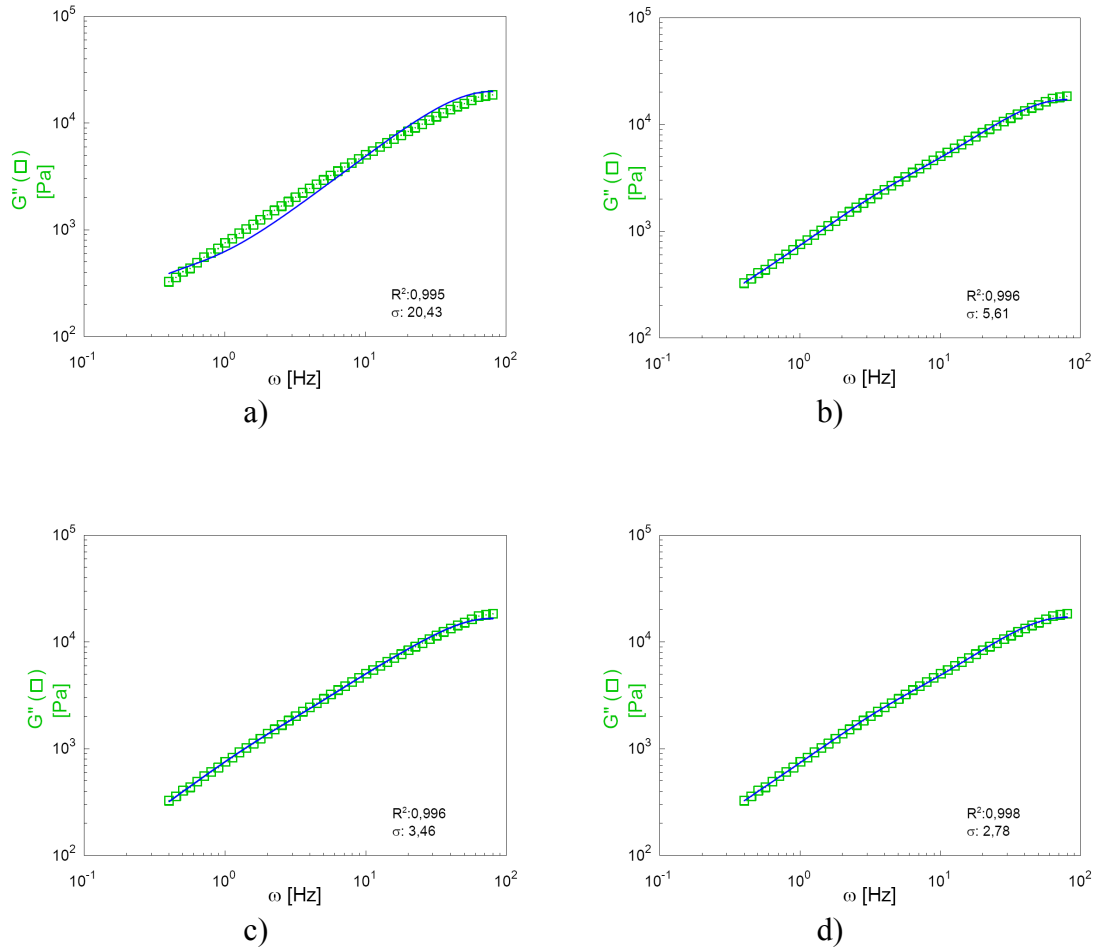
En la Figura 5.16 se muestra el módulo de pérdida experimental de la resina PF y los ajustes al modelo de Maxwell llevados a cabo con un número creciente de elementos.



**Figura 5.16.** Valores experimentales del módulo de pérdida ( $G''$ ) (PF) vs. predichos por el modelo de Maxwell para un número de elementos crecientes: a) 2 elementos, b) 3 elementos, c) 4 elementos, d) 5 elementos.

En la Figura 5.16 se puede ver cómo con 2 elementos el modelo ensayado es capaz de predecir aceptablemente el módulo de pérdida de la resina fenólica. Evidentemente, el cálculo de  $G''$  es tanto más preciso cuanto mayor sea el número de elementos del modelo puestos en juego. En el caso de la resina ligno-fenólica (Figura 5.17), el valor mínimo de elementos del modelo de Maxwell que asegura una predicción fiable de su módulo de pérdida asciende a 3. A la vista de estas cifras y de las consignadas para el módulo de elasticidad, 3 es un número razonable de elementos del

modelo de Maxwell cuando se aplica en el tratamiento de los resultados de los ensayos de frecuencia de las resinas estudiadas.



**Figura 5.17.** Valores experimentales del módulo de pérdida ( $G''$ ) (LPF) vs. predichos por el modelo de Maxwell para un número de elementos crecientes: a) 2 elementos, b) 3 elementos, c) 4 elementos, d) 5 elementos.

### **5.3.2. Modelos de viscosidad.**

Se asume la proporcionalidad existente entre las viscosidades complejas de en ambas resinas y su viscosidad (Cox y Merz, 1956) (ecuación 4.1). De este modo, los modelos aplicables a la viscosidad compleja de las resinas son los de la Potencia, Ellis, Cross y Carreau (Ferry, 1980; Barnes y col., 1993; Barnes 2000). En la Tabla 5.3 se recogen los parámetros calculados de los cuatro modelos expuesto con anterioridad (epígrafe 4.2.5.2) que suelen aplicarse al estudio reológico de polímeros. (Barnes y col., 2001).

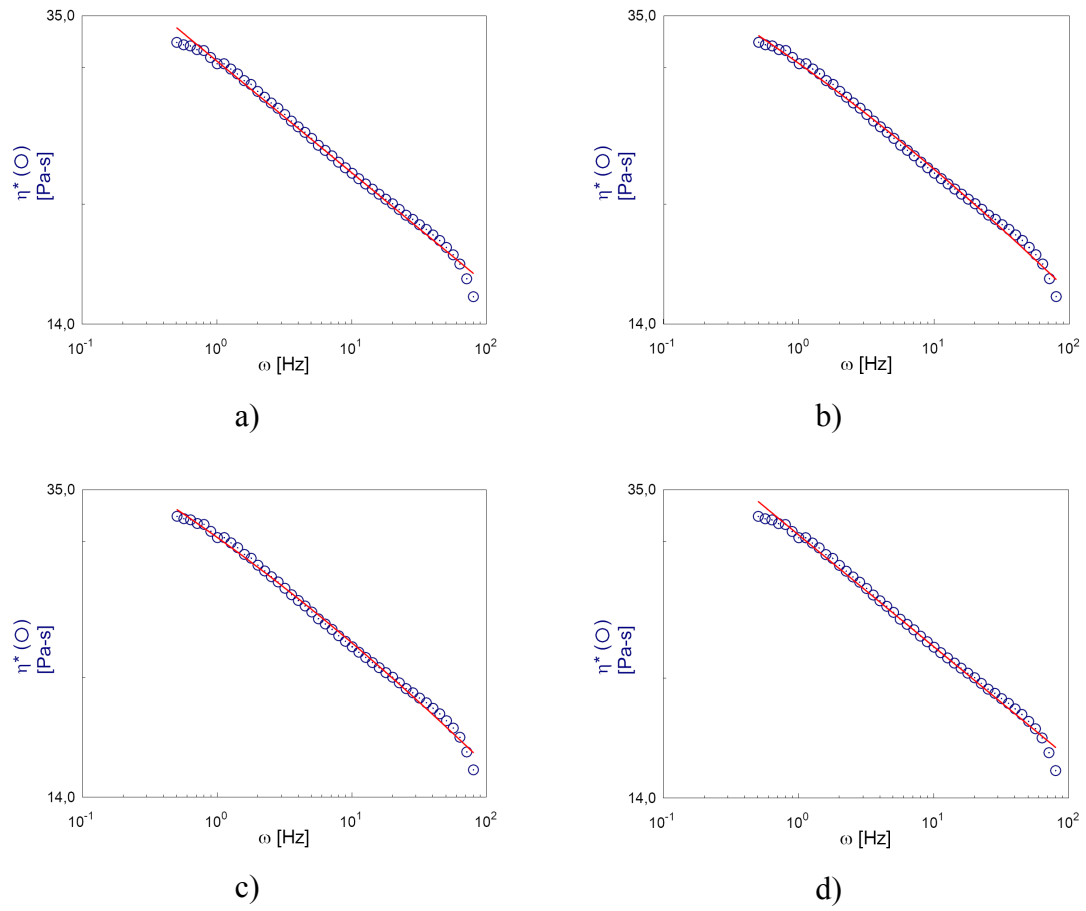
Tabla 5.3. Parámetros de los modelos de viscosidad para PF y LPF.

Parámetros	PF				LPF			
	Potencial	Ellis	Cross-Carreau	Parámetros	Potencial	Ellis	Cross-Carreau	Cross-Carreau
<b>n</b>	0,86	0,79	1,14	<b>n</b>	0,81	0,47	1,49	1,49
<b>m (Pa·s<sup>n</sup>)</b>	30,59	14,96	-	<b>m (Pa·s<sup>n</sup>)</b>	123,85	19,96	-	-
<b><math>\eta_0</math> (Pa·s)</b>	-	72,93	1,31	<b><math>\eta_0</math> (Pa·s)</b>	-	144,41	144,41	143,07
<b><math>\eta_\infty</math> (Pa·s)</b>	-	-	-	<b><math>\eta_\infty</math> (Pa·s)</b>	-	-	-	-
<b><math>\tau^*</math> (Pa)</b>	-	-	$3,98 \times 10^{10}$	<b><math>\tau^*</math> (Pa)</b>	-	-	2881,86	2552,95
<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	-	-	-	<b><math>\tau</math> (Pa)</b>	-	-	-	-
<b>a</b>	-	-	-1,51	<b>a</b>	-	-	-	0,565
<b>R<sup>2</sup></b>	0,997	0,997	0,996	<b>R<sup>2</sup></b>	0,956	0,999	0,999	0,999

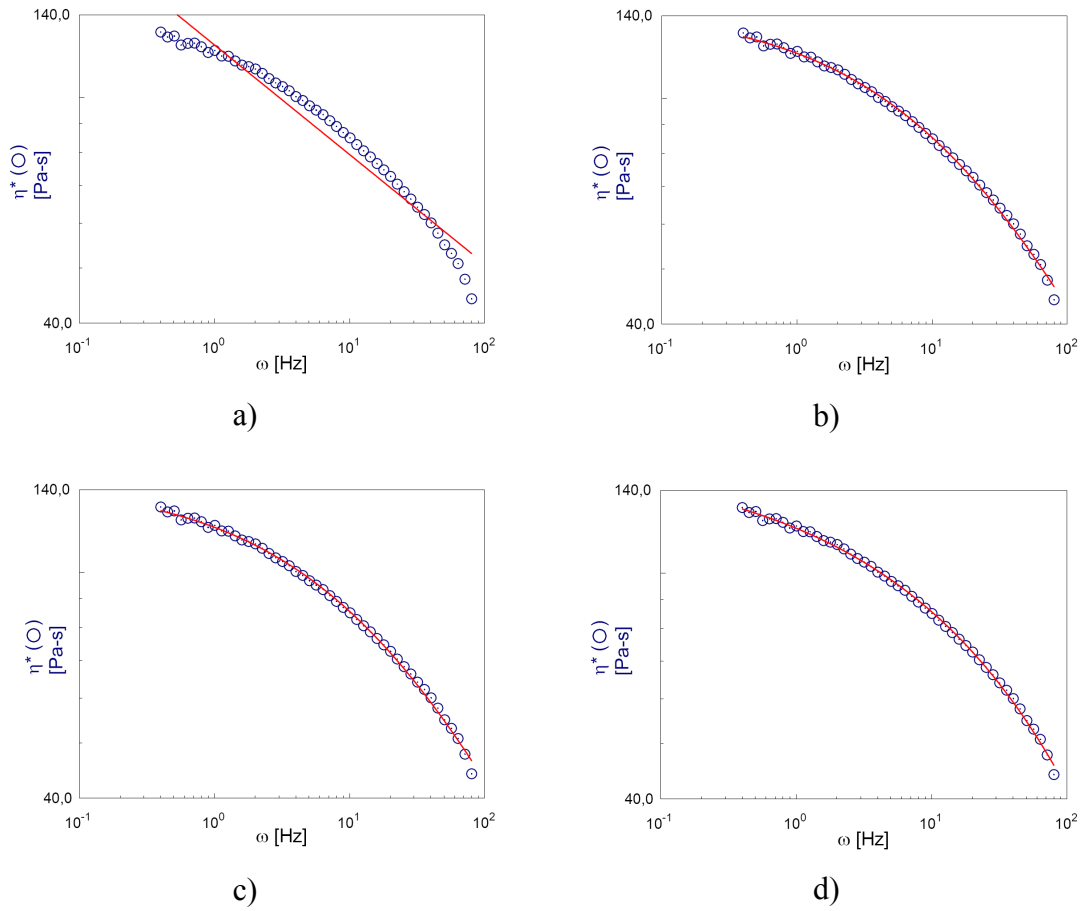
En todos los modelos de viscosidad aparece el parámetro “n”, que se denomina índice de comportamiento del fluido y que indica el grado de desviación respecto al comportamiento newtoniano (Costa y col., 1984). Sus valores son inferiores a la unidad en todos los modelos excepto en el de Carreau, en el que “n” vale 1,14. Ello es debido a que en este caso “n” se encuentra dividido por el parámetro “a” (ecuación 3.7), aun cuando el modelo describa un comportamiento reológico pseudoplástico, al igual que el resto de modelos. Los parámetros de los diferentes modelos difieren entre sí y en relación con el tipo de resina cuyos datos reológicos se desean ajustar.

En la Figura 5.18 se representan los valores experimentales y predichos por los modelos de la viscosidad compleja de la resina PF frente a la velocidad de deformación. A simple vista, todos los modelos son adecuados mostrando un potencial de ajuste de los datos muy similar.

En el caso de la resina ligno-fenólica (Figura 5.19) los datos se ajustan también satisfactoriamente a los modelos aplicados, con correlaciones que dan lugar a valores de  $R^2$  siempre superiores a 0,96. Si acaso, reseñar que el modelo menos adecuado al caso, aun siendo aceptable, según los ajustes encontrados, sería el Potencial, situación que se repite con los datos de la resina PF



**Figura 5.18.** Viscosidad compleja de la resina fenólica vs. Frecuencia ( $\omega$ ): a) modelo de la Potencia, b) modelo de Ellis, c) modelo de Cross, d) modelo de Cross-Carreau.



**Figura 5.19.** Viscosidad compleja de la resina ligno-fenólica vs. Frecuencia ( $\omega$ ): a) modelo de la Potencia, b) modelo de Ellis, c) modelo de Cross, d) modelo de Cross-Carreau.

### **5.3.3. Modelización del módulo de relajación.**

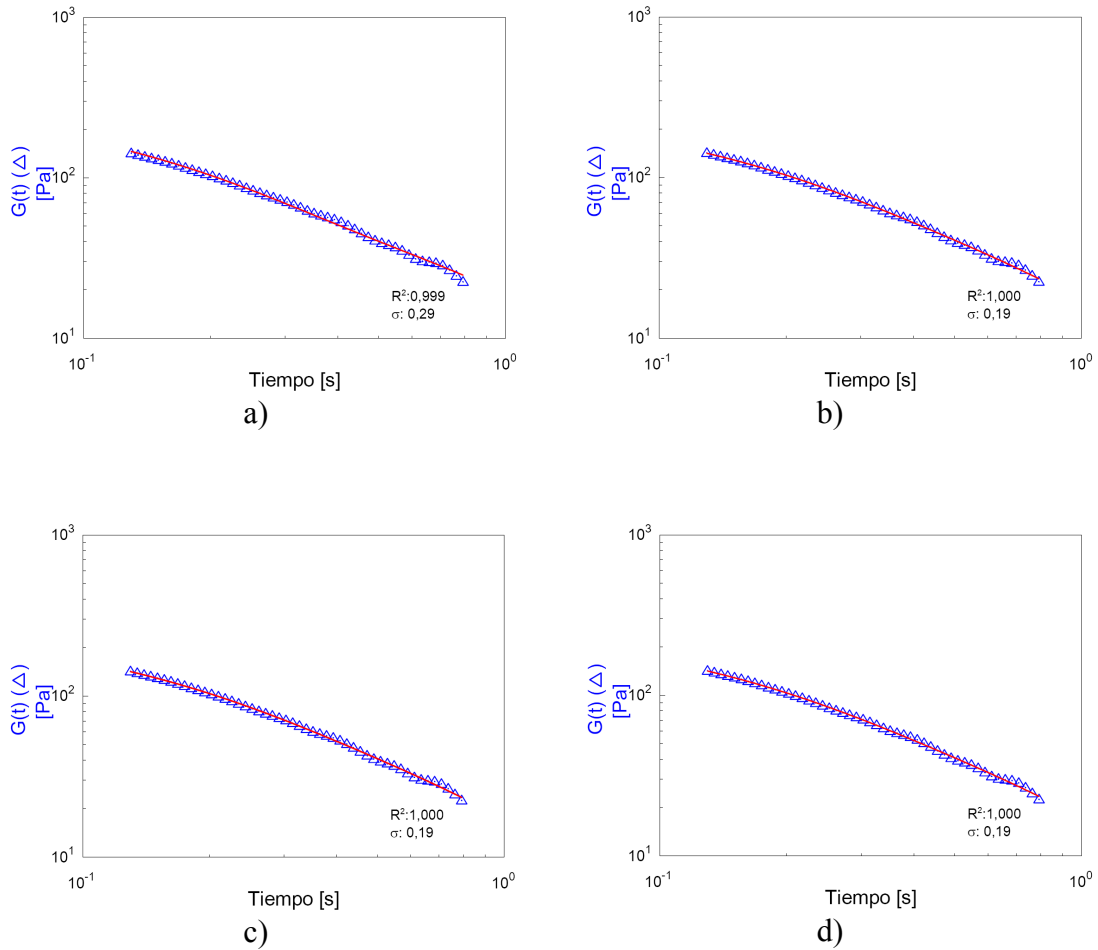
Una vez obtenidos los módulos de relajación de ambas resinas (Figura 5.12), se realizaron los ajustes de este parámetro mediante el empleo del modelo de Maxwell (Tabla 5.4). La modelización se realizó de modo similar al ya expuesto para los módulos de elasticidad y pérdida, es decir, se tendrá en cuenta un número de dos a cinco elementos de Maxwell acoplados.

Tabla 5.4. Valores de los parámetros  $\lambda_i$  y  $G_i^*$  del modelo de Maxwell cuando se aplica al cálculo del módulo de relajación.

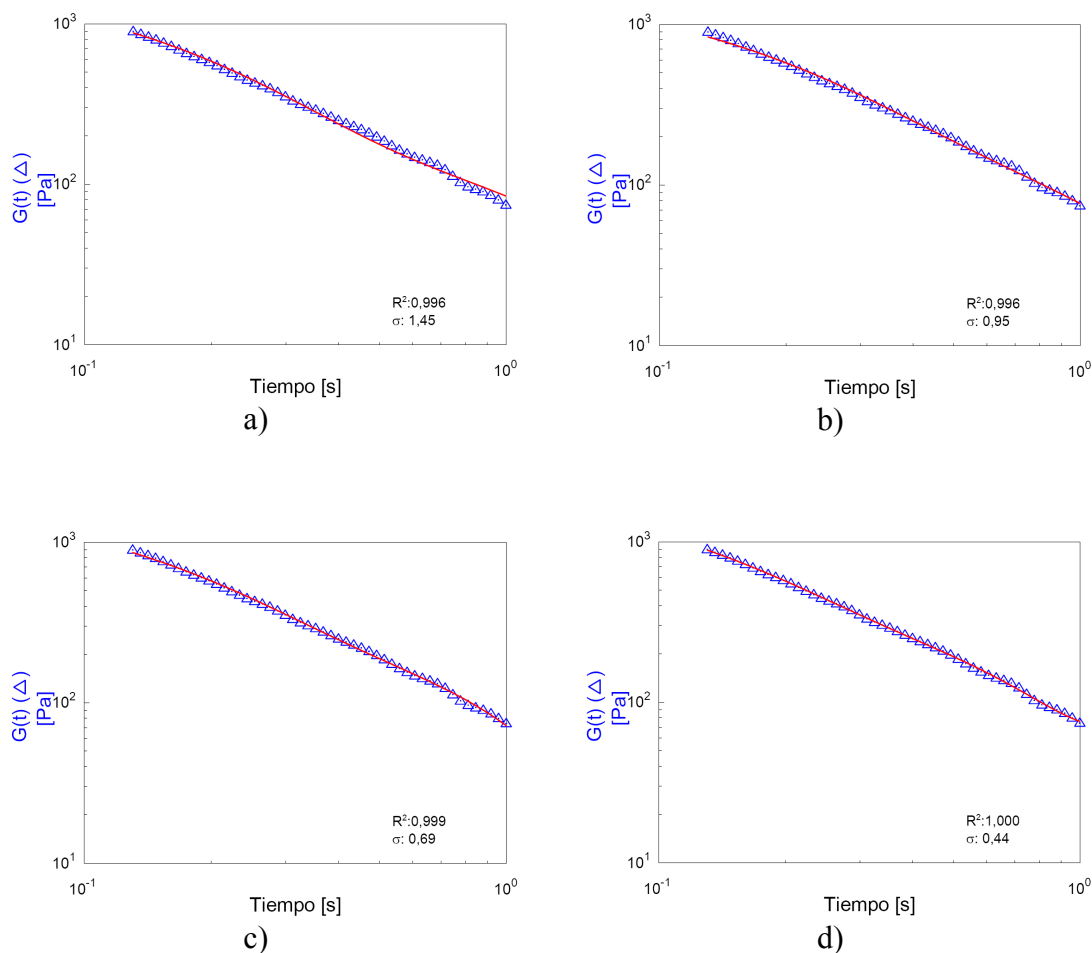
n*	$\lambda_i$					$G_i^*$				
	2	3	4	5		2	3	4	5	
	245,12	190,13	186,27	202,02		0,1297	0,1297	0,1297	0,1297	
	65,886	39,496	22,957	35,629		0,7924	0,3206	0,2371	0,2039	
<b>Resina PF</b>	-	53,585	23,296	91,122		-	0,7924	0,4335	0,3206	
	-	-	50,286	39,184		-	-	0,7924	0,504	
	-	-	-	65,795		-	-	-	0,7924	
	1843,8	1473,4	2174	5023,3		0,1303	0,1303	0,1303	0,1303	
	227,34	203,002	841,85	7503,7		0,9976	0,3605	0,2568	0,2167	
<b>Resina LPF</b>	-	172,48	813,62	8860,9		-	0,9976	0,5062	0,3605	
	-	-	67,901	5805		-	-	0,9976	0,5997	
	-	-	-	1881		-	-	-	0,9976	

\* número de elementos de Maxwell del modelo

En las Figuras 5.20 y 5.21 se muestran los valores calculados para el módulo de relajación de ambas resinas y los predichos por el modelo de Maxwell para un número creciente de elementos del propio modelo, de dos a cinco.



**Figura 5.20.** Valores experimentales del módulo de relajación ( $G(t)$ ) (PF) vs. predichos por el modelo de Maxwell para un número de elementos crecientes: a) 2 elementos, b) 3 elementos, c) 4 elementos, d) 5 elementos.



**Figura 5.21.** Valores experimentales del módulo de relajación  $G(t)$  (LPF) vs. predichos por el modelo de Maxwell para un número de elementos crecientes: a) 2 elementos, b) 3 elementos, c) 4 elementos, d) 5 elementos.

En ambos casos (Figuras 5.20 y 5.21) se aprecia que el modelo con dos únicos elementos es suficiente para ajustar adecuadamente los valores de  $G(t)$  al mismo.

A lo largo del presente capítulo se ha podido determinar el distinto comportamiento reológico encontrado para las dos resinas resol estudiadas, fenólica y ligno-fenólica. La resina fenólica ha dado lugar a valores de los módulos de pérdida y elástico inferiores a los obtenidos para la resina ligno-fenólica. Este comportamiento es extensible a los módulos de relajación calculados para ambas resinas. De este modo, se ha comprobado la mayor resistencia a la fluencia que ofrece la resina ligno-fenólica. Este hecho obedece a la mayor condensación de la resina ligno-fenólica (mayor peso molecular), respecto de la resina fenólica ( $M_n = 800-111.000$ ) (Gardziell, 2000; Li y col., 2001), que se traduce en unos valores más elevados de su viscosidad compleja

relacionada de forma potencial con la distribución de pesos moleculares del polímero (Pascault y col., 2002).

Por último, cabe citar la ligera diferencia entre los puntos de fusión determinados para las dos resinas en los ensayos previos de barridos de temperaturas. Esta diferencia es achacable de nuevo a la incorporación de los lignosulfonatos modificados, cuyo peso molecular  $M_w$ , es de 215.981 Da (Alonso, 2002), en la red de la resina fenólica, que como ya se ha indicado origina un aumento de su peso molecular. La explicación parece evidente, si bien su confirmación experimental exigiría la determinación de la distribución de pesos moleculares de ambas resinas, aspecto que no se ha abordado en este trabajo.



## **6. CURADO DE RESINAS FENÓLICAS TIPO “RESOL”.**



## **6. CURADO DE RESINAS FENÓLICAS TIPO “RESOL”.**

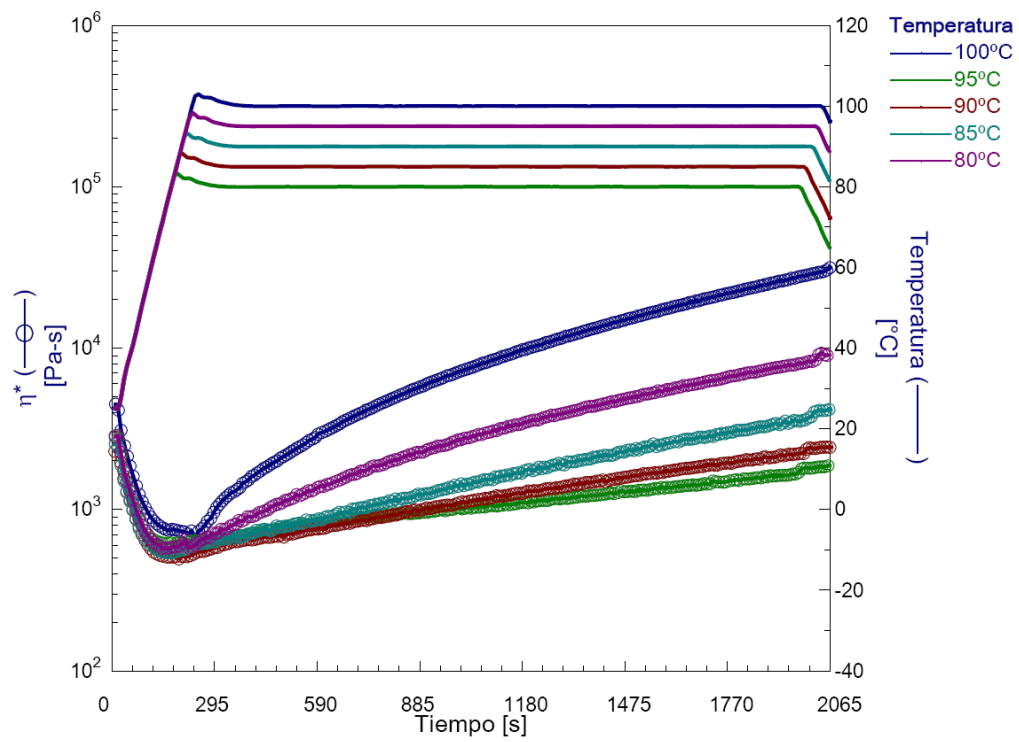
En este capítulo se analizarán los valores experimentales del curado reológico de la resina resol, tanto en régimen isoterma como dinámico, con las geometrías de platos paralelos y de torsión rectangular. En todos los ensayos de curado realizados, independientemente de la geometría, se operó siempre en unas condiciones de deformación tales que la resina fenólica se mantuviera durante su proceso de curado dentro de la región lineal viscoelástica. Las muestras de resina estudiadas se sometieron a un precurado inicial, de modo que éstas se encontraran por encima de su punto de gel.

### **6.1. CURADO ISOTERMO.**

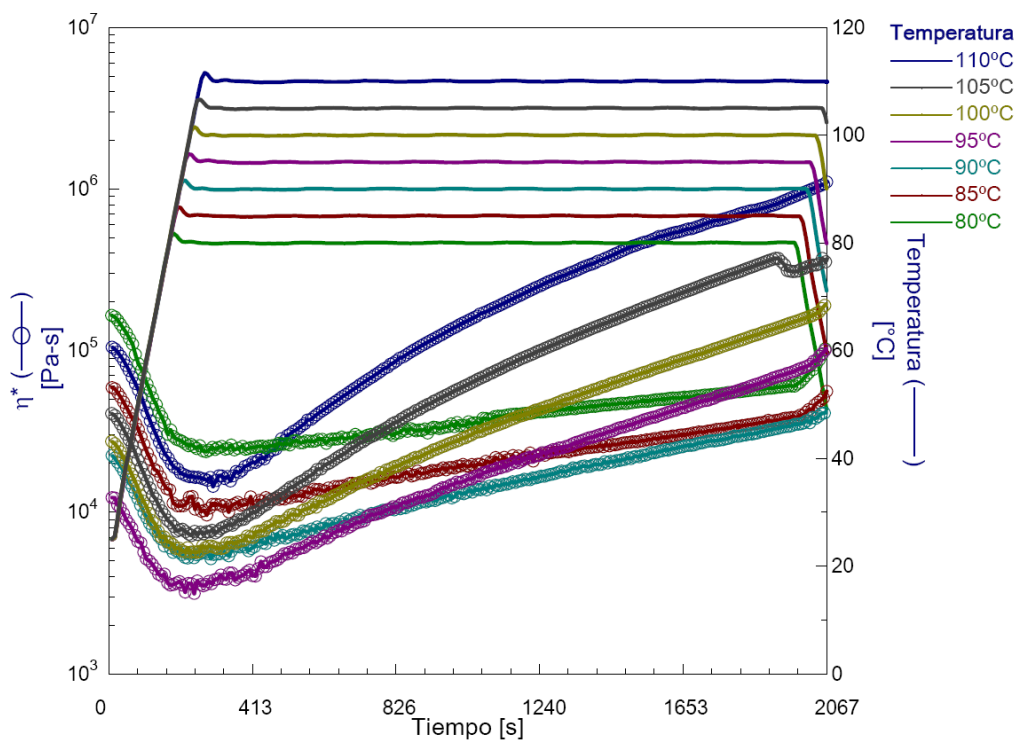
A continuación se muestran los resultados obtenidos en los ensayos reométricos del curado de la resina resol mediante las geometrías de platos paralelos y torsión rectangular en la modalidad isoterma. El tratamiento de estos resultados se abordará, en ambos casos, aplicando los modelos de Arrhenius y Kiuna para poder describir el comportamiento del material durante su curado.

#### **6.1.1. Variación de la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ).**

En las Figuras 6.1-6.3 se recoge la variación de la viscosidad compleja para las distintas isotermas de curado de la resina en los dos tipos de deformación estudiados, a saber: cizalla (platos paralelos) y torsión.

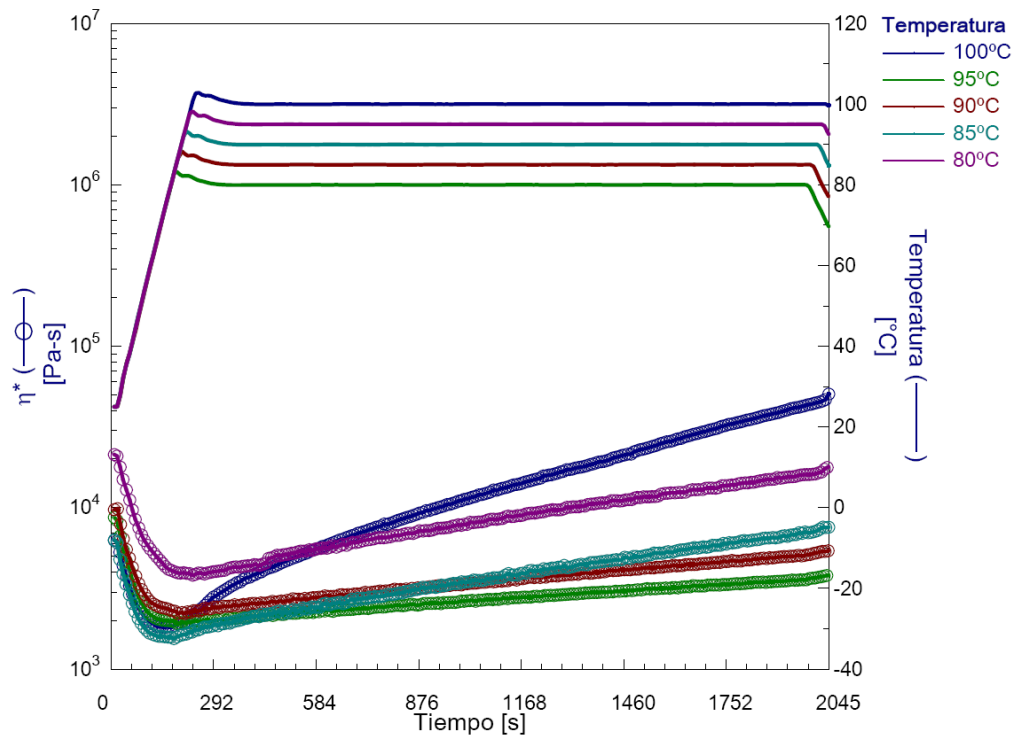


a)

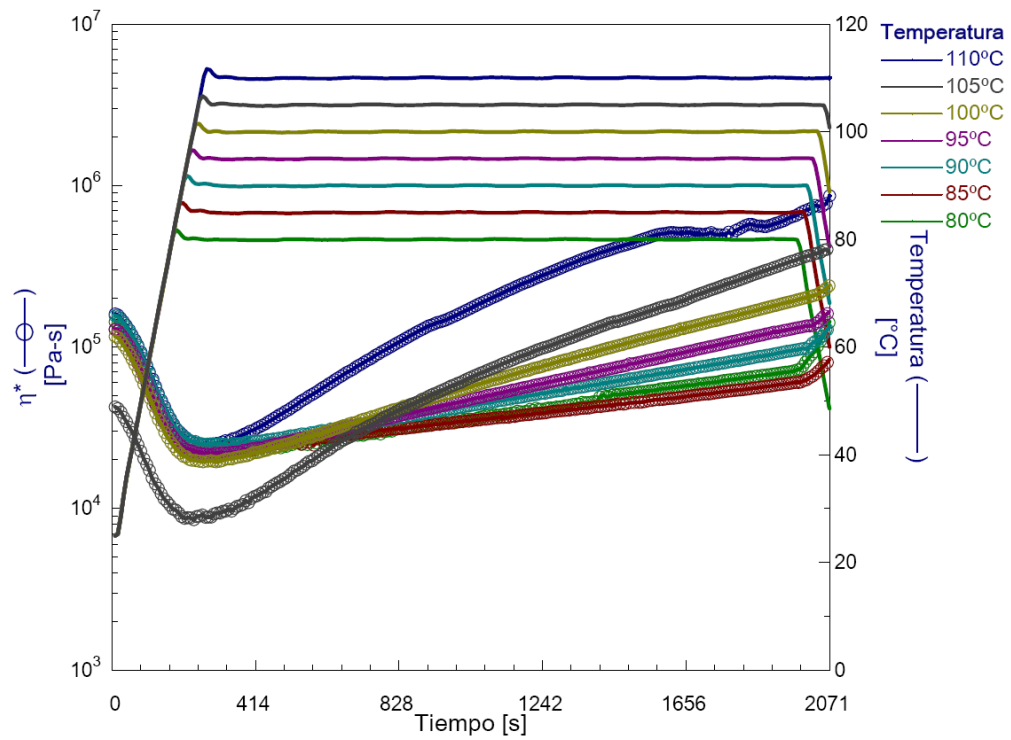


b)

**Figura 6.1.** Curado reológico de la resina resol. Evolución de su  $\eta^*$  con el tiempo (t) atendiendo a los ensayos isoterms realizados. a) cizalla; muestra n° 1; y b) torsión; muestra n° 1'.

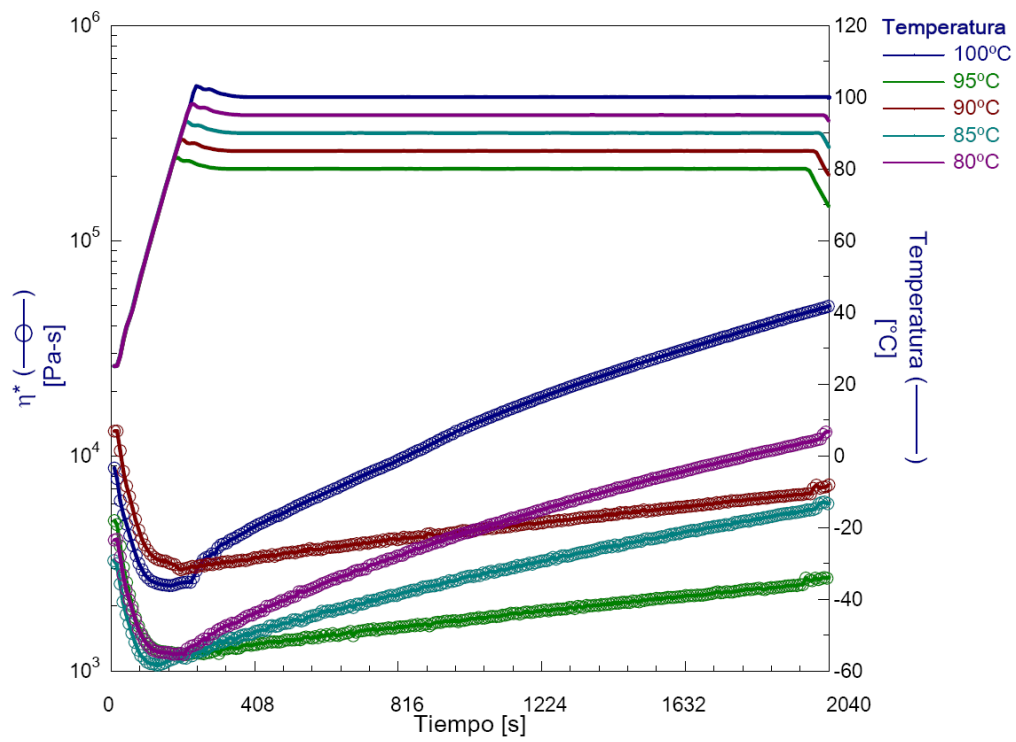


a)

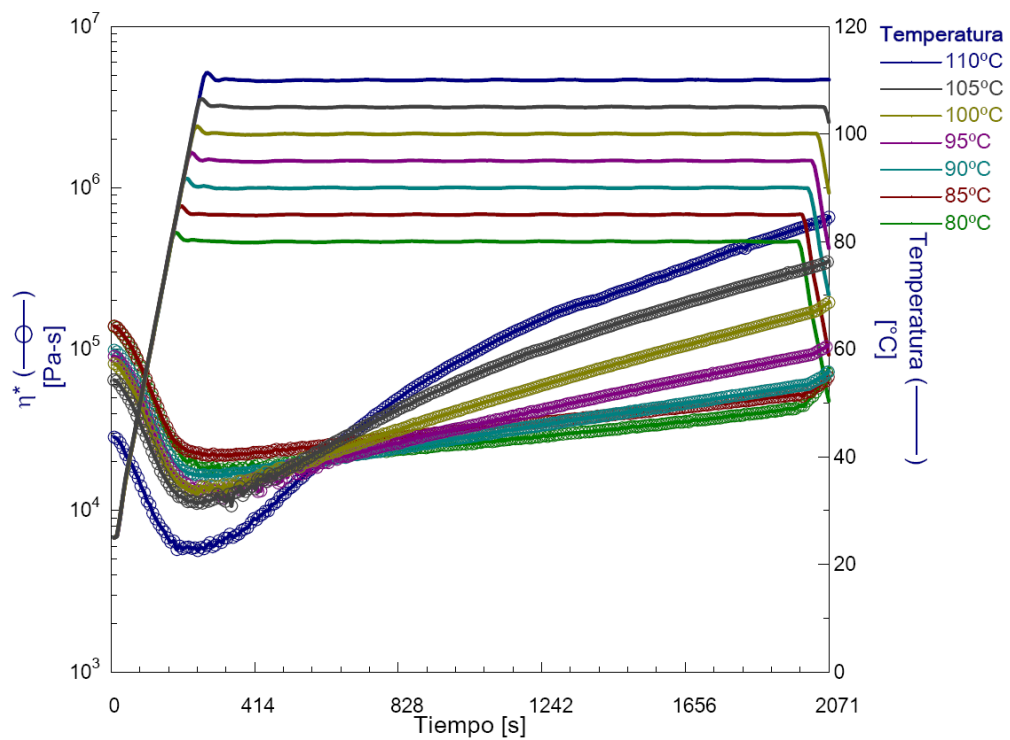


b)

**Figura 6.2.** Curado reológico de la resina resol. Evolución de su  $\eta^*$  con el tiempo (t) atendiendo a los ensayos isotermos realizados. a) cizalla; muestra nº 2; y b) torsión; muestra nº 2'.



a)



b)

**Figura 6.3.** Curado reológico de la resina resol. Evolución de su  $\eta^*$  con el tiempo (t) atendiendo a los ensayos isotermos realizados. a) cizalla; muestra n° 3; y b) torsión; muestra n° 3'.

En todas las isotermas se aprecia que, durante el tiempo de calentamiento hasta la temperatura de curado, las viscosidades complejas de las resinas disminuyen debido a la acción de la temperatura. Este comportamiento se estudiará analíticamente mediante el empleo de modelos basados en la función  $\eta_0(T)$  (ecuación 3.59) (Tajima y Crozier, 1983; Lee y Han, 1987; Hou y col., 1990; Martín y Salla, 1992; Halley y Mackay, 1996). En la Figura 6.1 se observa que la viscosidad compleja inicial de cada uno de los curados isotermos correspondientes a una misma muestra de resina precurada no es constante. Este hecho es indicativo de que la muestra precurada bajo las mismas condiciones de operación no tiene el mismo grado de curado, presentando por ello cierta heterogeneidad e inestabilidad.

En principio, esta falta de homogeneidad puede obedecer a gradientes propios de la prensa y a la transmisión de calor a través de los marcos y las tapas del molde, distinta a la que se da a través de la resina. Además, las planchas de acero tienen un coeficiente de transmisión de calor distinto al de la resina, produciéndose así flujos de calor de diferente intensidad a través de toda la muestra (Kamal, 1974; Progelhof y Throne, 1975; Broyer y Macosko, 1976). Otros factores a tener en cuenta son las variaciones del calor específico ( $C_p$ ) y de la conductividad térmica ( $k$ ) de la resina con el grado de curado (Assche y col., 1997; ASTM E1269, 2001; Friis-Pedersen y col., 2006). Estas variaciones traen consigo la modificación de los perfiles de temperatura en la muestra a medida que aumenta su grado de curado, lo que provoca una retroacción positiva del fenómeno. Por último, la homogeneidad de las muestras de resina precuradas dependerá también de su espesor y del tiempo de curado en prensa al que fueron sometidas durante este proceso.

El orden de ejecución de los experimentos reológicos isotermos se mantuvo constante con todas las muestras, comenzando siempre por la isoterma de menor temperatura. Así, el tiempo que se tarda desde que se prepara la muestra hasta que se ensaya ésta en el reómetro es tanto mayor cuanto más elevada vaya a ser la temperatura de operación. Por tanto, en caso de secarse la resina durante este periodo, se confirmaría a través de la medida de la viscosidad compleja inicial de las muestras, que aumentaría con la temperatura prevista para el ensayo reológico.

En la Figura 6.1a se puede observar que los valores iniciales de viscosidad compleja de las resinas de los ensayos de cizalla de 80, 85, 95 y 100°C son relativamente parecidos entre sí. Esta similitud resulta casual, no presentándose en el resto de muestras (Figuras 6.2a y 6.3a). En el caso de las muestras sometidas a torsión, debido al mayor tamaño y espesor de la probeta, se requiere un tiempo de precurado mayor. Por tanto, las muestras sujetas a torsión suelen ser más heterogéneas que las empleadas en cizalla.

Si se comparan estos datos (Figuras 6.1 y 6.2) con los exigidos para una muestra de resina fénolica tipo resol sin precurar, cuyo intervalo de viscosidades es 250-350 mPa s, se puede apreciar que las viscosidades aquí determinadas son mayores en al menos tres órdenes de magnitud, diferencia achacable al curado previo de la resina (Klucakova, 2004; Mourant y col., 2007). La misma diferencia en órdenes de magnitud, es decir, resinas sin precurar con valores de mPa s de viscosidad, se encontraron para estéres de dicianatos (Maazouz y col., 1998) y para una resina de un policianato de baja viscosidad, 100 mPa s a temperatura ambiente (Chen y Macosko, 1992).

En las Figuras 6.1-6.3 se observa un valor mínimo de la viscosidad compleja de la resina para todos los ensayos isoterms, tanto en cizalla como en torsión. En principio, desplazando las curvas de todas las isotermas de manera que el valor de la viscosidad compleja inicial coincida en todas ellas, este valor mínimo debería disminuir conforme aumenta la temperatura a la cual se realiza el ensayo isoterms. Sin embargo, la resina resol muestra a este respecto un comportamiento al azar que puede obedecer tanto a la heterogeneidad de las muestras como a la intensidad del tratamiento (producto de la temperatura de curado de la resina por el tiempo transcurrido del ensayo) hasta que se alcanza la temperatura de operación.

Una vez finalizada la etapa inicial de calentamiento o rampa de temperatura, la variación de la viscosidad compleja de las resinas para cada uno de los ensayos isoterms dependerá únicamente del tiempo transcurrido a cada temperatura. En la Figura 6.1 se observa que independientemente de la viscosidad de partida al comienzo de la isoterma, el logaritmo de las viscosidades complejas frente al tiempo es lineal en gran parte del proceso de curado. Sin embargo, el comportamiento deja de ser lineal a medida que la temperatura de operación se incrementa. En los ensayos de torsión este

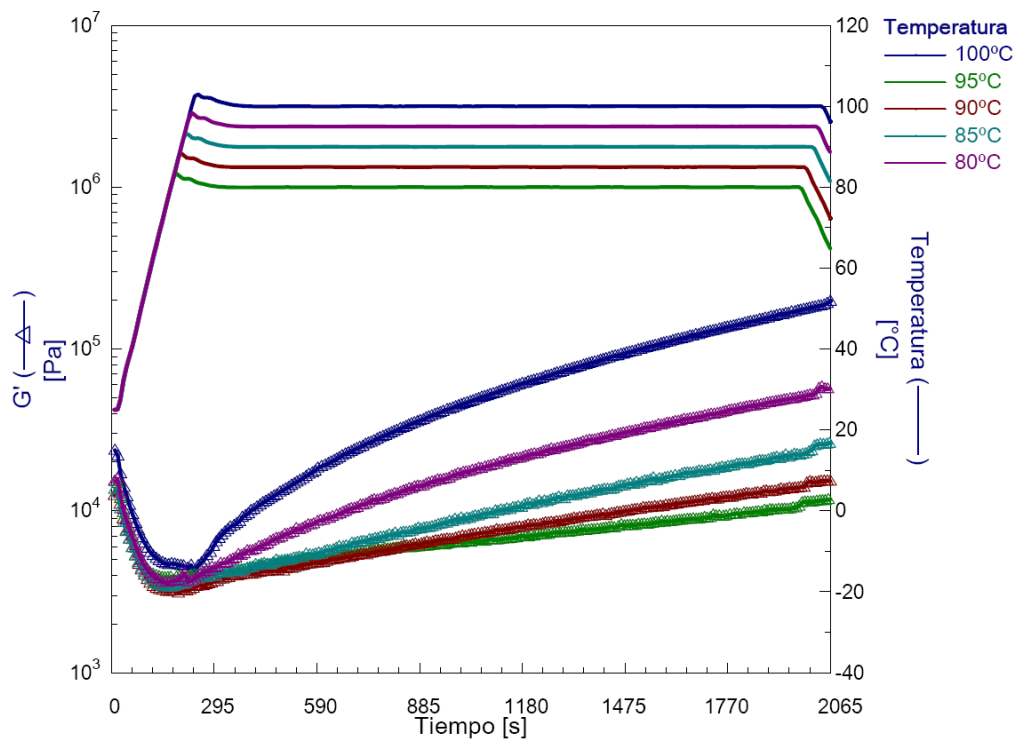
comportamiento no lineal se observa más claramente (Figura 6.1b). En general, la zona no lineal se explica merced a la importancia que adquiere la difusión interna como etapa controlante de la velocidad del proceso global de curado de la resina (Gillham, 1986; Hou y col., 1990; Chen y Macosko, 1996; Perrin y col., 2007; Zhao y Hu, 2007). En el momento en que se llega a las proximidades del punto de vitrificación, el cual no se llega a alcanzar en esta experimentación, la difusión, al igual que la etapa de reacción química, deja de tener importancia en el proceso de curado de la resina (Sun y col., 2007).

Los valores de las viscosidades complejas de las muestras sometidas a cizalla se encuentran, en el tramo isoterma de 80°C, entre 295 y 542 Pa s (ISO 2555). En el extremo opuesto, isoterma de 100°C, este intervalo va de 1.598 a 42.381 Pa s. Si estos mismos datos se refieren a los ensayos de torsión a 80°C, la viscosidad compleja de las muestras varía entre 24.069 y 45.728 Pa s, en tanto que a 110°C el intervalo es 84.000-1,20 x 10<sup>6</sup> Pa s.

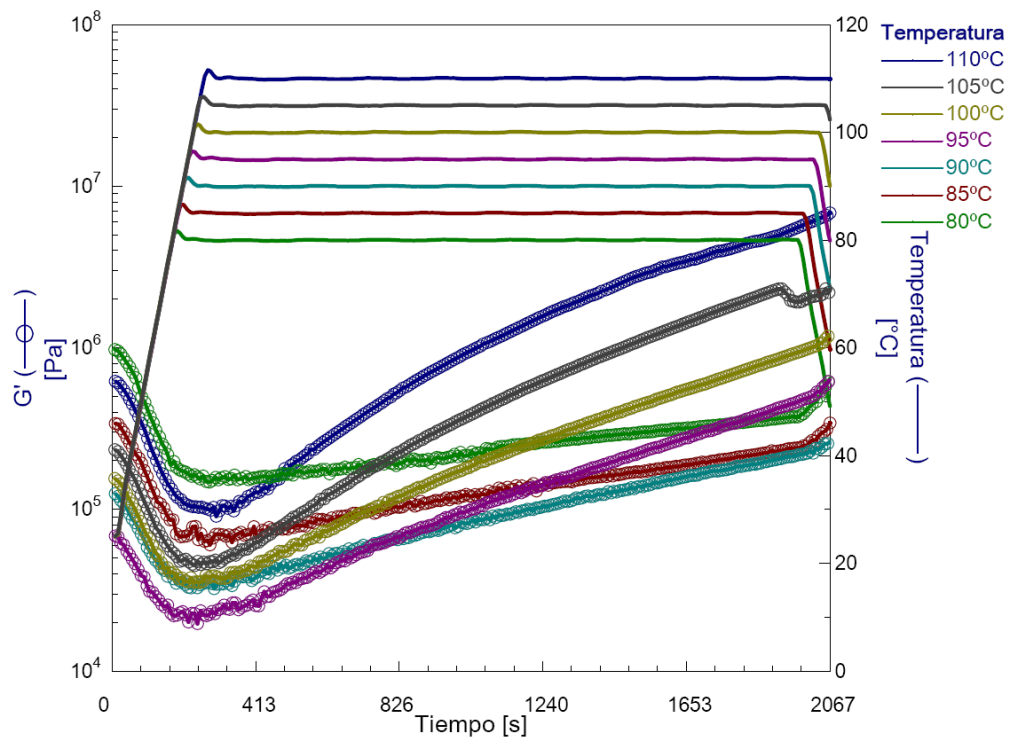
La heterogeneidad de las muestras determina tanto el valor inicial de sus viscosidades complejas como los de los tramos isotermos, lo cual, habida cuenta de que la representación es logarítmica, da lugar a una dispersión notable de los valores absolutos de este parámetro reológico.

### **6.1.2. Variación del módulo elástico.**

Las Figuras 6.4-6.6 muestran la variación del módulo elástico de la resina resol a lo largo de su curado isoterma, el cual se ha llevado a cabo mediante deformación en cizalla y torsión.

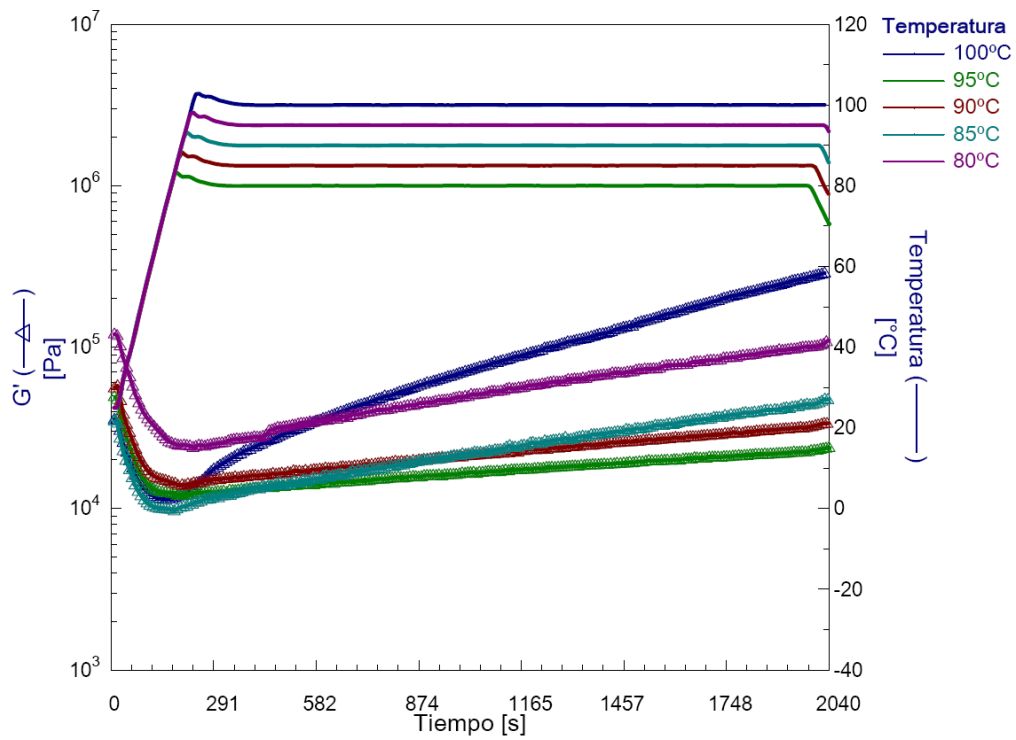


a)

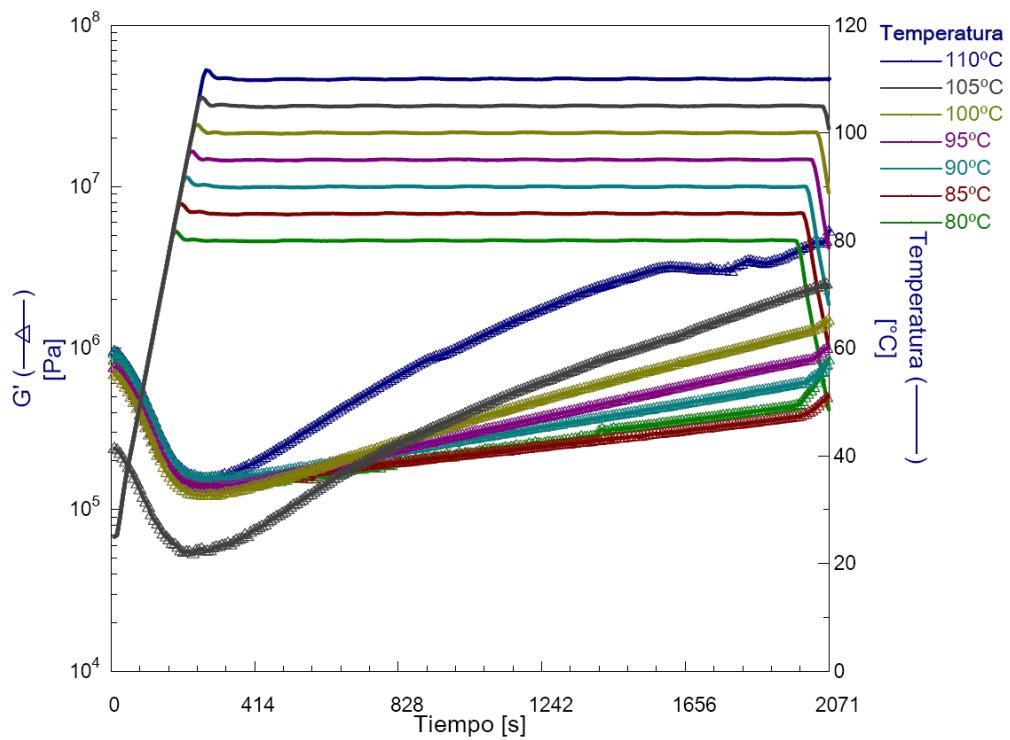


b)

**Figura 6.4.** Curado reológico de la resina resol. Evolución de su  $G'$  con el tiempo ( $t$ ) atendiendo a los ensayos isotermos realizados. a) cizalla; muestra nº 1; y b) torsión; muestra nº 1'.

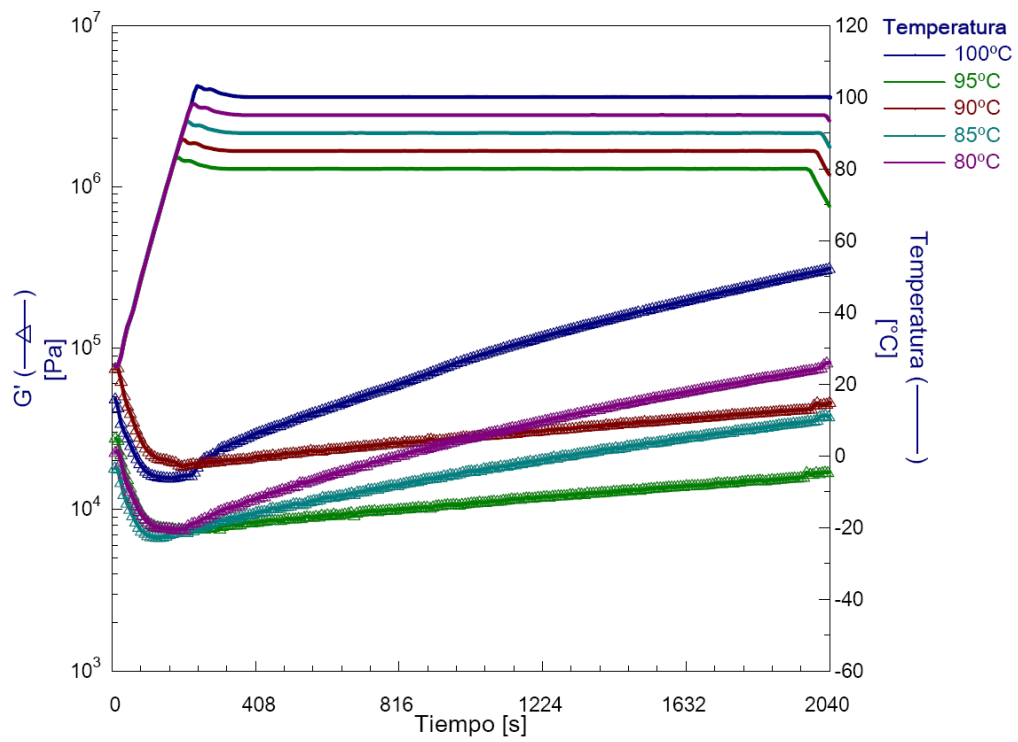


a)

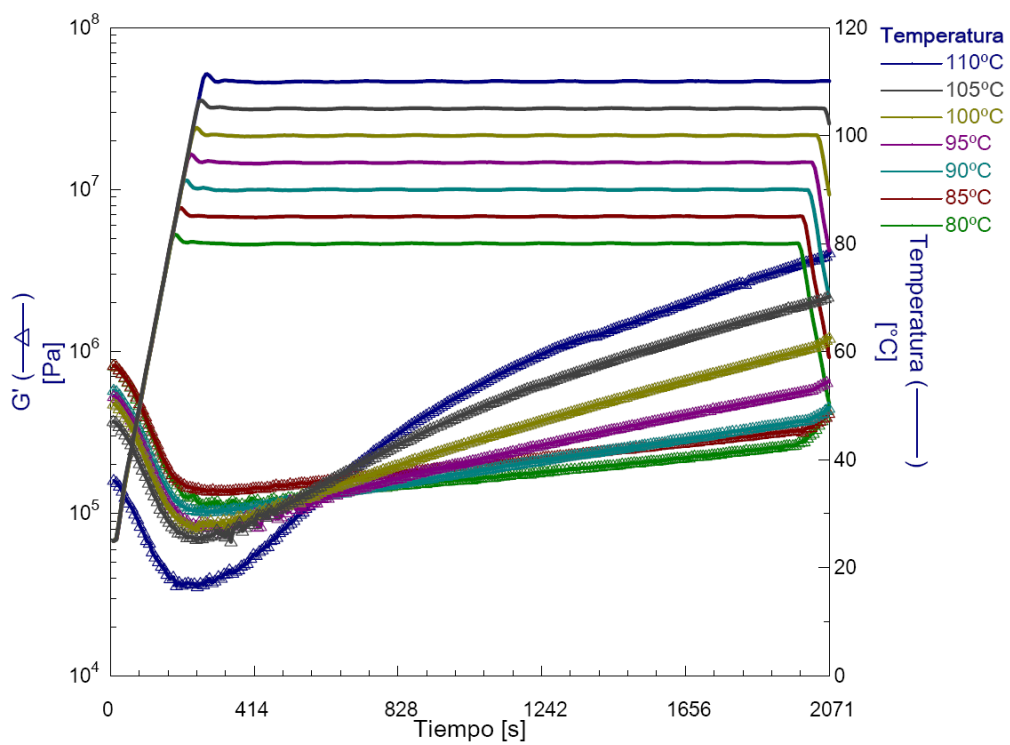


b)

**Figura 6.5.** Curado reológico de la resina resol. Evolución de su  $G'$  con el tiempo ( $t$ ) atendiendo a los ensayos isotermos realizados. a) cizalla; muestra nº 2; y b) torsión; muestra nº 2'.



a)



b)

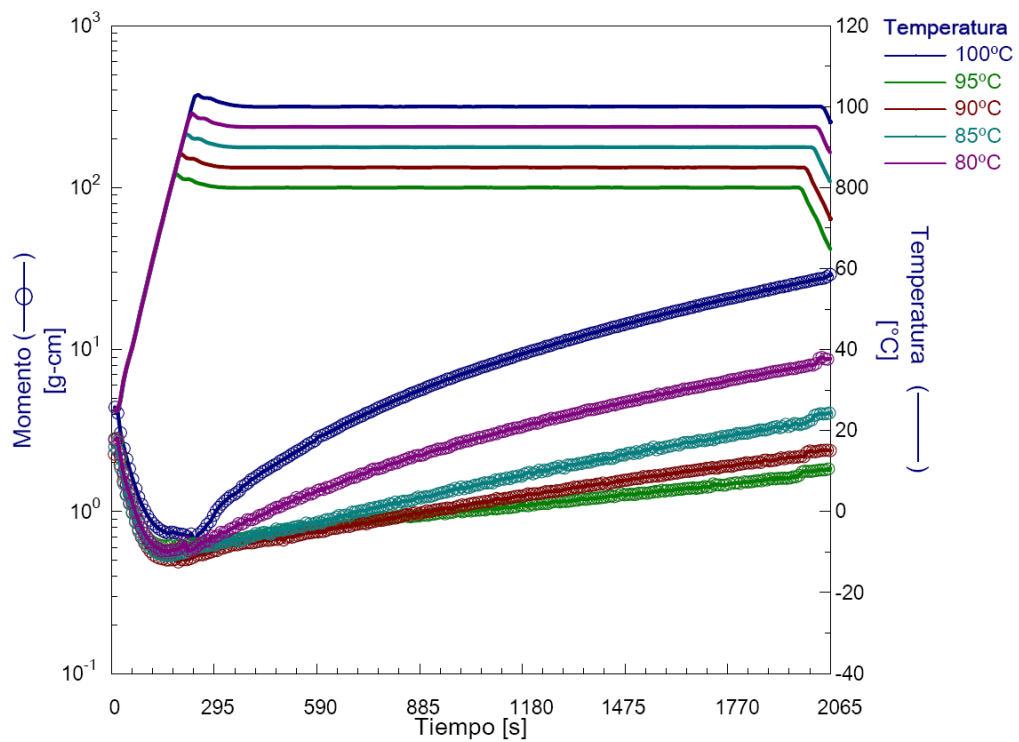
**Figura 6.6.** Curado reológico de la resina resol. Evolución de su  $G'$  con el tiempo ( $t$ ) atendiendo a los ensayos isotermos realizados. a) cizalla; muestra nº 3; y b) torsión; muestra nº 3'.

Como se puede apreciar en las Figuras 6.4-6.6, en la primera etapa de calefacción hasta alcanzar la temperatura de curado de la resina su módulo elástico evoluciona de forma similar a su viscosidad compleja (epígrafe 6.1.1.). El módulo de pérdida de las muestras resulta despreciable debido a que el material de partida está previamente curado por encima de su punto de gel.

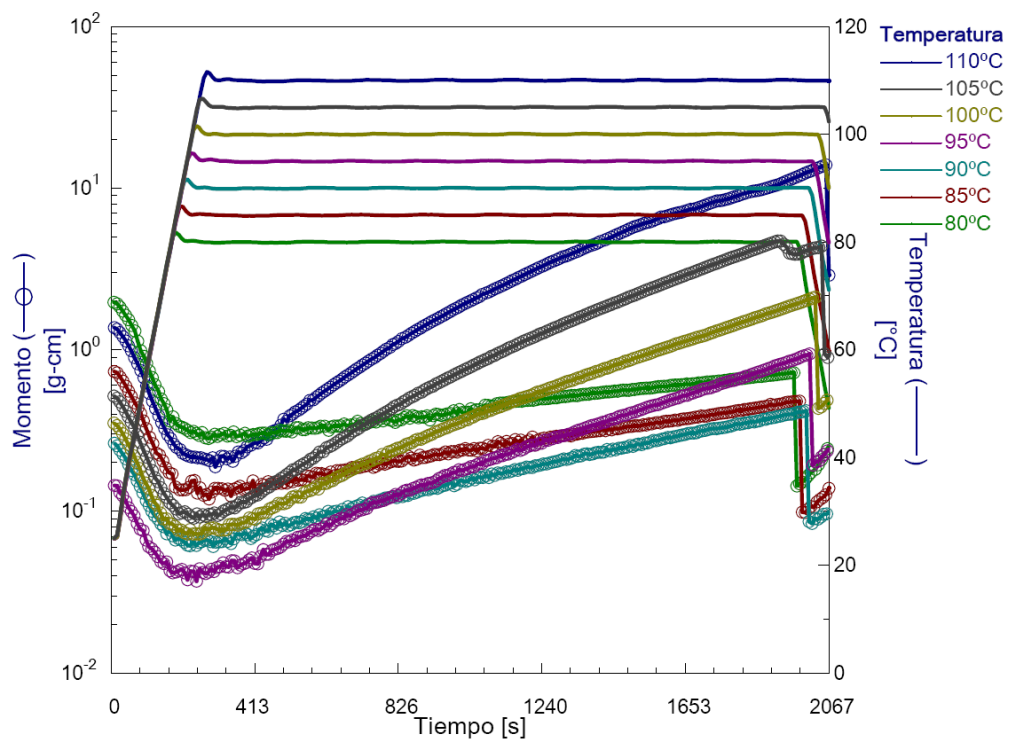
El incremento del valor del módulo elástico de la resina con su grado de curado de la resina trae consigo que se pueda utilizar éste para cuantificar el avance del grado de curado durante los ensayos de curado a través de medidas puramente reológicas (Aquad y col., 2006; Hargis y col., 2006). Esto mismo también se puede hacer a partir del módulo complejo, que prácticamente equivale al módulo elástico en este caso, cuando el de pérdidas se puede considerar nulo (Martin y col., 2000).

### **6.1.3. Variación de los momentos generados.**

En las Figuras 6.7-6.9 se representa la variación del momento ( $\Gamma$ ) generado en la muestra como consecuencia de la deformación que se le aplica (frecuencia de 1 Hz) en los distintos ensayos de curado isoterma. El comportamiento de los momentos generados está asociado a las dos etapas de que consta la experimentación: primero se calienta la resina hasta la temperatura establecida para cada uno de los ensayos y luego se cura a esa temperatura durante 30 minutos. Se puede apreciar que la tendencia de los momentos resulta semejante a la ya descrita para la viscosidad compleja de la resina, tanto en cizalla como en torsión (Figuras 6.1-6.3). La similitud es coherente dado que la viscosidad compleja de la muestra y el momento causado en la misma por una deformación están relacionados entre sí a través de una constante propia de cada geometría (TA Instruments, 2006).

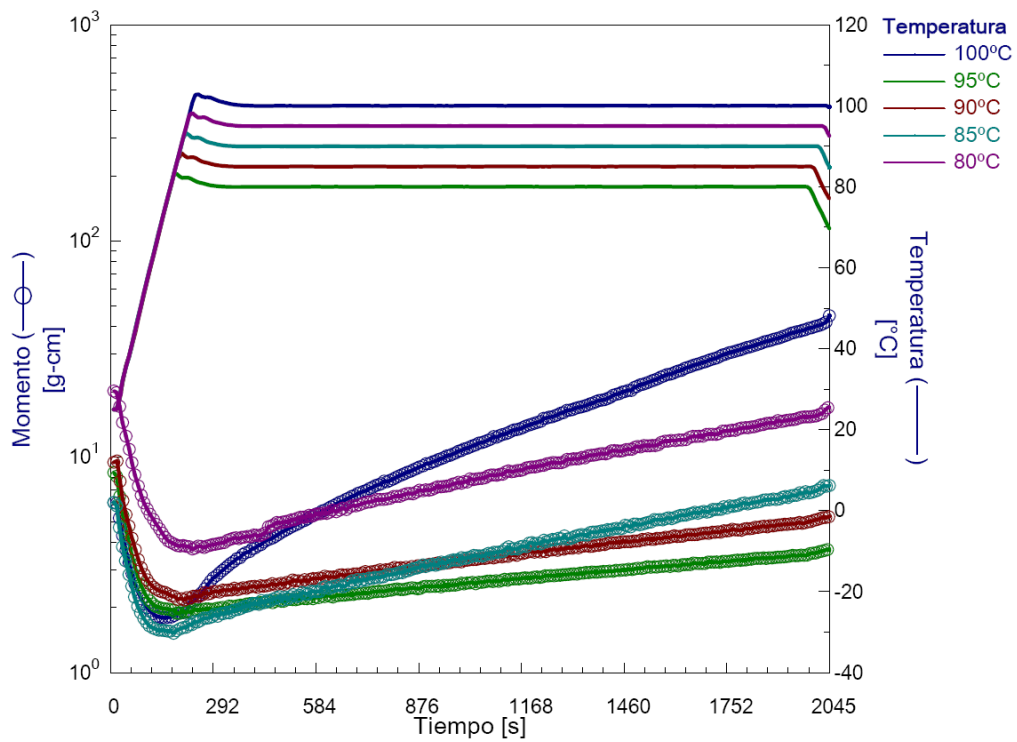


a)

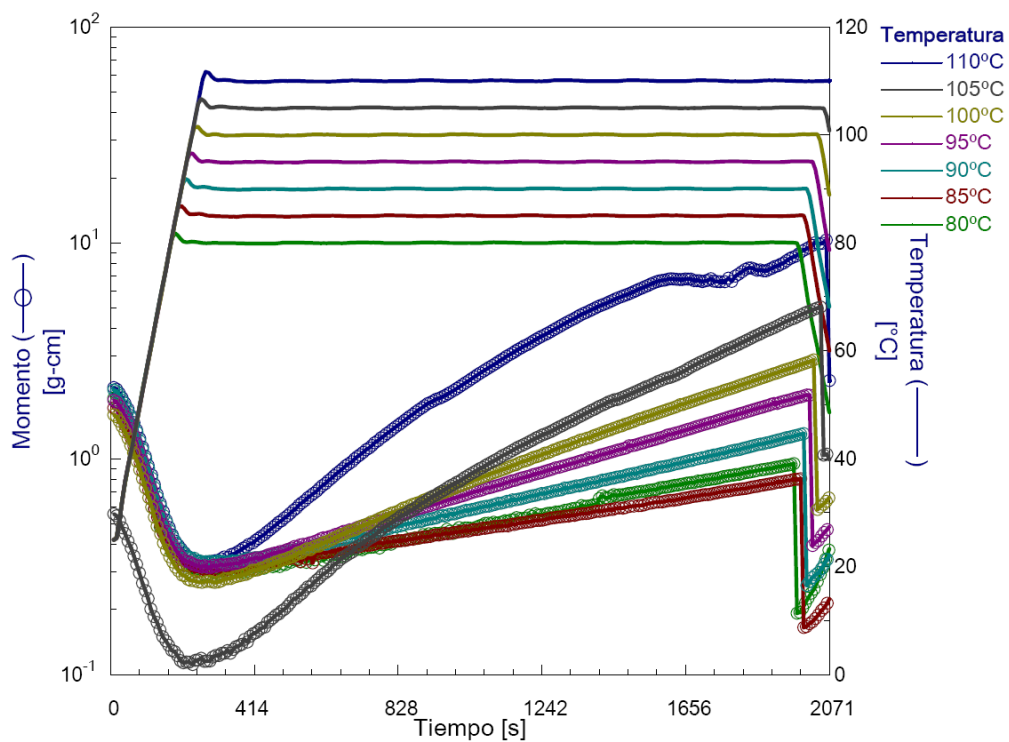


b)

**Figura 6.7.** Evolución del momento ( $\Gamma$ ) con el tiempo (t) atendiendo a los ensayos isoterms realizados. a) cizalla; muestra n° 1; y b) torsión; muestra n° 1'.

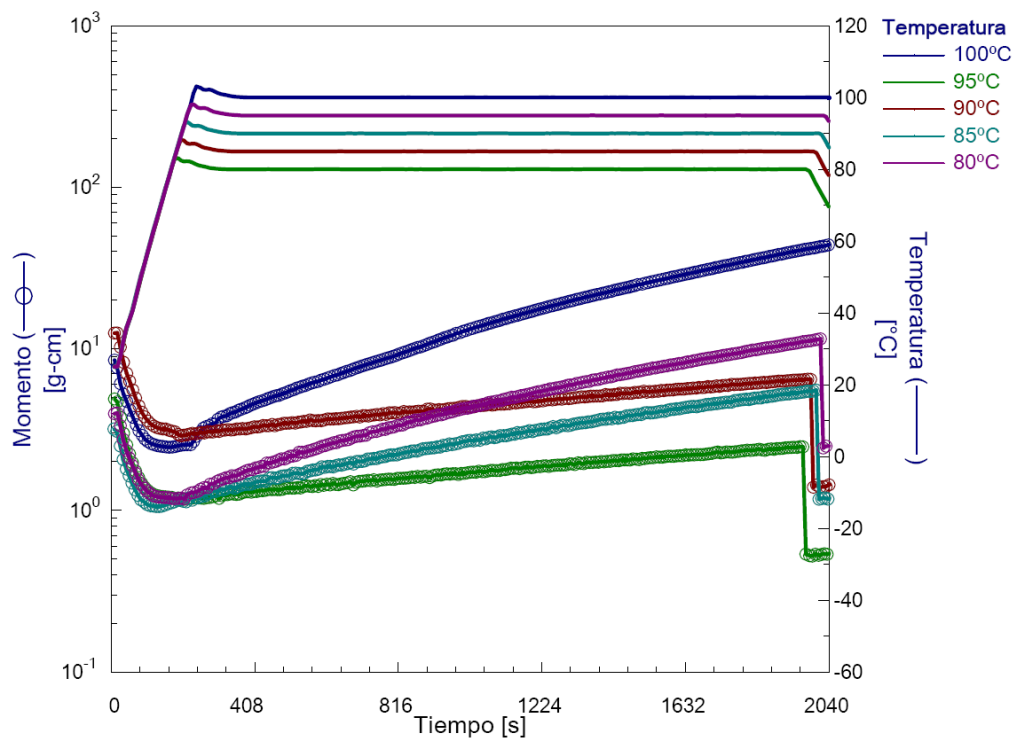


a)

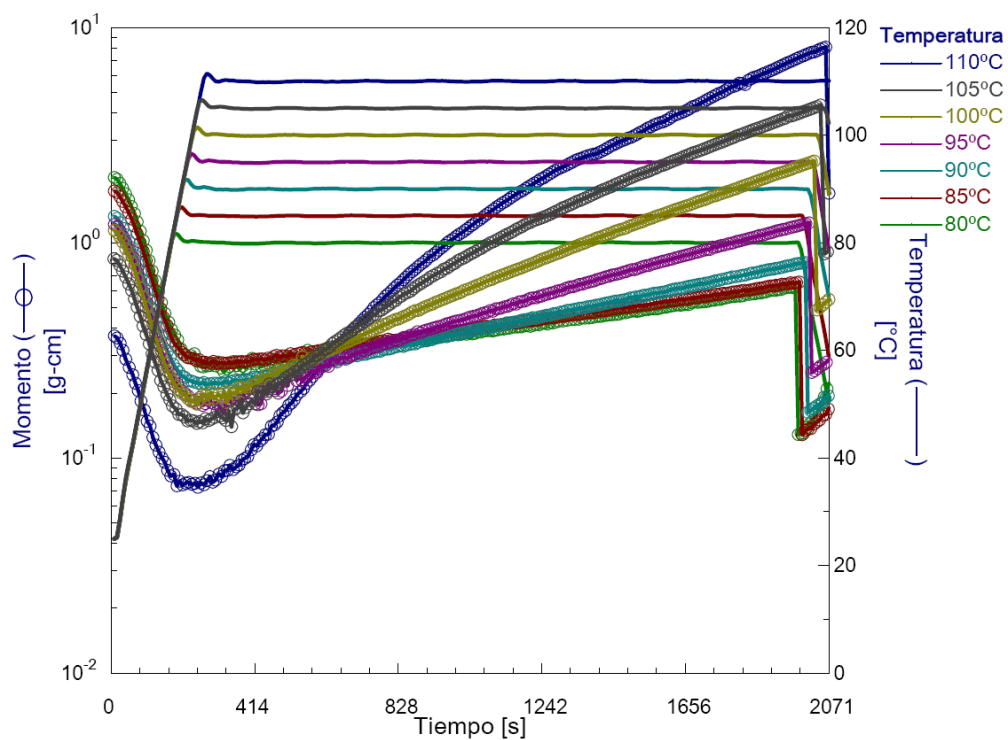


b)

**Figura 6.8.** Evolución del momento ( $\Gamma$ ) con el tiempo ( $t$ ) atendiendo a los ensayos isotermos realizados. a) cizalla; muestra n $^{\circ}$  2; y b) torsión; muestra n $^{\circ}$  2'.



a)



b)

**Figura 6.9.** Evolución del momento ( $\Gamma$ ) con el tiempo ( $t$ ) atendiendo a los ensayos isotermos realizados. a) cizalla; muestra n $^{\circ}$  3; y b) torsión; muestra n $^{\circ}$  3'.

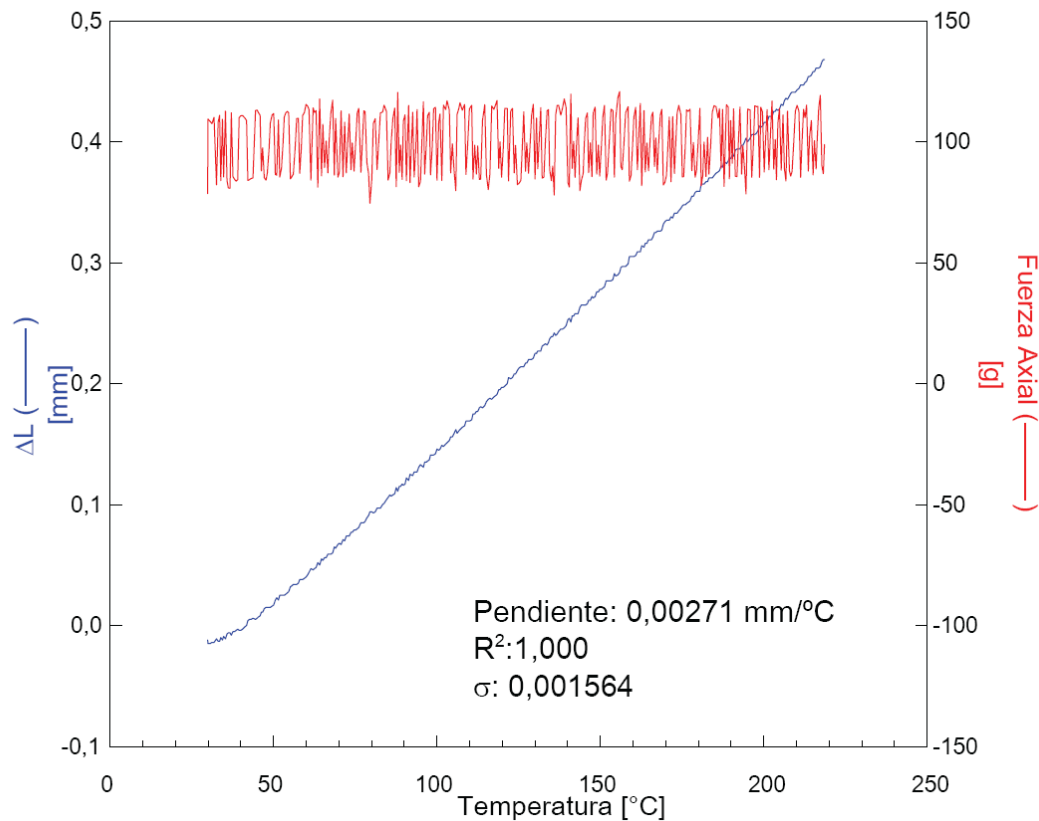
El momento generado en la muestra no depende exclusivamente de las propiedades del material sino que también lo hace de la cantidad ensayada y de su densidad, resultando así una variable extrínseca del sistema, a su vez función de la deformación aplicada a la resina. Por este motivo, el comportamiento reológico de la muestra no se debe modelizar físicamente. No obstante, el momento generado en la muestra se puede emplear en la evaluación de la variación de su grado de curado a través de medidas puramente mecánicas (Nichetti, 2004). El grado de curado de la resina así obtenido sí se puede modelizar y comparar con el seguimiento del mismo a través de otras técnicas como DSC, DEA o FTIR (Alonso y col., 2004; Zhao y col., 2007).

#### **6.1.4. Variación de la distancia entre platos o mordazas (*gap*).**

El incremento inicial del *gap* preestablecido para cada uno de los ensayos isoterms es función de la fuerza axial fijada, la cual se mantuvo constante a lo largo de todos los experimentos realizados. La variación de volumen debida a la dilatación de la geometría metálica como consecuencia de la temperatura se tiene en cuenta a través del coeficiente de dilatación térmica del material, factor que modifica también el *gap*. El efecto térmico en las geometrías y, por ende, en el *gap* entre platos o mordazas lo corrige el propio equipo, pero no mecánicamente, sino a través de los valores de los datos medidos. Dicha corrección es función, a su vez, del valor del coeficiente de dilatación térmica del material que se introduzca, en nuestro caso:  $2,71 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ . Esta corrección resulta de vital importancia dado que el valor de los parámetros reológicos es función del volumen de la muestra. De no tenerse en cuenta este coeficiente, en el equipo empleado el error en el volumen entre platos paralelos de 25 mm llega ser de un 23 % para un incremento de temperatura de  $100^\circ\text{C}$ .

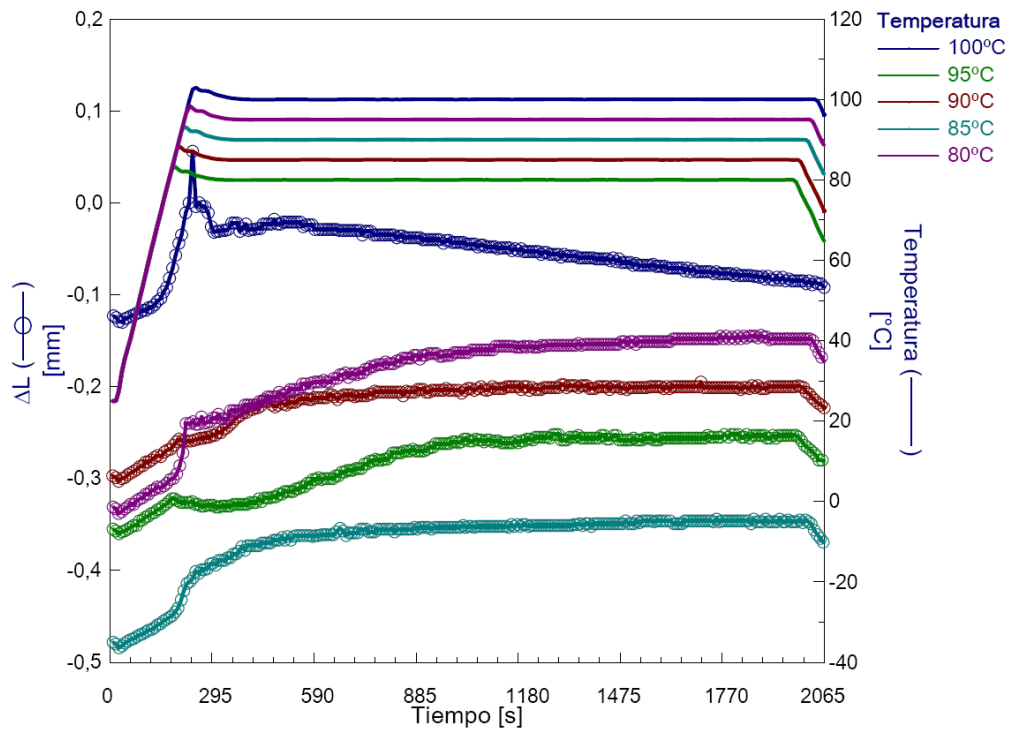
La determinación del coeficiente de dilatación se basa en mantener los dos platos en contacto bajo una fuerza axial dada aplicando una rampa de temperaturas programada. La dilatación de los platos de acero, siempre en contacto, desplaza el plano del plato superior hacia una cota mayor que la de partida, movimiento reforzado por la dilatación del plato inferior hacia arriba, fijado por su parte basal mediante un brazo al efecto, cuya dilatación también influye. La diferencia entre el plano de contacto inicial de los platos y el plano correspondiente a la superficie superior del conjunto es el  $\Delta L$  o

distancia debida a la dilatación de la geometría completa, que en función de la temperatura que adquiere el valor de  $2,71 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ . En la Figura 6.10 se muestra la evolución de la dilatación de la geometría con la temperatura. La pendiente de la recta proporciona directamente el coeficiente de dilatación.

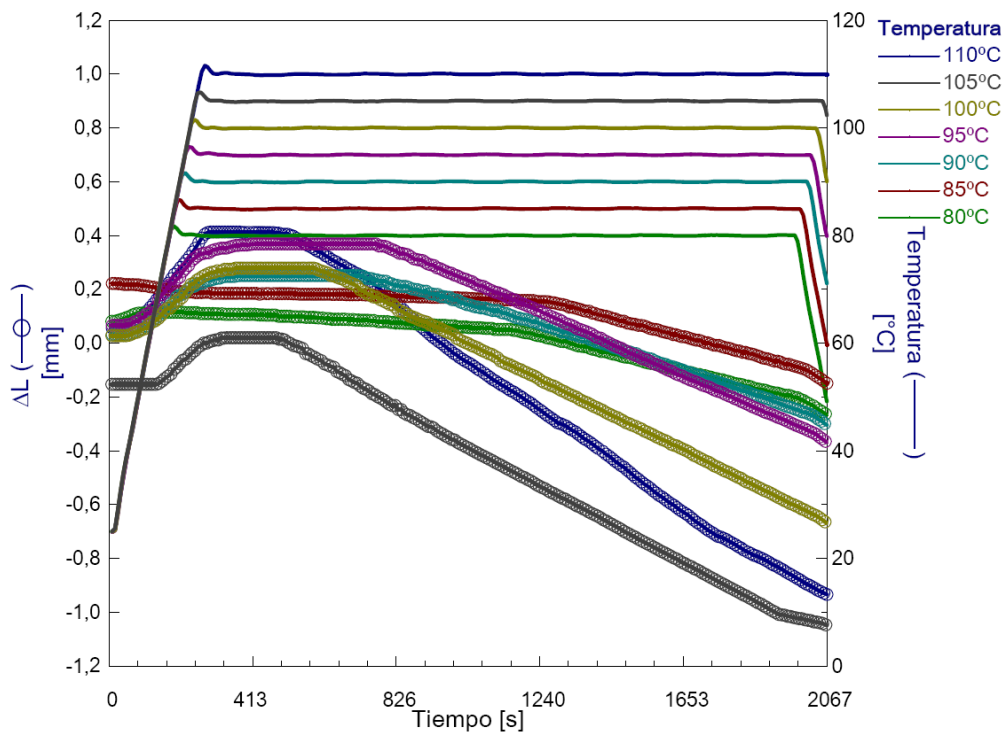


**Figura 6.10.** Determinación del coeficiente de dilatación térmica de la geometría de cizalla mediante el uso de la opción “autotension” en el reómetro ARES, que mantiene constante la tensión aplicada a la muestra durante el ensayo.

En la Figura 6.11. se observa cómo varía la distancia entre platos o mordazas, *gap*, en las dos etapas de temperatura de que consta el curado isoterma de las resinas (calentamiento, seguido de mantenimiento). El proceso de curado de la resina modifica su estructura y propiedades. Así pues, la temperatura, además de afectar directamente al *gap*, también varía, entre otros factores, el coeficiente de dilatación térmica de la resina, parámetro que también afecta al *gap* (Mijovic y Wang, 1988; Kenny y col., 1989; Leroy y col., 2005). Como el efecto directo de la temperatura se puede corregir, como ya se ha explicado, si el *gap* varía ello se debe a la retracción de la muestra durante su curado. La Figura 6.11 pone de manifiesto que el valor del *gap* oscila sin una explicación clara, tanto en los ensayos de cizalla como en los de torsión, lo que obedece a la heterogeneidad de la propia muestra.



a)



b)

**Figura 6.11.** Evolución del incremento del gap ( $\Delta L$ ) con el tiempo ( $t$ ) atendiendo a los ensayos isotermos realizados. a) cizalla; muestra nº 1; y b) torsión; muestra nº 1'.

Durante el periodo isoterma en cizalla el *gap* se mantiene constante para todas las isotermas excepto para la de mayor temperatura ( $T=100^{\circ}\text{C}$ ), que da lugar a una retracción más significativa de la muestra y, con ello, a una disminución del valor del *gap* (Kamal, 1974).

En el caso de los ensayos de torsión (Figura 6.11b), en los que la muestra se dispone longitudinalmente respecto a las mordazas, a diferencia de los ensayos en cizalla, en los que el material a medir se dispone transversalmente, el efecto de la temperatura sobre el alargamiento de la muestra durante su calentamiento es muy superior, de ahí que el valor del *gap* resultante, 0,36 mm en el caso extremo, es hasta 4 veces superior al obtenido con los ensayos de cizalla en esta primera fase de calentamiento.

En los ensayos de torsión las etapas por las que transcurre la variación del *gap*, si bien de forma más pronunciada, resultan similares a las ya apuntadas para los ensayos de cizalla. Esto se debe precisamente a la configuración longitudinal de la muestra, que permite que el grado de curado tenga una mayor incidencia sobre la retracción del material (Li y Lee, 1998; Leroy y col., 2005; Boyard y col., 2007). Hay dos ensayos ( $85$  y  $90^{\circ}\text{C}$ ) en los que la variación del *gap* se aleja del comportamiento general, lo cual obedece bien a un error experimental, bien al menor nivel térmico del proceso, que puede dar lugar a una tendencia diferente. El seguimiento del valor del *gap* a lo largo de un proceso de curado de un material puede ser una vía alternativa muy útil para conocer la evolución del mismo, sin tener que recurrir a otros parámetros reológicos como  $G'$  o  $\Gamma$  o incluso a técnicas calorimétricas como la DSC.

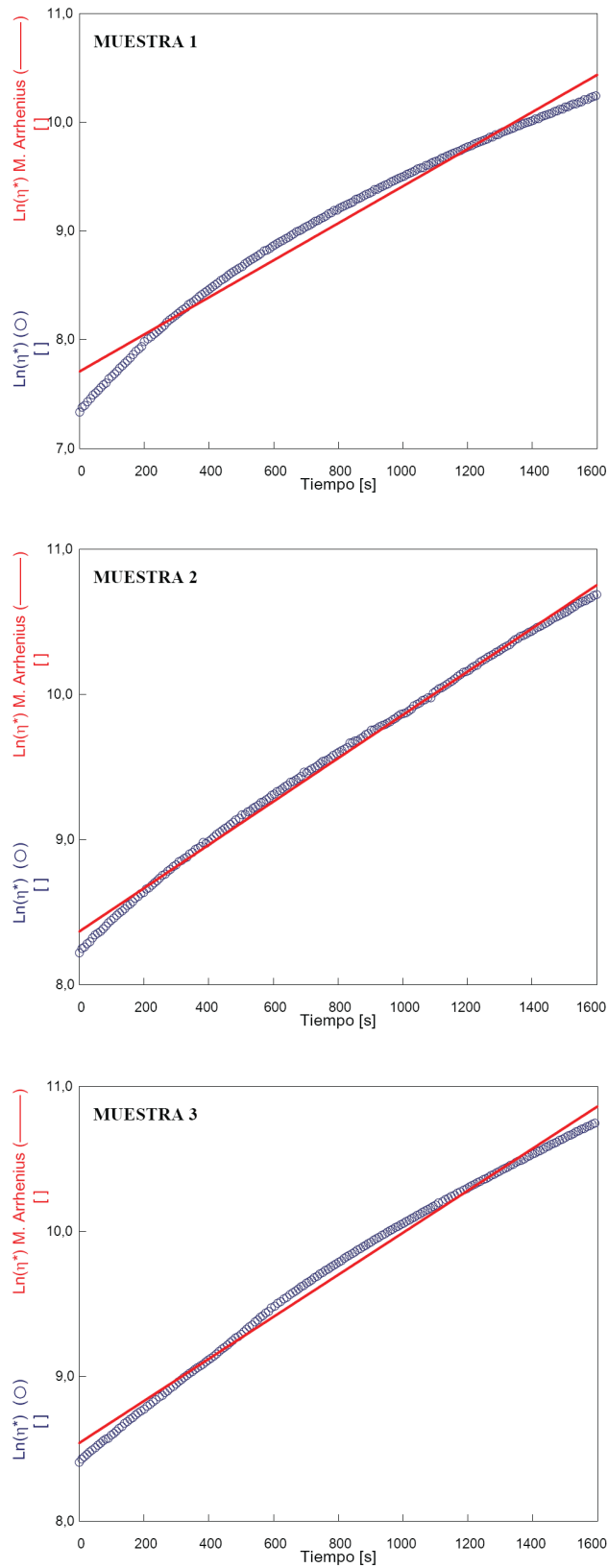
A continuación, se pasa a aplicar los modelos de Arrhenius y Kiuna a los datos obtenidos con el fin de conocer la cinética del curado isoterma de una resina fenol-formaldehído tipo resol.

#### **6.1.5. Modelo de Arrhenius.**

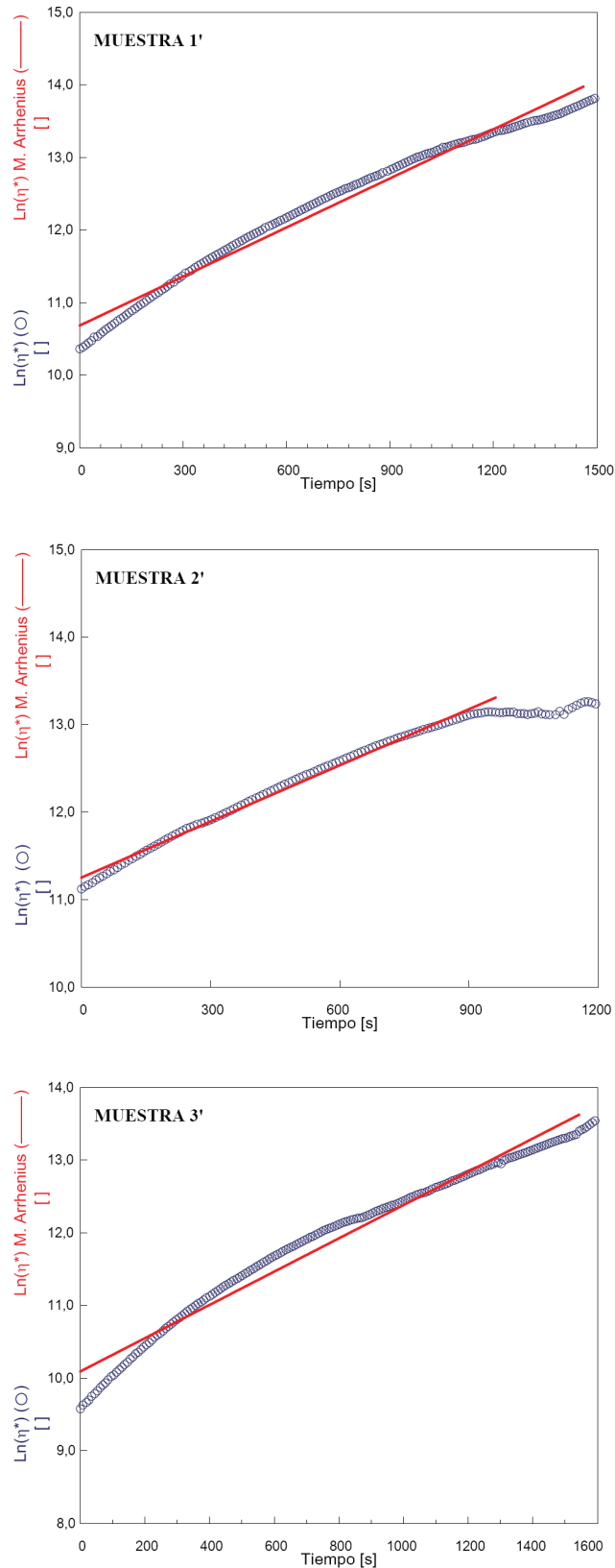
La ecuación general del modelo de curado tipo Arrhenius (ecuación 3.52) muestra una disminución exponencial de la viscosidad compleja inicial de la resina con la temperatura, lo que se encuentra en concordancia con la ecuación propuesta por

Andrade (ecuación 3.49) (Martin y Tungare, 1989; Hou y col., 1990; Laza y col., 2002; Sun y col., 2002; Klucakova, 2004). La expresión de Arrhenius supone que la viscosidad no aumenta como consecuencia del curado del material hasta que no se alcanza la temperatura correspondiente a cada ensayo.

Para la determinación de los parámetros del modelo de Arrhenius se realizaron las regresiones lineales del logaritmo neperiano de la viscosidad compleja de la resina obtenida en cada isoterma respecto del tiempo de curado (ecuación 3.51), cuya representación gráfica se muestra en las Figuras 6.12 y 6.13, correspondientes a las respectivas deformaciones de la muestra en cizalla y torsión.



**Figura 6.12.** Resultados experimentales y predichos por el modelo de Arrhenius en el curado isoterma ( $T=100^{\circ}\text{C}$ ) de las muestras de resina resol sometidas a deformación en cizalla.



**Figura 6.13.** Resultados experimentales y predichos por el modelo de Arrhenius en el curado isoterma ( $T=110^{\circ}\text{C}$ ) de las muestras de resina resol sometidas a deformación en torsión.

El comportamiento mostrado por cada una de las muestras durante su curado dista considerablemente de lo establecido por el modelo en el caso de los ensayos en torsión (Figura 6.13). La correspondencia entre los resultados experimentales y los predichos por el modelo es bastante buena cuando el curado de las muestras se lleva a cabo bajo la deformación en cizalla (Figura 6.12). Estas diferencias de comportamiento, según se someta a la muestra a unas deformaciones en cizalla o torsión, obedece a que en el primer caso la temperatura de curado (100°C) es menor a la del segundo (110°C). Estas isotermas se corresponden con los máximos niveles de temperatura empleados en cada uno de los dos tipos de ensayos. Esta variable tiene una gran influencia sobre la velocidad con que se da el proceso de curado de la resina, en tanto que cuanto mayor sea la temperatura antes pasará a ejercer la difusión el control cinético del proceso global, aspecto que no se contempla en el modelo aplicado.

Tras los ajustes lineales realizados en las Figuras 6.12 y 6.13 se determinaron los valores de  $k(T)$  y  $\text{Ln}(\eta_0(T))$  que se recogen en la Tabla 6.1 para las tres muestras de resina en cizalla, así como los coeficientes de correlación,  $R^2$ , y las desviaciones estándar calculadas,  $\sigma$ .

**Tabla 6.1.** Constante cinética y viscosidad compleja inicial calculadas mediante el modelo de Arrhenius para los datos de las muestras ensayadas por deformación en cizalla.

MUESTRA	T (°C)	$k(T) \times 10^{-4} (s^{-1})$	$\text{Ln}(\eta_0(T))$	$\sigma$	$R^2$
1	80	5,27	6,554	0,019	0,997
	85	7,93	6,451	0,022	0,998
	90	10,40	6,547	0,029	0,998
	95	13,40	6,957	0,084	0,992
	100	17,00	7,707	0,128	0,988
2	80	3,35	7,640	0,008	0,999
	85	4,42	7,824	0,009	0,999
	90	7,65	7,627	0,017	0,999
	95	7,66	8,533	0,018	0,999
	100	14,90	8,365	0,043	0,998
3	80	4,14	7,166	0,010	0,999
	85	4,36	8,104	0,010	0,999
	90	8,33	7,326	0,029	0,997
	95	11,50	7,954	0,054	0,995
	100	14,50	8,537	0,066	0,996

En la Tabla 6.2 se muestran los ajustes lineales y los parámetros calculados para el proceso de curado isoterma de las resinas, pero mediante deformación en torsión en

los ensayos isotermos correspondientes. Se recogen también los valores estadísticos de  $R^2$  y de las desviaciones estándar para comprobar la bondad de los ajustes.

**Tabla 6.2.** Constante cinética y viscosidad compleja inicial calculadas mediante el modelo de Arrhenius para los datos de las muestras ensayadas por deformación en torsión.

MUESTRA	T (°C)	k(T) x 10 <sup>-4</sup> (s <sup>-1</sup> )	Ln( $\eta_0$ (T))	$\sigma$	R <sup>2</sup>
1'	80	4,049	9,873	0,025	0,996
	85	5,766	9,894	0,027	0,997
	90	7,652	9,063	0,032	0,999
	95	17,600	7,801	0,061	0,998
	100	19,200	8,229	0,071	0,997
	105	23,600	8,534	0,134	0,997
	110	22,500	9,487	0,189	0,990
2'	80	7,406	9,728	0,022	0,998
	85	5,614	9,881	0,013	1,000
	90	8,375	9,810	0,009	1,000
	95	11,000	9,624	0,009	1,000
	100	13,700	9,504	0,030	1,000
	105	18,700	9,112	0,124	0,998
	110	21,400	9,820	0,216	0,996
3'	80	5,000	9,652	0,014	0,998
	85	5,200	9,819	0,005	1,000
	90	7,700	9,460	0,007	1,000
	95	11,100	9,246	0,035	0,998
	100	14,600	9,144	0,034	0,999
	105	18,700	9,073	0,107	0,992
	110	22,900	8,881	0,178	0,985

A medida que aumenta la temperatura de curado, el valor de  $R^2$  disminuye. Esta reducción del valor de  $R^2$  se debe, como ya se adelantó en la discusión de las Figuras 6.12 y 6.13, a que, a medida que aumenta la temperatura de curado, la reacción avanza con mayor velocidad y, por tanto, se aproxima más rápidamente a la temperatura de transición vítrea correspondiente ( $T_g$ ). El control de la reacción química se diluye conforme el grado de curado alcanzado se aproxima a  $T_g$  y comienza a tomar importancia en este sentido la difusión (Chen y col., 1996; Perrin y col., 2007; Zhao y Hu, 2007). En el caso de torsión, este efecto se muestra más pronunciado que en cizalla debido a las mayores temperaturas de curado alcanzadas.

Los datos de las Tablas 6.1 y 6.2 sirven como fuente de partida para el cálculo de otros parámetros interesantes en cuando al análisis del proceso de curado de las resinas. Así, la representación de  $\ln(\eta_0(T))$  frente al inverso de la temperatura da lugar, en teoría, a una recta de cuya pendiente se puede establecer  $E_\eta$ , energía de activación de la fluencia de la muestra, y de cuya ordenada en el origen se puede calcular  $\eta_\infty$ , viscosidad compleja de la resina cuando la temperatura tiende a infinito. Esta relación se corresponde con la ecuación de Andrade (ecuación 3.49), incluida como término dentro de la ecuación que describe el modelo de Arrhenius (ecuación 3.52), y su traslación gráfica se recoge en las Figuras 6.14 y 6.15, según las muestras se hayan sometido a deformaciones en cizalla o en torsión, respectivamente.

La ecuación de Andrade tiene como única función la descripción del comportamiento viscoso de la resina por efecto de la temperatura para un grado de curado inicial generalmente nulo, a pesar de no ser así en esta ocasión. La suposición inicial según la cual no se produce reacción de curado de la resina hasta no llegar a la temperatura de operación correspondiente deja de ser cierta a medida que aumenta dicha temperatura de curado, aun habiendo utilizado una velocidad de calentamiento rápida (20°C/min).

Los resultados de la Figura 6.14 no observan una tendencia lineal acorde con el modelo de Andrade. La muestra 1 da lugar a valores de  $\ln(\eta_0(T))$  que, si bien aparentemente podrían ser ajustados mediante regresión lineal, la pendiente obtenida resulta inversa a la prevista por el modelo.

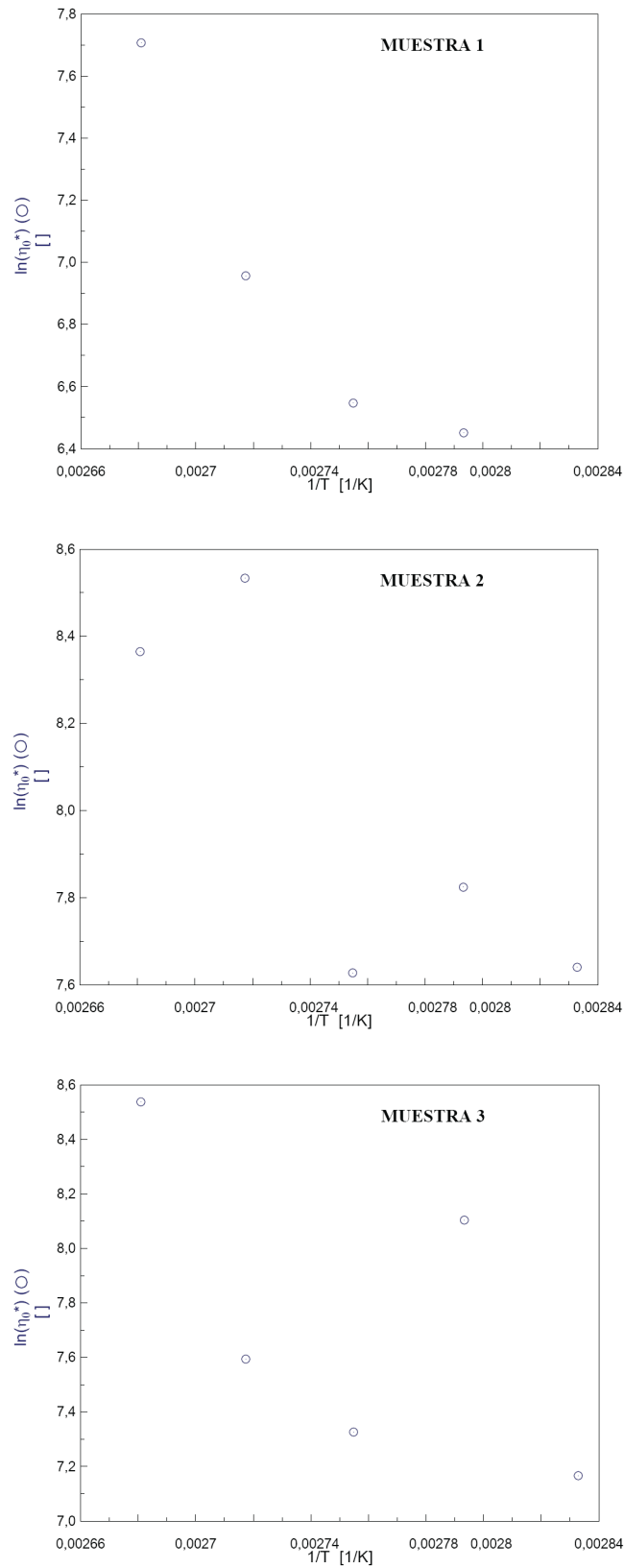


Figura 6.14.  $\ln(\eta_0(T))$  vs.  $1/T$  para cada una de las muestras ensayadas en cizalla.

Esta relación, antagónica a lo esperado según el modelo, se atribuye fundamentalmente a la variación de viscosidad inicial de la resina debido a su heterogeneidad ya comentada, y a las reacciones de entrecruzamiento que pudieran darse en la misma antes de llegar a la temperatura de operación (Kamal y col., 1973; Kamal, 1974). A pesar de que la rampa de calentamiento es tan rápida como permite el equipo, evitándose así largos tiempos en la estabilización de la temperatura de trabajo, en los curados más exigentes ( $T \geq 100^\circ\text{C}$ ) esta suposición no se cumple.

Los resultados de las muestras 2 y 3 no resisten análisis alguno, en tanto que se alejan enormemente de las previsiones del modelo de Andrade. Lo mismo se puede decir de los resultados de los ensayos de las muestras sometidas a torsión (Figura 6.15). Toda esta dispersión de datos respecto a las previsiones del modelo obedece sin duda a la heterogeneidad de las muestras. Otro punto de inexactitud se debe a los valores tan bajos que puedan tener las energías de activación viscosa (o de fluencia) de estas resinas.

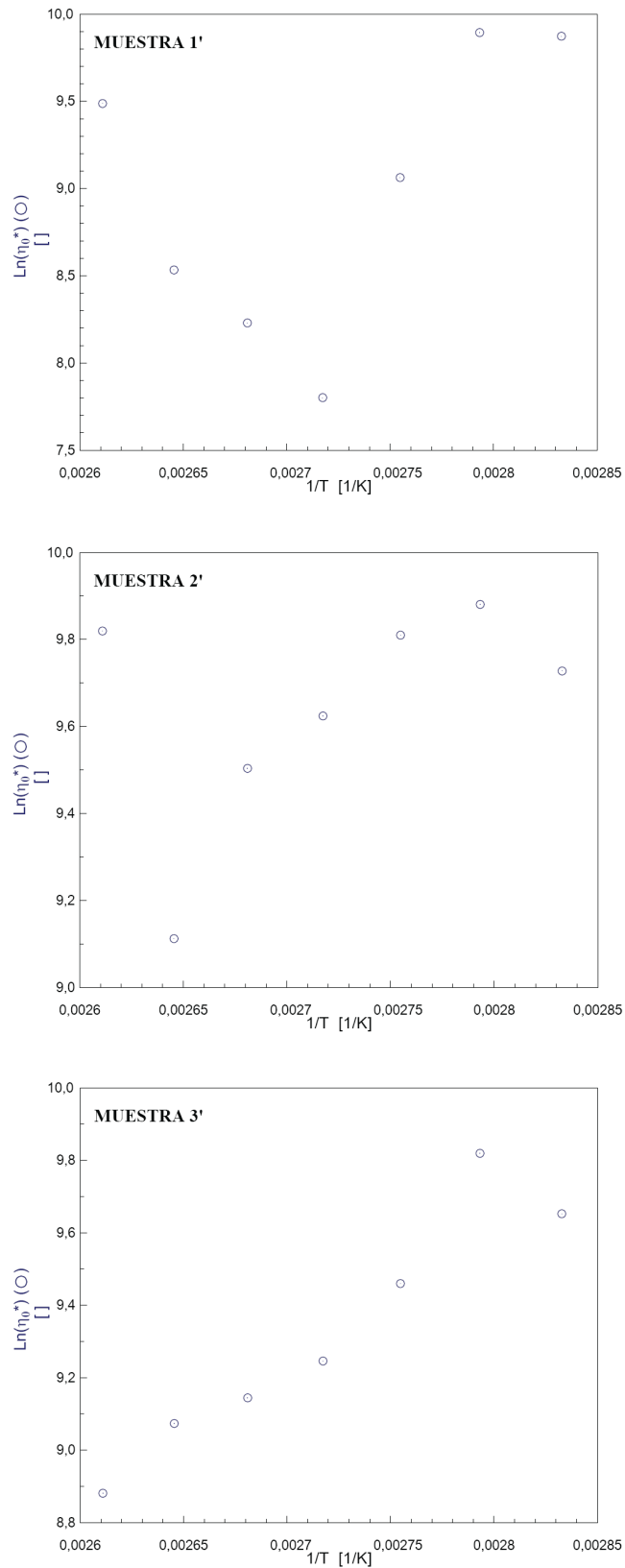


Figura 6.15.  $\text{Ln}(\eta_0(T))$  vs.  $1/T$  para cada una de las muestras ensayadas en torsión.

Los valores reológicos encontrados en bibliografía para distintos tipos de resina presentan un intervalo muy extenso, dado que las resinas termoestables pueden darse en forma líquida muy fluida, viscosas y muchas de ellas, a temperatura ambiente, por debajo de su temperatura de transición vítrea, es decir, como sólidos viscoelásticos. Para resinas RIM, Castro y Macosko (1980) obtuvieron un valor de 0,0413 kJ/mol para la energía de activación viscosa, valor muy inferior a los calculados habitualmente para resinas termoestables. Para una resina DSM, Kenny y col., (1989) calcularon una energía de activación viscosa de 64,9 kJ/mol, mientras que para un sistema compuesto por una resina epoxi y su agente endurecedor Kim y Kim (1994) determinaron que su energía de activación correspondiente a su fluencia era de 58,6 kJ/mol. En el caso de un material compuesto cuya matriz estaba constituida por una resina de tipo epoxi, Zhamu y col., (2007) encontraron una gran variación en este parámetro en función de la proporción de materias primas del composite (2,12-82,2 kJ/mol).

En el caso de una resina fenólica tipo resol la energía de fluencia obtenida por Mourant y col., (2007) variaba desde 32,3 kJ/mol hasta un valor de 77 kJ/mol cuando existía sustitución parcial de ésta por aceites pirrolíticos. Teniendo en cuenta que la resina fenólica tipo resol aquí estudiada se encuentra precurada, es conveniente considerar la variación de la energía de activación viscosa con el grado de curado que, en el caso de Kamal y col., (1973), hace que pase de 32,7 kJ/mol para un grado de curado del 30 % para una resina epoxi a 165,6 kJ/mol cuando se alcanza un grado de curado del 80 %. En nuestro caso, el ensayo sitúa a la resina fenólica por encima del 60 % de curado, valor por encima de su punto de gel, determinado con anterioridad por Alonso y col., (2004).

Para calcular los parámetros cinéticos del curado de la resina resol también se ha partido de los datos de las Tablas 6.1 y 6.2. En este caso, siguiendo el modelo de Arrhenius, se ha representado el  $\ln(k(T))$  frente a  $1/T$  (Figuras 6.16 y 6.17 para los ensayos en cizalla y de torsión, respectivamente). La pendiente de la función lineal resultante permite determinar la energía de activación del proceso ( $E_k$ ), en tanto que la ordenada en el origen da lugar al valor del factor preexponencial ( $k_\infty$ ).

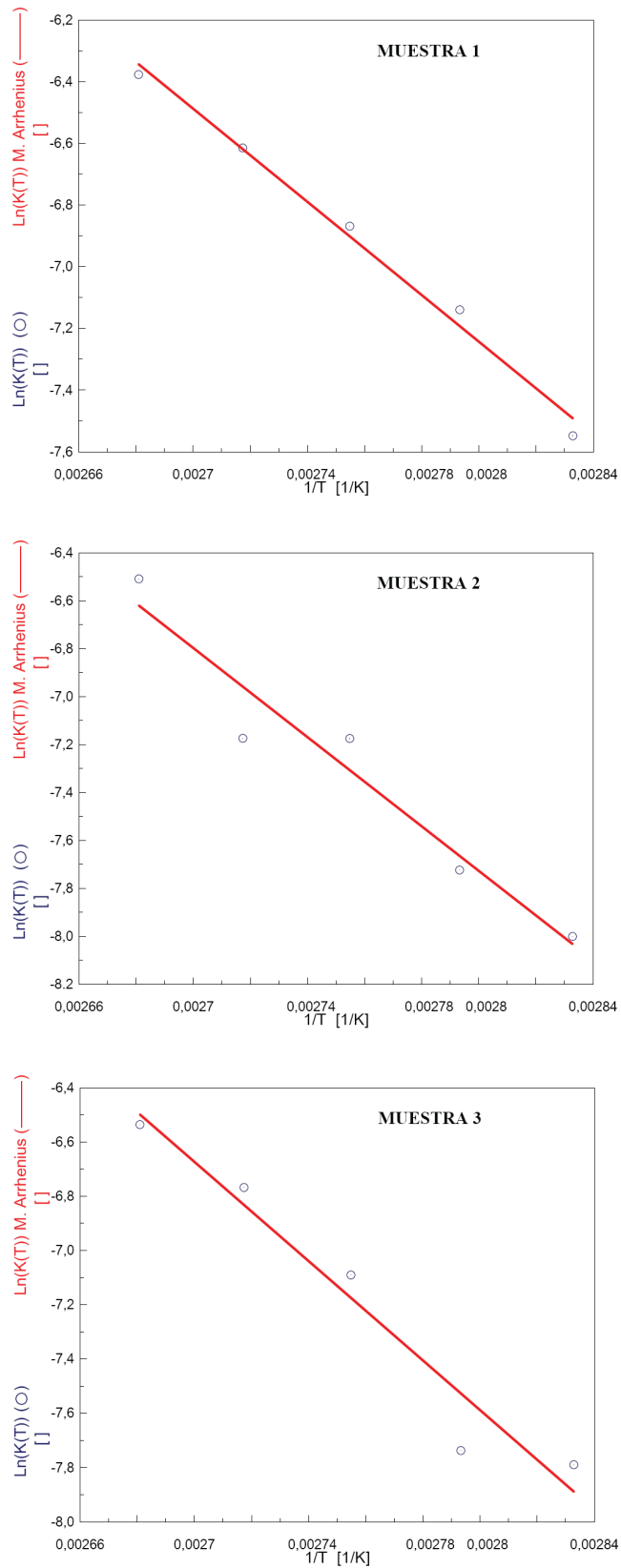


Figura 6.16.  $\ln(k(T))$  vs.  $1/T$  para cada una de las muestras ensayadas en cizalla.

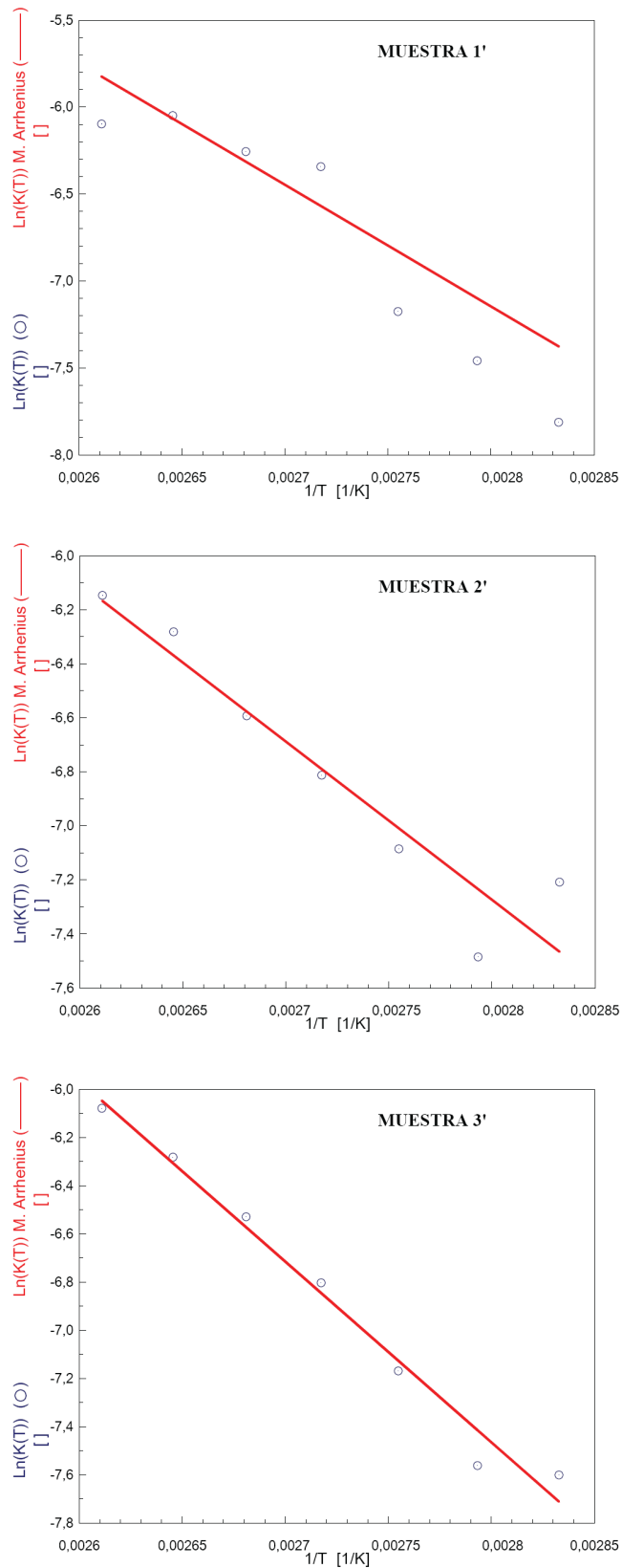


Figura 6.17.  $\ln(k(T))$  vs.  $1/T$  para cada una de las muestras ensayadas en torsión.

Los valores de  $E_k$  y  $\text{Ln}(k_\infty)$  del curado de las 3 muestras ensayadas se recogen en la Tabla 6.3, donde también se muestran los coeficientes de correlaciones de las regresiones lineales y las desviaciones estándar de los datos que se facilitan.

**Tabla 6.3.** Energía de activación y factor preexponencial de la cinética del curado de las muestras ensayadas.

<b>CIZALLA</b>				
<b>MUESTRA</b>	<b><math>E_k</math> (kJ/mol)</b>	<b><math>\text{Ln}(k_\infty)</math></b>	<b><math>\sigma</math></b>	<b><math>R^2</math></b>
<b>1</b>	$62,9 \pm 3,6$	$13,92 \pm 1,20$	0,052	0,995
<b>2</b>	$77,4 \pm 11,4$	$18,31 \pm 3,76$	0,164	0,969
<b>3</b>	$76,1 \pm 10,4$	$18,03 \pm 3,42$	0,149	0,973
<b><math>\bar{M}</math></b>	$72,1 \pm 8,5$	$16,75 \pm 2,79$	0,122	0,979
<b>TORSIÓN</b>				
<b>MUESTRA</b>	<b><math>E_k</math> (kJ/mol)</b>	<b><math>\text{Ln}(k_\infty)</math></b>	<b><math>\sigma</math></b>	<b><math>R^2</math></b>
<b>1'</b>	$80,4 \pm 10,2$	$16,72 \pm 3,34$	0,240	0,908
<b>2'</b>	$48,7 \pm 7,2$	$9,11 \pm 2,36$	0,170	0,949
<b>3'</b>	$62,4 \pm 3,9$	$13,53 \pm 1,26$	0,090	0,991
<b><math>\bar{M}</math></b>	$63,8 \pm 7,1$	$13,12 \pm 2,32$	0,167	0,949

El valor medio correspondiente a la energía de activación proporcionada por los ensayos reológicos de curado de la resina fenólica en cizalla es de 72,1 kJ/mol. En el caso de muestras estudiadas bajo deformación en torsión, la energía de activación media, según el modelo de Arrhenius, del proceso de curado de la resina es de 63,8 kJ/mol. Las medias de las desviaciones estándar calculados para este parámetro cinético son de 0,122 y 0,167 para cizalla y torsión, respectivamente. El aumento de la dispersión en los valores encontrado para los ensayos en torsión se atribuye al mayor número de temperaturas ensayadas. Al ser éstas superiores a las estudiadas mediante cizalla, también se obtuvieron comportamientos más alejados de la linealidad.

A la vista de los resultados obtenidos se deduce que el modelo de Arrhenius permite obtener los parámetros cinéticos de la resina resol precurada con unos ajustes lineales apropiados y aceptables errores. Para una resina fenólica tipo resol la energía

de activación de su curado aplicando el modelo de Arrhenius en condiciones isoterma fue de 120,4 kJ/mol (Peng y Riedl, 1994). A través de medidas calorimétricas y aplicando un modelo cinético de orden 1,5 obtuvieron valor de la energía de activación de 122,9 kJ/mol. En el curado de resinas fenólicas tipo resol con un 13 % de agua, (Laza y col., 2002) se obtuvo reológicamente un valor de la energía de activación del curado de 92 kJ/mol a través del modelo de Macosko (Mussati y Macosko, 1973) y 124 kJ/mol ajustando los valores de viscosidad obtenidos al modelo de Arrhenius. Aplicando el modelo de Macosko de nuevo, no aplicable en el presente estudio al encontrarse la resina precurada por encima de su punto de gel y, por ende, no siendo posible la determinación de sus tiempos de gel a las distintas temperaturas de curado (Alonso y col., 2006a), Mourant y col., (2007) obtuvieron energías de activación de 102 kJ/mol y 70 kJ/mol cuando un catalizador de cobre era añadido a la resina fenólica.

Los valores obtenidos reológicamente para la  $E_k$  del proceso de curado de las resinas resol, 72,1 y 63,8 kJ/mol, según el ensayo sea de cizalla o de torsión, están en línea con los datos bibliográficos. Si acaso reseñar que son algo más bajos de lo habitual por partirse de resinas precuradas, que dan lugar a ensayos con las muestras ya gelificadas. Otro factor determinante es el modelo aplicado en cada caso, que origina sus correspondientes resultados. Por último, hay que considerar la variedad de resinas fenólicas resol que se pueden encontrar.

Los valores de energía de activación que se han determinado en el curado de la resina resol sí se encuentran muy próximos a los obtenidos a través de calorimetría de barrido diferencial mediante modelos de curado de isoconversión, 61-88 kJ/mol por Alonso y col., (2006a). Cuando el modelo aplicado es el de Borchardt y Daniels (1956) la energía de activación aumenta hasta los 96,3 kJ/mol (Alonso y col., 2004). De igual modo, la energía de activación calculada para la resina resol se encuentra dentro de los valores obtenidos por otros autores mediante técnicas calorimétricas (Sebenik y col., 1974; Rosu y col., 2001; Laza y col., 2002; Wang y col., 2005).

Los valores de las energías de activación establecidos para el curado de las resinas resol se encuentran en concordancia con los datos obtenidos para otros polímeros termoestables, también curados reológicamente. Para poliésteres, con y sin catalizadores añadidos, los valores de energía de activación según el modelo de

Macosko son de 61,8 a 74 kJ/mol (De la Caba y col., 1996; De la Caba y col., 1997). En el curado de resinas epoxis con una amina como catalizador, Laza y col., (1998) determinaron valores de la energía de activación de entre 38 y 71 kJ/mol aplicando el modelo de Macosko. Con ayuda de un modelo reológico tipo Arrhenius obtuvieron energías superiores a 101,5 kJ/mol. Para el curado de resinas vinil-éster se encontraron en bibliografía valores de  $E_k$  comprendidos entre 43,9 y 48,1 kJ/mol (Martin y col., 2000).

Los valores de los parámetros cinéticos del curado de la resina resol obtenidos a partir de los ajustes de los datos de viscosidad compleja al modelo de Arrhenius no son fiables cuando la etapa controlante de la velocidad del proceso global de curado es la difusión. Sin embargo, sí pueden resultar de gran utilidad cuando la etapa controlante es la reacción, cuando opera en la zona de comportamiento lineal de la viscosidad compleja de la resina, que se da en ensayos de curado a temperaturas moderadas ( $T \leq 95^\circ\text{C}$ ) (Chen y col., 1996; Perrin y col., 2007; Zhao y Hu., 2007). Los valores de  $k(T)$  obtenidos en esas condiciones, cuando controla la reacción química, pueden compararse con los alcanzados mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC), donde la etapa difusión no tiene peso alguno (Alonso y col., 2004; Wang y col., 2005; Alonso y col., 2006b).

La aplicación del modelo a la totalidad de los datos obtenidos, es decir, teniendo en cuenta aquellos ensayos en los que la velocidad del proceso de curado de la resina está controlado por la etapa de difusión, llevó a buscar un modelo que resultase adecuado en todo el intervalo de temperaturas de curado de la resina, cual es el caso del modelo de Kiuna, cuya aplicación se desarrolla seguidamente.

#### **6.1.6. Modelo de Kiuna.**

El modelo de Kiuna describe el comportamiento cinético del curado de una resina de forma más flexible que el modelo de Arrhenius, ya que cuenta con más posibilidades y puede considerar el comportamiento lineal y no-lineal de su viscosidad compleja con el tiempo.

La ecuación general del modelo (ecuación 3.53) presenta dos funciones. Una primera función,  $k(T)$ , que, tal y como ocurría en el modelo de Arrhenius, es la encargada de reproducir el aumento de la viscosidad compleja de la resina como consecuencia de la temperatura y el tiempo de curado. Dentro del modelo se incluye también la función  $\eta_0(T)$ , resultando ésta idéntica en cuanto a su cometido a la utilizada en el modelo de Arrhenius. Dicha función puede tomar distintas formas, siendo la más habitual la de la ecuación de Andrade (Kiuna y col., 2002).

La descripción del curado isoterma mediante el modelo de Kiuna se realizó tomando la función  $\eta_0(T)$  como una expresión exponencial (ecuación 3.59). Por lo tanto, el valor de los parámetros de la función  $\eta_0(T)$  resultan iguales a los ya calculados con el modelo de Arrhenius. De esta manera, el modelo de Kiuna presenta la misma problemática mostrada con anterioridad por el modelo de Arrhenius. Por este motivo, se aplicó variando únicamente la forma de la función  $\tau[t, k(T)]$  (ecuación 3.55). Su valor vendrá dado por la relación entre la viscosidad compleja inicial de la resina,  $\eta^*(0)$ , y su viscosidad instantánea,  $\eta^*(t)$ , mediante una función  $f(\tau)$  (ecuaciones 3.757 y 3.58). Se propone el uso de una función polinómica, que es la que proporciona al modelo más posibilidades (ecuación 3.58). De este modo, se parte de un polinomio de grado uno y se va aumentando progresivamente el grado de la función. A medida que dicho grado aumenta, se incrementa el número de parámetros por calcular y su complejidad. El objetivo es encontrar un ajuste adecuado de los datos al polinomio de menor grado posible.

#### 6.1.6.1. Polinomio de grado 1.

- Método de cálculo de  $k(T)$  basado en el ajuste lineal de los datos de  $\alpha$  vs.  $t$  (Cizalla).

Cuando el polinomio elegido es el de grado 1, el modelo de Kiuna determina el parámetro  $k(T)$  identificando el punto en el que  $\alpha=1$ .

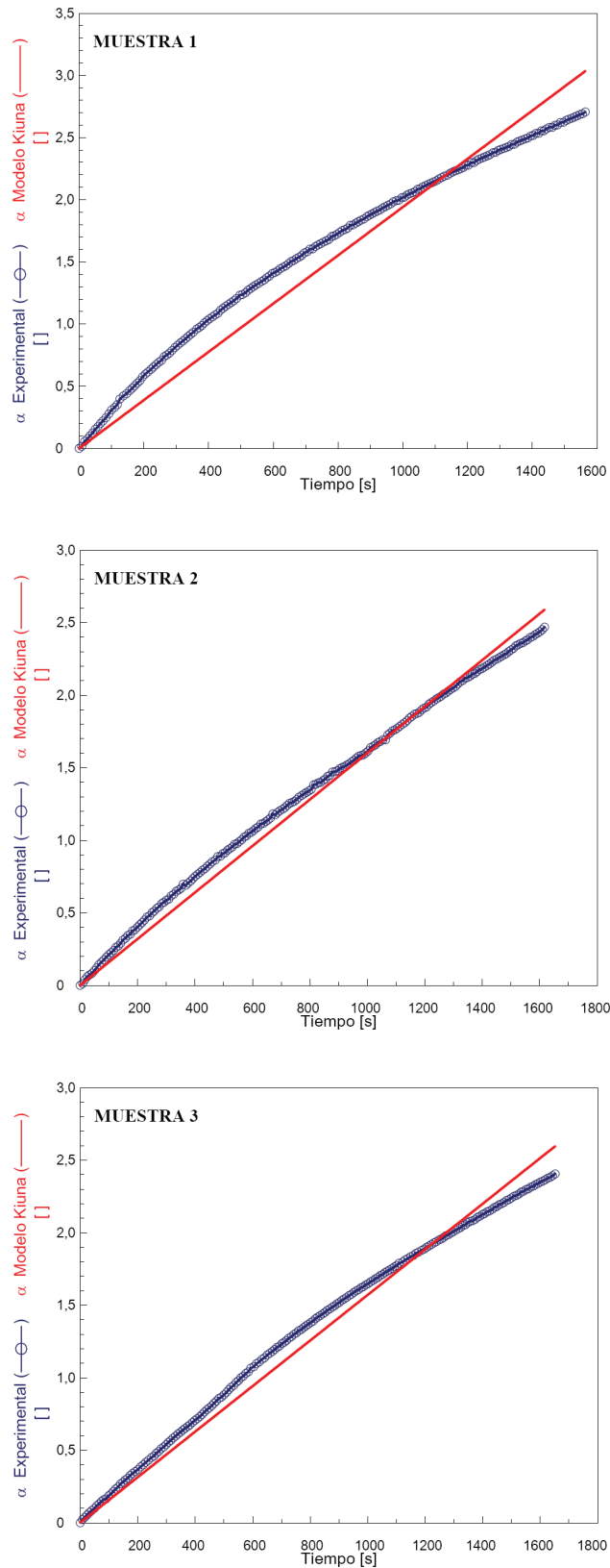
$$k(T) = \frac{1}{t_{\alpha=1}} \quad [6.1]$$

Una vez conocido el valor de  $k(T)$ , puede calcularse  $\tau$  y, a través del polinomio de grado uno, el valor teórico de  $\alpha$ . El problema de esta forma de determinar  $k(T)$  es

que en los experimentos a temperaturas bajas ( $\leq 90^{\circ}\text{C}$ ) la muestra no cura lo suficiente como para que  $\alpha$  sea 1, lo que imposibilita estimar correctamente el valor de  $k(T)$  a través de esta metodología.

Por ello, se estableció un primer método de cálculo basado en el ajuste lineal de  $\alpha$ , siendo  $\alpha$  el logaritmo del cociente entre la viscosidad compleja instantánea de la resina y su viscosidad inicial frente al tiempo. La pendiente representa el valor de  $k(T)$  en la ecuación 6.2 y en la Figura 6.18.

$$\alpha = k(T) \cdot t \quad [6.2]$$



**Figura 6.18.** Resultados experimentales frente a predichos por el modelo de Kiuna de grado 1 del curado de las resinas a 100°C bajo deformación en cizalla.

A continuación, en la Tabla 6.4 se muestran los valores obtenidos para  $k(T)$  junto con la desviación estándar calculada.

**Tabla 6.4.** Valores de  $k(T)$  en función de la temperatura calculados por regresión lineal. Modelo de Kiuna de grado 1.

MUESTRA	T (°C)	$k(T) \times 10^{-4}$	$\sigma$	$R^2$
1	80	5,900	0,041	0,973
	85	8,100	0,027	0,991
	90	10,800	0,040	0,993
	95	15,400	0,139	0,953
	100	19,400	0,189	0,937
2	80	3,500	0,011	0,995
	85	4,600	0,012	0,997
	90	8,000	0,027	0,995
	95	8,500	0,046	0,985
	100	16,000	0,077	0,988
3	80	4,400	0,017	0,993
	85	4,600	0,019	0,992
	90	9,000	0,047	0,986
	95	12,800	0,091	0,973
	100	15,700	0,094	0,982

Los ajustes lineales de los datos de los ensayos en cizalla dan lugar a  $R^2$  superiores a 0,90, siendo el valor mínimo el encontrado para la muestra 1 a 100°C, que asciende a 0,937 (Tabla 6.4). Se observa en la Tabla 6.4 que, conforme aumenta la temperatura para cada una de las muestras, la bondad de los ajustes lineales tiende a disminuir. Esta circunstancia se da como tendencia general, aunque siempre cabe alguna excepción. Resulta también conveniente recordar que el ajuste lineal se realizó haciendo pasar la recta por el origen de coordenadas, lo cual se traduce en un  $R^2$  menor.

Los errores estándar calculados para las  $k(T)$  obtenidas en cizalla aumentan a medida que se incrementa la temperatura de curado de la resina, al contrario que los valores de  $R^2$ , que decrecen. Este comportamiento resulta indicativo de cómo aumenta la curvatura del valor de  $\alpha$  con la temperatura a la cual se lleva a cabo el curado de la muestra. Se observa una particularidad para la isoterma de 80°C de la muestra 3, para la cual no se calculó el valor de  $k(T)$ , ya que sus resultados se pueden considerar de todo punto anómalos.

- Método de cálculo de  $k(T)$  basado en  $t_{\alpha=0,5}$  (Torsión).

En las muestras analizadas mediante torsión, de nuevo con las isothermas de menor temperatura, se pudo comprobar que el valor de  $\alpha$  era inferior a la unidad. Debido a esta circunstancia se modificó la ecuación 6.1, de modo que pudiera ser aplicada para el cálculo de  $k(T)$  mediante el método original de Kiuna (ecuación 6.3).

$$k(T) = \frac{0,5}{t_{\alpha=0,5}} \quad [6.3]$$

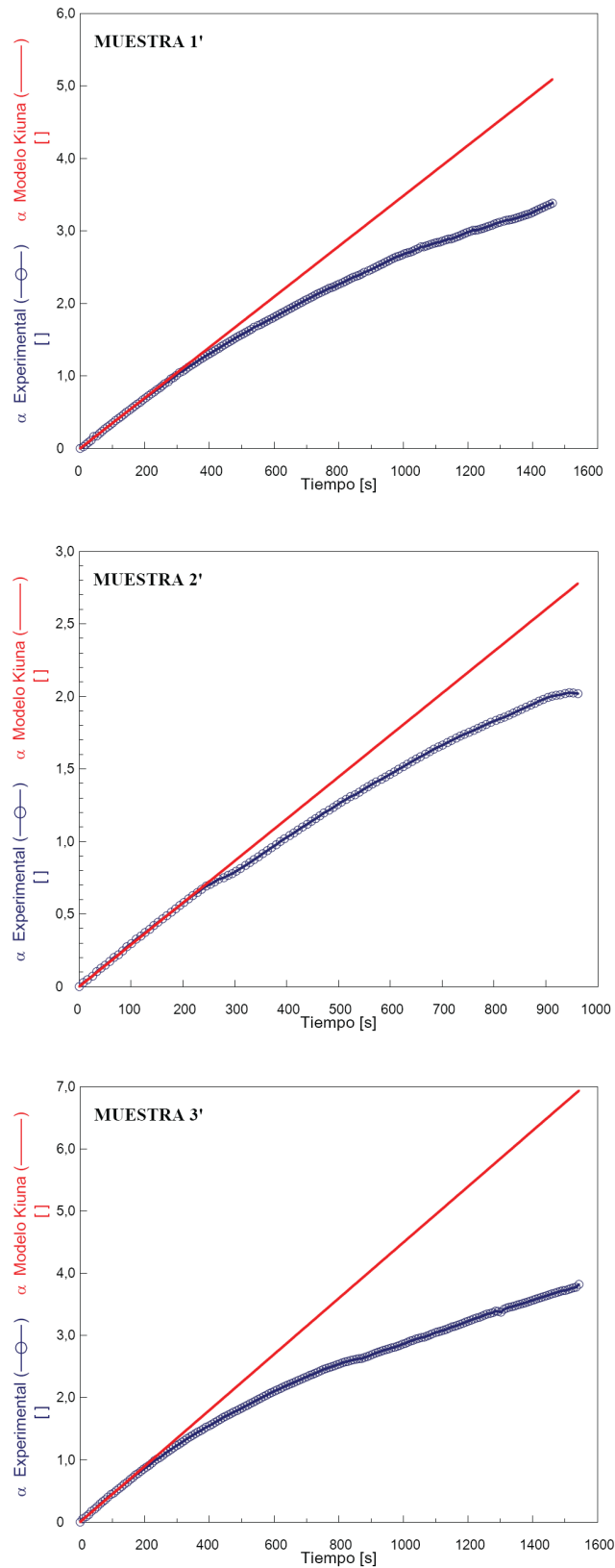
La Tabla 6.5 recoge los valores obtenidos mediante la aplicación de la ecuación 6.3 a los resultados de los ensayos de torsión. Este segundo método de cálculo permite obtener el valor de  $k(T)$  al comienzo de la zona de comportamiento lineal del parámetro  $\alpha$  del modelo.

**Tabla 6.5.** Valores de  $k(T)$  en función de la temperatura calculados a partir de  $t_{\alpha=0,5}$ .

MUESTRA	T (°C)	$k(T) \times 10^{-4}$	$\sigma$	$R^2$
1'	80	5,803	0,044	0,993
	85	10,100	0,047	0,967
	90	13,100	0,153	0,977
	95	22,000	0,274	0,970
	100	24,300	0,365	0,965
	105	29,800	0,285	0,967
	110	34,800	0,792	0,870
2'	80	5,566	0,020	0,999
	85	8,331	0,008	1,000
	90	11,500	0,005	1,000
	95	15,600	0,031	0,999
	100	24,400	0,116	0,991
	105	28,900	0,326	0,954
	110	34,800	0,317	0,941
3'	80	5,298	0,022	0,998
	85	5,289	0,010	1,000
	90	8,120	0,022	0,999
	95	17,600	0,437	0,854
	100	16,600	0,131	0,991
	105	30,200	0,817	0,826
	110	44,900	1,558	0,615

Cabe recalcar que la aplicación del primer método propuesto es adecuado siempre y cuando el comportamiento de  $\alpha$  sea lo suficientemente lineal. Este modelo se utiliza en el caso de la deformación en cizalla, donde las temperaturas son menores siendo la más alta de 100°C. La aplicación del primer método a los ensayos isotermos en torsión sólo se podría hacer en la zona de bajas temperaturas, para lo cual habría que fijar un  $\alpha$  máximo, cuyo valor acotaría la parte lineal de la función.

En el caso de deformación en torsión se observa que, a través del segundo método de cálculo del parámetro  $k(T)$ , se obtienen buenos resultados en la zona de comportamiento lineal de  $\alpha$ . La Figura 6.19 muestra los ajustes lineales de los resultados de los ensayos a 110°C, donde pueden apreciarse ambas zonas, la lineal y la no lineal. Al igual que en el modelo de Arrhenius, los ensayos a mayor temperatura dan lugar a resultados alejados de los previstos por el modelo.



**Figura 6.19.** Resultados experimentales frente a predichos por el modelo de Kiuna de grado 1 del curado de las resinas a 110°C bajo deformación en torsión.

El modelo de Kiuna de grado 1 es válido únicamente en la zona en la cual el control de la velocidad del proceso de curado de la resina se debe a la reacción química, la cual varía según la temperatura de operación (Chen y col., 1996; Perrin y col., 2007; Zhao y Hu., 2007).

Los resultados de las muestras ensayadas en torsión a 110°C se desvían del comportamiento lineal (Figura 6.19). En su mayoría las  $\alpha$  muestran esta desviación entre los 5 y los 7 minutos de curado. En la Figura 6.19 se observa también que los resultados a altas temperaturas ( $T \geq 100^\circ\text{C}$ ) presentan importantes desviaciones respecto a los predichos por el modelo.

Una vez determinados los valores de  $k(T)$  para cada una de las temperaturas de curado de la resina, se pueden establecer los valores de los parámetros cinéticos del proceso. En la Figura 6.20 se representan los valores de  $\ln(k(T))$  frente a  $1/T$ . La pendiente de la recta resultante proporciona la energía de activación del proceso de curado, en tanto que la ordenada en el origen corresponde al logaritmo neperiano del factor preexponencial,  $k_\infty$ . El ajuste lineal de los datos de los ensayos de cizalla, Figura 6.20, resulta satisfactorio en la mayoría de las muestras ensayadas. Lo mismo se puede decir de los ajustes de los datos de los ensayos de torsión, recogidos en la Figura 6.21. La Tabla 6.6 muestra las energías de activación y el factor preexponencial de la cinética del curado de las distintas muestras ensayadas en cizalla y torsión.

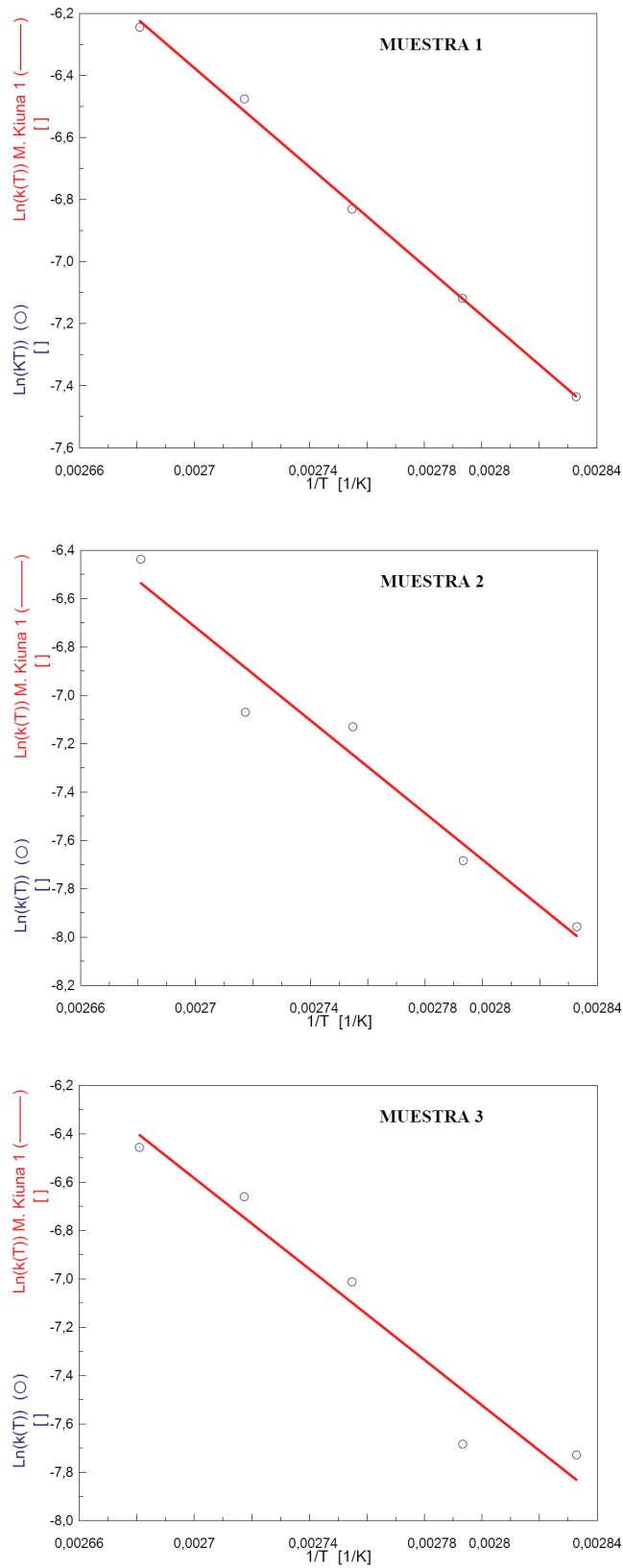


Figura 6.20.  $\ln(k(T))$  vs.  $1/T$  para cada una de las muestras ensayadas en cizalla.

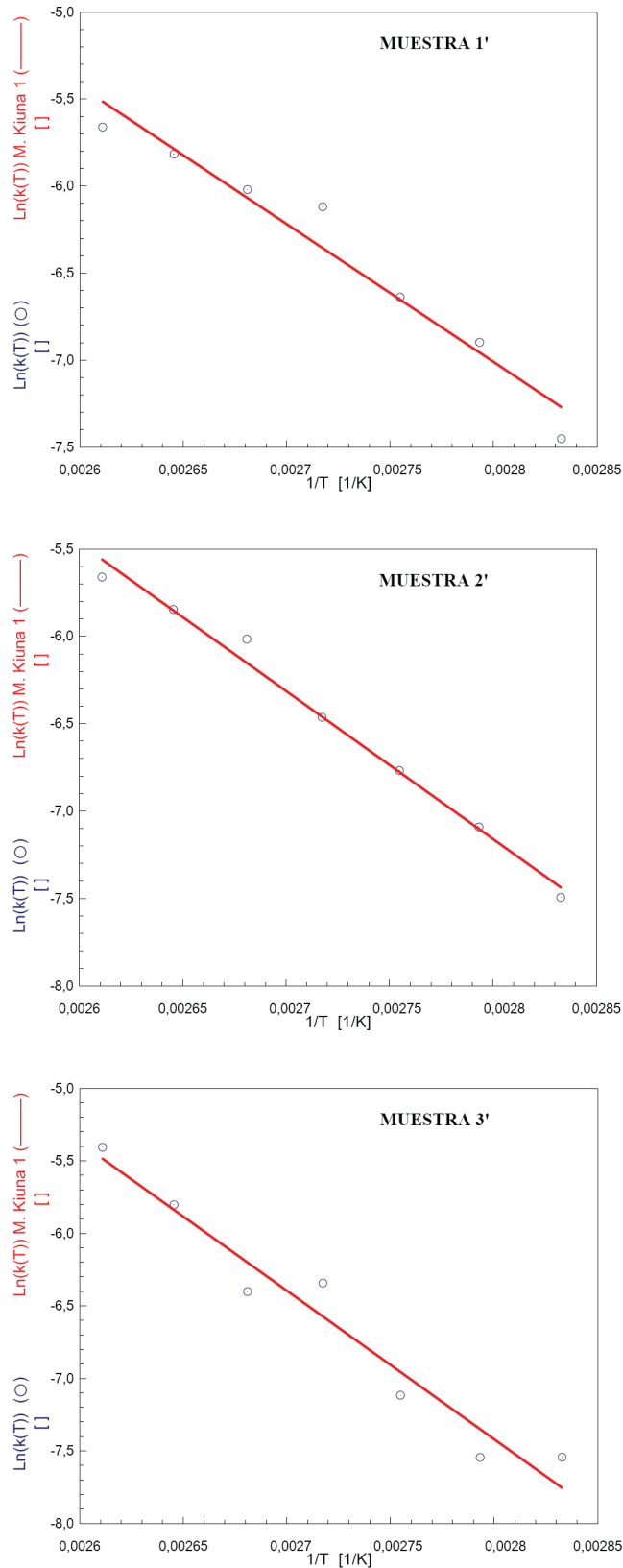


Figura 6.21.  $\ln(k(T))$  vs.  $1/T$  para cada una de las muestras ensayadas en torsión.

**Tabla 6.6.** Energías de activación y el factor preexponencial de la cinética del curado de las muestras ensayadas.

<b>CIZALLA</b>				
<b>MUESTRA</b>	<b>E<sub>k</sub> (kJ/mol)</b>	<b>Ln(k<sub>∞</sub>)</b>	<b>σ</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>1</b>	66,2 ± 1,9	15,13 ± 0,63	0,025	0,997
<b>2</b>	80,0 ± 10,1	19,24 ± 3,33	0,145	0,977
<b>3</b>	78,2 ± 11,2	18,79 ± 3,71	0,162	0,948
<b>M̄</b>	74,8 ± 7,7	17,72 ± 2,56	0,111	0,974
<b>TORSIÓN</b>				
<b>MUESTRA</b>	<b>E<sub>k</sub> (kJ/mol)</b>	<b>Ln(k<sub>∞</sub>)</b>	<b>σ</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>1'</b>	65,8 ± 6,6	15,15 ± 2,14	0,153	0,976
<b>2'</b>	76,7 ± 3,2	18,29 ± 1,05	0,080	0,996
<b>3'</b>	85,1 ± 8,7	21,22 ± 2,85	0,205	0,975
<b>M̄</b>	75,9 ± 6,2	18,22 ± 2,01	0,146	0,982

En la Tabla 6.6, los valores de R<sup>2</sup> resultan altos a excepción de los correspondientes a las muestras 3 y 3', casos en los que el ajuste de los valores de las constantes cinéticas del curado de la resina es peor a los obtenidos a través del modelo de Arrhenius. Los valores medios de las energías de activación calculadas son de 74,8 y 75,9 kJ/mol para cizalla y torsión, respectivamente. Los parámetros cinéticos resultan ligeramente superiores a los encontrados aplicando el modelo de Arrhenius y más próximos entre sí para los dos tipos de deformación empleados en el estudio reológico del proceso de curado de la resina. Las desviaciones estándar son similares en ambos casos, siendo de 0,111 y 0,146 en la deformación en cizalla y en torsión, respectivamente.

El modelo de Kiuna utilizando una función polinómica de grado 1 para f(τ) da lugar a parámetros cinéticos del curado de la resina dentro de los valores mostrados por otras resinas, con unos ajustes lineales aceptables (Eley, 1983; Maazouz y col., 1998; Kiuna y col., 2002; Calabrese y Valenza, 2003).

La aplicación del modelo de Arrhenius o del modelo de Kiuna de grado 1 hace que los valores de las energías de activación del curado obtenidas resulten dependientes o independientes, respectivamente, del tipo de deformación aplicada durante el curado de la resina. Se ha puesto de manifiesto que, a pesar de ser el mismo modelo, los resultados, aunque similares, difieren significativamente a tenor de la metodología de cálculo seguida. Las energías de activación obtenidas aplicando el modelo de Kiuna de grado 1 son, como ocurría con la energía de activación calculada en el caso de deformación en cizalla a través del modelo de Arrhenius, muy similares a las determinadas en el curado de resinas fenólicas tipo resol a través de calorimetría diferencial de barrido mediante el empleo de métodos de isoconversión (Alonso y col., 2006a).

El valor de las energías de activación del curado de la resina bajo deformación en cizalla o torsión aplicando el modelo de Kiuna de grado 1 es muy similar al obtenido a partir del modelo de Arrhenius en el caso de las muestras sometidas a cizalla.

La igualdad entre los valores de las energías de activación del proceso de curado de las resinas en cizalla o torsión cuando se aplica el modelo de Kiuna de grado 1 se debe a que en los ensayos de torsión sólo se tiene en cuenta en el ajuste de los datos de la viscosidad compleja el tramo lineal inicial, independientemente de que con posterioridad dicha viscosidad deje de ser lineal como consecuencia del control de la difusión sobre la velocidad del proceso global. Como quiera que los ensayos de la muestra en cizalla dan lugar a un intervalo de viscosidad compleja fundamentalmente lineal, no es de extrañar que la energía de activación calculada resulte semejante a la obtenida en los ensayos de torsión.

A la vista de la coincidencia de los resultados de la energía de activación del curado de las muestras (ya sea en cizalla o en torsión), se ha optado por profundizar en el modelo particularizado para el caso de los ensayos de torsión, que resulta más sencillo.

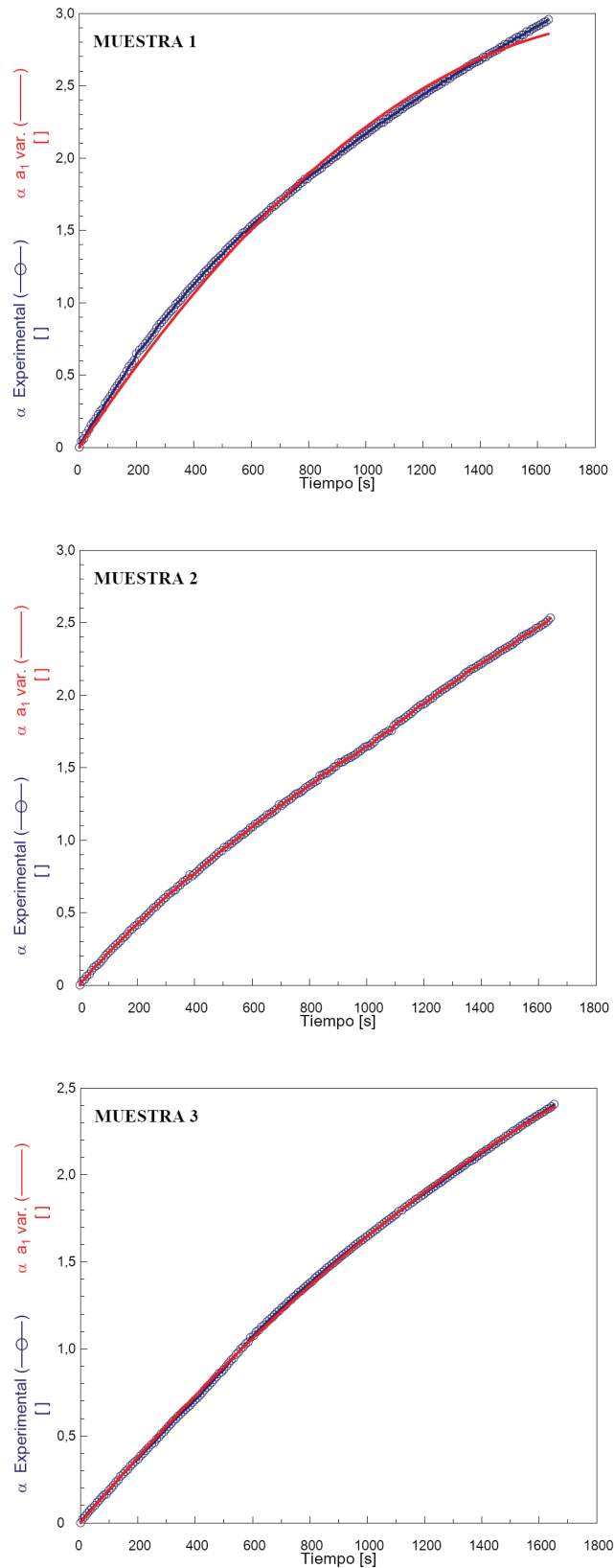
El modelo de Kiuna de grado 1 no aporta mejoras al de Arrhenius en cuanto al tratamiento de los datos de viscosidad compleja de la resina correspondientes a la zona de comportamiento no lineal, donde prevalece el control de la difusión sobre la

velocidad del proceso. Sin embargo, cuando controla la reacción química, el modelo de Kiuna sí da lugar a unos valores de energía de activación más fiables que los proporcionados por el modelo de Arrhenius. Evidentemente, esta zona lineal de la viscosidad compleja de la resina (control de la reacción química) se pierde a partir de cierta temperatura, cuando el control de la velocidad del proceso pasa a ejercerlo la difusión. En estas condiciones, la aplicación del modelo de Kiuna, como se ha dicho, no es aconsejable.

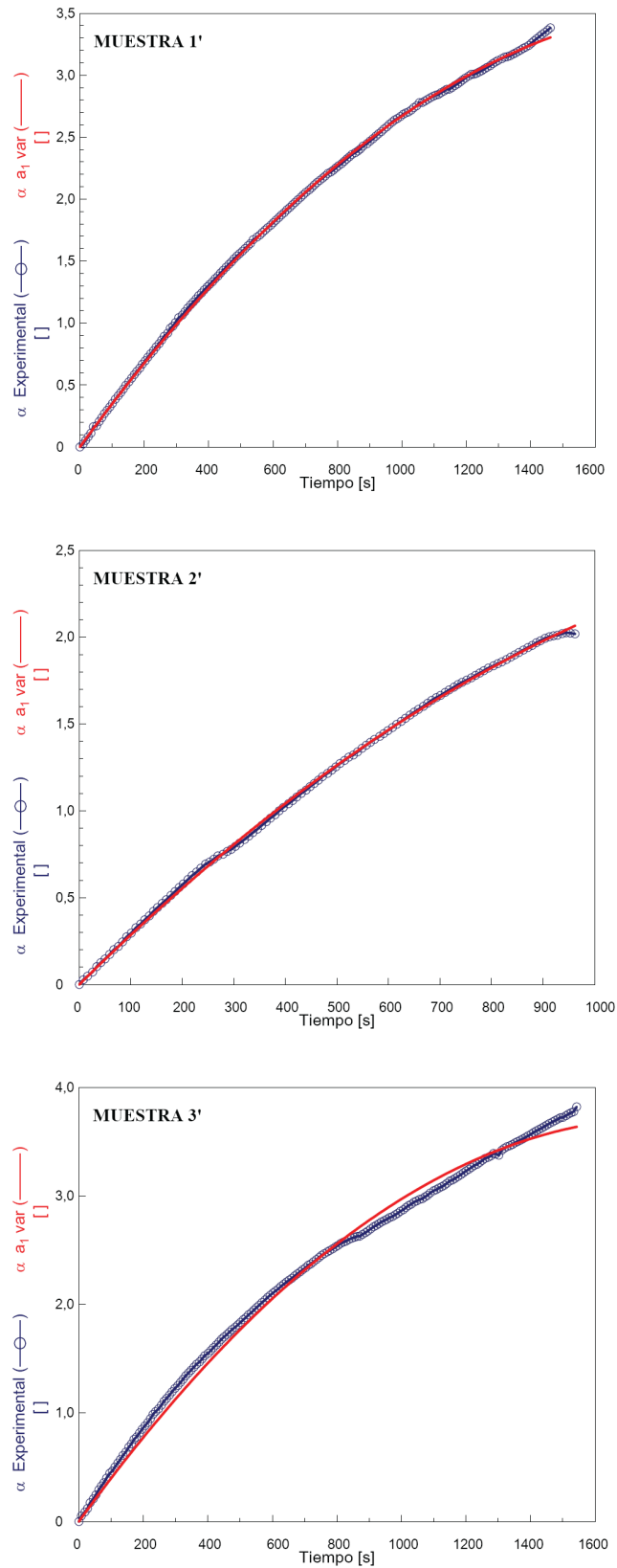
Una vez descartados los modelos de Arrhenius y de Kiuna de grado 1, se optó por proseguir con el segundo, pero tratando los datos cinéticos del curado de la resina a través de un polinomio de segundo grado.

#### **6.1.6.2. Polinomio de grado 2.**

En las Figuras 6.22 y 6.23 se representan los resultados experimentales de  $\alpha$  en el curado de la resina frente a los predichos por el modelo de Kiuna de grado 2. La aplicación del modelo de Kiuna como polinomio de segundo grado a los resultados del curado isoterma de las resinas resol en las modalidades de cizalla y torsión da lugar a un coeficiente de ajuste en ambos casos, denominado  $a_1$ , propio de cada temperatura de operación, tal y como se ha descrito como método 1 en el tratamiento de datos (epígrafe 4.3.2.1). A continuación, se procede a calcular un coeficiente medio ( $\bar{a}_1$ ) por muestra ensayada a las diferentes temperaturas. Ambos coeficientes, los individuales y los ponderados, se recogen en las Tablas 6.7 y 6.8 para los ensayos de cizalla y torsión, respectivamente. A partir de los mismos el cálculo continúa, según se ha descrito, hasta alcanzar los valores de  $k(T)$ .



**Figura 6.21.** Resultados experimentales frente a predichos por el modelo de Kiuna de grado 2 del curado de las resinas a 100°C bajo deformación en cizalla. Método 1 - Ajuste particular.



**Figura 6.22.** Resultados experimentales frente a predichos por el modelo de Kiuna de grado 2 del curado de las resinas a 110°C bajo deformación en torsión. Método 1 - Ajuste particular.

Los valores de  $R^2$  recogidos en las Tablas 6.7 y 6.8 ponen de manifiesto que los ajustes de los datos de  $\alpha$  vs.  $t$  (Figuras 6.21 y 6.22) según el polinomio de segundo grado de Kiuna son excelentes. Esto permite asegurar la validez de los coeficientes individuales obtenidos. Por otro lado, estas mismas tablas muestran que el valor de los  $a_1$  del polinomio, por lo general negativos, disminuyen en términos absolutos con la temperatura.

**Tabla 6.7.** Valores particulares a través de análisis en cizalla torsión de  $a_1$  para cada isoterma y valor medio. Método 1.

MUESTRA	T (°C)	$a_1$	$\bar{a}_1$	$R^2$
1	80	-0,183		0,993
	85	-0,092		0,999
	90	-0,057	-0,103	0,999
	95	-0,101		0,999
	100	-0,085		0,997
2	80	-0,223		0,999
	85	-0,138		0,999
	90	-0,100	-0,106	0,999
	95	-0,115		0,999
	100	-0,070		0,999
3	80	-0,183		0,999
	85	-0,198		0,999
	90	-0,136	-0,141	0,999
	95	-0,109		0,999
	100	-0,080		1,000

**Tabla 6.8.** Valores de particulares a través de análisis en torsión de  $a_1$  para cada isoterma y valor medio de  $a_1$ . Método 1.

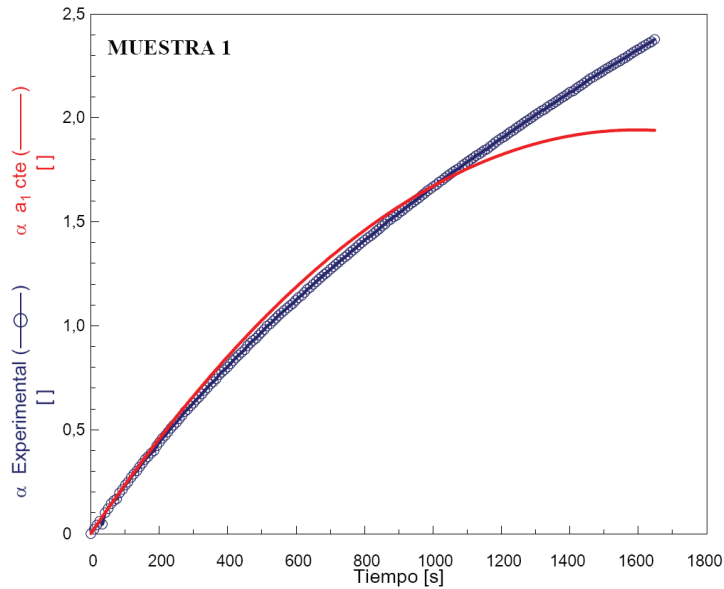
MUESTRA	T (°C)	$a_1$	$\bar{a}_1$	$R^2$
1'	80	--		--
	85	-0,173		0,991
	90	-0,091		0,999
	95	-0,064	-0,087	0,999
	100	-0,056		1,000
	105	-0,070		1,000
	110	-0,070		1,000
2'	80	0,000		0,997
	85	0,034		0,999
	90	0,012		1,000
	95	-0,032	-0,030	1,000
	100	-0,059		1,000
	105	-0,069		0,999
	110	-0,095		1,000
3'	80	-0,105		0,992
	85	-0,056		0,999
	90	-0,050		1,000
	95	-0,117	-0,076	0,992
	100	-0,057		1,000
	105	-0,076		0,999
	110	-0,067		0,995

El cálculo de  $\bar{a}_1$  medio está muy supeditado a la forma de la función de ajuste del par  $\alpha$ -t a partir de la cual se obtienen los respectivos  $a_1$ . Si la función presenta curvatura, el valor de  $a_1$  va a estar minusvalorado. Por el contrario, si la función es lineal,  $a_1$  va a estar sobrevalorado. Como quiera que estas desviaciones no se compensan entre sí, el valor de  $\bar{a}_1$  no va a responder a la realidad.

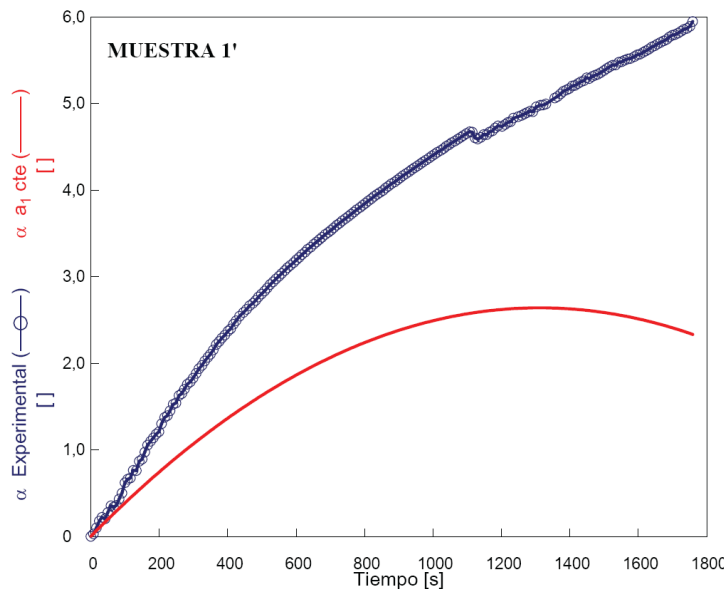
Partiendo de los valores de  $\bar{a}_1$  cuanto menos dudosos, no es de extrañar que el nuevo ajuste de los datos de  $\alpha$  vs. t (Figura 6.23) exhiba unos coeficientes de correlación más bien pobres, especialmente a altas temperaturas (Tablas 6.9 y 6.10). Aun así, se ha proseguido el cálculo hasta llegar a determinar los valores de los parámetros cinéticos del proceso de curado de la resina resol en sus modalidades de cizalla y torsión, recogidos en la Tabla 6.11.

En la Figura 6.23a se representa una muestra curada mediante cizalla a su isoterma superior (T=100°C). Se observa que a tiempos mayores a 1000 s (16,7 min) los

datos experimentales no se ajustan al modelo. Sin embargo, una muestra sometida a 110°C (Figura 6.23b) presenta, desde el inicio de su curado, una desviación de los resultados experimentales respecto a los predichos por el modelo como consecuencia de que la etapa controlante de la velocidad del proceso de curado es la difusión.



a)



b)

**Figura 6.23.** Resultados experimentales frente a los predichos por el modelo de Kiuna de grado 2 del curado de la resina a 100 y 110°C bajo deformación en a) cizalla y b) torsion, respectivamente. Método 1. Ajustes para  $\bar{a}_1$ .

Los resultados, muy dispersos según la muestra ensayada, se discutirán junto con los obtenidos a través de otras vías. En cualquier caso, ya se adelanta que este método 1 despierta serias dudas, razón por la cual se pasa a desarrollar un segundo procedimiento, el llamado método 2, cuya descripción se detalla en el epígrafe 4.3.2.1.

En la Tabla 6.9 se recogen los valores de  $k(T)$ , los cuales se han obtenido a partir del ajuste de los datos de  $\alpha$  frente al tiempo para un  $\bar{a}_1$  medio, variante del modelo de Kiuna de segundo grado. La Tabla 6.9 muestra, asimismo, los parámetros estadísticos del citado ajuste. Como se puede apreciar, los  $R^2$  son inferiores a 0,99 en las isotermas de altas temperaturas ( $T > 95^\circ\text{C}$ ). La falta de exactitud del método parece notable cuando la metodología de cálculo de los  $k(T)$  se basa en la media ponderada de  $\bar{a}_1$  para cada isoterma, situación que se agudiza con la temperatura, como revela el valor de la desviación estándar correspondiente a las isotermas de  $100^\circ\text{C}$ , a pesar de que los coeficientes de correlación de los ajustes, muy buenos, puedan inducir a error.

**Tabla 6.9.** Valores de  $k(T)$  en función de la temperatura para  $a_1$  media. Ensayos de cizalla.

MUESTRA	T (°C)	$k(T) \times 10^{-4}$	$\sigma$	$R^2$
1	80	6,300	0,025	0,998
	85	9,300	0,012	1,000
	90	12,500	0,032	0,999
	95	20,800	0,022	1,000
	100	32,500	0,175	0,992
2	80	3,700	0,009	0,999
	85	4,900	0,007	1,000
	90	9,100	0,011	1,000
	95	9,100	0,009	1,000
	100	22,600	0,095	0,996
3	80	4,700	0,008	1,000
	85	5,100	0,010	1,000
	90	11,300	0,012	1,000
	95	18,500	0,066	0,997
	100	23,500	0,234	0,966

Las grandes desviaciones estándar obtenidas (Tabla 6.9) pueden ser debidas al comienzo del control por parte de la difusión de la velocidad del proceso global.

La Tabla 6.10 es una réplica de la Tabla 6.9, pero centrada en los resultados de los ensayos de la resina bajo deformación en torsión.

El modelo aplicado según la metodología de cálculo seguida resultó inapropiado a la hora de prever el comportamiento de las muestras durante su curado a temperaturas superiores a 90 y 100°C. El aumento de la temperatura de curado en los ensayos de torsión lleva consigo una considerable disminución en la bondad de los ajustes de  $\alpha$ -t. Los resultados de los ensayos de la muestra 1' son los que se peor ajustan al modelo, tal y como se puede comprobar a través de las desviaciones estándar calculadas. Los buenos coeficientes de correlación calculados no compensan la magnitud de las desviaciones estándar obtenidas.

**Tabla 6.10.** Valores de  $k(T)$  en función de la temperatura para  $a_1$  media. Ensayos de torsión.

MUESTRA	T (°C)	$k(T) \times 10^{-4}$	$\sigma$	$R^2$
1'	80	--	0,038	0,989
	85	9,800	0,045	0,996
	90	13,100	0,016	1,000
	95	24,600	0,054	0,999
	100	29,200	0,132	0,995
	105	32,900	0,038	0,999
	110	39,900	0,160	0,994
2'	80	3,400	0,017	0,999
	85	5,700	0,007	1,000
	90	8,600	0,015	1,000
	95	11,600	0,017	1,000
	100	15,000	0,400	0,920
	105	21,600	0,394	0,830
	110	24,800	0,073	0,997
3'	80	5,600	0,020	0,998
	85	5,600	0,007	1,000
	90	8,500	0,007	0,997
	95	14,700	0,060	1,000
	100	18,100	0,024	1,000
	105	28,900	0,029	1,000
	110	44,000	0,140	0,997

Las desviaciones de los valores predichos por el modelo frente a los experimentales aumentan con la temperatura de curado de la resina, cuando comienza a darse un comportamiento no lineal debido al control de la difusión en la velocidad del

proceso global. Las desviaciones encontradas se deben fundamentalmente a que se usó un valor medio de  $a_1$ , el cual pondera de igual modo el valor de  $\bar{a}_1$  a las temperaturas de curado bajas, con un comportamiento lineal, y el correspondiente a temperaturas superiores, con un comportamiento no lineal. En este segundo caso es cuando el término correspondiente al polinomio de segundo grado,  $a_1$ , adquiere importancia.

La Figura 6.24 representa el  $\ln(k(T))$  frente a  $1/T$  de los curados de la resina en cizalla. La Figura 6.25 ofrece la misma información, pero referida a los ensayos de torsión.

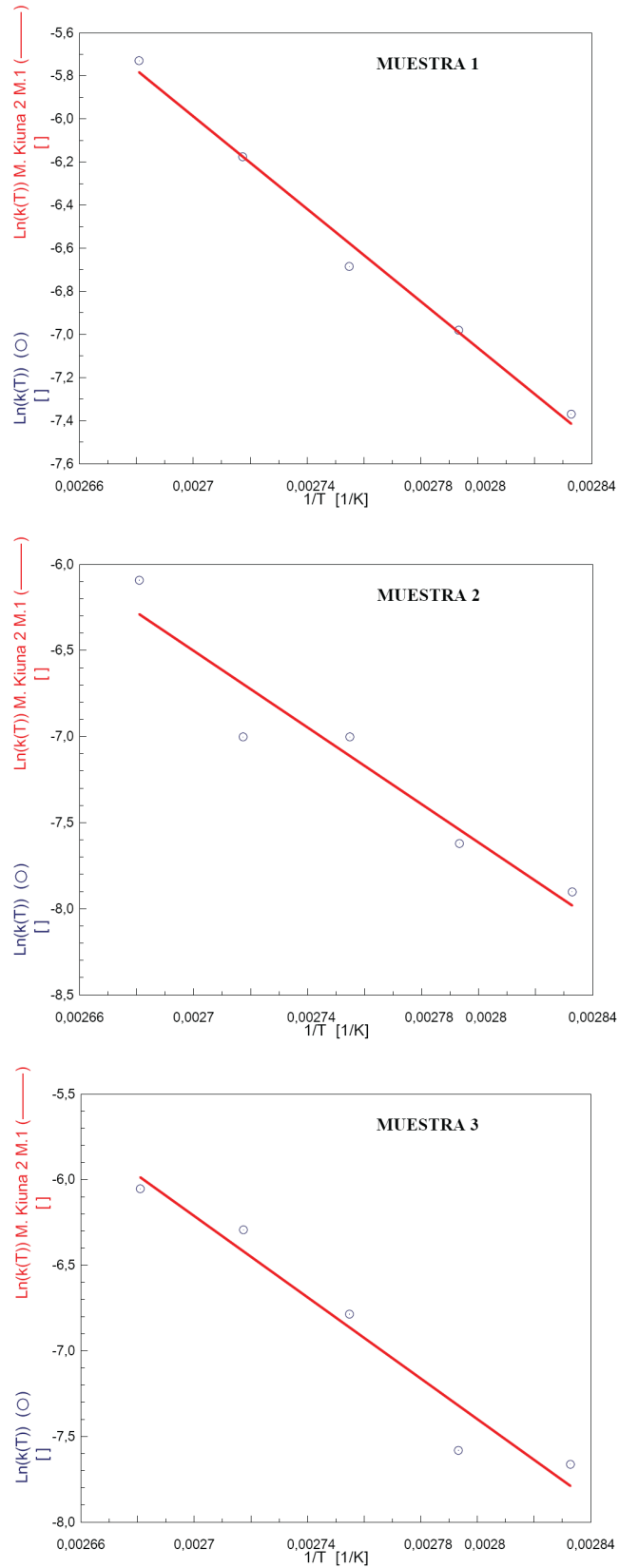


Figura 6.24.  $\ln(k(T))$  vs.  $1/T$  para cada una de las muestras ensayadas en cizalla. Método 1.

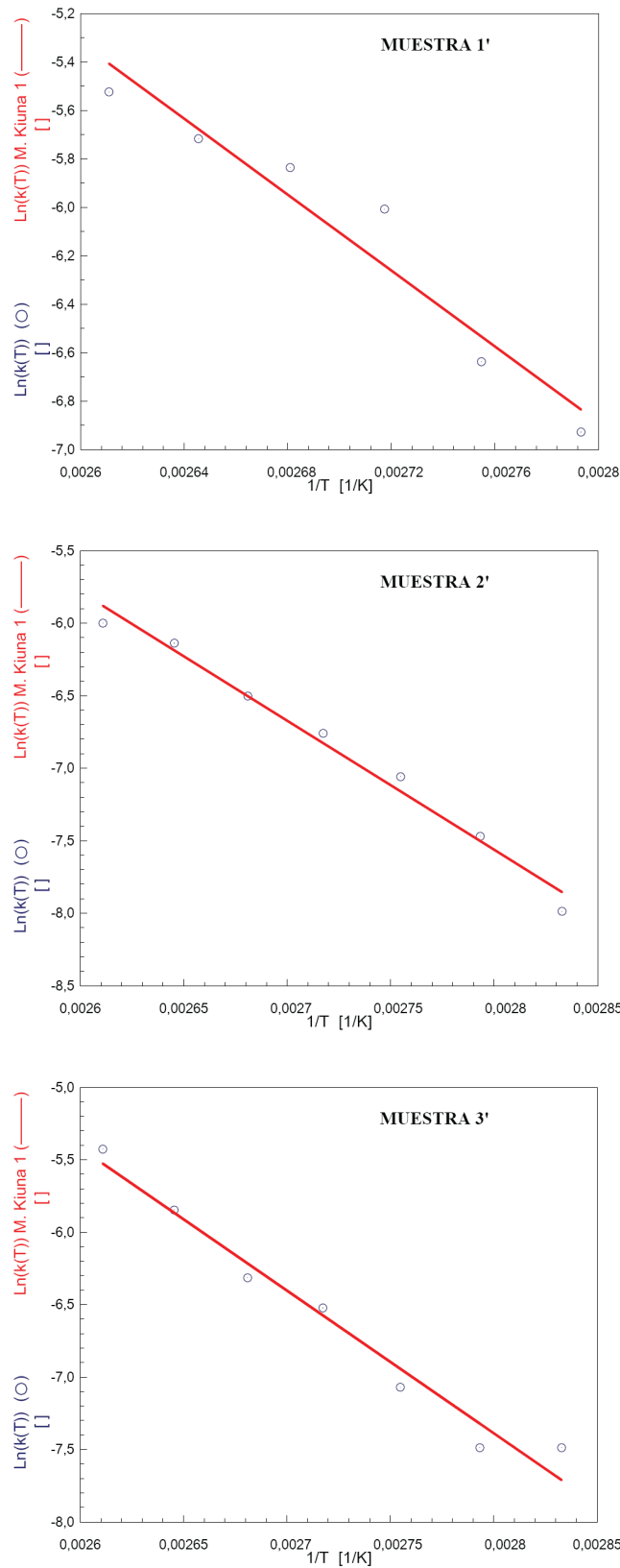


Figura 6.25.  $\ln(k(T))$  vs.  $1/T$  para cada una de las muestras ensayadas en torsión. Método 1.

En la Tabla 6.11 se recogen los parámetros cinéticos calculados para el curado de la resina según el modelo de Kiuna de grado 2 atendiendo a los  $a_1$  individuales (método 1).

**Tabla 6.11.** Energías de activación y factor preexponencial de la cinética del curado de las muestras ensayadas. Método 1 para Kiuna de grado 2.

<b>CIZALLA</b>				
<b>MUESTRA</b>	<b><math>E_k</math> (kJ/mol)</b>	<b><math>\text{Ln}(k_\infty)</math></b>	<b><math>\sigma</math></b>	<b><math>R^2</math></b>
<b>1</b>	81,3 ± 8,1	20,31 ± 6,23	0,075	0,986
<b>2</b>	82,9 ± 12,9	20,32 ± 4,27	0,229	0,966
<b>3</b>	86,2 ± 12,3	21,63 ± 4,08	0,192	0,971
<b><math>\bar{M}</math></b>	83,5 ± 11,1	20,75 ± 4,86	0,165	0,974
<b>TORSIÓN</b>				
<b>MUESTRA</b>	<b><math>E_k</math> (kJ/mol)</b>	<b><math>\text{Ln}(k_\infty)</math></b>	<b><math>\sigma</math></b>	<b><math>R^2</math></b>
<b>1'</b>	65,2 ± 8,8	15,05 ± 2,84	0,161	0,966
<b>2'</b>	74,0 ± 4,3	17,34 ± 1,39	0,100	0,992
<b>3'</b>	92,5 ± 4,0	23,58 ± 1,28	0,153	0,996
<b><math>\bar{M}</math></b>	77,2 ± 5,7	18,66 ± 1,84	0,138	0,985

El valor medio de la energía de activación obtenido en cizalla,  $\bar{E}_k = 83,5$  kJ/mol, resulta superior al calculado con anterioridad a través del método de Kiuna de grado uno (74,8 kJ/mol), distanciándose de igual manera, de las energías de activación encontradas a través del modelo de Arrhenius (72,1 kJ/mol). La desviación estándar media obtenida está dentro de las calculadas con anterioridad para los modelos de Arrhenius y Kiuna.

Los valores de desviación estándar son menores y los coeficientes de correlación calculados son superiores en el caso de deformación en torsión a los alcanzados en los ensayos de cizalla, obteniéndose, pues, mejores ajustes de los parámetros cinéticos al modelo. El valor medio de la energía de activación obtenida mediante torsión es de  $\bar{E}_k = 77,2$  kJ/mol, más próximo calculado cuando se aplicó el modelo de Kiuna de grado uno (Tabla 6.6), 75,9 kJ/mol, aunque superior al proporcionado por el modelo de Arrhenius, 63,8 kJ/mol.

A pesar de las deficiencias del ajuste de los valores experimentales al modelo de Kiuna de grado dos, las energías de activación del curado de la resina obtenidas mediante la aplicación del mismo a los datos de los ensayos de deformación y torsión se encuentran dentro de los valores encontrados en bibliografía, entre 61 y 124 kJ/mol (Peng y Riedl, 1994; Alonso y col., 2006a). De igual modo, los valores de energía de activación de la resina fenólica tipo resol están en concordancia con los encontrados para otros polímeros termoestables: 61,8–74 kJ/mol para poliésteres (De la Caba y col., 1996; De la caba y col., 1997); 38–101,5 kJ/mol en el caso de resinas epoxis (Laza y col., 1998); 43,9–48,1 kJ/mol para resinas vinil-éster (Martin y col., 2000); 80–200 kJ/mol (Dos Santos, 1999; Pérez, 2005).

Los modelos cinéticos más habituales encontrados en bibliografía no estudian la región en la cual la velocidad del proceso está controlada por la difusión, o bien, de hacerlo, proponen dos ecuaciones al respecto: una cuando la cinética es controlada por la etapa de reacción química y otra para cuando dicho control corre a cargo de la difusión. El control de la velocidad del proceso de curado por parte de la etapa difusional se explica en esta segunda ecuación a través de parámetros cinéticos variables a medida que avanza el grado de curado, o bien mediante la inclusión en la misma de parámetros a tal efecto (Zhao y col., 2007). La aplicación de una ecuación cinética u otra viene dada, según controle la reacción química o la difusión, por el valor del grado de curado crítico de la resina, función de la temperatura de operación por encima de la cual prevalece el control sobre la velocidad del proceso global por parte de la etapa de difusión frente al de la etapa de reacción química (Chen y Macosko, 1996; Calabrese y Valenza, 2002; Ivankovic y col., 2003; Wang y col., 2005; Perrin y col., 2007).

Aplicando el segundo método de cálculo descrito en el epígrafe 4.3.2.1 se pretende demostrar que el error se debe exclusivamente a la primera metodología y no a la aplicación del propio modelo de Kiuna de grado 2 al curado de la resina resol. En el método 2, el ajuste de los datos de viscosidad compleja de la resina al modelo se lleva a cabo de forma global, minimizando conjuntamente la suma de cuadrados de los residuos (SCR) de todos los ensayos de curado de la resina a las distintas temperaturas de operación. Este proceso se realiza por separado para cada uno de los dos tipos de ensayo, cizalla y torsión.

La Figura 6.26 muestra los ajustes de los datos  $\alpha$ -t de los ensayos de cizalla al modelo a altas temperaturas de curado. Como se puede apreciar los ajustes son excelentes, incluso a esas temperaturas, zona donde los ajustes según el método 1, eran bastante deficientes. En la Figura 6.27 se hace lo propio con los ensayos de torsión. El ajuste, aún siendo también muy bueno, se aleja ligeramente hacia el final del curado de la resina en algunas de las muestras estudiadas.

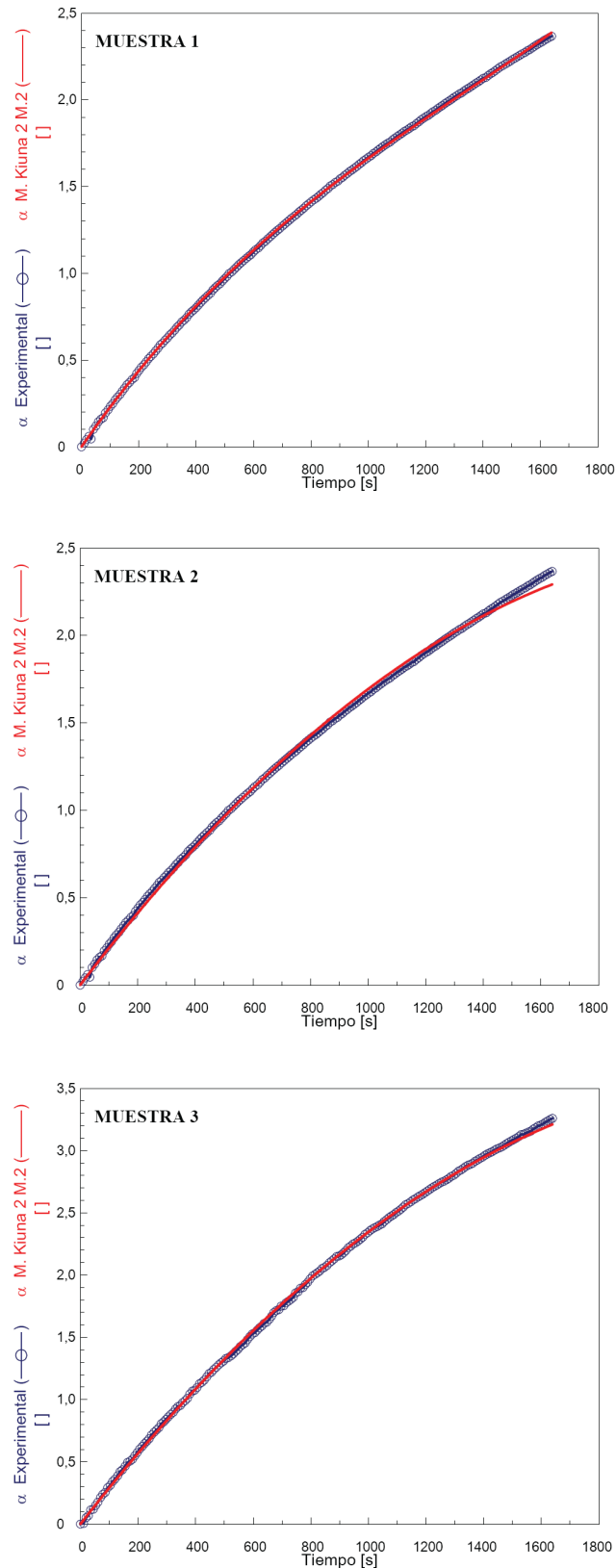
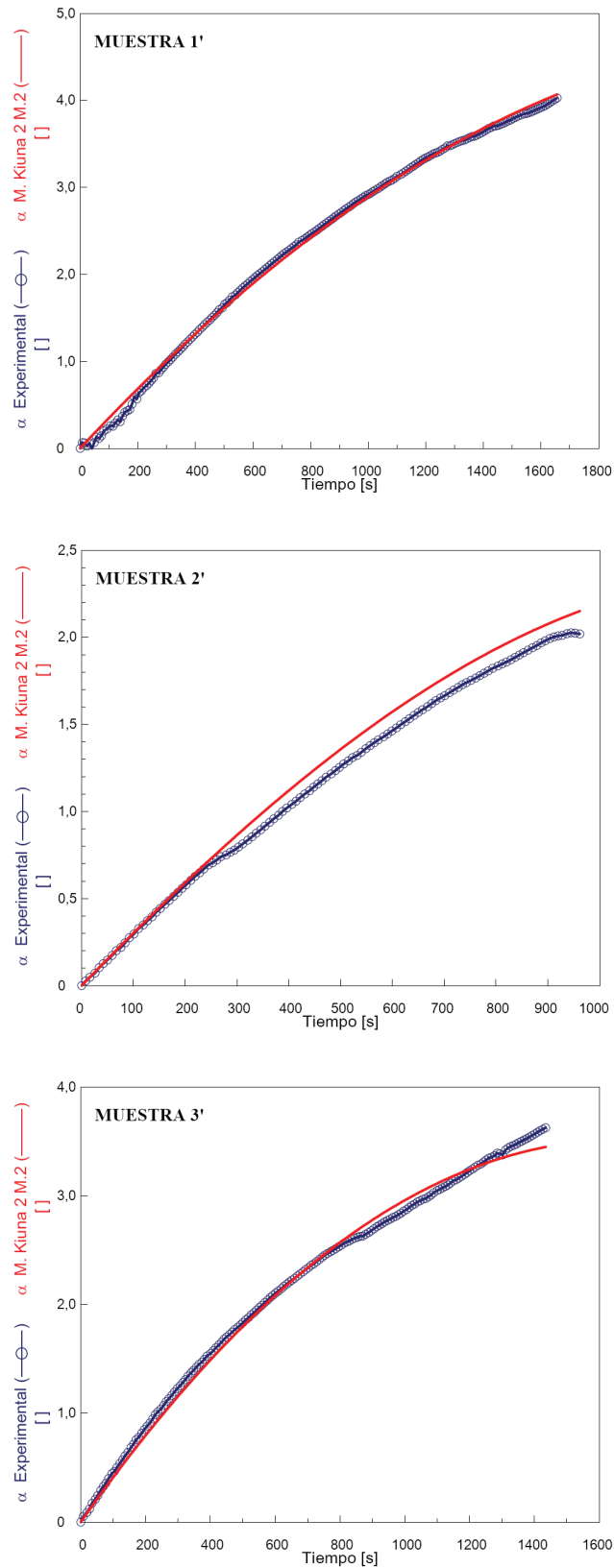


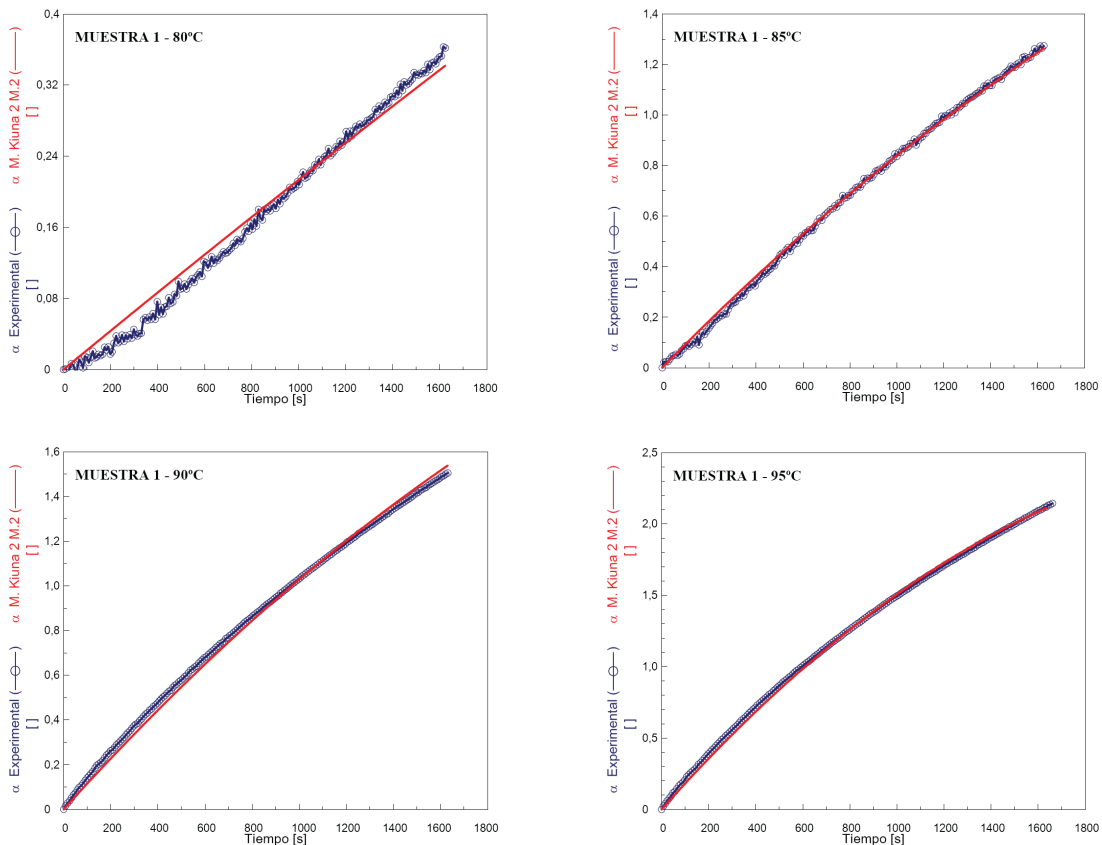
Figura 6.26. Resultados experimentales frente a predichos por el modelo de Kiuna de grado 2 del curado de las resinas a 100°C bajo deformación en cizalla. Método 2.



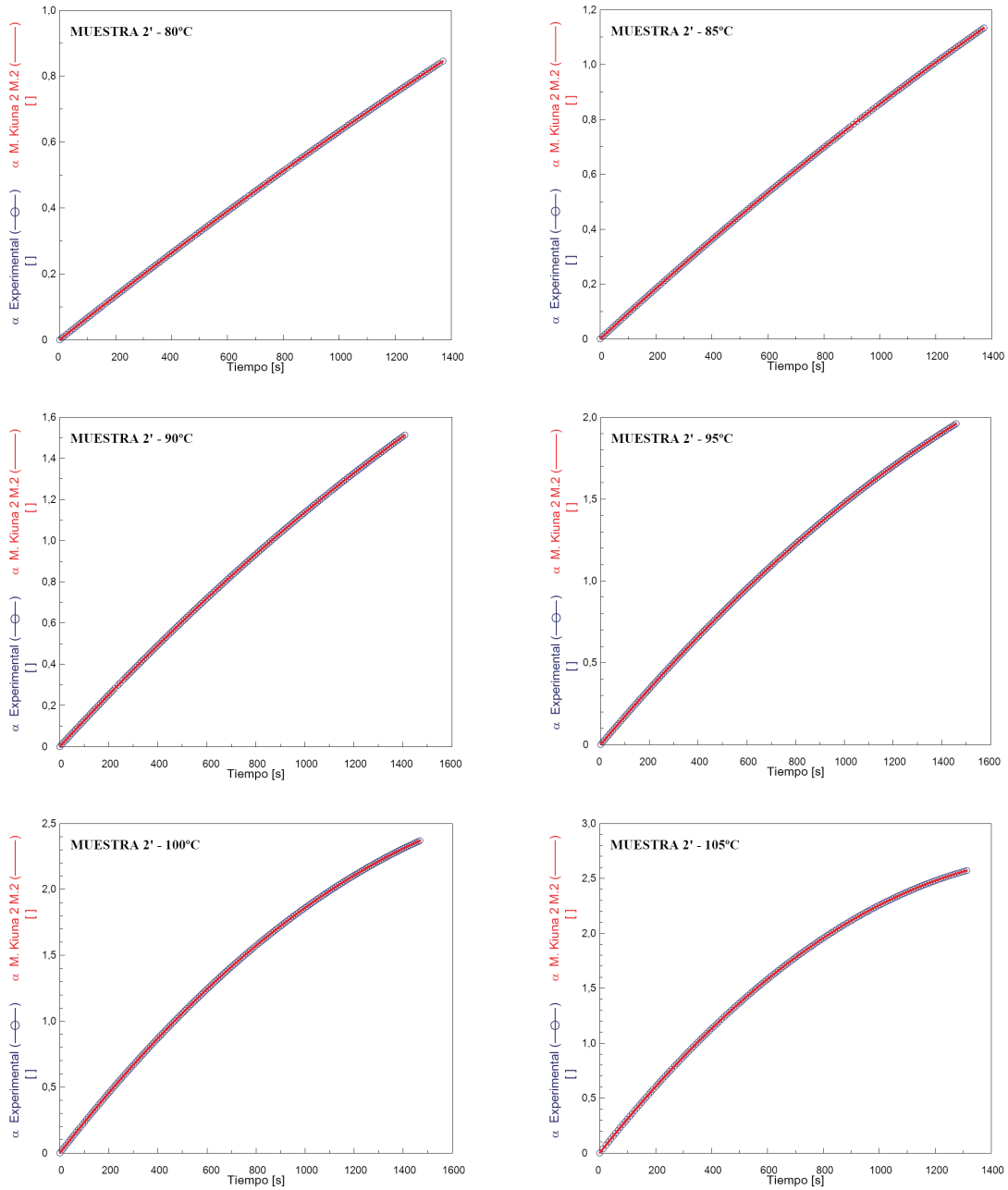
**Figura 6.27.** Resultados experimentales frente a predichos por el modelo de Kiuna de grado 2 del curado de las resinas a 110°C bajo deformación en torsión. Método 2.

En la Figura 6.28 se recoge el resto de los datos experimentales de los ensayos de curado de la muestra 1 en la modalidad de cizalla, es decir, los correspondientes a las isotermas distintas de 100°C. Se ha tomado como referencia la muestra 1, que es aquella que proporciona los mejores datos desde el punto de vista de su ajuste al modelo de Kiuna de grado 2 según la segunda variante que se ha considerado aplicar (método 2). En la Figura 6.29 se hace lo propio, pero con los ensayos de curado en torsión de la muestra 2', la cual es la que en este caso (torsión) arroja los mejores resultados.

Los ajustes de los datos experimentales al modelo citado son en general bastante buenos, independientemente de la temperatura de operación empleada o del tipo de deformación aplicada a las muestras durante su curado.



**Figura 6.28.** Resultados experimentales y predichos por el modelo de Kiuna para grado 2 bajo deformación en cizalla. Muestra 1: isotermas 80-95°C. Método 2.



**Figura 6.29.** Resultados experimentales y predichos por el modelo de Kiuna para grado 2 bajo deformación en torsión. Muestra 2': isotermas 80-105°C. Método 2.

En las Tablas 6.12 y 6.13 se muestran los valores calculados para la constante cinética del curado de la resina según se le aplica una deformación de cizalla o una torsión, respectivamente. Estos valores se derivan de los datos experimentales de  $\alpha$ - $t$  (Figuras 6.26–6.29). Por ello, dichas tablas incluyen asimismo los parámetros estadísticos de los ajustes de estos datos experimentales al modelo utilizado en este caso, así como el coeficiente del polinomio, por muestra, en el que se basa este último.

**Tabla 6.12.** Valores de  $k(T)$ ,  $a_1$  y para  $R^2$  y de la desviación estándar de cada temperatura de curado en cizalla. Método 2.

MUESTRA	T (°C)	$k(T) \times 10^{-4}$	$a_1$	$\sigma$	$R^2$
			<b>Global</b>		
1	80	6,189		0,027	0,998
	85	9,036		0,011	1,000
	90	12,000	-0,086	0,024	0,999
	95	19,300		0,038	0,999
	100	29,800		0,047	0,999
2	80	3,676		0,009	0,999
	85	4,793		0,008	1,000
	90	8,790	-0,077	0,013	1,000
	95	8,809		0,014	1,000
	100	19,900		0,026	1,000
3	80	4,559		0,010	0,999
	85	4,913		0,013	0,999
	90	10,300	-0,088	0,025	0,999
	95	15,500		0,028	0,999
	100	20,100		0,021	1,000

**Tabla 6.13.** Valores de  $k(T)$ ,  $a_1$  y para  $R^2$  y de la desviación estándar de cada temperatura de curado en torsión. Método 2.

MUESTRA	T (°C)	$k(T) \times 10^{-4}$	$a_1$	$\sigma$	$R^2$
			<b>Global</b>		
1'	80	5,551		0,062	0,982
	85	10,012		0,033	0,998
	90	12,813		0,028	0,999
	95	22,846	-0,072	0,040	0,999
	100	26,028		0,059	0,999
	105	30,977		0,035	1,000
	110	35,961		0,053	1,000
2'	80	7,826		0,068	0,983
	85	5,813		0,019	0,998
	90	8,834		0,037	0,997
	95	12,351	-0,092	0,047	0,997
	100	16,713		0,040	0,999
	105	25,588		0,033	1,000
	110	29,093		0,073	0,999
3'	80	5,599		0,018	0,999
	85	5,597		0,006	1,000
	90	8,462		0,005	1,000
	95	14,686	-0,071	0,056	0,997
	100	17,772		0,013	1,000
	105	28,209		0,037	1,000
	110	42,326		0,065	0,999

El valor obtenido para  $a_1$ , comparado con los de las Tablas 6.7 y 6.8, donde se calculaban para cada isoterma, es muy próximo a los valores encontrados en los ensayos a las temperaturas de curado superiores (100 y 110°C para cizalla y torsión, respectivamente).

Como quiera que a esas temperaturas la modelización de los datos se basa en un polinomio de segundo grado, la similitud entre los valores de  $a_1$  viene a decir que el curado a altas temperaturas incluye ambos comportamientos, el lineal (primer término del polinomio) y el no lineal (término de segundo grado). En suma, el método 2 proporciona un valor de  $a_1$  que tiene en cuenta todas las etapas del curado de forma conjunta, independientemente de la temperatura de operación.

En las Figuras 6.30 y 6.31 se representan los valores del  $\ln(k(T))$ , de la cinética del curado de la resina resol mediante deformación en cizalla y torsión, respectivamente, frente a la inversa de la temperatura de operación.

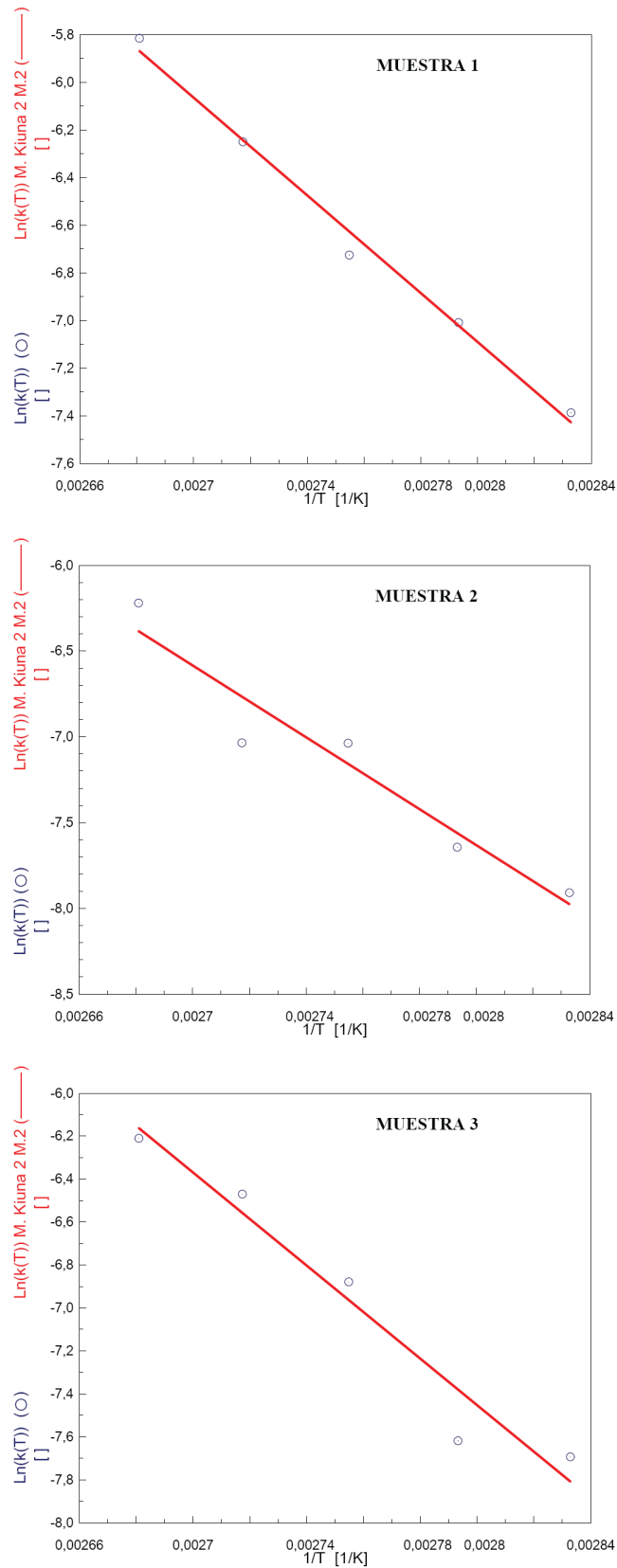


Figura 6.30.  $\ln(k(T))$  vs.  $1/T$  para cada una de las muestras ensayadas en cizalla. Método 2.

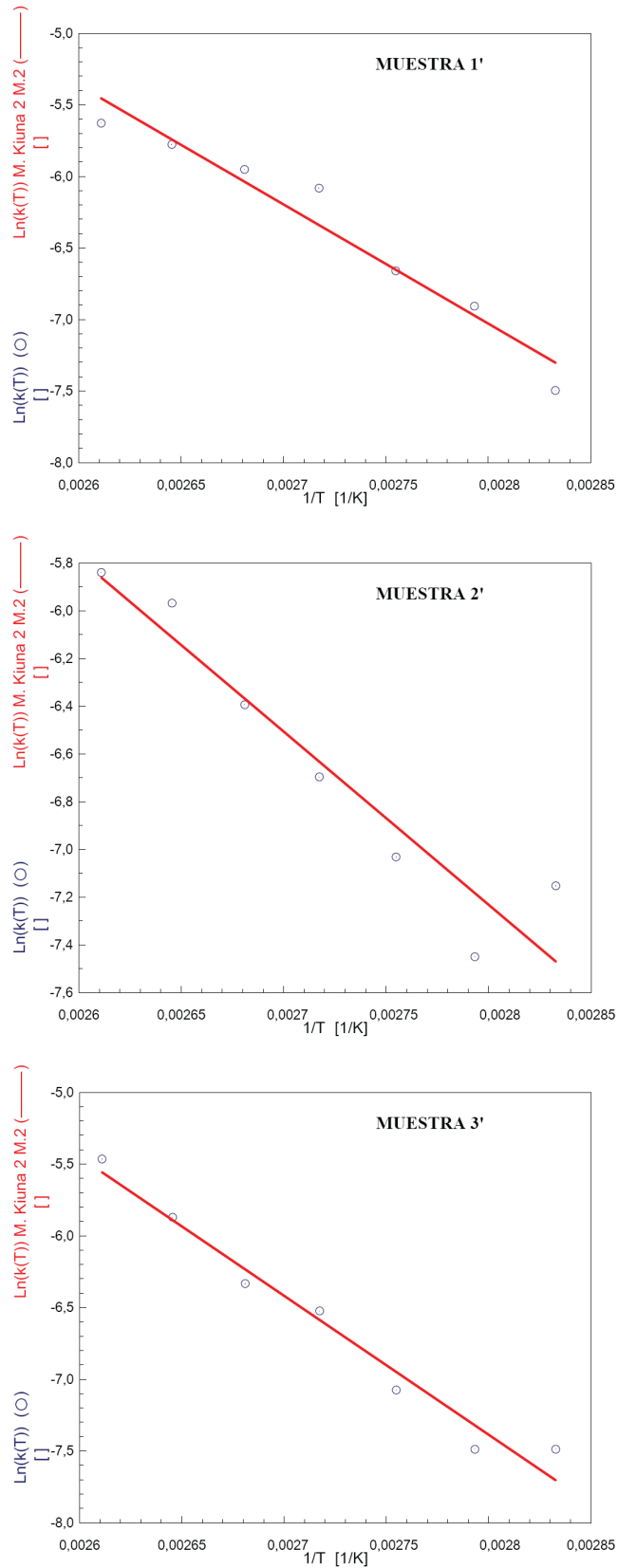


Figura 6.31.  $\ln(k(T))$  vs.  $1/T$  para cada una de las muestras ensayadas en torsión. Método 2.

En la Tabla 6.14 se recogen los parámetros cinéticos correspondientes al curado de las tres muestras de resina fenólica tipo resol y los parámetros estadísticos del ajuste del  $\text{Ln}(k(T))$  vs.  $1/T$ .

**Tabla 6.14.** Energías de activación y el factor preexponencial de la cinética del curado de las muestras ensayadas. Metodo 2 para Kiuna de grado 2.

<b>CIZALLA</b>				
<b>MUESTRA</b>	<b><math>E_k</math> (kJ/mol)</b>	<b><math>\text{Ln}(k_\infty)</math></b>	<b><math>\sigma</math></b>	<b><math>R^2</math></b>
<b>1</b>	$85,4 \pm 4,8$	$21,65 \pm 1,59$	0,069	0,988
<b>2</b>	$87,2 \pm 14,2$	$21,72 \pm 4,69$	0,204	0,963
<b>3</b>	$90,2 \pm 11,8$	$22,89 \pm 3,90$	0,171	0,975
<b><math>\bar{M}</math></b>	$88,1 \pm 12,9$	$21,32 \pm 4,25$	0,148	0,940
<b>TORSIÓN</b>				
<b>MUESTRA</b>	<b><math>E_k</math> (kJ/mol)</b>	<b><math>\text{Ln}(k_\infty)</math></b>	<b><math>\sigma</math></b>	<b><math>R^2</math></b>
<b>1'</b>	$69,3 \pm 7,3$	$16,28 \pm 2,39$	0,172	0,947
<b>2'</b>	$60,3 \pm 8,8$	$13,07 \pm 2,87$	0,207	0,904
<b>3'</b>	$80,5 \pm 6,4$	$19,71 \pm 2,09$	0,150	0,969
<b><math>\bar{M}</math></b>	$70,4 \pm 7,6$	$16,39 \pm 2,48$	0,176	0,939

El valor medio de la energía de activación del curado de la resina resol calculado para el caso de deformación aplicada en cizalla es de 85,1 kJ/mol, valor superior a los obtenidos con anterioridad mediante los métodos de Arrhenius y Kiuna para grado 1, (72,1 y 74,8 kJ/mol, respectivamente). Esta energía de activación es muy próxima a la determinada con anterioridad a través de la primera metodología de cálculo aplicada para el modelo de Kiuna de grado 2 (83,5 kJ/mol). El valor medio del término polinómico del modelo,  $a_1$ , es de -0,084, siendo, como se comentó con anterioridad, muy próximo a los obtenidos previamente de modo particular a la temperatura de operación superior (100°C) para la resina resol a través de la primera variante de cálculo. No obstante, la diferencia porcentual respecto del valor medio determinado en la Tabla 6.7 en el caso de las muestras analizadas mediante deformación en cizalla llega a ser de hasta un 40 % para la muestra 3. Este valor proporciona una variación de la viscosidad compleja para el modelo coherente con el comportamiento de la viscosidad

de la resina a lo largo de la etapa de control de la velocidad del proceso por la reacción química e igualmente válido cuando éste pasa a ser controlado por la difusión a medida que el grado de curado de la resina se aproxima al cual se da la transición vítrea de la muestra a la temperatura de operación (Sun y col., 2008).

El valor de la energía de activación del curado calculado para los ensayos en torsión es de  $\overline{E}_k = 70,0$  kJ/mol, próxima a las obtenidas previamente para esta misma deformación a través de los modelos de Arrhenius y Kiuna de grado 1 (63,8 y 75,9 kJ/mol, respectivamente), aunque ligeramente inferior a la determinado con anterioridad mediante cizalla (88,1 kJ/mol). El valor medio del coeficiente polinómico del modelo es en este caso similar al calculado para los ensayos de curado en cizalla,  $a_1 = -0,078$ .

El modelo de Kiuna que, cuando se aplica como un polinomio cuadrático, describe bien el modelado del curado de la resina fenólica precurada, tanto en la etapa donde la velocidad del proceso global está controlada por la reacción química, como en la etapa donde aparece un comportamiento no lineal de la viscosidad compleja de la resina y la velocidad del proceso global pasa a estar controlada por la difusión. Las energías de activación del curado de la resina se encuentran dentro de las calculadas mediante isoconversión, 61-88 kJ/mol por Alonso y col., (2006a) y muy alejadas de los valores propuestos por Peng y Riedl (1994), superiores a 120 kJ/mol. De igual modo a como se comentó en el caso de los parámetros del modelo calculados a través de la primera metodología propuesta, los parámetros cinéticos obtenidos en esta ocasión están en concordancia con los encontrados en bibliografía para otros polímeros termoestables (O'Brien y col., 2001; Rangarajan y col., 2002).

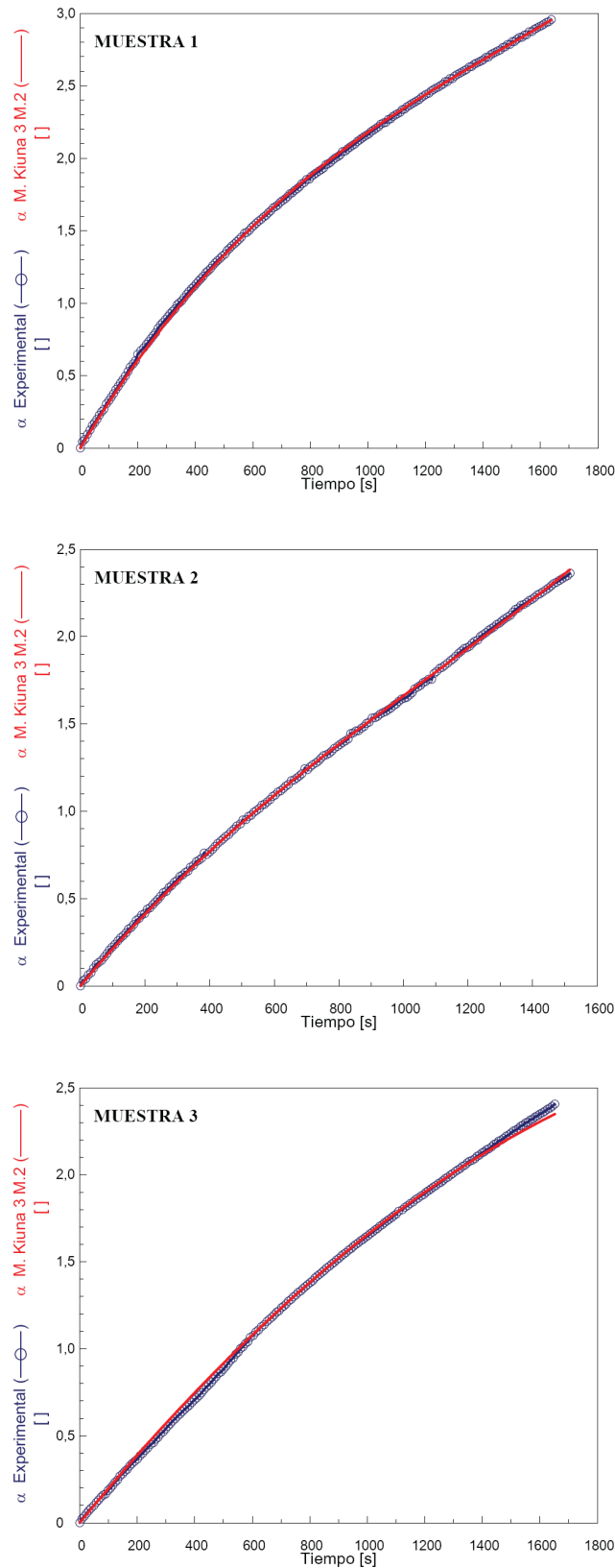
El modelo de Kiuna de grado 2 se ha empleado con éxito y excelentes ajustes. Las energías de activación calculadas, ya sea para deformación en cizalla como para deformación en torsión rectangular, se encuentran en línea con de las citadas en bibliografía, bien para estudios reológicos, bien para estudios de la cinética de curado a través de técnicas de análisis térmico. Aún así, se ha de tener en cuenta que la energía de activación del curado reológico puede variar una vez traspasado el punto de gel (Broyer y Macosko, 1976; Assche y col., 2001) y que el presente estudio se ha realizado una vez superado éste debido al tratamiento previo (precurado) de las muestras de resina.

### 6.1.6.3. Polinomio de grado 3.

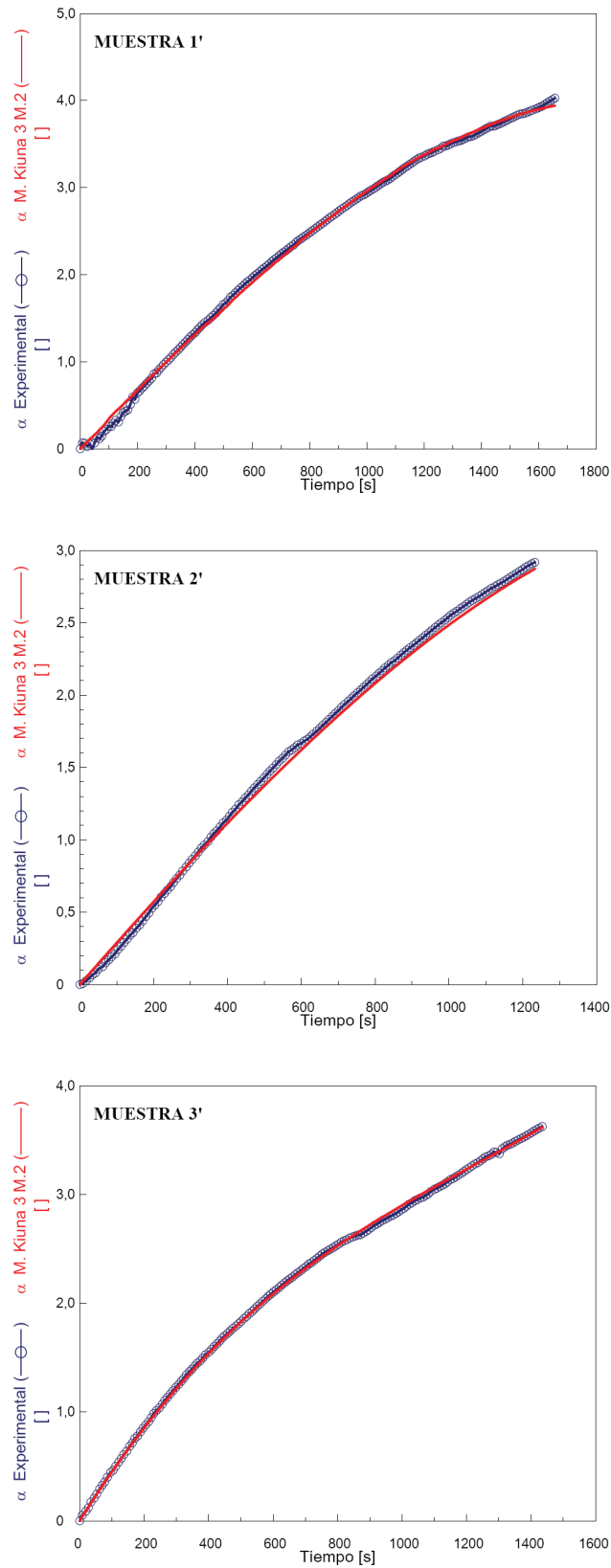
Como quiera que el modelo de Kiuna de grado 2 no proporciona unos ajustes de los datos medianamente aceptables, con la excepción si acaso de los correspondientes a los ensayos a altas temperaturas, se ha optado por comprobar si el modelo de Kiuna basado en un polinomio de tercer grado mejora los ajustes de las viscosidades complejas, pero particularizando su aplicación al método dos. Se aplica el método dos porque es el que mejores resultados arroja.

En las Figuras 6.32 y 6.33 se muestran los ajustes de los datos experimentales del curado de la resina al modelo de Kiuna de tercer grado (método 2) en sus dos variantes: cizalla y torsión, respetivamente, y a sus correspondientes temperaturas máximas de trabajo: 100 y 110°C. En las Figuras 6.34 y 6.35 se repite la información proporcionada por alguno de los ensayos de cizalla (muestra 1) y torsión (muestra 2'), pero referida al resto de temperaturas estudiadas.

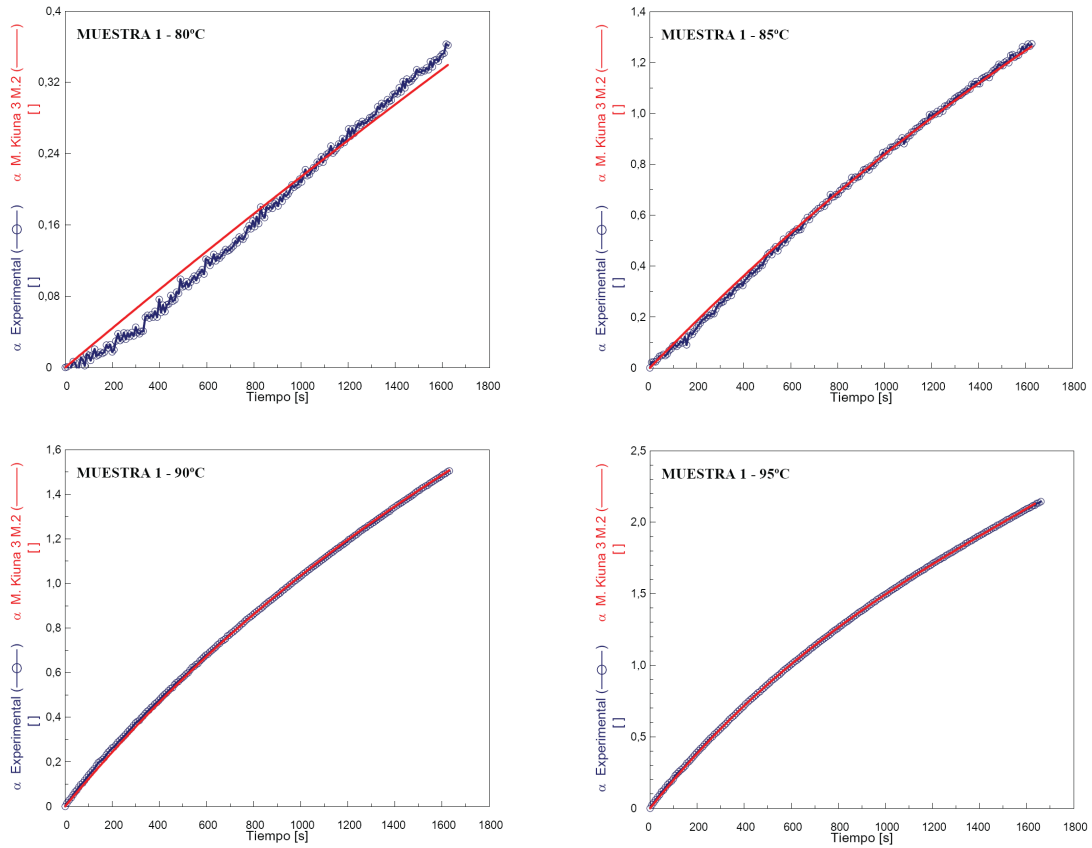
En el primer caso, ensayos a la temperatura máxima (Figuras 6.32 y 6.33), los ajustes de  $\alpha$  al modelo cinético aplicado se pueden calificar de muy buenos. A menores temperaturas (Figuras 6.34 y 6.35), en la zona lineal donde predomina el control por parte de la reacción química de la velocidad del proceso de curado, el ajuste, siendo todavía aceptable, se resiente. Si hay que elegir, es preferible contar con un buen ajuste en la zona no lineal, la de altas temperaturas, donde la resina ya presenta un grado de curado muy avanzado.



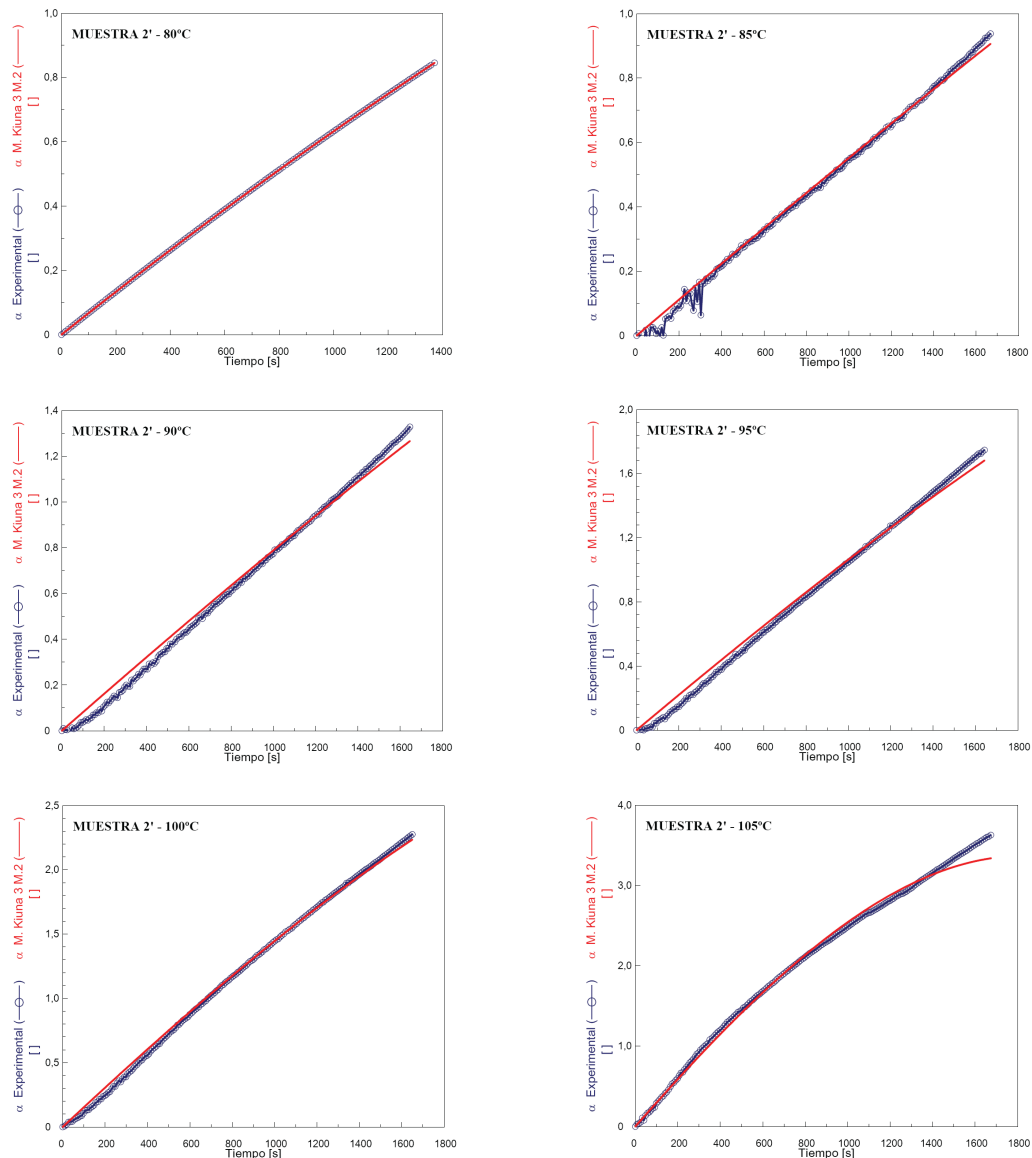
**Figura 6.32.** Resultados experimentales frente a predichos por el modelo de Kiuna de grado 3 del curado de las resinas a 100°C bajo deformación en cizalla. Método 2.



**Figura 6.33.** Resultados experimentales frente a predichos por el modelo de Kiuna de grado 3 del curado de las resinas a 110°C bajo deformación en torsión. Método 2.



**Figura 6.34.** Resultados experimentales y predichos por el modelo de Kiuna para grado 3 bajo deformación en cizalla. Muestra 1: isotermas 80-95°C. Método 2.



**Figura 6.35.** Resultados experimentales y predichos por el modelo de Kiuna para grado 3 bajo deformación en torsión. Muestra 2': isotermas 80-105°C. Método 2.

La aplicación del modelo a los datos de  $\alpha$ -t, representada en las Figuras 6.32 - 6.35, permite calcular los valores de  $k(T)$  para ambos tipos de ensayos, cizalla y torsión, los cuales se recogen respectivamente en las Tablas 6.15 y 6.16. Estas tablas incluyen asimismo los coeficientes  $a_1$  y  $a_2$  del polinomio de tercer grado en el que se sustenta el modelo aplicado, así como los parámetros estadísticos de los ajustes realizados.

El análisis de la estadística de las regresiones denota que el ajuste de los datos a este modelo es bastante mejor que el que se dio cuando el polinomio aplicado fue el de segundo grado (Tablas 6.12 y 6.13).

**Tabla 6.15.** Valores de  $k(T)$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $R^2$  y de la desviación estándar para cada temperatura de curado en cizalla. Método 2.

MUESTRA	T (°C)	k(T) x 10 <sup>-4</sup>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	σ	R <sup>2</sup>
			Global	Global		
1	80	6,419			0,024	0,998
	85	9,519			0,014	1,000
	90	12,900	-0,133	0,009	0,037	0,999
	95	21,300			0,013	1,000
	100	33,000			0,014	1,000
2	80	3,807			0,007	0,999
	85	5,011			0,006	1,000
	90	9,490	-0,161	0,023	0,012	1,000
	95	9,539			0,008	1,000
	100	22,000			0,010	1,000
3	80	4,716			0,008	1,000
	85	5,098			0,010	1,000
	90	11,000	-0,151	0,017	0,013	1,000
	95	16,800			0,014	1,000
	100	21,700			0,026	1,000

**Tabla 6.16.** Valores de  $k(T)$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $R^2$  y de la desviación estándar para cada temperatura de curado en torsión. Método 2.

MUESTRA	T (°C)	k(T) x 10 <sup>-4</sup>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	σ	R <sup>2</sup>
			Global	Global		
1'	80	5,599			0,060	0,984
	85	10,166			0,031	0,998
	90	13,046			0,027	0,999
	95	23,455	-0,093	0,004	0,035	1,000
	100	26,752			0,042	0,999
	105	31,829			0,036	1,000
	110	36,818			0,043	1,000
2'	80	7,714			0,065	0,985
	85	5,750			0,018	0,999
	90	8,696			0,032	0,998
	95	12,103	-0,063	-0,010	0,039	0,998
	100	16,309			0,027	0,999
	105	24,916			0,045	1,000
	110	28,392			0,068	0,999
3'	80	5,744			0,017	0,999
	85	5,737			0,006	1,000
	90	8,782			0,010	1,000
	95	15,693	-0,112	0,006	0,043	0,998
	100	19,198			0,036	0,999
	105	31,570			0,012	1,000
	110	47,417			0,018	1,000

En las Figuras 6.36 y 6.37 se representa el  $\ln(k(T))$  frente a  $1/T$  de los ensayos de cizalla y torsión, respectivamente.

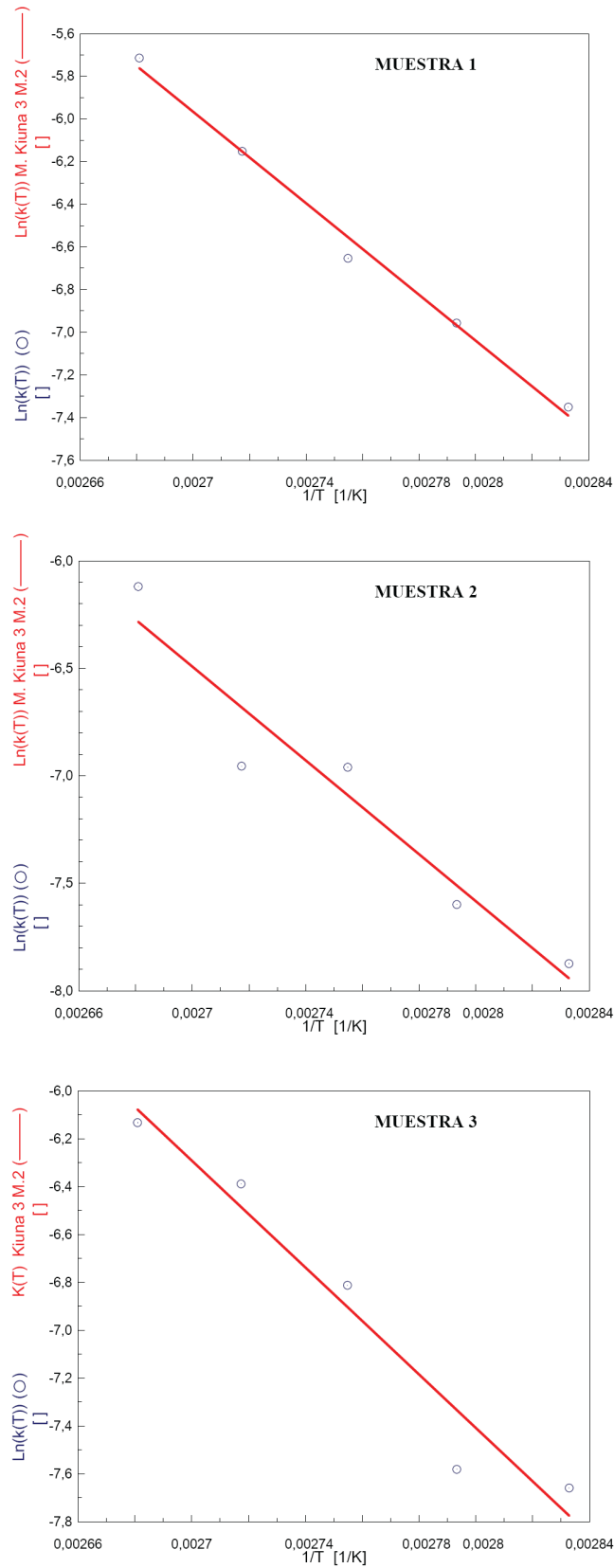


Figura 6.36.  $\ln(k(T))$  vs.  $1/T$  para cada una de las muestras ensayadas en cizalla. Método 2.

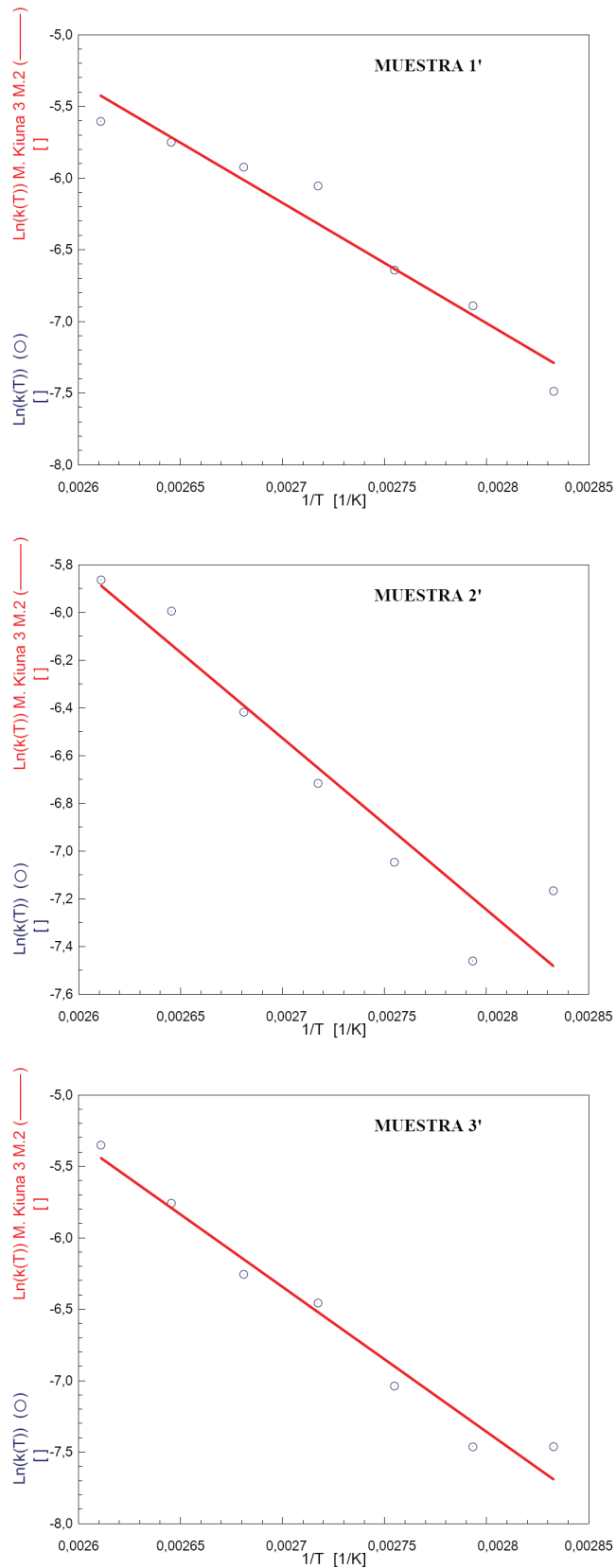


Figura 6.37.  $\ln(k(T))$  vs.  $1/T$  para cada una de las muestras ensayadas en torsión. Método 2.

Como ya se ha expuesto, de la representación de  $\ln(k(T))$  vs.  $1/T$  se pueden calcular los parámetros cinéticos del curado de la resina. Sus valores se recogen en la Tabla 6.17, la cual también incluye el coeficiente de correlación del ajuste según Arrhenius.

**Tabla 6.17.** Energías de activación y factor preexponencial de la cinética del curado de las muestras ensayadas. Metodo 2 para Kiuna de grado 3.

CIZALLA				
MUESTRA	$E_k$ (kJ/mol)	$\ln(k_\infty)$	$\sigma$	$R^2$
1	$89,3 \pm 4,8$	$23,02 \pm 1,58$	0,068	0,996
2	$90,8 \pm 5,4$	$23,89 \pm 6,52$	0,209	0,964
3	$93,0 \pm 12,4$	$23,89 \pm 4,11$	0,179	0,974
$\bar{M}$	$91,0 \pm 7,5$	$23,60 \pm 4,07$	0,152	0,978
TORSIÓN				
MUESTRA	$E_k$ (kJ/mol)	$\ln(k_\infty)$	$\sigma$	$R^2$
1'	$69,9 \pm 7,5$	$16,51 \pm 2,45$	0,176	0,946
2'	$59,8 \pm 8,7$	$12,53 \pm 2,85$	0,205	0,904
3'	$84,4 \pm 6,7$	$21,04 \pm 2,20$	0,158	0,969
$\bar{M}$	$71,4 \pm 7,6$	$16,69 \pm 2,50$	0,180	0,940

El valor medio de la energía de activación del curado en cizalla de la resina es de  $\bar{E}_k = 91,0$  kJ/mol, superior al calculado con anterioridad con los modelos de Kiuna de grado 2 y 1 y Arrhenius. Este valor sigue difiriendo considerablemente del obtenido por Peng y Riedl (1994) para una resina resol, 120,4 kJ/mol, aunque es similar al obtenido para una resina resol por Laza y col., (2002) mediante reología (101,8 kJ/mol) y Alonso y col., (2004) (96,3 kJ/mol) mediante DSC cuando el modelo es de orden n (Borchardt y Daniels, 1956). Cabe recordar que la aplicación de un modelo cinético de orden n a valores de flujo de calor de un proceso de curado obtenidos mediante DSC trae consigo la sobreestimación de la energía de activación del mismo (Park y col., 2000).

La energía de activación media del curado de la resina resol en torsión es de 71,4 kJ/mol. Este valor es notablemente inferior al calculado en los ensayos de cizalla.

La energía de activación calculada es similar a la obtenida con anterioridad mediante los modelos de Kiuna de grado 1 y 2 (75,9 y 70,4 kJ/mol, respectivamente).

La aplicación del modelo de Kiuna de grado 3 mediante la segunda metodología de cálculo incrementa ligeramente la bondad del ajuste de los valores experimentales de  $\alpha-t$ . Las energías de activación del curado de la resina son muy similares a las obtenidas con anterioridad mediante el segundo método según el modelo Kiuna de grado 2 (88,1 y 70,4 kJ/mol, para cizalla y torsión según Kiuna de grado 2, respectivamente, y 91,0 y 71,4 kJ/mol, para cizalla y torsión según Kiuna de tercer orden, respectivamente).

Por último, se observa que a través de los distintos modelos aplicados al curado de la resina resol se obtienen valores de la energía de activación del proceso superiores en el caso de los ensayos en cizalla a los alcanzados a partir de ensayos bajo deformación en torsión. De forma teórica, el comportamiento de la viscosidad compleja, variable reológica utilizada en la modelización de curado de la resina resol, tendría que ser el mismo independientemente de la geometría utilizada. Dicha diferencia se debe fundamentalmente a los errores experimentales correspondientes a cada una de las dos modalidades de ensayos, así como a las condiciones de experimentación propias de cada tipo de deformación. Las causas principales a las que se puede atribuir esta variación son de diversa índole:

- El sistema de medición de la temperatura, distinto en cizalla que en torsión, origina una diferencia de 1 ó 2°C entre las temperaturas de una misma muestra sometida a uno u otro tipo de ensayo.
- La variación del tamaño de la muestra durante el curado (retracción) no es la misma según se opere en cizalla o torsión.
- Intervalo de temperaturas de curado: en el caso de deformación en cizalla el intervalo de temperaturas de curado (80-100°C) es inferior al aplicado en torsión (80-110°C).
- Difusión térmica: La forma, así como el tamaño distinto de las muestras empleadas en el estudio del curado de la resina puede dar lugar a la formación de perfiles térmicos y del grado de curado en la muestra en función de la geometría empleada.

El coeficiente de correlación y la desviación estándar de los ajustes de los datos experimentales al modelo de Kiuna mejoran conforme aumenta el grado del polinomio en los que se basa aquél. Si se precisa una buena predicción del comportamiento de la resina durante su curado, habrá que recurrir a la aplicación de los datos al modelo de Kiuna basado en el polinomio de tercer grado. De lo contrario, bastará aplicar este modelo, pero con el polinomio de grado 2, lo que resulta más sencillo.

En la Tabla 6.18 se muestra la totalidad de los valores de los parámetros cinéticos obtenidos en el curado isoterma de la resina resol precurada a través de la aplicación de los modelos de Arrhenius y Kiuna en sus diferentes formas. En la Tabla 6.19 se recogen los valores bibliográficos correspondientes a los parámetros cinéticos del curado de diferentes polímeros termoestables. Se ha de considerar que el tipo de resina no siempre coincide y que cuando lo hace normalmente se parte de una muestra sin curar, cuyos datos cinéticos se obtienen a través de técnicas a veces diferentes. Así pues, no se puede establecer una comparación directa entre los resultados obtenidos (Tabla 6.18) y los bibliográficos (Tabla 6.19).

Con todo esto, se puede afirmar que los valores de energía de activación obtenidos en el curado isoterma de la resina resol están dentro del intervalo que proporciona la bibliografía. Éstos son muy próximos a los obtenidos mediante DSC en trabajos previos (Alonso, 2004), resultando ligeramente inferiores a los determinados mediante reología para esta misma resina a través de la aplicación del modelo de Arrhenius por otros autores (Peng y Riedl, 1994; Laza y col., 2002), si bien éstos no llevaron a cabo un precurado previo de la resina. Los parámetros cinéticos obtenidos sitúan a la resina resol, desde el punto del estudio de su curado, muy próxima a una resina fenólica del tipo novolaca (Han y col., 1999; Ren y col., 2006), a un poliéster (Opalicki, 1996), un dicianato (Lee y col., 2003) y una resina de tipo epoxi (Hou y col., 1990). Como no hay una referencia válida de comparación, en la Tabla 6.18 se ha incluido la estadística de los ajustes de los datos de viscosidad compleja de la resina al modelo correspondiente. Según este criterio, la estadística, los resultados de energía de activación más fiables son los calculados aplicando el modelo de Kiuna basado en los polinomios de segundo y tercer grado siguiendo la segunda metodología empleada. La discusión entre cuál de las dos variantes del modelo es la mejor (el polinomio de segundo grado o el de tercer) ya se ha desarrollado con anterioridad.

**Tabla 6.18.** Valores de los parámetros cinéticos obtenidos en el curado isoterma de la resina resol a través de la aplicación de los modelos de Arrhenius y Kiuna.

MODELO	TÉCNICA	$E_k$ (kJ/mol)	Ln(k(T))	$R^2$	$\sigma$
ARRHENIUS (CIZALLA)	Reología	72,1	16,75	0,997	0,036
ARRHENIUS (TORSIÓN)	Reología	63,8	13,12	0,997	0,064
KIUNA 1 (CIZALLA)	Reología	74,8	17,72	0,982	0,058
KIUNA 1 (TORSIÓN)	Reología	75,9	18,22	0,946	0,275
KIUNA 2. M1 (CIZALLA)	Reología	83,5	20,78	0,996	0,048
KIUNA 2. M1 (TORSIÓN)	Reología	77,2	18,66	0,986	0,080
KIUNA 2. M2 (CIZALLA)	Reología	88,1	21,32	0,999	0,021
KIUNA 2. M2 (TORSIÓN)	Reología	70,4	16,39	0,997	0,039
KIUNA 3 (CIZALLA)	Reología	91,0	23,60	1,000	0,014
KIUNA 3 (TORSIÓN)	Reología	71,4	16,69	0,998	0,034

M1: metodología de cálculo 1, M2: metodología de cálculo 2.

**Tabla 6.19.** Valores bibliográficos de los parámetros cinéticos del curado de polímeros termoestables.

AUTORES	RESINA	TÉCNICA	MODELO	$E_k$ (kJ/mol)	Ln(k(T))
(Alonso y col., 2006a)	Resol	DSC Dinámico	Ozawa Isoconversión	75,1	--
(Alonso y col., 2006a)	Resol	DSC Dinámico	Kissinger Isoconversión	70,7	--
(Alonso y col., 2006a)	Resol	DSC Dinámico	Friedman Isoconversión	79,4	--
(Alonso y col., 2004)	Resol	DSC Dinámico	Borchardt & Daniels	96,3	17,66

Tabla 6.19. Continuación 1...

AUTORES	RESINA	TÉCNICA	MODELO	$E_k$ (kJ/mol)	$\ln(k(T))$
(Alonso y col., 2004)	Resol	DSC Dinámico	Ozawa (T de pico)	77,1	--
(Alonso y col., 2004)	Resol	DSC Dinámico	Kissinger (T de pico)	74,2	--
(Alonso y col., 2006b)	Resol	DSC Isotermo	Ozawa Isoconversión	89,0	24,4
(Ambrogi y col., 2006)	Epoxi	DSC Reología	$t_{gel}$ Isotermas (4)	65,0	--
(Auad y col., 2006)	Epoxi - Novolaca	Reología	$t_{gel}$ Isotermas (5)	56,4 - 67,0	--
(Auad y col., 2006)	Epoxi - Novolaca	Reología	Kamal $\alpha(\log(G^2))$	57,3 - 67,2	--
(Calabrese y Valenza, 2002)	Epoxi	DSC	Chen y Macosko	$E_1$ 36,4; $E_2$ 91,4; $E_{dif}$ 111,1	--
(Calabrese y Valenza, 2002)	Epoxi	Reología	$t_{gel}$ Isotermas (8)	65,5	--
(Chen y Macosko, 2002)	Dicianato	DSC FTIR	Two step Plateau WLF	68,5 - 59,3 68,5	13,28 - 11,30 13,28
(Chen y Macosko, 2002)	Dicianato	Reología	Castro - Macosko	--	--
(De la Caba y col., 1996)	Poliéster	DSC Reología	DSC (Tpico) $t_{gel}$ (Estacionario y Dinámico)	60,6 61,8 - 64,8	--
(De la Caba y col., 1997)	Poliéster	DSC Reología	DSC (Tpico) $t_{gel}$	61 - 74 62 - 71	--
(Dimier y col., 2004)	Poliuretano	DSC No isotermo	Ozawa, Kissinger, Friedman	43 - 85	--
(Dimier y col., 2004)	Poliuretano	DSC Isotermo	Friedman Integral	45 40	--
(Dimier y col., 2004)	Poliuretano	Reología	$t_{gel}$ Isotermas (7)	43,6	--
(Fernández y col., 2001)	Epoxi	DSC Reología	Kamal $t_{gel}$ Isotermas (5)	$E_1$ 73,2; $E_2$ 69,6 69,0	14,48; 15,92
(Han y col., 1999)	Novolaca	DSC	Autocatalítico	$E_1$ 67,0 - 70,0 $E_2$ 80,0 - 86,0	--
(Hargis y col., 2006)	Epoxies	DSC Reología	Autocatalítico	50,0 - 85,7 25,5 - 62,6	6,00 - 21,25 2,40 - 10,87
(Hargis y col., 2006)	Epoxies	Reología	Polinomio 3 grado ( $\alpha$ )	$E_1$ : 38,6 - 45,3 $E_2$ : 41,7 - 47,2 $E_3$ : 45,0 - 48,3	6,22 - 7,07 7,5 - 8,87 4,84 - 9,10
(Hou y col., 1990)	Epoxi	Reología	$t_{gel}$ Isotermas (6)	80,8 y 92,1	--
(Hou y col., 1990)	Epoxi	Reología	Curva Máster Curado	69,08	--
(Hwang y col., 2004)	Novolaca	DSC	B&D	143,3	36,84

Tabla 6.19. Continuación 2...

AUTORES	RESINA	TÉCNICA	MODELO	$E_k$ (kJ/mol)	$\ln(k(T))$
Ivankovic y col., 2003)	Epoxi	DSC Reología	Kamal Castro Macosko	$E_1$ 61,4; $E_2$ 62,1	10,70; 11,60
(Kamal, 1974)	Epoxi Poliéster	DSC	Kamal	$E_1$ 62,0; $E_2$ 48,1 $E_1$ --; $E_2$ 72,9	14,70; 13,18 -- ; 21,72
(Kenny y Opalicki, 1996)	Poliéster	DSC	t de Inducción Autocatalítico <sup>1</sup>	125,1 73,1	37,7 19,1
(Kim y col., 2007)	PU	DSC	Borchardt & Daniels	150,0	17,75
(Kiuna y col., 2002)	LY5052	Reología	Kiuna Isotermo	42,4	12,47
	LY5052			39,9	10,43
	RTM6			54,1	11,21
	PR500			74,0	18,11
	411-C50			39,1	13,59
(Klucakova, 2004)	Resina Fenólica (Umaform LE)	Reología	Arrhenius (2 etapas; 90°C)	$k(90^\circ\text{C})$ ( $\text{s}^{-1}$ ) $3,72 \times 10^{-4}$ $1,12 \times 10^{-3}$	--
(Laza y col., 1998)	Epoxi	Reología	$t_{\text{gel}}$ (5 criterios) Isotermas (6)	38,1 – 71,1	--
(Laza y col., 1998)	Epoxi	Reología	Arrhenius	101,5	--
(Laza y col., 2002)	Resol (13% Agua)	Reología	$t_{\text{gel}}$ (5 criterios)	92,0	--
(Laza y col., 2002)	Resol (13% Agua)	Reología	Arrhenius	124,0	--
(Lee y col., 2003)	Dicianato	DSC Reología	Borchardt & Daniels $t_{\text{gel}}$ Isotermas (6)	76,0 73,1 y 77,9	24,23
(Markovic y col., 2001)	Novolaca	Reología	Autocatalítico (Modificado)	33,3 62,0	1,33 8,39
(Martin y col., 2000)	Vinil-éster	Reología	Arrhenius $t_{\text{gel}}$ Isotermas (5)	43,9 – 48,1 34,0 – 49,0	--
(Mijovic y Lee, 1989)	Epoxi	DSC	Autocatalítico	$E_1$ 65,7; $E_2$ 43,1	20,58 - 14,04
(Wang y col., 2005)	Novolacas PN MPN	DSC	Borchardt & Daniels	126,9 – 167,2	28,00 – 37,29
				121,1 – 158,0	27,05 – 35,23
(Mourant y col., 2007)	Novolaca	Reología	$t_{\text{gel}}$ Isotermas (4)	70,0 – 102,0	-15,09 - -26,08
(Naffakh y col., 2006)	Epoxi	DSC Reología	Kamal $t_{\text{gel}}$ Fontana	$E_1$ 59,6; $E_2$ 59,2	13,41 - 15,21
				55,1	--
(Pend y Riedl, 1994)	Resol	Reología	Arrhenius	120	--

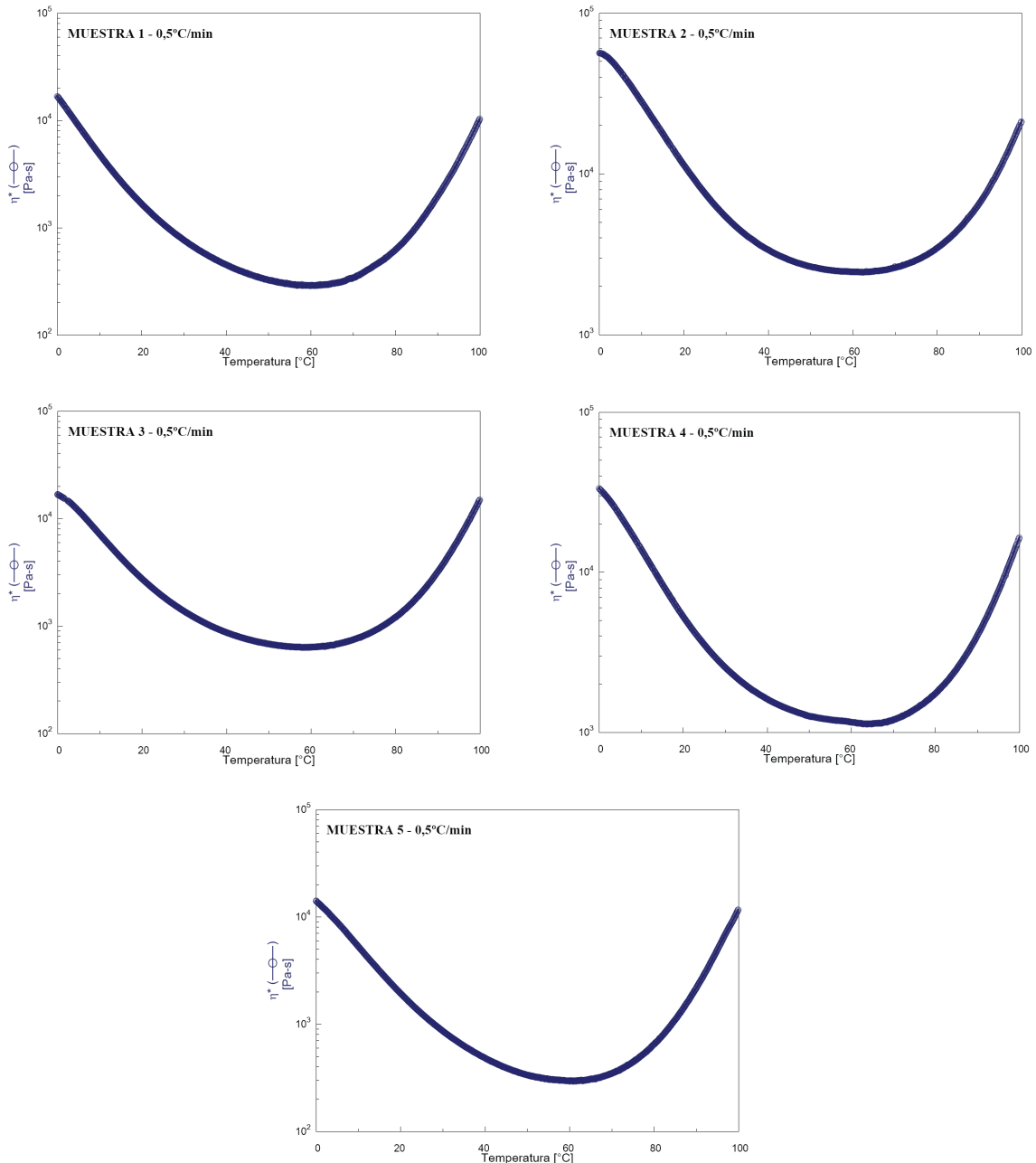
Tabla 6.19. Continuación 3...

AUTORES	RESINA	TÉCNICA	MODELO	$E_k$ (kJ/mol)	$\ln(k(T))$
(Peña y col., 2006)	Novolaca	DSC	Kissinger	110 - 120	--
(Perrin y col., 2007)	Epoxi/ Amina	DSC	Kamal (Modificado)	$E_1$ 55,9; $E_2$ 68,7	--
		Reología	$t_{gel}$ Isotermas (5)	51,3	--
(Reghunadhan y Ninan, 2003)	Phosphazene - Triazine	Reología	Malkin y Kilichikhin	93 - 258	--
(Ren y col., 2006)	Novolaca	DSC	Kissinger	79,7 - 81,3	--
(Sun y col., 2007)	Composite Epoxi	DSC	Ozawa -B&D	59,7	20,60
			B&D y $E(\alpha)$	60,2 - 87,8	20,60
(Terenzi y col., 2007)	Epoxi	DSC	Autocatalítico Dos Reacciones competitivas	$E_1$ 10,9 - 12,4; $E_2$ 8,9 - 9,7	-6,60 - -8,15 -4,53 - -6.12
(Wang y col., 2005)	Resol	DSC Reología	Kissinger	61,6 - 53,4	--
			Arrhenius	64,3 - 39,4	
			(Modificado)	61,6 - 53,4	
(Zhao y col., 2007)	DFC	DSC	Chen y Macosko (Modificado)	67,2	63,70

## **6.2. CURADO DINÁMICO.**

El curado dinámico de la resina resol ha sido aplicado con los dos tipos de deformación estudiados hasta ahora, cizalla y torsión. La elección de la velocidad de calentamiento dependió de los tipos de deformación aplicados y del intervalo de temperaturas ensayado. Se emplearon velocidades de calentamiento bajas (0,5 y 1°C/min para cizalla y torsión, respectivamente) para poder observar posibles cambios en el comportamiento de la resina durante su proceso de curado, mientras que las velocidades de calentamiento altas (1 y 5°C/min para cizalla y torsión, respectivamente) fueron empleadas para comprobar una posible influencia de la evolución de los productos de la reacción (Hinrichs, 1983).

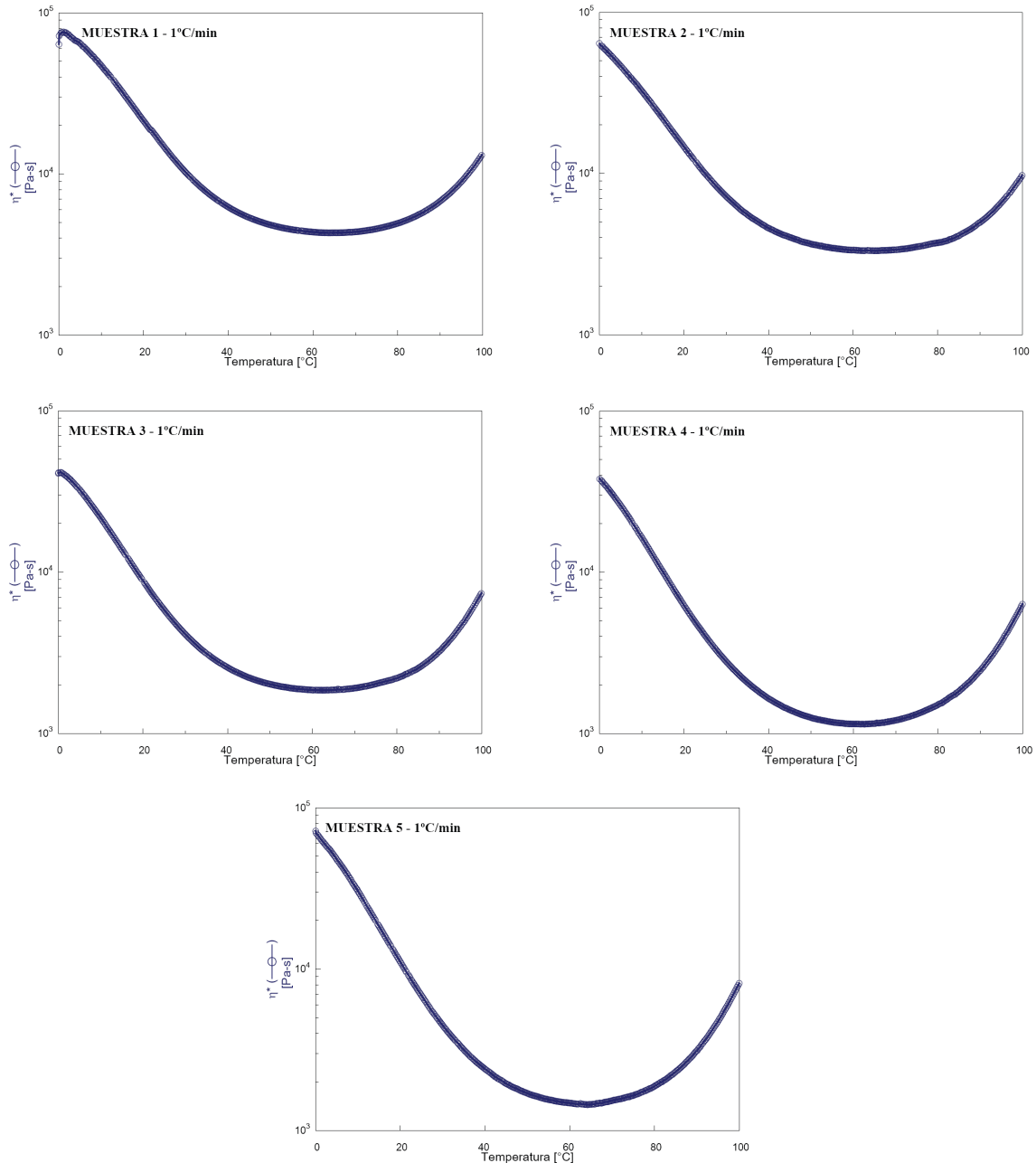
En la Figura 6.38 se pueden distinguir tres regiones en función del comportamiento de la viscosidad, tal y como ya han adelantado otros autores (Halley y Mackay, 1996). La primera región (0-30°C), fase de fluencia, se corresponde con el comportamiento de la viscosidad compleja según la ecuación de Andrade. La última región (70-100°C) responde a la variación de la viscosidad atendiendo a la ecuación cinética que determina la reacción de curado de la resina. La zona intermedia (30-70°C) o de transición aglutina la evolución de la viscosidad según el modelo tipo Arrhenius, que recoge tanto la ecuación de Andrade (fase de fluencia) como la expresión cinética del proceso de curado del polímero (Chang y col., 1998; Wang y col., 2007).



**Figura 6.38.** Evolución de la viscosidad compleja de la resina resol en función de la temperatura. Ensayo de cizalla. (0,5°C/min).

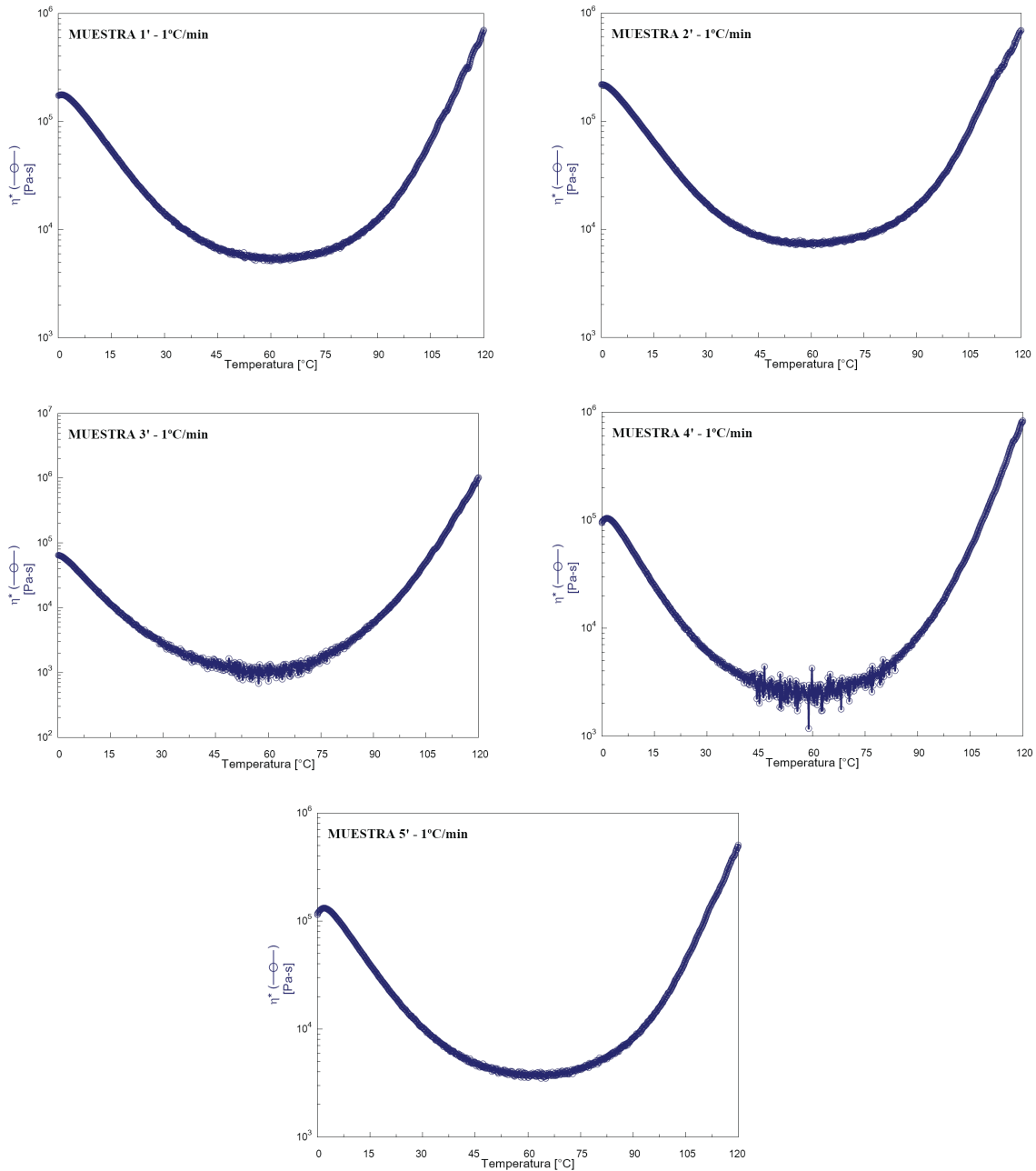
Las formas de las curvas son coherentes con las ecuaciones que rigen los valores de la viscosidad compleja en función de la temperatura. En la primera región (ecuación de Andrade) la viscosidad disminuye con la temperatura, mientras que en la tercera (curado) sucede lo contrario. Por ello, es lógico que el valor mínimo de la viscosidad compleja de la resina se dé en la región de transición, a una temperatura intermedia.

La Figura 6.39 muestra los mismos datos que los de la Figura 6.38, pero obtenidos con una velocidad mayor, 1°C/min. La comparación entre ambas figuras pone de manifiesto que el curado de la resina a 1°C/min (3ª etapa) tiene lugar a mayores temperaturas, a partir de 80°C. Es decir, el valor mínimo de la viscosidad compleja que alcanza la resina en este caso se desplaza desde los 60 hasta los 70°C. Esta diferencia obedece simplemente al mayor gradiente de temperaturas que se origina cuando se opera con velocidades de calentamiento más altas. Los valores mínimos de la viscosidad compleja varían significativamente desde los  $10^2$ - $10^3$  Pa s (0,5°C/min) hasta los  $10^3$ - $10^4$  Pa s (1°C/min). Estos datos no son muy relevantes en tanto que la heterogeneidad de las muestras determina el valor inicial de sus viscosidades complejas respectivas, de ahí el hecho de que su valor mínimo más pequeño corresponda a los ensayos con velocidad de calentamiento más lenta en lugar de a la más rápida, como es habitual (Ryan, 1984; Frank, 2008b).



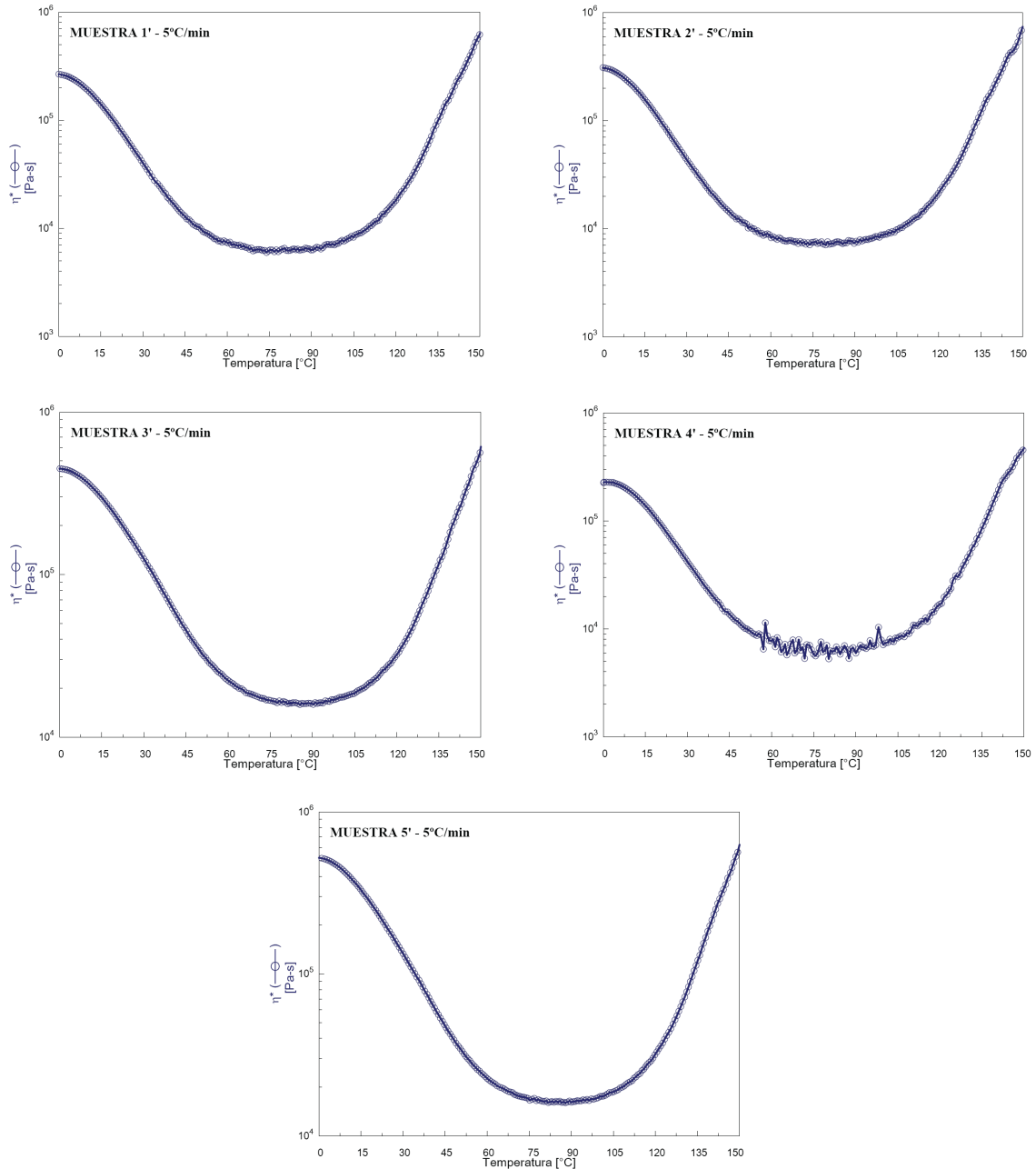
**Figura 6.39.** Evolución de la viscosidad compleja de la resina resol en función de la temperatura. Ensayo de cizalla. (1°C/min).

A continuación se exponen los resultados de los ensayos dinámicos realizados mediante deformación en torsión (Figuras 6.40 y 6.41). La velocidad de calentamiento inferior en torsión coincide con la superior utilizada en cizalla, 1°C/min. El incremento de la velocidad de calentamiento hasta los 5°C/min en los ensayos de torsión se debe a la posibilidad de aumentar también el intervalo de temperaturas de curado de la resina con esta geometría.



**Figura 6.40.** Evolución de la viscosidad compleja de la resina resol en función de la temperatura. Ensayo de torsión. (1°C/min).

Las variaciones de la viscosidad compleja de la resina en los ensayos de las muestras 3 y 4 en torno a su valor mínimo (Figura 6.40) se deben a la proximidad del límite inferior de medida del equipo para la deformación aplicada al material. En todos los ensayos se identifican las tres regiones ya descritas en el caso de la deformación en cizalla: la zona correspondiente a la ecuación de Andrade (0-30°C), otra zona descrita por la ecuación cinética del curado de la resina prevista por el modelo (90-120°C) y una zona mixta o de transición donde ambos términos son relevantes.

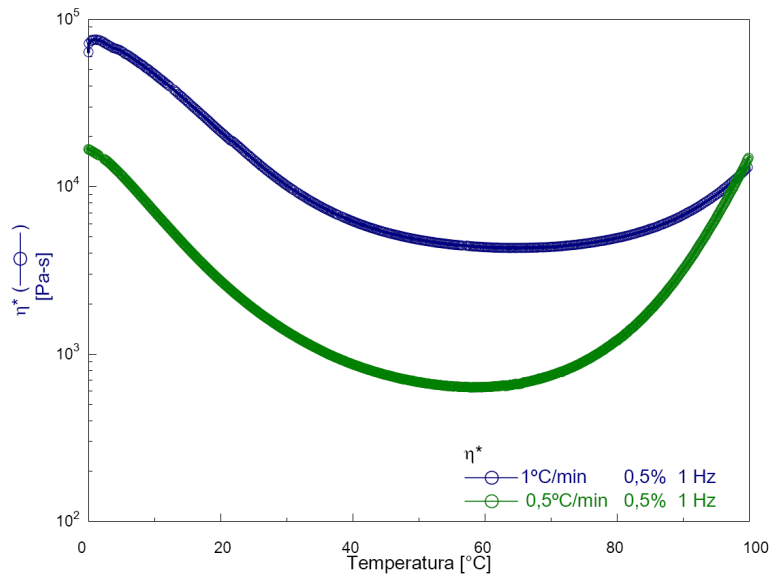


**Figura 6.41.** Evolución de la viscosidad compleja de la resina resol en función de la temperatura. Ensayo de torsión. (5°C/min).

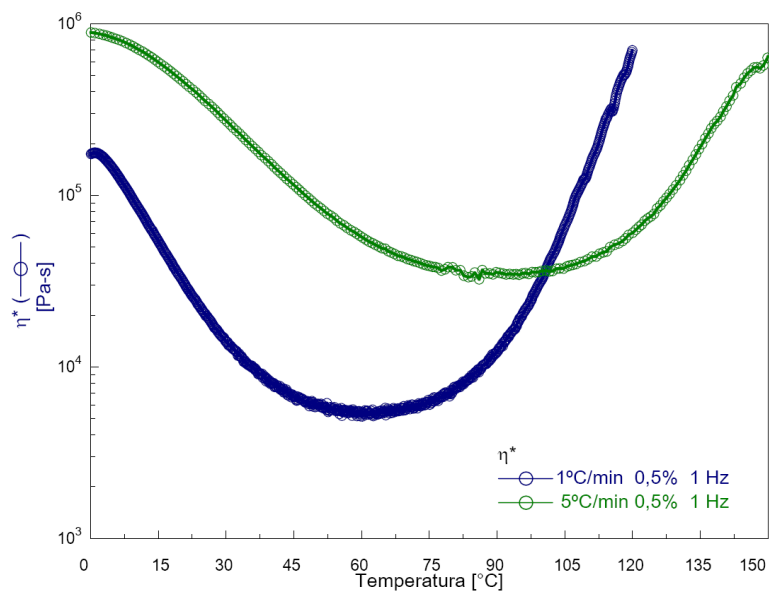
La temperatura máxima alcanzada en los ensayos de torsión es de 150°C (Figura 6.41), no pudiendo ser mayor debido a la más que posible degradación térmica de la muestra. Esta degradación se estudió anteriormente en otros trabajos a través de métodos de análisis térmicos como DSC o TGA (Alonso y col., 2008).

En la Figura 6.42, donde se compara la evolución de la viscosidad compleja de la resina en función de la velocidad de calentamiento empleada, 0,5 y 1°C/min (cizalla)

y 1 y 5°C/min (torsión), se observa en primer lugar el hecho de que las muestras de resina precurada continúan presentando heterogeneidad durante su curado en prensa, que se manifiesta en los distintos valores de  $\eta_0$  (Broyer y Macosko, 1976; Chen y Macosko, 1992). Estos valores son notablemente superiores a los encontrados en los ensayos isotermos como consecuencia de la menor temperatura de inicio del ensayo.



a)



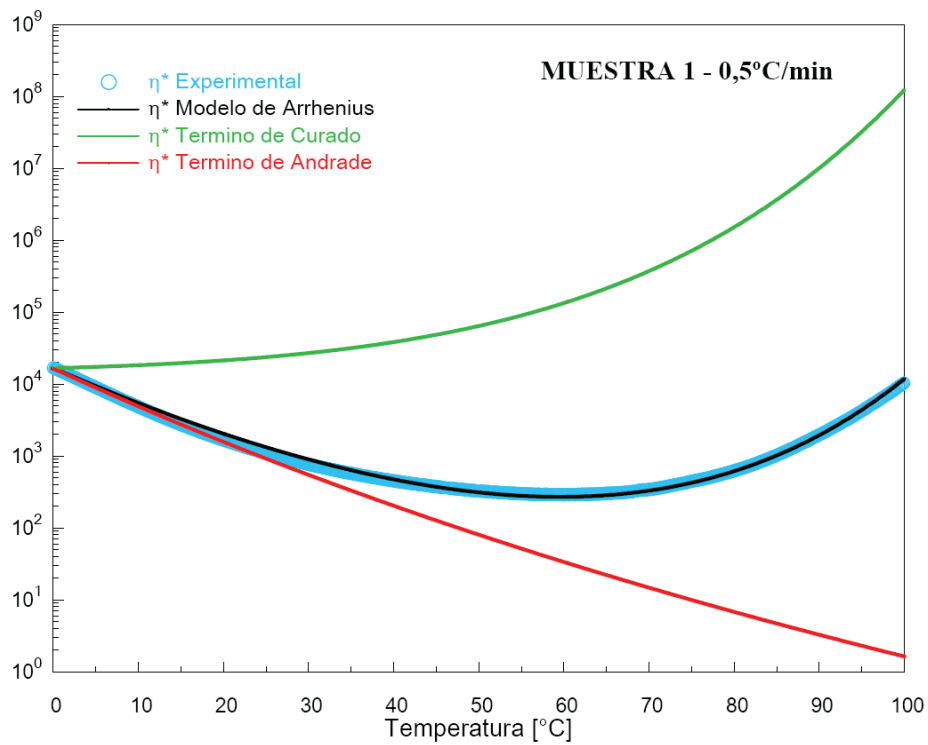
b)

**Figura 6.42.** Variación de  $\eta^*$  vs. T en el curado dinámico mediante dos velocidades de calentamiento: a) cizalla, b) torsión.

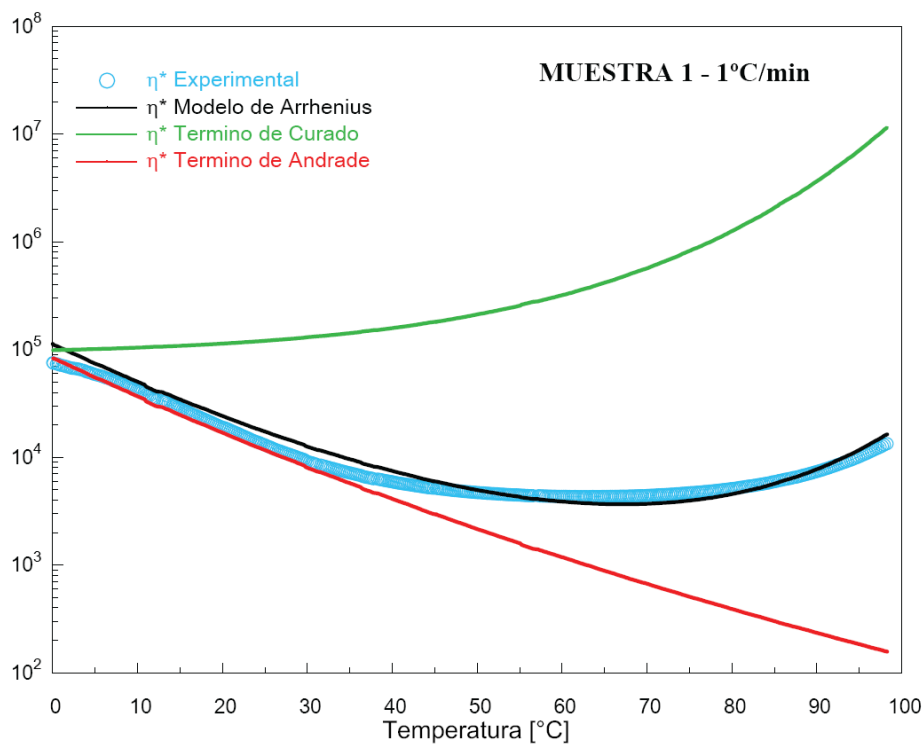
El valor mínimo de la viscosidad compleja de la resina en cada una de las curvas correspondientes a las rampas de mayor velocidad de calentamiento está muy desplazado hacia temperaturas superiores respecto de los mínimos encontrados en el caso de los ensayos con la menor velocidad. Este fenómeno es habitual y está perfectamente descrito en estudios cinéticos mediante técnicas de análisis térmico a través de rampas de temperatura programada (Hatakeyama y Quinn, 1999; Menard, 1999). El desplazamiento causa que, despreciando la zona intermedia, cuando la velocidad de calentamiento es de 5°C/min, el intervalo de temperaturas correspondiente al curado en sí de la resina sea de 65°C (95-150°C).

### **6.2.1. Estudio reológico de la cinética del curado dinámico. Modelo de Arrhenius.**

Para establecer los parámetros cinéticos del proceso de curado de la resina se ha aplicado el modelo tipo Arrhenius a los resultados de la viscosidad compleja de la misma en función de la temperatura para las dos velocidades de calentamiento ensayadas. En las Figuras 6.43 y 6.44 se muestran los ajustes de la viscosidad compleja de la resina con la temperatura según Arrhenius para ambos tipos de deformación, cizalla y torsión. El ajuste global de los 4 parámetros del modelo se llevó a cabo mediante la minimización de la suma de cuadrado de residuos.



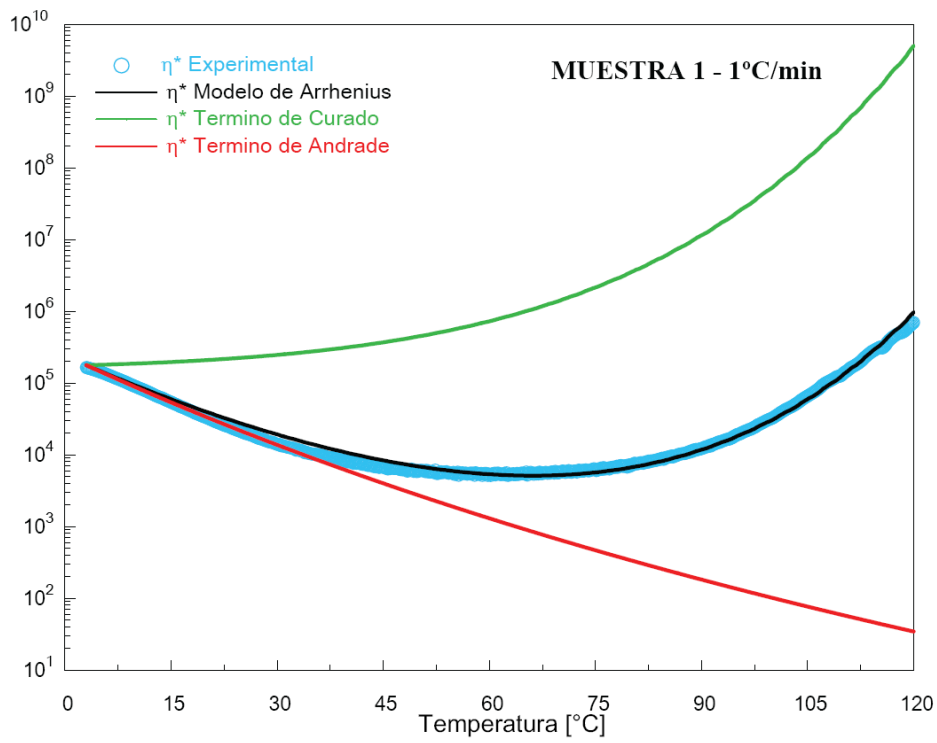
a)



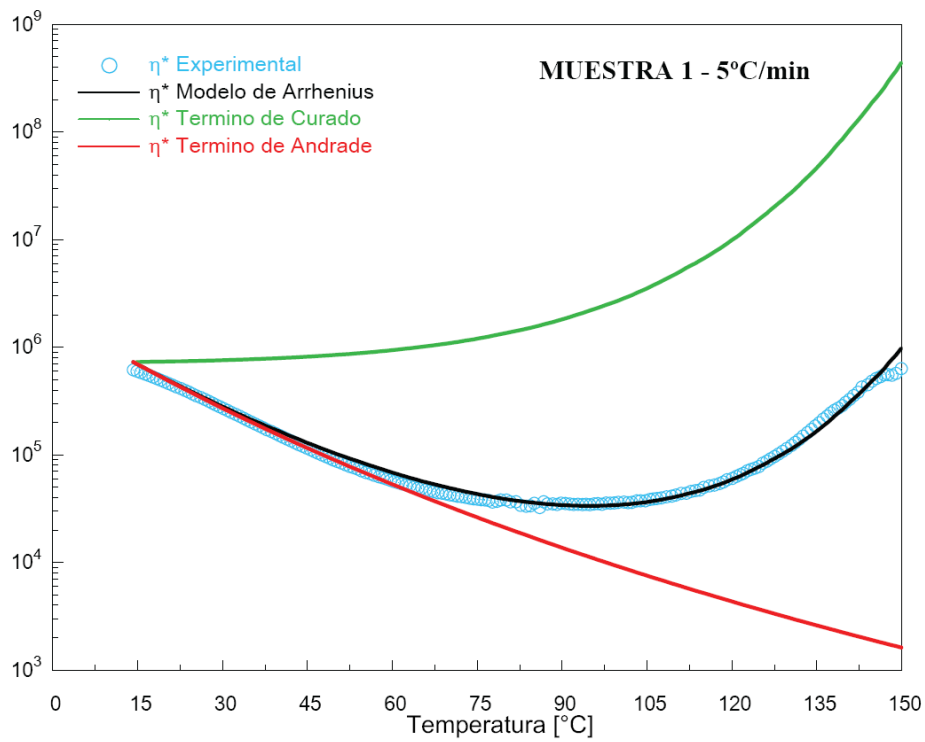
b)

**Figura 6.43.** Viscosidad compleja de la resina vs. experimental. Modelo de Arrhenius ajustando los datos a todos sus términos. Cizalla.

En las Figuras 6.43 y 6.44 los valores correspondientes a los dos términos de la ecuación de Arrhenius se representan por separado, estando la curva correspondiente al curado desplazada hasta un valor inicial igual al proporcionado por la función de Andrade. El desplazamiento de la curva del curado de la resina se ha llevado a cabo para mejorar la comparación entre términos. La suma de estos dos términos (Andrade y curado) da lugar a la curva que predice el modelo general aplicado, el de Arrhenius. Así, se puede determinar a partir de qué temperatura el término de curado comienza a cobrar importancia dentro de la ecuación global del modelo.



a)



b)

**Figura 6.44.** Viscosidad compleja de la resina vs. experimental. Modelo de Arrhenius ajustando los datos a todos sus términos. Torsión.

En las Tablas 6.20 y 6.21 se recogen los parámetros cinéticos obtenidos en el curado reológico de las resinas aplicando el modelo de Arrhenius, así como la estadística de los ajustes de los datos experimentales al citado modelo. Aun siendo los ajustes muy aceptables, los valores de la energía de activación del curado de las resinas ( $-\Delta E_k$ ) están muy alejados de los que se pueden encontrar en bibliografía, tal y como se pone de manifiesto en la Tabla 6.19. A continuación, se exponen algunos de los comentarios al respecto. Se comienza con la energía de activación viscosa.

**Tabla 6.20.** Parámetros del modelo de Arrhenius para deformación en cizalla.

MUESTRA	$\Delta E_\eta$ (kJ/mol)	$\ln(\eta_\infty)$	$-\Delta E_k$ (kJ/mol)	$\ln(k_\infty)$	$\sigma$	$R^2$
<b>RAMPA 0,5°C/min</b>						
1	83,5	-27,13	26,0	2,25	290,79	0,994
2	78,3	-23,22	19,2	-0,32	3649,97	0,949
3	72,1	-21,95	25,7	2,02	191,38	0,995
4	72,5	-21,46	24,7	1,56	362,51	0,995
5	75,8	-23,75	30,9	3,90	90,13	0,998
$\bar{M}$	76,4	-23,5	25,3	1,88	916,96	0,986
<b>RAMPA 1°C/min</b>						
1	78,2	-22,79	13,6	-1,75	2502,12	0,988
2	83,8	-25,68	11,1	-2,60	1464,62	0,993
3	89,7	-28,62	12,1	-2,10	1364,32	0,987
4	89,3	-28,65	15,2	-0,97	125,49	0,998
5	87,7	-27,25	18,4	0,09	94,36	0,998
$\bar{M}$	85,7	-26,60	14,1	-1,47	110,18	0,993

**Tabla 6.21.** Parámetros del modelo de Arrhenius para deformación en torsión.

MUESTRA	$\Delta E_{\eta}$ (kJ/mol)	$\ln(\eta_{\infty})$	$-\Delta E_k$ (kJ/mol)	$\ln(k_{\infty})$	$\sigma$	$R^2$
<b>RAMPA 1°C/min</b>						
1	71,0	-19,01	23,9	1,86	9539,87	0,994
2	64,8	-17,97	30,0	4,03	16380,09	0,983
3	60,3	-15,46	30,2	4,13	64518,75	0,815
4	53,0	-12,51	35,5	5,67	64964,67	0,921
5	79,8	-22,96	21,9	1,27	15410,02	0,980
$\bar{M}$	65,8	-17,6	28,3	3,39	34162,68	0,939
<b>RAMPA 5°C/min</b>						
1	59,4	-13,17	25,6	3,23	18143,64	0,977
2	55,1	-11,33	27,7	3,86	38525,20	0,926
3	53,0	-9,49	27,8	3,73	11540,92	0,990
4	61,3	-13,89	24,1	2,77	27047,44	0,923
5	49,8	-8,15	31,7	4,90	22667,14	0,964
$\bar{M}$	55,7	-11,20	27,4	3,70	23584,87	0,956

El valor medio de la energía de activación viscosa calculado a partir de los datos de viscosidad compleja de la resina sometida a cizalla (Tabla 6.20) es de 76,4 y 85,7 kJ/mol para las velocidades de calentamiento de 0,5 y 1°C/min, respectivamente. Los valores de la energía de activación de flujo se encuentran dentro de los determinados para una resina fenólica por Mourant y col., (2007). Se ha de tener en cuenta que en este caso la energía de activación viscosa calculada mediante el modelo de Arrhenius es la correspondiente a la resina fenólica tipo resol precurada por encima de su punto de gel. Dicho valor es siempre superior al que presenta esta misma resina y otras resinas termoestables, todas ellas sin curar (Kamal y col., 1973; Castro y Macosko, 1980; Kenny y col., 1989; Kim y Kim, 1994; Dimier y col., 2004; Zhamu y col., 2007).

Las energías de activación viscosas medias exhibidas en la Tabla 6.21 para los ensayos de deformación en torsión son de 65,8 y 55,7 kJ/mol para 1 y 5°C/min, respectivamente. Los valores calculados de  $\Delta E_{\eta}$  y  $\ln(\eta_{\infty})$  disminuyen muy ligeramente con respecto a los obtenidos a través de cizalla (Tabla 6.18), estando por debajo del orden de magnitud habitual de estos parámetros para resinas, tal y como ocurría en el caso de cizalla (Kamal y col., 1973; Castro y Macosko, 1980; Kenny y col., 1989; Kim y Kim, 1994; Dimier y col., 2004; Zhamu y col., 2007).

El valor medio de la energía de activación correspondiente al curado de la resina mediante deformación en cizalla es de 25,3 y 14,1 kJ/mol para 0,5 y 1°C/min, respectivamente. Estos valores son muy inferiores a los obtenidos en los ensayos isotermos mediante cizalla de la resina precurada. En el caso del curado de la resina a través de deformación en torsión, Tabla 6.21, las energías de activación medias obtenidas para el curado de la resina son de 28,3 y 27,4 kJ/mol, para 1 y 5°C/min, respectivamente. Estos valores, algo superiores a los proporcionados por los ensayos de cizalla, siguen estando muy alejados de los apuntados en la bibliografía en condiciones isotermas (Tabla 6.19), así como de los determinados en este mismo trabajo en régimen isotermo (Tabla 6.18).

La diferencia entre los valores de energía de activación obtenidos en los ensayos reológicos de la resina por un método isotermo o uno dinámico puede obedecer a la interferencia de la fase de fluencia del polímero, mucho más acusada en el segundo de los casos. En la modalidad isotermo esta fase es muy rápida y termina una vez se alcanza la temperatura de operación, mientras que en los ensayos dinámicos, en los que la temperatura no deja de aumentar a lo largo de todo el proceso, la fase de fluencia potencia el curado de la resina, en mayor o menor grado, durante el tiempo que dure la experimentación.

Los parámetros cinéticos del curado de la resina resol para los ensayos dinámicos en cizalla difieren significativamente en función de la rampa de calentamiento aplicada, 25,3 y 14,1 kJ/mol para las rampas de 0,5 y 1°C/min, respectivamente. Esta variación puede deberse a fenómenos difusionales que tengan lugar durante el ensayo, o bien pueden corresponder a limitaciones propias del método

de cálculo elegido en la aplicación del modelo a los datos como se detallará con posterioridad. De cualquier modo, las energías de activación del proceso de curado de la resina resol para ambas velocidades de calefacción están muy alejadas de las calculadas con anterioridad a partir de ensayos reológicos isoterms, así como de las obtenidas en bibliografía (Tabla 6.19).

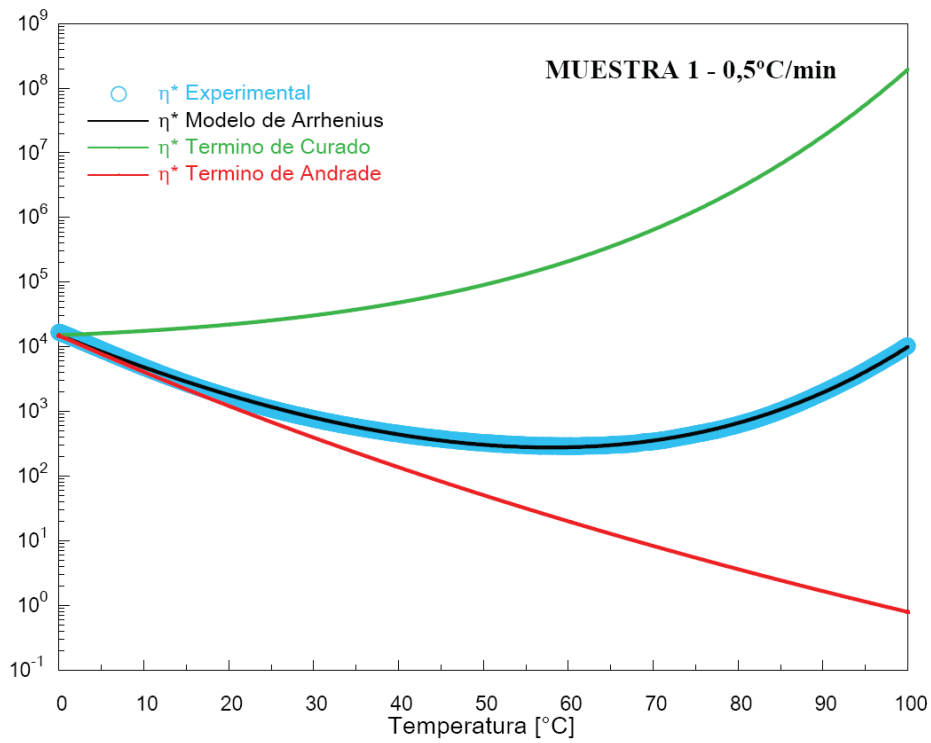
En el caso del curado de la resina mediante deformación en torsión, los parámetros cinéticos obtenidos fueron muy similares para ambas rampas de calentamiento, lo que indica que son independientes de las velocidades de calentamiento estudiadas, contrariamente a cómo ocurre en el caso de curado a través de deformación en cizalla. Los valores de los parámetros cinéticos del curado de la resina resultan similares a los encontrados en bibliografía por análisis dinámico de otros materiales termoestables (Eley, 1983; Hsich y col., 1983; Tajima y Crozier, 1983; Kenny y Opalicki, 1995). Tampoco se observaron reacciones secundarias ni comportamientos no lineales debidos al control de la etapa de difusión sobre la velocidad del proceso global en ninguno de los dos casos ensayados (1 y 5°C/min), a pesar del incremento de la temperatura final de experimentación con la velocidad de calefacción.

Si bien los ajustes obtenidos son buenos, el cálculo simultáneo de todos los parámetros cinéticos que implica el modelo aplicado puede dar lugar a que ambos términos de dicho modelo se compensen entre sí, con lo que la descripción física del proceso se resiente en exceso. En los ensayos de cizalla, además, los resultados de la energía de activación del curado de la resina dependen de la velocidad de calentamiento empleada. En suma, se ha optado por utilizar este mismo modelo, pero primero aplicándolo sólo a la fase de fluencia mediante la ecuación de Andrade. Una vez se dispone de los datos de  $\Delta E_{\eta}$  y  $\ln(\eta_{\infty})$ , éstos se fijan y se aplica de nuevo el modelo de Arrhenius en todo el intervalo experimental. Este modo de aplicación del modelo de Arrhenius se basa en un trabajo de Maazouz y col., (1998), en el que plantea una analogía a la explicada, pero centrada en la zona del curado de la resina.

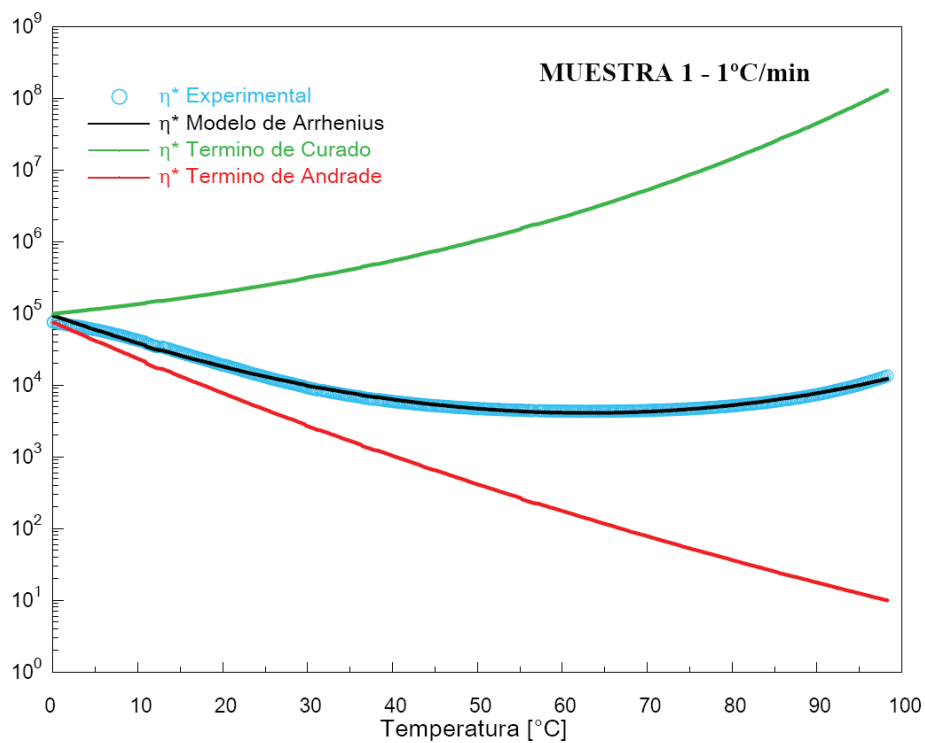
**6.2.2. Estudio reológico de la cinética del curado dinámico. Modelo de Arrhenius fijando sus parámetros de la fase de fluencia.**

A continuación se lleva a cabo el ajuste de los dos parámetros del modelo de Arrhenius, correspondientes al término de Andrade a partir de la regresión lineal de la viscosidad compleja con la temperatura. Los parámetros del término de curado de la resina fenólica se obtuvieron mediante la aplicación de un algoritmo de minimización de la suma de cuadrados de los residuos, introduciendo los valores de los parámetros de Andrade calculados con anterioridad.

En las Figuras 6.45 y 6.46 se muestran los ajustes correspondientes a los datos de curado dinámico de la resina con distintas rampas de calentamiento bajo deformación en cizalla y torsión.

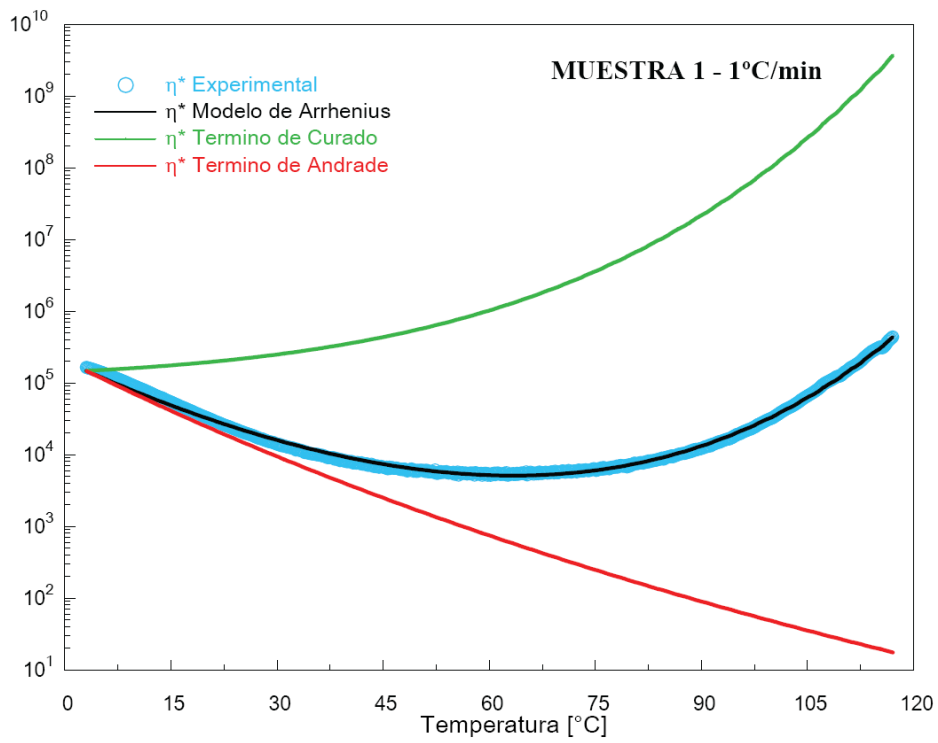


a)

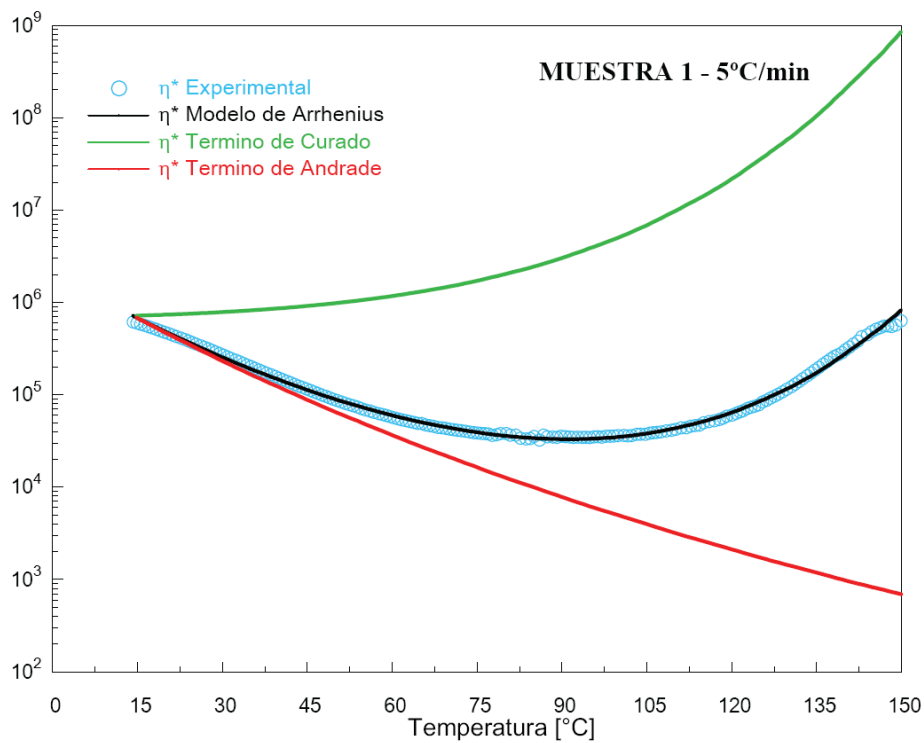


b)

**Figura 6.45.** Viscosidad compleja de la resina vs. experimental. Modelo de Arrhenius ajustando los datos primero al término de Andrade. Cizalla.



a)



b)

**Figura 6.46.** Viscosidad compleja de la resina vs. experimental. Modelo de Arrhenius ajustando los datos primero al término de Andrade. Torsión.

Las Tablas 6.22 y 6.23 muestran los valores de los distintos parámetros cinéticos y de fluencia proporcionados por los ensayos de curado dinámico de la resina resol mediante deformación en cizalla y torsión, respectivamente. La estadística de los ajustes de los datos experimentales al modelo es, en general, muy satisfactoria.

**Tabla 6.22.** Parámetros del modelo de Arrhenius para deformación en cizalla.

MUESTRA	$\Delta E_{\eta}$ (kJ/mol)	$\text{Ln}(\eta_{\infty})$	$R^2$	$-\Delta E_k$ (kJ/mol)	$\text{Ln}(k_{\infty})$	$\sigma$	$R^2$
<b>RAMPA 0,5°C/min</b>							
1	78,1 ± 0,2	-24,69 ± 0,07	1,000	30,9	3,91	279,04	0,994
2	60,0 ± 0,2	-15,24 ± 0,08	0,999	32,5	4,08	3159,64	0,962
3	65,9 ± 0,1	-19,13 ± 0,01	1,000	32,0	4,14	248,66	0,992
4	63,7 ± 0,2	-17,55 ± 0,09	0,999	32,9	4,34	487,80	0,991
5	67,6 ± 0,2	-20,17 ± 0,06	1,000	38,5	6,44	363,89	0,968
$\bar{M}$	67,1 ± 0,2	-19,36 ± 0,06	1,000	33,4	4,58	907,81	0,981
<b>RAMPA 1°C/min</b>							
1	55,0 ± 0,3	-12,58 ± 0,11	1,000	31,4	4,09	7015,34	0,904
2	49,7 ± 0,3	-10,74 ± 0,14	0,998	34,3	5,01	1344,80	0,994
3	62,6 ± 0,1	-16,57 ± 0,05	1,000	28,4	3,24	1280,15	0,992
4	61,9 ± 0,4	-16,62 ± 0,16	0,998	32,8	4,82	524,00	0,959
5	62,4 ± 0,5	-16,23 ± 0,20	0,998	38,5	6,75	360,47	0,972
$\bar{M}$	58,3 ± 0,3	-14,55 ± 0,13	0,999	33,1	4,78	2104,95	0,964

**Tabla 6.23.** Parámetros del modelo de Arrhenius para deformación en torsión.

MUESTRA	$\Delta E_{\eta}$ (kJ/mol)	$\text{Ln}(\eta_{\infty})$	$R^2$	$-\Delta E_k$ (kJ/mol)	$\text{Ln}(k_{\infty})$	$\sigma$	$R^2$
<b>RAMPA 1°C/min</b>							
1	66,0 ± 0,1	-16,63 ± 0,05	0,999	29,1	3,53	29539,38	0,939
2	64,4 ± 0,1	-15,82 ± 0,05	0,999	28,1	3,16	34545,93	0,921
3	80,6 ± 0,3	-24,28 ± 0,10	0,999	26,2	2,87	64518,75	0,815
4	74,6 ± 0,3	-20,97 ± 0,10	0,998	19,8	0,35	37142,19	0,921
5	68,1 ± 0,2	-17,84 ± 0,08	0,999	28,8	3,44	16370,95	0,960
$\bar{M}$	70,7 ± 0,2	-19,11 ± 0,08	0,999	26,4	2,67	36423,44	0,911
<b>RAMPA 5°C/min</b>							
1	47,0 ± 0,1	-6,25 ± 0,02	0,999	25,0	3,12	23227,82	0,962
2	50,6 ± 0,2	-7,86 ± 0,12	0,999	24,7	3,00	33634,51	0,943
3	52,3 ± 0,3	-9,01 ± 0,10	0,999	30,7	4,59	19188,47	0,973
4	61,8 ± 0,3	-13,88 ± 0,11	0,999	26,0	3,38	27047,44	0,923
5	52,0 ± 0,4	-8,86 ± 0,14	0,999	31,9	4,96	240877,78	0,959
$\bar{M}$	52,7 ± 0,3	-9,17 ± 0,10	0,999	27,7	3,81	68795,21	0,952

Los valores medios de la energía de activación viscosa calculado a partir de los datos de viscosidad compleja correspondientes a los ensayos de curado dinámico en cizalla de la resina son de 67,1 y 58,3 kJ/mol para las velocidades de calentamiento de 0,5 y 1°C/min, respectivamente (Tabla 6.22).

Los valores de los parámetros de fluencia de la resina en los ensayos de torsión rectangular son muy similares a los obtenidos en deformación en cizalla. Salvo en el caso de la muestra 4, los valores son próximos a 70 y 50 kJ/mol para rampas de calentamiento de 1 y 5°C/min, respectivamente (Tabla 6.23).

Las energías de activación medias del curado de la resina obtenidas en cizalla son muy similares entre sí, independientemente de la velocidad de calentamiento

aplicada, 33,4 (0,5°C/min) y 33,1 kJ/mol (1°C/min). Estos valores son próximos a los obtenidos en el curado de la resina a través de ensayos de deformación en torsión, 26,4 (1°C/min) y 27,7 kJ/mol (5°C/min). Estos resultados confirman la compensación entre los parámetros del modelo cuando éste se aplicaba de forma global. Esta metodología implicaba, en el caso de deformación en cizalla, la dependencia de los parámetros cinéticos del curado de la resina de la velocidad de calentamiento.

Los valores de las energías de activación que se obtienen en el curado de la resina cuando el modelo se aplica en dos etapas son superiores a los alcanzados si el modelo se emplea de una sola vez e inferiores a los determinados en los ensayos isotermos. Esta discrepancia entre análisis dinámico e isoterma es habitual (Hsich y col., 1983). La disminución de los valores de estos parámetros cinéticos se atribuye al hecho de que en los ensayos dinámicos no se tiene en cuenta la variación de  $\Delta E_{\eta}$  con el grado de curado, aspecto que no influía en los datos resultantes a temperatura constante (Kamal y col., 1973; Kamal y col., 1974). La variación de  $\Delta E_{\eta}$  con el grado de curado de la resina se podría tener en cuenta a través de funciones polinómicas (Lee y Han, 1987), así como mediante la inclusión de un parámetro en el término cinético del modelo de Arrhenius como factor de proporcionalidad para mejorar el ajuste (Zhamu y col., 2007). Como en la presente experimentación no se conoce la evolución del grado de curado durante el proceso, no se ha podido cuantificar el peso que supone la variación de  $\Delta E_{\eta}$ .

Si bien algunos autores como Kamal (1993) desaconsejan el estudio del curado de la resina a través de ensayos reológicos dinámicos, ya que hay que partir de muestras precuradas (y por tanto heterogéneas en cuanto a su grado de curado), esta modalidad experimental es útil porque permite establecer si se dan o no varias etapas de curado simultáneamente y determinar, si es el caso, a partir de qué temperatura comienza la descomposición térmica de la resina. En el presente estudio se ha podido comprobar que el curado de la resina transcurre a través de una única etapa sin descomposición térmica de la muestra.

## **7. CONCLUSIONES.**



## **7. CONCLUSIONES.**

A partir de los resultados obtenidos en el presente estudio se han llegado a las siguientes conclusiones:

### **Estudio del comportamiento viscoelástico de las resinas resol y ligno-resol.**

1. La puesta a punto de un reómetro ARES para el estudio reológico de las resinas resol y ligno-resol pone de manifiesto que:

- La temperatura mínima de trabajo para la caracterización de las resinas debe ser de -10°C.
- El agente protector para evitar la oxidación de la muestra en el horno de convección es una silicona líquida de Dow Corning con una viscosidad de 100 cst.
- Los ensayos de las resinas deben realizarse con una pre-cizalla y un tiempo de estabilización de 10 minutos.

2. Los módulos elástico y de pérdida ( $G'$ ,  $G''$ ) de las resinas fenólica y ligno-fenólica se han ajustado al modelo de Maxwell de tres elementos, obteniéndose un coeficiente de correlación de los ajustes de los datos al mismo mayor o igual a 0,98 en ambos casos.
3. La variación de la viscosidad compleja de las resinas fenólica y ligno-fenólica con la frecuencia ha revelado que ambos materiales presentan un comportamiento pseudoplástico. El comportamiento de la resina ligno-fenólica se ha modelizado con éxito a través de todos los modelos aplicados a excepción del potencial. Sin embargo, este modelo es el más adecuado para describir el comportamiento reológico de la resina fenólica.
4. El módulo de relajación ( $G(t)$ ) máximo obtenido para la resina fenólica y ligno-fenólica es de  $10^2$  y  $10^3$  Pa, respectivamente. El ajuste de los datos al modelo de Maxwell da lugar a coeficientes de correlación superiores a 0,99 a partir de tres elementos en adelante.
5. La resina ligno-fenólica presenta una mayor resistencia a la fluencia con respecto a la fenólica debido al incremento de su peso molecular como consecuencia de la incorporación de lignosulfonatos modificados a su estructura polimérica.

### **Estudio de la quimio-reología de la cinética de curado de una resina resol.**

6. La preparación de las muestras de resina resol para el estudio reológico de su curado requiere de un proceso de precurado previo mediante el empleo de una prensa hidráulica de platos calientes. Las condiciones óptimas de operación en la prensa para las muestras fueron una temperatura de  $105^{\circ}\text{C}$ , una presión de 100 bar y un tiempo de 18 y 23 min según la muestra se vaya a ensayar luego bajo cizalla o torsión, respectivamente.

En el estudio reológico de la resina resol durante su curado isoterma y en la posterior modelización de su comportamiento a lo largo del proceso se ha puesto de manifiesto que:

7. El modelo cinético de Arrhenius resulta adecuado únicamente para las temperaturas de curado estudiadas más bajas, inferiores a 95°C, cuando el control de la velocidad del proceso global se debe a la reacción de curado. Los valores obtenidos para la energía de activación del curado de la resina en todo el intervalo de temperaturas ensayado son de 72,1 y 63,8 kJ/mol para las geometrías de cizalla y torsión, respectivamente.

8. El ajuste de la viscosidad compleja de la resina al modelo de Kiuna de grado 1 presenta las mismas desviaciones que cuando se aplica el modelo de Arrhenius para las temperaturas de curado superiores a 95°C, valor a partir de la cual la velocidad del proceso de curado comienza a estar controlado por la difusión. Los valores de energía de activación de la resina obtenidos en todo el intervalo de temperaturas ensayado fueron de 74,8 y 75,9 kJ/mol en los casos de deformación en cizalla y torsión, respectivamente.

9. La modelización del curado de la resina resol empleando los modelos de Kiuna de grados dos y tres pone de manifiesto que:

- Los modelos de Kiuna de grado dos y tres son válidos para describir el curado de la resina resol en todo el intervalo de temperaturas ensayado independientemente de que la etapa controlante de la velocidad del proceso sea la reacción química o la difusión.
- De las dos metodologías de cálculo propuestas para la determinación de los parámetros cinéticos del proceso de curado de la resina, aquella que trata los resultados de la viscosidad compleja de la resina de forma global en todo el intervalo de temperaturas de ensayado (método 2) es la que proporciona mejores resultados.
- El modelo de Kiuna de grado dos es el más indicado para estudiar de la cinética de curado de la resina resol en condiciones isoterma. La energía de activación del curado aplicando este modelo es de 88,1 (cizalla) y de 70,4 kJ/mol (torsión).

A través del estudio de la cinética del curado dinámico de la resina fenólica se ha establecido que:

10. El proceso distingue tres regiones: fluencia, transición y curado.
11. La aplicación de los datos de viscosidad compleja de la resina al modelo de Arrhenius es mejor cuando los parámetros de fluencia y de curado se tratan por separado. Mediante esta vía, las energías de activación del curado de la resina resol son de 33,4 y 33,1 kJ/mol bajo deformación en cizalla y de 26,4 y 27,7 kJ/mol en el caso de torsión para las dos rampas de calefacción ensayadas.
12. El análisis reológico dinámico del curado de la resina resulta de utilidad para confirmar la ausencia de reacciones secundarias durante el proceso.

## **8. NOMENCLATURA.**



**8. NOMENCLATURA.**

a, parámetro del modelo de Cross-Carreau

$a_T$ , factor de desplazamiento

$C_1, C_2$ , parámetros de la ecuación WLF

$C_p$ , capacidad calorífica

$C_t$ , tensor deformación de Cauchy-Green

D, tensor de deformación

De, número de Deborah

DSC, Calorimetría de barrido diferencial

$\Delta E_\eta$ , energía de activación del flujo

$\Delta E_k$ , energía de activación del curado

E, módulo de Young

$E_a$ , energía de activación aparente de la ecuación de Williams-Landel-Ferry

$G^*$ , módulo de cizalla complejo

$G_i^*$ , módulo de Young para cada uno de los elementos del modelo de Maxwell

G, módulo de cizalla

$G'$ , módulo elástico o de almacenamiento

$G''$ , módulo viscoso o de pérdida

$H(I_1, I_2)$ , función *damping* del modelo KBKZ

$H(\lambda)$ , espectro de relajación.

$I$ , tensor unitario

$I_1$  y  $I_2$ , invariantes escalares del tensor deformación Cauchy-Green

$J$ , capacitancia en cizalla

$k$ , conductividad térmica

$K$ , factor de pérdida de carga longitudinal

$K$ , parámetro adimensional

$k_\infty$ , constante cinética preexponencial

$L$ , longitud máxima del muelle respecto su longitud en reposo en el modelo de FENE-P

$L_0$ , longitud del sólido en dirección perpendicular a la fuerza aplicada

$M(s)$ : Función específica de memoria (Kernel) del modelo

$m$ , índice de consistencia

$m$ , parámetro función de la temperatura

$n$ , índice de comportamiento de flujo

$N_1, N_2$ , tensiones normales

$n_\eta$ , índice correspondiente a la ley de la potencia en el modelo de White-Metzner

$Re$ , número de Reynolds

$s$ , medida de intervalos de tiempo.

$T$ , tensor de tensión

$T$ , tiempo característico de deformación que está siendo observada

$t$ , tiempo

$T_1$ , tensor de tensión relativo al comportamiento viscoelástico

$T_2$ , tensor de tensión relativo al comportamiento viscoso ideal

TGA, análisis termogravimétrico

$X$ , grado de polimerización

$w_0$ , deformación transversal

$z_0$ , deformación longitudinal

### Símbolos griegos

$\alpha$ , grado de curado

$\alpha$ , constante propia del material en el modelo de Giesekus

$\alpha$ , deformación paralela producida en dirección paralela de la fuerza aplicada

$\alpha$ , variable concerniente al avance de la reacción de curado en el modelo de Kiuna

$\delta$ , desfase entre la tensión y deformación

$\varepsilon$ , deformación tensil.

$\Phi_{,1}$  función de invariantes escalares propia del modelo integral de ecuación constitutiva

$\Phi_{,2}$  función de invariantes escalares propia del modelo integral de ecuación constitutiva

$\gamma$ , deformación

$\gamma_0$ , amplitud de la deformación sinusoidal

$\dot{\gamma}$ , velocidad de deformación

$\eta^*$ , viscosidad compleja

$\eta'$ , viscosidad dinámica elástica o de almacenamiento

$\eta''$ , viscosidad dinámica viscosa o de pérdida

$\eta_1$ , factor de viscosidad dentro del componente viscoelástico

$\eta_\infty$ , viscosidad aparente para valor infinito de la velocidad de deformación

$\eta_\infty$ , viscosidad de referencia para la resina sin curar a temperatura infinita

$\eta_a$ , viscosidad aparente

$\eta_0$ , viscosidad aparente para una velocidad deformación nula

$\eta_0(T)$ , viscosidad función de la temperatura según la ecuación de Andrade

$\eta_r$ , viscosidad total del compuesto en el modelo PTT.

$\lambda$ , tiempo de relajación

$\lambda_i$ , tiempo de relajación para cada uno de los elementos del modelo de Maxwell

$\rho$ , densidad

$\tau^*$ , tensión crítica del modelo de Cross, Pa; tensión compleja

$\tau$ , tensión de cizalla, tiempo característico de fluencia de un material. Número de Deborah

$\tau'$ , tensión elástica

$\tau''$ , tensión viscosa

$\tau_0$ , amplitud de la tensión sinusoidal generada

$\tau_c$ , tensión crítica de flujo

$\omega$ , frecuencia, Hz; velocidad angular

$\Lambda$ , tiempo natural en la ecuación del modelo de White- Metzner.

$\xi, \epsilon$ , constantes propias del material para el modelo PTT

$\sigma^*$  tensión compleja

$\sigma$ , esfuerzo tensil aplicado

$\sigma'$ , tensión elástica o de almacenamiento

$\sigma''$ , tensión viscosa o de pérdida

$\nu$ , constante o relación de Poisson

$\Gamma$ , momento

## **9. BIBLIOGRAFÍA.**



## **9. BIBLIOGRAFÍA.**

Adabbo, H.E.; Williams, R.J.J.; “The evolution of thermosetting polymers in a conversion-temperature phase diagram”. *Journal Applied Polymer Science*, 1982, 27(4), 1327-1334.

Ahmad, M.; Akhtar, T.; “Manufacture of exterior grade plywood from lignin based phenolic resin”. *Pakistan Journal of Science Industrial Research*, 1992, 35(5), 202-204.

Allan, G.G.; Dalan, J.A.; Foster, N.C.; “Modification of lignins for use in phenolic resins”. En: Adhesives from renewable resources. *American Chemical Society, Symposium Series*, 1989, 385, 55-57.

Alonso, M.V.; “Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo “resol” con sustitución parcial del fenol por lignosulfonatos modificados”. *Universidad Complutense de Madrid*, 2002

Alonso, M.V.; Rodríguez, J.J.; Oliet, M.; Rodríguez, F.; García, J.; Gilarranz, M.A.; “Characterization and structural modification of ammoniac lignosulfonate by methylolation”. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 82(11), 2661-2668.

Alonso, M.V.; Oliet, M.; Pérez, J.M.; Rodríguez, F.; Echerverría, J.; “Determination of curing kinetic parameters of lignin–phenol–formaldehyde resol resins by several dynamic differential scanning calorimetry methods”. *Thermochimica Acta*, 2004, 419(1-2), 161-167.

Alonso, M.V.; Oliet, M.; Rodríguez, F.; García, J.; Gilarranz, M.A.; Rodríguez, J.J.; “Modification of ammonium lignosulfonate by phenolation for use in phenolic resins”. *Bioresource and Technology*, 2005, 96(9), 1013-1018.

Alonso, M.V.; Oliet, M.; García, J.; Rodríguez, F.; Echerverría, J.; “Gelation and isoconversional kinetic analysis of lignin–phenol–formaldehyde resol resins cure”. *Chemical Engineering Journal*, 2006a, 122(3), 159-166.

Alonso, M.V.; Oliet, M.; García, J.; Rodríguez, F.; Echerverría, J.; “Transformation of dynamic DSC results into isothermal data for the curing kinetics study of the resol resins”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006b, 86(3), 797-802.

Alonso, M.V.; Oliet, M.; Domínguez J.C.; Rodríguez, F.; “Thermal degradation behavior of a lignin-phenolic resin based on resol”. *10<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP)*, 2008.

Ambrogio, V.; Cosco, S.; Carfagna, C.; Cicala, G.; Oliveri, L.; Recca, A.; “Comparison of the effect of epoxy microspheres on the thermomechanical and rheological properties of an epoxy resin system”. *Polymer Engineering and Science*, 2006, 46(12), 1739-1747.

Areizaga, J.; Cortazar, M.M.; Elorza J.M.; Iruin, J.J.; “Polímeros”. Ed. Síntesis, Karlsruhe, 2000.

Astarloa, G.; Echeverría, J.M.; Martín, M.D.; Etxeberria, A.M.; Mondragón, I.; “Influence of the initial formaldehyde to phenol molar ratio (F/P) on the formation of a phenolic resol resin catalyzed with amine”. *Polymer*, 2000a, 41(18), 6797-6802.

Astarloa, G.; Echeverría, J.M.; Vázquez, A.; Mondragón, I.; "Influence of the amount of catalyst and initial pH on the phenolic resol resin formation". *Polymer*, 2000b, 41(9), 3311-3315.

Assche, G.V.; Hemelrijck A.V.; Rahier, H.; Mele, B.V.; "Modulated temperature differential scanning calorimetry: cure, vitrification, and devitrification of thermosetting systems". *Thermochimica Acta*, 1997, 286(2), 209-224.

Assche, G.V.; Verdonck, E.; Mele, M.V.; "Interrelations between mechanism, kinetics, and rheology in an isothermal cross-linking chain-growth copolymerisation". *Polymer*, 2001, 42(7), 2959-2968.

Assche, G.V.; Verdonck, E.; Mele, M.V.; "Modeling and experimental verification of the kinetics of reacting polymer systems". *Thermochimica Acta*, 2002, 388(1-2), 327-341.

ASTM D4473.; "Standard test method for plastics: Dynamic mechanical properties: cure behavior". ASTM Vol. 8(2), 2008.

ASTM E1269.; "Standard test method for determining specific heat capacity by differential scanning calorimetry". ASTM Vol. 14(2), 2001.

Auad, M.; Nutt, S.R.; Stefani, P.M.; Aranguren, M.I.; "Rheological study of the curing kinetics of a epoxy-phenol novolac resin". *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102(5), 4430-4439.

Bakelite; "Analysis of Rütaphen-Resins". Technical Information, 1992.

Barnes, H.A.; "A handbook or elementary rheology". Universidad de Gales, 1ª edición, Aberystwyth, 2000.

Barnes, H. A.; Hutton, J.F.; Walters, K.; "An Introduction to rheology". Ed. Elsevier Science Publishers, 3ª edición, Amsterdam, 1993.

Barry, A.O.; Peng, W.; Riedl, B.; “The effect of lignin content on the cure properties of phenol-formaldehyde resin as determined by differential scanning calorimetry”. *Holzforschung*, 1993, 47(3), 247-252.

Barton, J.M.; “Monitoring the curing reaction of an aromatic amine/epoxide resins system by differential scanning calorimetry (DSC). Determination and significance of the activation energy”. *National Chemistry*, 1973, 171, 247-251.

Benar, P.; Gonçalves, A.R.; Mandelli, D.; Schuchardt, U.; “Eucalyptus organosolv lignins: study of the hydroxymethylation and use in resols”. *Bioresource Technology*, 1999, 68(1), 11-16.

Bernstein, B.; Kearsley, A.E.; Zapas, L.; “A study of stress relaxation with finite strain”. *Trans. Soc. Rheol*, 1963, 7, 391-410.

Bird, R.B.; Armstrong R.C.; Hassager O.; “Dynamics of polymeric liquids”. Ed. John Wiley & Sons, 2ª Edición, New York, 1987.

Blasubrahmanyau, G.; Kazmer, D.; “Thermal control of melt flow in cylindrical geometries”. ANTEC, 2003, 387-390.

Borchardt, H.J.; Daniels, F.; “The application of differential thermal analysis to the study of reaction kinetics”. *Journal of American Chemical Society*, 1956, 79(1), 41-46.

Boyard, N.; Millischer, A.; Sobotka, V.; Bailleul, J.L.; Delaunay, D.; “Behaviour of a moulded composite part: Modeling of dilatometric curve (constant pressure) or pressure (constant volume) with temperature and conversion degree gradients”. *Composites Science and Technology*, 2007, 67(6), 943-954.

Broyer, E; Macosko, C.W.; “Heat transfer and curing in polymer reaction molding”. *AIChE Journal*, 1976, 22(2), 268-276.

Cadenato, A.; Salla, J.M.; Ramis, X.; Morancho, J.M.; Marroyo, L.M.; Martín, J.L.; “Determination of gel and vitrification times of thermoset curing process by means of TMA, DMTA and DSC techniques TTT diagram”. *Journal of Thermal Analysis*, 1997, 49(1), 269-279.

Cai, H.; Ait-Kadi, A.; Brisson, J.; “Dynamic rheological analysis of a miscible blend showing strong interactions”. *Polymer*, 2003, 44(5), 1481-1489.

Calabrese, L.; Valenza, A.; “Effect on CTBN rubber inclusions on the curing kinetic of DGEBA-DGEBF epoxy resin”. *European Polymer Journal*, 2003, 39(7), 1355-1363.

Calvé, L.R.; Shields, J.A.; Blanchette, L.; Fréchet, J.M.J.; “A practical lignin-based adhesive for waferboard/OSB”. *Forest Products Journal*, 1988, 38(5), 15-20.

Castro, J.M.; Macosko, C.W.; “Kinetics and rheology of typical polyurethane reaction injection moulding systems”. *Technical Papers, Regional Technical Conference - Society of Plastics Engineers*, 1980, 26, 434-438.

Coleman, T.F.; Li, Y.; “On the convergence of reflective Newton methods for large-scale nonlinear minimization subject to bounds,” *Mathematical Programming*, 1994, 67(2), 189-224.

Coleman, T.F.; Li, Y.; “An interior, trust region approach for nonlinear minimization subject to bounds”. *SIAM Journal on Optimization*, 1996, 6, 418-445.

Cook, P.M.; Sellers, T.Jr.; “Organosolv lignin-modified phenolic resins”. En: Lignin: properties and materials. *American Chemical Society, Symposium Series*, 1989, 397, 324-333.

Costa, E.; Calleja, G.; Ovejero, G.; De Lucas, A.; Aguado, J.; Uguina, M.A.; “Ingeniería química. Fenómenos de transporte”. Ed. Alambra, 2, Madrid, 1984.

Cox, W.P.; Merz, E.H.; “Correlation of dynamics and steady flow viscosities”. *Journal of Polymer Science*, 1958, 28(118), 619-622.

Chang, R.Y.; Lin, Y.; Lin, F.S.; Yang, W. S.; “Study of chemorheology of a highly-filled epoxy molding compound”. *Society of Plastic Engineers*. ANTEC 1998 (2), 1998.

Chen, Y.T.; Macosko, C.W.; “Chemorheology of polycyanate for resin transfer molding”. *24<sup>th</sup> International SAMPE Technical Conference*, 1992, 630-644.

Chen, Y.T.; Macosko, C.W.; “Kinetics and rheology characterization during curing of dicyanates”. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 62(3), 567-576.

Chirico, R.D.; Frenkel, M.; Diky, V.V.; “ThermoML-An XML-Based approach for storage and exchange of experimental and critically evaluated thermophysical and thermochemical property data. 2. Uncertainties”. *Journal of Chemical Engineering Data*, 2005, 48(5), 1344-1359.

Chung-Yung, H.; Qiqing, H.; *En Adhesives from Renewable Resources*. Hemingway, R.H.; Conner, A.H.; Branham, S.B. (editors). *American Chemical Society Series*, 1989, 385, 96-109.

Danielson, B.; Simonson, R.; “Kraft lignin in phenol formaldehyde resin. Part 1. Partial replacement of phenol by Kraft lignin in phenol formaldehyde adhesives for plywood”. *Journal of Adhesion Science Technology*, 1998, 12(9), 923-939.

Davidson, L.; “An introduction to turbulence models”. Ed. Universidad Tecnológica de Chalmers, 2003.

De la Caba, K.; Guerrero, P.; Eceiza, A.; Mondragon, I.; “Kinetic and rheological studies of an unsaturated polyester cured with different catalyst amounts”. *Polymer*, 1996, 37(2), 275-280.

De la Caba, K.; Eceiza, A.; Mondragon, I.; “Kinetic and rheological studies of two unsaturated polyester resins cured at different temperatures”. *European Polymer Journal*, 1997, 33(1), 19-23.

Dean, D.; Husband, M.; Trimmer, M.; “Time-temperature-dependent behaviour of a substituted poly(paraphenylene): tensile, creep, and dynamic mechanical properties in the glassy state”. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 1998, 36(16), 2971-2979.

Dimier, F.; Sbirrazzuoli, N.; Vergnes, B.; Vincent, M.; “Curing kinetics and chemorheological analysis of polyurethane formation”. *Polymer Engineering and Science*, 2004, 44(3), 518-527.

Doi, M.; Edwards, S.F.; “The theory of polymer dynamics”. Ed. Clarendon Press, Oxford, 1986.

Dolenko, A.J.; Clarke, M.R.; “Resin binders from Kraft lignin”. *Forest Products Journal*, 1978, 28(8), 41-46.

Eley, R.R.; “Thermosetting coatings - Analytical and predictive capability by chemorheology”. *American Chemical Society Symposium Series*, 1983, 227, 281-318.

Enkvist, T.U.E.; “Kraft or soda black liquor adhesive”. 1975, U.S. Patent 3,864,291.

Enns, J.B.; Gillham, J.K.; Small, R.; “TTT state diagrams of epoxy/amine thermosets”. *Polymer Preprints (American Chemical Society Division Polymer Chemistry)*, 1981, 22(2), 123-124.

Falkehag, S.I.; “Lignin in materials”. *Applied Polymer Symposium*, 1975, 28, 247-257.

Fernández, B.; Corcuera, M.A.; Marieta, C.; Mondargón, I.; “Rheokinetic variations during curing of a tetrafunctional epoxy resin modified with two thermoplastics”. *European Polymer Journal*, 2001, 37(3), 1863-1869.

Ferry, J.D.; “Viscoelastic properties of polymers”, Ed. John Wiley & Sons, 1980.

Fluent, Inc.; “Polyflow 3.9 User's guide”. Ed. Fluent Inc, 2001.

Follensbee, R.A.; Koutsky, J.A.; Christiansen, A.W.; Myers, G.E.; Geimer, R.L.; "Development of dynamic mechanical methods to characterize the cure state of phenolic resole resins". *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 47(8), 1481-1496.

Fontana, Q.P.V.; "Viscosity: thermal history treatment in resin transfer moulding process modeling". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1998, 29A, 153-158.

Forss, K.G.; Fuhrmann, A.; "Finnish plywood, particleboard, and fireboard made with a lignin-base adhesive". *Forest Products Journal*, 1979, 29(7), 39-43.

Frank, A.; "Understanding rheology of thermoplastic polymers". Ed. TA Instruments - Waters LLC, 2004.

Frank, A.; "Paints and coatings". AN036e. Ed. TA Instruments - Waters LLC, 2008a.

Frank, A.; "Thermosets and structural adhesives". AN003. Ed. TA Instruments - Waters LLC, 2008b.

Friis-Pedersen, H.H.; Pedersen, J.H.; Haussler, L.; Storm, B.K.; "Online measurement of thermal diffusivity during cure of an epoxy composite". *Polymer Testing*, 2005, 25(8), 1059-1068.

Frollini, E.; Piccolo, R.S.J.; Cerne, J.L.; De Groote, R.A.M.C.; "Acetosolv sugar-canebagasse lignin in the synthesis of phenolic type resins". *Macromolecular Reports*, 1994, A31(6-7), 1215-1223.

Fujita, Hiroshi.; Ninomiya, K.; "Dependence of mechanical relaxation spectra of linear amorphous polymers on the distribution of molecular weights". *Journal of Applied Polymer Science*, 1957, 24(106), 233-260.

Gardziella, A.; Pilato, L.A.; Knop, A.; "Phenolic Resins". Ed. Springer, 2000.

Gillham, J.K.; "Formation and properties of thermosetting and high  $T_g$  polymeric materials". *Polymer Engineering Science*, 1986, 26(20), 1429-1433

Gillham, J.K.; "A generalized time-temperature-transformation phase diagram for thermosetting systems". *38<sup>th</sup> Annual Technical Conference. Plastics Progress*, 1980, 38, 268-271.

Giesekus, H.; "A simple constitutive equation for polymer fluids based on the concept of deformation-dependent tensorial mobility". *Journal of non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1982, 11(1-2), 69-109.

Gonçalves, A.R.; Benar, P.; "Hydroxymethylation and oxidation of organosolv lignins and utilization of the products". *Bioresource Technology*, 2001, 79(2), 103-111.

Greiner, E.; *Chemical Economics Handbook*, 2008.

Halley, P.J.; Mackay, M.E.; "Chemorheology of thermosets – An overview". *Polymer Engineering Science*, 1996, 36(5), 593-736.

Han, S.; Yoon, H.G.; Suh, K.S.; Kim, W.G.; Moon, T.J.; "Cure kinetics of biphenyl epoxy-phenol novolac resin system using triphenylphosphine as catalyst". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1999, 37(6), 713-720.

Hargis, M.; Grady, B.P.; Aktas, L.; Bomireddy, K.R.; Howsman, S.; Altan, M.C.; Rose, T.; Rose, H.; "Calorimetric and rheological measurements of three commercial thermosetting prepreg epoxies". *Journal of Composite Materials*, 2006, 40(10), 873-897.

Hatakeyama, T.; Quinn, F.X.; "Thermal analysis fundamental and applications to polymer science". Ed. John Wiley & Sons, 1999.

Hinrichs, R.J.; "Rheological cure transformation diagrams for evaluating polymer cure dynamics". *American Chemical Society, Symposium Series*, 1992, 227, 187-199.

Hofmann, H.; Glasser, W.G.; "Cure monitoring of an epoxy-amine system by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA)". *Thermochimica Acta*, 1990, 166, 169-184.

Hou, T.H.; Huang, J.Y.Z.; Hinkley, J.A.; "Chemorheology of an epoxy resin system under isothermal curing". *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, 41(3-4), 819-834.

Hultsch, K.; "Basic reactors in phenolic resin formation". *Die Angewandte Chemie A*, 1948, 60, 179-184.

Hsich, H.S.Y.; Zurn, R.M.; Ambrose, R.J.; "Kinetic model of cure reactions". *American Chemical Society, Symposium Series*, 1992, 227, 187-199.

Hwang, T.R.; Lee, S.M.; Song, Y.S.; Lee, J.W.; "The study of the novolac type phenolic resins: Cure characteristics and mechanical properties". *Society of Plastic Engineers. ANTEC*, 2004.

Irving, H.S.; "Mecánica de fluidos", Ed. McGraw-Hill, 3ª Edición, 1995.

Ivankovic, M.; Incarnato, L.; Kenny, J.M.; Nicolais, L.; "Curing kinetics and chemorheology of epoxy/anhydride system". *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90(11), 3012-3019.

Kamal, M.R.; Sourour, S.; Ryan, M.; "Integrated thermo-rheological analysis of the cure of thermosets". *Technical Paper-Society of Plastics Engineers*, 1973, 19, 187-191.

Kamal, M.R.; "Thermoset characterization for moldability analysis". *Polymer Engineering and Science*, 1974, 14(3), 231-239.

Kasapis, S.; Mitchell, J.R.; "Definition of the rheological glass transition temperature in association with the concept of iso-free-volume". *International Journal of Biological Macromolecules*, 2001, 29(3), 151-160.

Kay, R.; Westwood, A.R.; "DSC investigations on condensation polymers-I: Analysis of the curing process". *European Polymer Journal*, 1975, 11(1), 25-30.

Kazayawoko, J.S.M.; Riedl, B.; Poliquin, J.; Barry, A.O.; Matuana, L.M.; "A lignin-phenol-formaldehyde binder for particleboard. Part 1". *Holzforschung*, 1992a, 46(3), 257-262.

Kazayawoko, J.S.M.; Riedl, B.; Poliquin, J.; "A lignin-phenol-formaldehyde binder for particleboard. Part 2". *Holzforschung*, 1992b, 46(4), 349-354.

Kenny, J.M.; Apicella, A.; Nicolais, L.; "A model for the thermal and chemorheological behavior of thermosets. I: Processing of epoxy-based composites", *Polymer Engineering and Science*, 1989, 29(15), 973-983.

Kenny, J.M.; Opalicki, M., L.; "Processing of short fibre/thermosetting matrix composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1996, 27(3), 229-240.

Kiuna, N.; Lawrence, C.J.; Fontana, Q.P.V.; Lee, P.D.; Selerland, T.; Spelt, P.D.M.; "A model for resin viscosity during cure in the resin transfer moulding process", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2002, 33(11), 1497-1503.

Kim, D.S.; Kim, S.C.; "Rubber modified epoxy resin. I: Cure kinetics and chemorheology", *Polymer Engineering and Science*, 1994, 34(8), 625-631.

Kim, J.T; Martin, D; Halley, P.; Kim, D.S.; "Chemorheological studies on a thermoset PU/clay nanocomposite system", *Composite Interfaces*, 2007, 14(5-6), 449-465.

Klasnja, B.; Kopitovic, S.; "Lignin-phenol-formaldehyde resins as adhesives in the production of plywood". *Holz als Roh- und Werkstoff*, 1992, 50, 282-285.

Klucakova, M.; "Rheological properties of phenolic resin as a liquid matrix precursor for impregnation of carbon-carbon composites with respect to conditions of the densification process". *Composites Science and Technology*, 2004, 64(7-8), 1041-1047.

Kreith, F.; Berger, S.A.; "Fluid mechanics", Ed. CRC, 1999.

Krzysik, A.; Young, A.R.; "A lignin adhesive system for flakeboard production". *Forest Products Journal*, 1986, 36(11-12), 39-44.

Kwan, S.K.; Subramaniam, C.N.P.; Ward, T.C.; "Diffusion time-temperature superposition of various penetrant-adhesive systems: Correlations between penetrant structure, diffusivity, and dynamic mechanical response. III". *Polymer*, 2003, 44(21), 6559-6569.

Larson, R.G.; "Constitutive equations for polymer melts and solutions". Ed. Butterworths, 1988.

Larson, R.G.; "The structure and rheology of complex fluids". Ed Oxford University Press, 1999.

Laza, J.M.; Julian, C.A.; Larrauri, E.; Rodríguez, M.; León, L.M.; "Thermal scanning rheometer analysis of curing kinetic of an epoxy resin: 2. An amine as curing agent". *Polymer*, 1998, 40(1), 35-45.

Laza, J.M.; Vilas, J.L.; Rodríguez, M.; Garay, M.T.; Mijangos, F.; León, L.M.; "Analysis of the crosslinking process of a phenolic resin by thermal scanning rheometry". *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 83(1), 57-65.

Lederer, L.; "Eine neue synthese von Phenolalkoholen". *Journal fuer Praktische Chemie*, 1894, 50, 223-226.

Lee, D.S.; Han, C.D.; "A chemorheological model for the cure of unsaturated polyester resin". *Polymer Engineering and Science*, 1987, 27(13), 955-963.

Lee, K.M.; Han, C.D.; "Effect of hydrogen bonding on the rheology of polycarbonate/organoclay nanocomposites". *Polymer*, 2003, 44(16), 4573-4588.

Lee, M.; Park, Ch.B.; Tzoganakis, C.; "Measurements and modeling of PS/supercritical CO<sub>2</sub> solution viscosities". *Polymer Engineering and Science*, 1999, 39(1), 99-109.

Leroy, E.; Dupuy, J.; Maazouz, A.; Seytre, G.; “Evolution of the coefficient of a thermal expansion of a thermosetting polymer during cure reaction”. *Polymer*, 2005, 46(23), 9919-9927.

Lesieur, M.; “Turbulence in fluids. Third revised and enlarged edition”. Ed. Kluwer Academia Publishers, 1997.

Lewis, N.G.; Lantzy, T.R.; “Introduction and historical perspective”, En: Adhesives from Renewable Resources, *American Chemical Society, Symposium Series* , 1989, 385, 13-26.

Li, P.; Coleman, D.W.; Spaulding, K.M.; McClennen, W.H.; Stafford, P.R.; Fife, D.J.; “Fractionation and characterization of phenolic resins by high-performance liquid chromatography and gel-permeation chromatography combined with ultraviolet, refractive index, mass spectrometry and light-scattering detection”. *Journal of Chromatography A*, 2001, 914, 147-159.

Li, W.; Lee, L.J. “Shrinkage control of low-profile unsaturated polyester resins cured at low temperature”. *Polymer*, 1998, 39(23), 5677-5687.

Lin, S.Y.; Lin, I.S.; “Lignin”. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Fifth, completely revised edition. Ed. VCH, 1990, A15, 305-315.

Lorenz, L.F.; Christiansen, A.W.; “Interactions of phenolic resin alkalinity, moisture content, and cure behavior”. *Industry and Engineering Chemical Research*, 1995, 34(12), 4520-4523.

Llorente, M.A.; Horta, A.; “Técnicas de caracterización de polímeros”. Universidad Nacional de Educación a Distancia, 1ª Edición, 1991.

Maazouz, A.; Texier, C.; Taha, M.; Alglave, H.; “Chemorheological study of a dicyanate ester for the simulation of the resin transfer molding process”. *Composites Science and Technology*, 1998, 58(5), 627-632.

Macaúbas, P.H.P.; Demarquette, N.R.; “Time-temperature superposition principle applicability form blends formed of immiscible polymers”. *Polymer Engineering and Science*, 2002, 42(7), 1509-1519.

Manasse, O.; “Ueber eine Synthese aromatischer Oxy-alkohole”. *Berichte dtsch. Chemie Gesellschaft*, 1894, 27, 2409-2413.

Manfredi, L.B.; De la Osa, O.; Fernández, N.G.; Vázquez, A.; “Structure-properties relationship for resols with different formaldehyde/phenol molar ratio”. *Polymer*, 1999, 40(13), 3867-3875.

Markovic, S.; Dunjic, B.; Zlatanovic, A.; Djonlagic, J.; “Dynamic mechanical analysis study of the curing of phenol-formaldehyde novolac resins”. *Thermochimica Acta*, 2001, 81(8), 1902-1913.

Martin, G.C.; Tungare, A.V.; “Modeling the structure-property-processing relationships of epoxy resins during cure”. *ANTEC*, 1989, 47, 1079-1082.

Martin, J.L.; Salla, J.M.; “Models of reaction commonly employed in the curing of thermosetting resins”. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 207, 279-304.

Martin, J.S.; Laza, J.M.; Morras, M.L.; Rodríguez, M.; León, L.M.; “Study of the curing process of a vinyl ester resin by means of TSR and DMTA”. *Polymer*, 2000, 41(11), 4203-4211.

Matuana, L.M.; Riedl, B.; Barry, A.O.; “Caracterisation cinétique par analyse enthalpique différentielle des résines phénol-formaldéhyde à base de lignosulfonates”. *European Polymer Journal*, 1993, 29(4), 483-490.

Malkin, A.Y.; “Rheology Fundamentals”. *ChemTec Publishing*, 1994

Menard, K.P.; “Dynamical mechanical analysis. A practical introduction”. Ed. CRC, 1999.

Mezger, T.G.; “The rheology handbook: For users of rotational and oscillatory rheometers”. Ed. Vincentz, 2ª Edición, 2000.

Mijovic, J.; Lee, C.H.; “Modeling of chemorheology of thermoset cure by modified WLF equation”. *Journal of Applied Polymer Science*, 1989, 37(4), 889-900.

Mijovic, J.; Kenny, J.M.; Nicolais, L.; “Comparison of kinetic and rheological evaluation of gel time for an amine-epoxy system”. *Polymer*, 1993, 34(1), 207-209.

Mijovic, J.; Wang, H.T.; “Modeling of processing of composites part II - Temperature distribution during cure”. *Sampe Journal*, 1988, 24, 42-55.

Montserrat, S.; Flagué, C.; Pagés, P.; Málek, J.; “Effect of the crosslinking degree on curing kinetics of an epoxy-anhydride system”. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995a, 56(11), 1413-1421.

Montgomery, D.C.; Peck, E.A. “Introduction to linear regression analysis”, Ed. John Wiley & Sons, 1982.

Moreno, G.; Valencia C.; De Paz, M.V.; Franco, J.M.; Gallegos, C.; “Rheology and microstructure of lithium lubricating greases modified with a reactive diisocyanate-terminated polymer: Influence of polymer addition protocol”. *Chemical Engineering and Processing*, 2008, 47(4), 528-538.

Mourant, D.; Riedl, B.; Rodrigue, D.; Yang, D.Q.; Roy, C.; “Phenol-formaldehyde-pyrolytic oil resins for wood preservation: A rheological study”. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106(2), 1087-1094.

Mussatti, F.G.; Macosko, C.W.; “Rheology of network forming systems”. *Polymer Engineering and Science*, 1973, 13(3), 236-240.

Myers, G.E.; Christiansen, A.W.; Geimer, R.L.; Follensbee, R.A.; Koutsky, J.A.; "Phenol-formaldehyde resin curing and bonding in steam-injection pressing. I. Resin synthesis, characterization, and cure behavior". *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 43(2), 237-250.

Nada, A.M.A.; El-Saied, H.; Ibrahim, A.A.; Yousef, M.A.; "Waste liquors from cellulosic industries. IV. Lignin as component in phenol formaldehyde resol resin". *Journal of Applied Polymer Science*, 1987, 33(8), 2915-2924.

Naffakh, M.; Dumon, M.; Gérard, J.F.; "Modeling the chemorheological behavior of epoxy/liquid aromatic diamine for resin transfer molding applications". *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102(5), 4228-4237.

Nam, J-D.; Seferis, J.C.; "Viscoelastic characterization of phenolic resin-carbon fiber degradation process". *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 1999, 37(9), 907-918.

Nickerson, M.T.; Paulson, A.T.; Speers, R.A.; "Time-temperature studies of gellan polysaccharide gelation in the presence of low, intermediate and high levels of co-solutes". *Food Hydrocolloids*, 2004a, 18(5), 783-794.

Nickerson, M.T.; Paulson, A.T.; Speers, R.A.; "A time-temperature rheological approach form examining food polymer gelation". *Trends in Food Science and Technology*, 2004b, 15(12), 569-574.

Nichetti, D.; "Determination of mechanical properties of silica compounds using a curing kinetic model". *European Polymer Journal*, 2004, 40(10), 2401-2405.

Nimz, H.H.; "Lignin-based wood adhesives". En: *Wood Adhesives: Chemistry and Technology*. Pizzi, A. (editor). Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 1983, 247-288.

Northey, R.A.; "Low-cost uses of lignin". En: *Materials and chemicals from biomass. American Chemical Society, Symposium*, 1992, 476, 146-175.

O'Brien, D.J.; Mather, P.T.; White S.R.; "Viscoelastic properties of an epoxy resin during cure". *Journal of Composite Materials*, 2001, 35(10), 883-904.

Oldroyd, J.G.; "On the formulation of rheological equations of state". *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 1950, A200, 523-541.

Oldroyd, J.G.; "Non-Newtonian effects in steady motion of some idealized elastic-viscous liquids". *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 1958, A245, 278-297.

Olivares, M.; Guzmán, J.A.; Natho, A.; Saavedra, A.; "Kraft lignin utilization in adhesives". *Wood Science and Technology*, 1988, 22(2), 157-165.

Olivares, M.; Aceituno, H.; Neiman, G.; Rivera, E.; Sellers, T.Jr. "Lignin-modified phenolic adhesives for bonding radiata pine plywood". *Forest Products Journal*, 1995, 45(1), 63-67.

Pascual, J.; Sautereau, H.; Verdu, J.; Williams, R.; "Thermosetting polymers". Ed. *Marcel Dekker*, 2002.

Phan-Thien, N.; Tanner, R.I.; "A new constitutive equation derived from network theory". *Journal of non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1977, 2(4), 353-365.

Park, B.D.; Riedl, B.; Hsu, E.W.; Shields, J.; "Differential scanning calorimetry of phenol-formaldehyde resins cure-accelerated by carbonates". *Polymer*, 2000, 40(7), 1689-1699.

Peng, W.; Riedl, B.; Barry, O.; "Study on the Kinetics of lignin methylation". *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 48(10), 1757-1763.

Peng, W.; "Developpement de nouveaux adhesifs bases sur des derives de la lignine". Tesis Doctoral, Universidad de Laval, 1994.

Peng, W.; Riedl, B.; “The chemorheology of phenol-formaldehyde thermoset resin and mixtures of the resin with lignin fillers”. *Polymer*, 1994, 35(6), 1280-1286.

Perrin, F.X.; Nguyen, T.M.H.; Vernet, J.L.; “Chemico-diffusion kinetics and TTT cure diagram of DGEBA-DGEBF/amine resins cured with phenol catalysts”. *European Polymer Journal*, 2007, 43(12), 5107-5120.

Piccolo, R.S.J.; Santos, F.; Frollini, E.; “Sugar cane bagasse lignin in resol-type resin: Alternative application for lignin-phenol-formaldehyde resins”. *Journal of Macromolecular Science*, 1997, A34(1), 153-164.

Polacco, G.; Vacin, O.T.; Biondi, D.; Stastna, J., Zanzotto, L.; “Dynamic master curves of polymer modified asphalt from three different geometries”. *Applied Rheology*, 2003, 13(3), 118-124.

Pranda, J.; Brezny, R.; Kosick, M.; Micko, M.M.; “Structure and performance of Kraft lignin fractions as components in resole adhesives”. *Tappi Journal*, 1991, 74(8), 176-182.

Progelhof, R.C.; Throne, J.L.; “Non-isothermal curing of reactive plastics”. *Polymer Engineering and Science*, 1975, 15(9), 690-695.

Provder, T.; “Cure characterization in product research and development”. *Journal of Coatings Technology*, 1989, 61(770), 33-50.

Ramis, X.; Salla, J.M.; “Effect of the inhibitor on the curing of an unsaturated polyester resin”. *Polymer*, 1995, 36(18), 3511-3521.

Rangarajan, P.; Bhanu, V.A.; Godshall, D.; Wilkes, G.L.; McGrath, J.E.; Baird, D.G.; “Dynamic oscillatory shear properties of potentially melt processable high acrylonitrile terpolymers”. *Polymer*, 2002, 43(9), 2699-2709.

Reghunadhan Nair, C.P.; Ninan. K.N.; “Rheological cure characterization of phosphazene-triazine polymers”. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 88(4), 908-914.

Ren, S.; Lan, Y.; Zhen, Y.; Ling, Y.; Lu, M.; “Curing reaction characteristics and phase behaviors of biphenol type epoxy resins with phenol novolac resins”. *Thermochimica Acta*, 2006, 440(1), 60-67.

Riande, E.; Díaz-Calleja, R.; Prolongo, M.G.; Masegosa, R.M.; Salom, C.; “Polymer viscoelasticity”. Ed. Marcel Dekker, 2000.

Riesen, R.; Sommerauer, H.; “Curing of reaction molding resins studied by thermoanalytical methods”. *American Laboratory*, 1983, 15(1), 30, 32, 34-37.

Rosu, D.; Mustata, F.; Cascaval, C.N.; “Investigation of the curing reactions of some multifunctional epoxy resins using differential scanning calorimetry”. *Thermochimica Acta*, 2001, 370(1-2), 105-110.

Rouison, D.; Sain, M.; Couturier, M.; “Resin transfer molding of natural fiber reinforced composites: Cure simulation”. *Composites Science and Technology*, 2004, 64(5), 629-644.

Ryan, M.E.; “Rheological and heat-transfer considerations for the processing of reactive systems”. *Polymer Engineering and Science*, 1984, 24(9), 698-706.

Sarkar, S.; Adhikari, B.; “Lignin modified phenolic resin: Synthesis optimisation, adhesive strength, and thermal stability”. *Journal Adhesion Science and Technology*, 2000, 14(9), 1179-1193.

Schramm, G.; “A practical approach to rheology and rheometry”. HAAKE, Karlsruhe, 1998.

Sebenik, A.; Vizovišek, I.; Lapanje, S.; “Determination of kinetic parameters for the reaction between phenol and formaldehyde by differential scanning calorimetry”. *European Polymer Journal*, 1974, 10(3), 273-278.

Simon, P.P.; Ploehn, H.J.; “Investigating time-temperature superpositioning in crosslinked polymers using the tube-junction model”. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 1999, 37(2), 127-142.

Singh, J.; Chawla, J.S.; “Modified phenolic resin for particle boards”. *Research and Industry*, 1991, 36(3), 184-187.

Sperling, L.H.; “Introduction to Physical Polymer Science”, Ed. John Wiley & Sons, 2<sup>a</sup> Edición, 1992.

Sun, G.; Sun, H.; Liu, Y.; Zhao, B.; Zhu, N.; Hu, K.; “Comparative study on the curing kinetics and mechanism of a lignin-based-epoxy/anhydride resin system”. *Polymer*, 2007, 48(1), 330-337.

Sun, L.; Sterling, A.M.; Pang, S.S.; Stubblefield, M.A.; “Rheological analysis of curing process of epoxy prepreg used as composite pipe joints”. *ASME Proceedings. ETCE 2002/OT-29154*, 2002.

TA Instruments; “ARES Rheometer. Rheometrics series user manual”. Ed. TA Instruments - Waters LLC, 2006.

Tajima, Y.A.; Crozier, D.; “Thermokinetic modeling of an epoxy resin I. Chemoviscosity”. *Polymer Engineering and Science*, 1983, 23(4), 186-190.

Teil, H.; Page, S.A.; Michaud, V.; Manson, J.A.; “TTT-cure diagram of an anhydride-cured epoxy system including gelation, vitrification, curing kinetics model, and monitoring of the glass transition temperature”. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 93(4), 1774-1787.

Terenzi, A.; Vedova, C.; Lelli, G.; Mijovic, J.; Torre, L.; Valentini, L.; Kenny, J.M.; “Chemorheological behaviour of double-walled carbon nanotube-epoxy nanocomposites”. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(7-8), 1862-1868.

Tobolsky, A.V.; “Properties and Structure of Polymers”. Ed. Wiley, New York, 1960.

Tsoga, A.; Kasapis, S.; Richardson, R.K.; "The rubber-to-glass transition in high sugar agarose systems". *Biopolymers*, 1999, 49(4), 267-275.

Van der Klashorst, G.H.; Cameron, F.A.; Pizzi, A.; "Lignin-based cold setting wood adhesives structural fingerjoints and glulam". *Holz als Roh und Werkstoff*, 1985, 43, 477-481.

Vázquez, G.; Antorrena, G.; González, J.; Mayor, J.; "Lignin-phenol-formaldehyde adhesives for exterior grade plywoods". *Bioresource Technology*, 1995, 51(2-3), 187-192.

Vázquez, G.; González, J.; Freire, S.; Antorrena, G.; "Effect of chemical modification of lignin on the gluebond performance of lignin-phenolic resins". *Bioresource Technology*, 1997, 60(3), 191-198.

Von Euler, H.; Adler, E.; Cedwall, J.O.; Törngren, O.; "The formation of phenol-formaldehyde resins. X. The mechanism of the hardening of resols: hardening of p-hydroxymesityl alcohol". *Arkiv foer Kemi, Mineralogi, och Geologgi*, 1942, 15A(7), 11-17.

Waage, S.K.; Gardner, D.J.; Elder, T.J.; "The effects of fillers and extenders on the cure properties of phenol-formaldehyde resin as determined by the application of thermal techniques". *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 42(1), 273-278.

Walters, K.; "Rheometry", Ed. Chapman and Hall, 1975.

Wang, J.; Laborie, M.P.G.; Wolcott, M.P.; "Comparison of model-free kinetic methods for modeling the cure kinetic of commercial phenol-formaldehyde resins". *Thermochimica Acta*, 2005, 439(1-2), 68-73

Wang, J.; Laborie, M.P.G.; Wolcott, M.P.; "Aplication of beam mechanics to sensing the cure development of wood-phenolic joints by dynamic mechanical analysis". *Thermochimica Acta*, 2007, 465 (1-2), 18-24.

Wang, M.; Wei, L.; Zhao, T.; “Cure study of addition-cure-type and condensation-addition-type phenolic resins”. *European Polymer Journal*, 2005, 41(5), 903-912.

Wang, X.M.; Riedl, B.; Christiansen, A.W.; Geimer, R.L.; “The effects of temperature and humidity on phenol-formaldehyde resin bonding”. *Wood Science Technology*, 1995, 29(4), 253-266.

Weisberg, S.; “Applied linear analysis”, Ed. John Wiley & Sons, 5ª Edición, 2005.

Wen, L.; Lee, L.J.; “Shrinkage control of low-profile unsaturated polyester resins cured at low temperature”. *Polymer*, 1998, 39(23), 5677-5687.

Wennerblom, A.B.; Karlsson, A.H.; “Process for preparation of lignin resin”. 1976, U.S. Patent 3,940,352.

Wilcox, D.C.; “Turbulence modeling for CFD”. Ed. DCW, 1993.

Williams, M.L.; Landel, R.F.; Ferry, J.D.; “The temperature dependence of relaxation mechanism in amorphous polymers and other glass-forming liquids”. *Journal of the American Chemistry Society*, 1955, 77(14), 3701-3707.

White, J.; “Principles of polymer engineering rheology”. Ed. John Wiley & Sons. 1990.

White, J.L.; Metzner, A.B.; “Development of constitutive equations for polymeric melts and solutions”. *Journal of Applied Polymer Science*, 1963, 7(5), 1867-1889.

Wooten, A.L.; Sellers, T.Jr.; Tahir, P.Md.; “Reaction of formaldehyde with lignin”. *Forest Products Journal*, 1988, 38(6),45-46.

Yang, Y.S.; Lee, L.J.; “Rheometric studies of unsaturated polyester resins”. *Polymer Process Engineering*, 1987, 5(3-4), 327-356.

Yeddanapalli, L.M.; Francies, D.J.; “Kinetics and mechanism of the alkali-catalyzed condensation of o- and p-methylol phenols by themselves and with phenol”. *Makromolekulare Chemie*, 1962, 55, 74-86.

Yu, H.; Mhaisalkar S.G.; Wong E.H.; Khoo G.Y.; “Time-temperature transformation (TTT) cure diagram of a fast cure non-conductive adhesive”. *Thin Solid Films*, 2006, 504(1-2), 331-335.

Zhamu, A.; Jana, A.; Salehi-Khojin, A.; Kolodka, E.; Gan, Y.X.; Zhong, W.H.; “Chemorheology of reactive graphitic nanofiber-reinforced epoxy as a composite matrix”. *Composite Interfaces*, 2007, 14(3), 177-198

Zhao, L.; Hu, X.; “A variable reaction order model for prediction of curing kinetics of thermosetting polymers”. *Polymer*, 2007, 48(20), 6125-6133.