



Determinación del tiempo de gel de una resina termoestable mediante reometría oscilatoria.

Apellido, nombre	Balart Gimeno, Rafael Antonio (rbalart@mcm.upv.es) Moreno García, Virginia (vmorgar1@upvnet.upv.es) Gómez Caturla, Jaume (jaugoca@epsa.upv.es) Tejada Oliveros, Ramón (rateol@epsa.upv.es) Ivorra Martínez, Juan (juaivmar@epsa.upv.es)
Departamento	Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales (DIMM)
Centro	Escuela Politécnica Superior de Alcoy (EPSA) Universitat Politècnica de València (UPV)

1 Resumen de las ideas clave

En este artículo abordamos un tema de gran interés en el campo del **procesado** de materiales **compuestos**, la determinación del **tiempo de gel** (t_{gel}) de una resina termoestable. Este parámetro, característico de cada sistema termoestable, indica el tiempo que se dispone para **moldear** el material compuesto, con una correcta impregnación del refuerzo con la resina termoestable, desde que se inicia la reacción de entrecruzamiento. Para ello, vamos a definir las bases de una de las técnicas más empleadas en la caracterización del **tiempo de gel**, la **reometría oscilatoria**.

2 Introducción

Los materiales **compuestos** de matriz polimérica están formados por la combinación de una **matriz** de tipo polimérico (termoplástico, termoestable o elastomérica), en la que se encuentran embebidas las **fibras de refuerzo**. Mientras la **fibra** de refuerzo básicamente aporta **propiedades mecánicas** al material compuesto, la **matriz** polimérica aporta otras funciones como **transmitir** esfuerzos a la fibra por cortadura, dar **cohesión** al compuesto, **proteger** las fibras de agentes externos, **evitar** la propagación de **grietas**, entre otras. Además de la mencionadas, una de las funciones más relevantes de la matriz polimérica es la **procesabilidad**. El empleo de matrices poliméricas, fundamentalmente de tipo termoestable, facilita en gran medida los procesos de fabricación de materiales compuestos.

La **versatilidad** de las resinas **termoestables** frente a los polímeros termoplásticos o elastómeros no es arbitraria. En general, las resinas termoestables se suministran como **resinas líquidas** de colada. Ello facilita enormemente el procesado de materiales compuestos, ya que la resina termoestable es fácilmente moldeable, y una vez ha endurecido (o entrecruzado), adquiere consistencia de sólido rígido que mantiene las fibras en las posiciones deseadas y da cohesión a la combinación fibra/matriz como material de altas prestaciones. Como podrás intuir, la **matriz** termoestable desempeña una **doble función** en el procesado: en estado líquido, permite **moldear** la geometría de la pieza o componente que se desea fabricar, y una vez endurecida, la resina aporta **cohesión** global al material compuesto, manteniendo las fibras en las posiciones y direcciones diseñadas. De manera gráfica, el proceso de entrecruzamiento de una resina termoestable se puede resumir en la **Figura 1**.

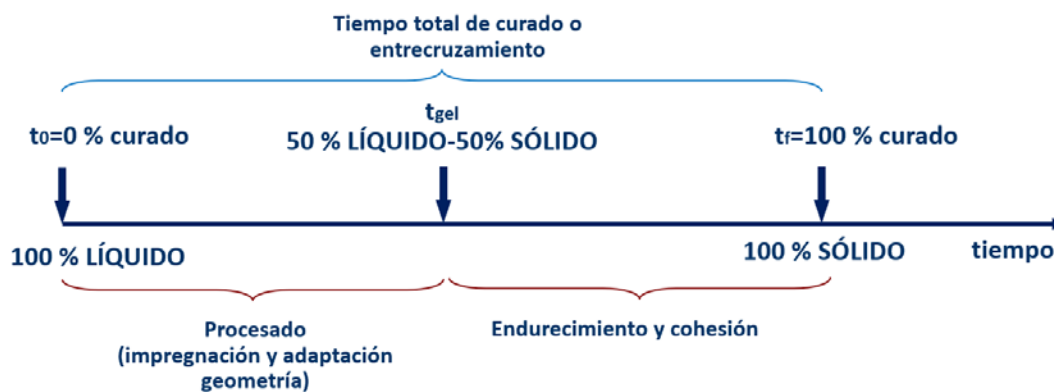


Figura 1. Representación esquemática del eje de tiempo en el que se produce el entrecruzamiento de una resina termoestable desde el estado líquido al estado sólido.

De manera general, se puede establecer que el proceso de fabricación de un compuesto con matriz polimérica consta de 3 etapas.

1. **Impregnación** del refuerzo.
2. **Adaptación** a las formas deseadas.
3. **Endurecimiento y cohesión** del material compuesto.

El **tiempo de gel** (t_{gel}), tal y como puedes apreciar en la **Figura 1**, representa el punto a **mitad camino** en el proceso de **entrecruzamiento** de una resina termoestable. En cierta manera, podemos pensar en este, como el momento en el que la reacción de entrecruzamiento alcanza un punto en que el material está a mitad camino entre el estado inicial (100% líquido), y el final (100% sólido). Con un símil no muy riguroso, podríamos asimilar que, en el punto de gel, el material presenta un 50% de líquido y un 50% de sólido. A este estado intermedio, se le denomina **gel**, ya que este es un estado intermedio entre el sólido y el líquido (piensa, por ejemplo, en la consistencia de una gelatina y, más o menos, esta es la consistencia de una resina cuando alcanza su punto de gel). **Antes** de alcanzar el punto de gel, es posible **manejar la resina** aprovechando sus propiedades de líquido; así, antes del punto de gel, es posible **impregnar** las fibras de refuerzo con la resina, así como **adaptar la forma** de las fibras a la geometría de la pieza diseñada. Una vez se **alcanza el punto o tiempo de gel**, ya no es posible manipular la resina en estado líquido, y las acciones de **procesado** quedan, prácticamente, **restringidas**. Por encima del tiempo de gel, la reacción de entrecruzamiento o curado continúa avanzando progresivamente con el tiempo, hasta que se completa la reacción y se obtiene la resina completamente curada en estado sólido.

Dada la relevancia que adquiere el **tiempo de gel**, es importante conocer las técnicas para su **determinación**. Si bien son diversas las técnicas que pueden aportar esta información, la **reometría oscilatoria** es una de las más empleadas en la estimación de este **parámetro** característico de cada resina. Además, es importante tener en cuenta que el t_{gel} , no solo **depende** del tipo **resina**, sino de los **aditivos** que incorpora (acelerantes, inhibidores, iniciadores, etc.) y, evidentemente, de la **temperatura**.

2 Objetivos

El objetivo de este artículo docente es que puedas **deducir** la utilidad de la técnica de **reometría oscilatoria** para la **estimación** del tiempo de gel (t_{gel}) de una resina termoestable, así como **razonar** las **repercusiones** de este parámetro en el campo del **procesado** de materiales compuestos. Como objetivos parciales, se pretende que seas capaz de **deducir** las **expresiones** que rigen el comportamiento **mecánico-dinámico** en **sólidos** puramente elásticos y **líquidos** puramente viscosos y, con ello, poder **identificar** los **parámetros** para el seguimiento de la **reacción** de entrecruzamiento de una resina termoestable mediante reometría oscilatoria.

3 Desarrollo

3.1 Análisis del comportamiento mecánico-dinámico de sólidos puramente elásticos

Empecemos con uno de los retos de este artículo docente. Vamos a abordar el **análisis** o respuesta de un **sólido elástico** cuando se somete a un **estado tensional dinámico**. Como ya sabes, el elemento físico que describe el comportamiento de sólidos

elásticos es un **muelle** o **resorte**, y la ley física que relaciona las tensiones (σ) y las elongaciones (ε) en estos sistemas es la **Ley de Hooke (ecuación 1)**. En esta expresión, "E", representa el módulo elástico del material y es un valor constante [1, 2].

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad \text{ecuación 1}$$

Pues bien, veamos cuál es la respuesta (elongación, ε), cuando la tensión aplicada es una tensión de tipo dinámico, digamos, una tensión de tipo senoidal sin desfase inicial ($\delta_0 = 0$), por ejemplo, tal y como se indica en la **ecuación 2**.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta_0) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad \text{ecuación 2}$$

Donde " σ_0 " es la amplitud de la onda senoidal de tensión, y es un valor constante, " ω " representa la frecuencia angular y también es un valor constante. Finalmente, "t", representa la variable tiempo.

Si despejas la elongación, ε , en la **ecuación 1**, y sustituyes el valor de σ por la onda senoidal de la **ecuación 2**, obtienes la **ecuación 3**.

$$\varepsilon(t) = \frac{1}{E} \cdot \sigma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) = \frac{\sigma_0}{E} \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad \text{ecuación 3}$$

Si consideramos que " σ_0 " y "E" son constantes del sistema elástico, la **ecuación 3** se puede escribir como:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \rightarrow \varepsilon_0 = \frac{\sigma_0}{E} \quad \text{ecuación 4}$$

Ahora te proponemos que intentes representar gráficamente la variación de la onda de tensión dinámica (**ecuación 2**), $\sigma(t)$, y la onda de elongación dinámica (**ecuación 4**), $\varepsilon(t)$, en función del tiempo, o para mayor comodidad en función de $\omega \cdot t$, en el intervalo $0 - 2\pi$, por ejemplo. Obtendrás un gráfico como el que se muestra en la **Figura 2**.

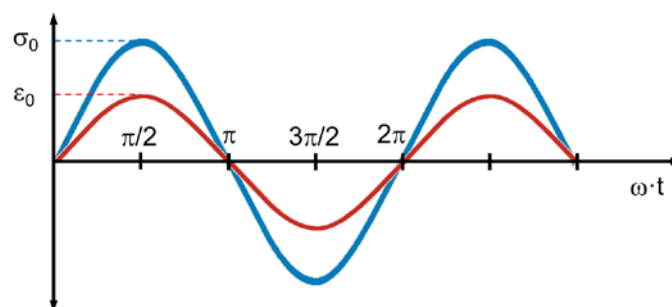


Figura 2. Representación de la variación de la onda de tensión dinámica, $\sigma(t)$ aplicada (curva de color azul), y de la elongación dinámica, $\varepsilon(t)$ obtenida (curva de color rojo), en un sólido puramente elástico.

Si **analizas** con detalle la representación gráfica (o simplemente las expresiones correspondientes), de ambas funciones, te darás cuenta de que **no hay desfase** (δ) entre ellas. Así pues, en la onda de tensión dinámica $\sigma(t)$, encontramos un máximo en $\pi/2$ y, de forma paralela, también se obtiene un máximo en la función de elongación dinámica, $\varepsilon(t)$ para $\pi/2$. En este caso, podemos afirmar que ambas **ondas** están **en fase** o que el **ángulo de desfase** $\delta=0$.

Además, otra particularidad de los **sólidos elásticos** (piensa en un muelle), son capaces de **almacenar** energía elástica. De hecho, cuando se aplica una fuerza a un muelle, este se estira, pero tiene la capacidad de almacenar energía elástica, que emplea para volver a su posición o estado inicial cuando cesa la fuerza aplicada. **Recuerda** esta capacidad de **almacenamiento** de **energía** de los sólidos elásticos, ya que será interesante más adelante cuando analicemos el comportamiento mecánico dinámico de materiales viscoelásticos.

3.2 Análisis del comportamiento mecánico-dinámico de líquidos puramente viscosos

Ahora que ya has desarrollado la metodología para el análisis de la respuesta o elongación dinámica $\varepsilon(t)$, con la acción de una tensión dinámica $\sigma(t)$, te proponemos que intentes realizar el mismo análisis en el caso de **líquidos puramente viscosos**. Para ello, debes tener en cuenta que el **elemento físico** que representa el comportamiento de un líquido viscoso es un **émbolo**, y que la **ley física** que relaciona las tensiones aplicadas con las elongaciones es la **Ley de Newton** (para fluidos newtonianos) (**ecuación 5**). Esta expresión sugiere que hay una relación de proporcionalidad entre la tensión aplicada (σ), y la variación de la elongación con el tiempo ($d\varepsilon/dt$). Esta constante de proporcionalidad sería la equivalente al módulo viscoso del material o **viscosidad** (η), y también es un valor **constante** para un determinado líquido (newtoniano) ^[1, 2].

$$\sigma = \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} \quad \text{ecuación 5}$$

Pues bien, veamos cuál es la respuesta (elongación, ε), cuando la tensión aplicada es una tensión de tipo dinámico, como la que se indica en la **ecuación 2**). En este caso, la **ecuación 5**, se puede escribir de la siguiente manera (**ecuación 6**).

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{\eta} \cdot \sigma \quad \text{ecuación 6}$$

Si sustituyes el valor de la tensión σ en la **ecuación 6** por el valor de la tensión dinámica $\sigma(t)$ (**ecuación 2**), obtienes:

$$d\varepsilon = \frac{1}{\eta} \cdot \sigma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \cdot dt \quad \text{ecuación 7}$$

Quedando una ecuación diferencial que se puede integrar de forma sencilla, al tener los diferenciales separados (**ecuación 8**).

$$\int d\varepsilon = \int \frac{1}{\eta} \cdot \sigma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \cdot dt \quad \text{ecuación 8}$$

Resolviendo ambas integrales (y considerando que las constantes de integración se pueden despreciar a efectos prácticos), se obtiene la siguiente relación.

$$\varepsilon(t) = \frac{1}{\eta} \cdot \sigma_0 \cdot \frac{-\cos(\omega \cdot t)}{\omega} \quad \text{ecuación 9}$$

De nuevo, si tienes en cuenta que la viscosidad "η", la amplitud de la onda de tensión aplicada "σ₀", y la frecuencia angular "ω", son constantes, la ecuación anterior se puede expresar como:

$$\varepsilon(t) = -\varepsilon_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad \text{ecuación 10}$$

Ahora ya dispones de las expresiones que rigen la evolución de la tensión dinámica aplicada, σ(t) y la respuesta o elongación dinámica, ε(t) en un líquido puramente viscoso. De la misma manera que has realizado previamente, intenta **representar gráficamente** ambas funciones en función de ω·t y compáralas con las que se muestran en la **Figura 3**.

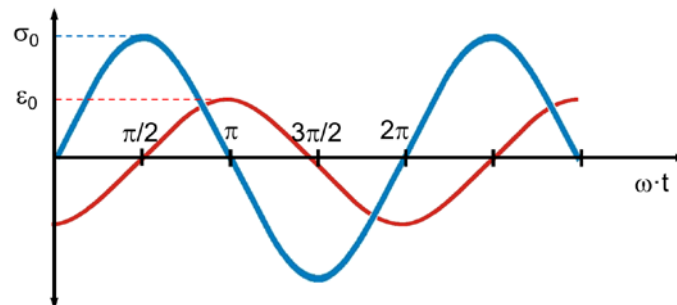


Figura 3. Representación de la variación de la onda de tensión dinámica, σ(t) aplicada (curva de color azul), y de la elongación dinámica, ε(t) obtenida (curva de color rojo), en un líquido puramente viscoso.

Si **analizas** con detalle el gráfico te darás cuenta de que hay un claro **desfase** entre la tensión aplicada, σ(t) y la elongación producida, ε(t). Para conocer la magnitud de este desfase, puedes realizar el mismo análisis anterior. Así, por ejemplo, el primer **máximo** de la tensión dinámica, σ(t), se produce para un valor de ω·t de π/2. Sin embargo, el primer máximo de la función de elongación dinámica se produce para un valor de ω·t = π, indicando, claramente, que existe un **desfase de π/2** entre la tensión aplicada, σ(t), y la elongación producida, ε(t). También se puede entender este desfase como que la respuesta (elongación, ε(t)), presenta un **retardo** de π/2 con respecto a la tensión aplicada. También podrías haber llegado a esta conclusión analizado las expresiones que rigen la tensión aplicada, σ(t)=σ₀· sin(ω·t) (**ecuación 2**), y la elongación

producida, $\varepsilon(t) = -\varepsilon_0 \cdot \cos(\omega \cdot t)$ (ecuación 10). De análisis **trigonométrico** sabrás que la función seno y coseno están desfasadas 90° o $\pi/2$. Así pues, en comportamiento mecánico-dinámico de líquidos puramente viscosos, el ángulo de desfase entre la tensión aplicada y la elongación producida, $\delta = \pi/2$.

Además, otra particularidad de los **líquidos puramente viscosos** (piensa en un émbolo que contiene un líquido viscoso), no almacenan energía; más bien, la **disipan** (o la **pierden**). Recuerda esta particularidad cuando describamos el comportamiento de materiales viscoelásticos.

3.3 Comportamiento mecánico-dinámico en materiales viscoelásticos

En los apartados anteriores, hemos analizado con detalle la respuesta de sólidos puramente elásticos y líquidos puramente viscosos, pero ¿cómo será el **comportamiento** de un material que muestre parte de comportamiento elástico, y parte de comportamiento viscoso, es decir, un material **viscoelástico**? Pues como habrás intuido, se obtiene un comportamiento **intermedio** entre la respuesta de un sólido puramente elástico y la de un líquido puramente viscoso, con un ángulo de desfase, δ , comprendido entre 0° (sólido puramente elástico) y 90° (líquido puramente viscoso). Esta situación se muestra en la **Figura 4**. Para los **sólidos elásticos**, los fasores de tensión y de elongación de las ondas dinámicas están en **fase** ($\delta = 0^\circ$). La constante propia del material puramente elástico se denomina **módulo elástico**, como ya hemos visto previamente. En lo referente a los **líquidos puramente viscosos**, el fasor correspondiente a la onda de elongación está **desfasado** 90° (retardo) con relación al fasor de la onda de tensión aplicada. La **constante** que relaciona las tensiones y la velocidad de variación de las elongaciones es la **viscosidad**.

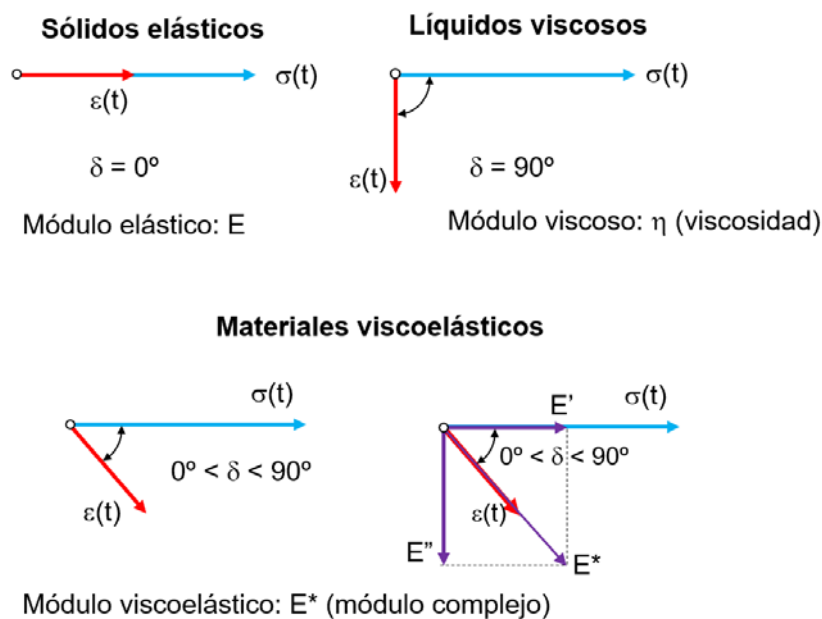


Figura 4. Representación esquemática de los fasores correspondientes a las ondas de tensión (rojo) y elongación (azul) en sólidos puramente elásticos, líquidos puramente viscosos, y materiales viscoelásticos.

En los materiales **viscoelásticos**, el ángulo de **desfase** varía entre 0° - 90° , según la naturaleza del material. En este caso, la **constante** viscoelástica propia del material se denomina **módulo complejo**, se designa como E^* y está alineado con el fasor de elongación [3-5]. El módulo complejo, E^* , se puede **descomponer** en dos componentes. Una **alineada** con el fasor de tensiones ($\delta = 0$), que, evidentemente está ligada a la naturaleza de sólido elástico. ¿Recuerdas que anteriormente hemos dicho que los **sólidos elásticos almacenan** energía?; pues esta componente, en fase con la tensión aplicada, se denomina **módulo de almacenamiento**, y se representa como E' . De manera análoga, el módulo complejo, E^* , también se puede descomponer en una componente **desfasada 90°** en relación con el fasor de la onda de tensión. Como podrás intuir, esta componente, está ligada a la naturaleza de líquido del material. ¿Recuerdas que previamente hemos razonado que los **líquidos no almacenan** energía, sino más bien la **disipan o pierden**?; pues bien, esta componente del módulo complejo desfasada 90° con el fasor de tensiones, se denomina **módulo de pérdidas**, y se designa como E'' .

3.4 Determinación del punto/tiempo de gel de una resina termoestable mediante reometría oscilatoria

Ahora que ya dispones de las herramientas y conceptos necesarios, ya te puedes hacer una idea de la **utilidad** de la **técnica** de **reometría oscilatoria** en el seguimiento de una **reacción de curado** de una resina termoestable, así como en la determinación del **tiempo de gel**. Para ello, debes tener en cuenta que el proceso de curado de una resina termoestable se inicia en el estado líquido ($\delta \approx 90^\circ$), y después de un proceso de reacción entre resina y endurecedor, con la ayuda de iniciadores, catalizadores, y/o acelerantes, se alcanza el estado sólido ($\delta \approx 0^\circ$). En reometría oscilatoria, se coloca una muestra líquida entre dos platos (o entre un plato y un cono) y se somete a un esfuerzo de torsión/cizalla, de tipo dinámico, tal y como se indica en la **Figura 5**. La reometría oscilatoria (también denominada plato-plato, o cono-plato, según la geometría) permite llevar a cabo el **seguimiento** del **módulo de almacenamiento** a cizalla (G'), y de **pérdidas** (G''), así como la evolución del **ángulo de desfase**, δ , a medida que transcurre el tiempo, para una temperatura de curado constante.

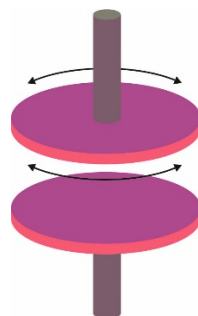


Figura 5. Representación esquemática del funcionamiento de un reómetro oscilatorio de tipo plato-plato. El plato inferior permanece fijo, y el plato superior, realiza oscilaciones de tipo torsión/cizalla que permiten realizar un seguimiento de la elongación dinámica, que es la base para la obtención de los valores de G' , G'' , y δ .

Un gráfico típico de curado/entrecruzamiento de una resina termoestable, se muestra en la **Figura 6**. Este se corresponde con el curado isotérmico (60°) de una resina de tipo epoxi, en función del tiempo. En dicho gráfico se distinguen varias zonas

claramente identificadas. En la zona sombreada de color **rojo**, la resina se encuentra en **estado líquido** ($\delta \approx 90^\circ$), y **no** ha empezado la **reacción** de entrecruzamiento. En la zona sombreada **azul** de la derecha del gráfico, el ángulo de desfase es prácticamente cero ($\delta \approx 0^\circ$), indicando que la resina **está completamente entrecruzada** y ha adquirido un comportamiento de **sólido** elástico. En la zona intermedia, de color blanco, se produce la reacción de entrecruzamiento. En el gráfico también se muestra la evolución del módulo de almacenamiento en torsión/cizalla (**G' - curva de color rojo**), el módulo de pérdidas (**G'' - curva de color azul**), y el ángulo de desfase (**δ - curva de color negro**). Como es de esperar, a medida que avanza la reacción de entrecruzamiento, el módulo de almacenamiento (representativo del comportamiento sólido), incrementa hasta que alcanza un valor máximo asintótico, indicativo de la finalización de la reacción en entrecruzamiento. El ángulo de **desfase**, δ , también aporta información sobre el inicio (empieza a descender el ángulo desde valores iniciales cercanos a 90°), y final de la reacción (cuando el valor de δ empieza a estabilizarse en valores cercanos a 0°).

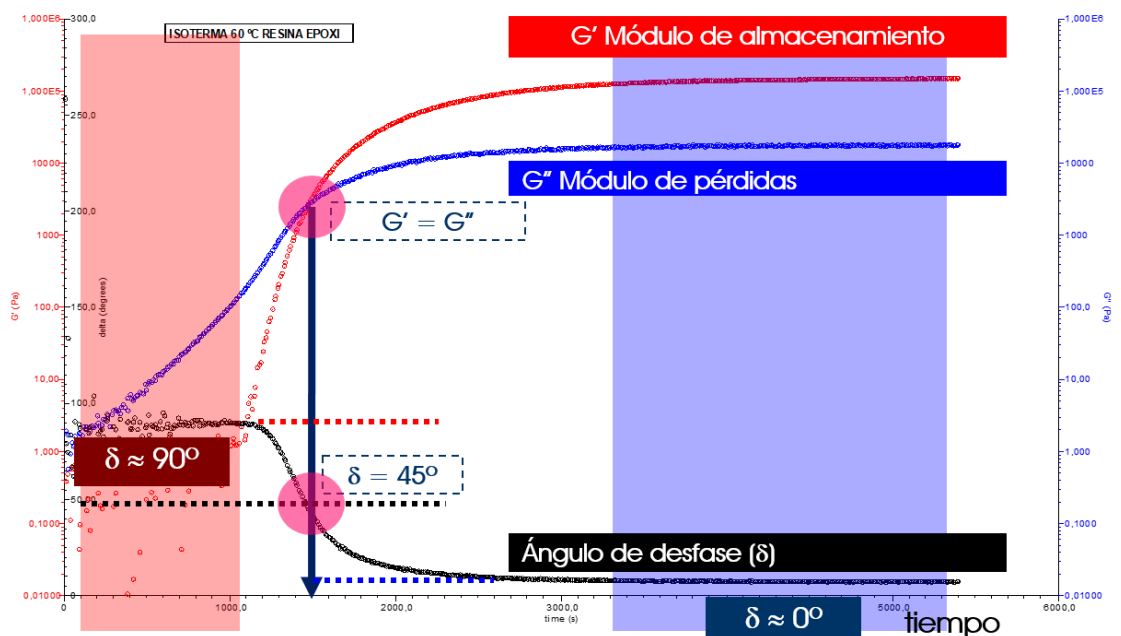


Figura 6. Gráfico de proceso de entrecruzamiento obtenido para una resina epoxi a 60°C en función del tiempo, mediante reometría oscilatoria de tipo plato-plato. Se muestra la evolución de G' , G'' , y δ .

Además de esta información tan interesante sobre el proceso de entrecruzamiento (inicio y final), esta técnica de reometría, también permite **estimar** el **punto/tiempo de gel** (t_{gel}). Como hemos descrito previamente, el estado de gel representa un estado de agregación de la materia que está a mitad camino entre líquido ($\delta = 90^\circ$) y sólido ($\delta = 0^\circ$). Teniendo en cuenta estas consideraciones, ¿para **qué** valor de **ángulo** de desfase, δ , crees que se alcanza el punto/tiempo de gel? Evidentemente, el punto medio entre $\delta = 90^\circ$ (líquido) y $\delta = 0^\circ$ (sólido), es $\delta = 45^\circ$. Además, teniendo en cuenta la relación trigonométrica entre el módulo de almacenamiento y de pérdidas, se puede establecer la **ecuación 11**, que representa el factor de amortiguamiento dinámico o la cantidad de energía disipada en relación con la energía almacenada.



$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}; \text{ si es en torsión o cortadura, } \tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{ecuación 11}$$

Como ya sabes, $\tan 45^\circ = 1$, con lo cual, teniendo en cuenta la **ecuación 11**, se tiene que, en el **punto de gel**, $G'' = G'$, que en el gráfico se identifica como el punto de **corte** entre las curvas del **módulo de almacenamiento**, G' , y la curva de evolución del **módulo de pérdidas**, G'' (este punto se denomina "**crossover**"). De esta manera, ya dispones de una herramienta de gran utilidad para estimar el tiempo de gel de una resina termoestable y, en consecuencia, conocer el tiempo del que dispones para **procesar** el laminado o estructura de material compuesto, una vez se ha iniciado la reacción de entrecruzamiento de la resina.

4. Conclusiones

El **tiempo de gel** de una resina termoestable (t_{gel}), es un parámetro de gran relevancia para el **procesado** de materiales compuestos. Este punto representa el tiempo del que dispones para llevar a cabo el proceso de **impregnación** de las fibras, así como su **moldeo** según la geometría deseada, antes de que la resina alcance un estado de gel (a mitad camino entre líquido y sólido), y ya no te permita completar estas acciones. El análisis mediante **reometría oscilatoria** representa una herramienta de gran utilidad en el seguimiento de las reacciones de entrecruzamiento/curado, de resinas termoestables, ya que esta técnica permite estudiar la evolución del **módulo de almacenamiento (G')**, y de **pérdidas (G'')**, así como el **ángulo de desfase, δ** , a lo largo del tiempo, para una determinada temperatura de curado isotérmico. Teniendo en cuenta que el ángulo de desfase de la onda de tensión dinámica, y la onda de elongación dinámica en sólidos puramente elásticos es $\delta = 0^\circ$, y que este desfase es de 90° en líquidos puramente viscosos, es posible seguir una reacción de entrecruzamiento de una resina líquida ($\delta \approx 90^\circ$), hasta su curado completo ($\delta \approx 0^\circ$). El punto de gel o tiempo de gel se puede determinar fácilmente considerando que se encuentra a **mitad camino** entre el comportamiento de un líquido ($\delta = 90^\circ$) y un sólido ($\delta = 0^\circ$). Así pues, cuando se alcanza un valor de $\delta = 45^\circ$, punto intermedio entre $90^\circ - 0^\circ$, se considera que el material alcanza la **gelificación**. Este punto, se corresponde con el punto de cruce entre las curvas correspondientes a la evolución del módulo de almacenamiento (G'), y del módulo de pérdidas (G'').

5. Referencias

- [1] Phan-Thien, Nhan "Understanding viscoelasticity", Ed. Springer (2002).
- [2] Aklonis, John J. "Introduction to polymer viscoelasticity". John Wiley & Sons (1983).
- [3] Ward, I.M., Sweeney, J. "An introduction to the mechanical properties of solid polymers". John Wiley & Sons (2004).
- [4] Ferry, John D. "Viscoelasticity properties of polymers". John Wiley & Sons (1980).
- [5] Valiente Camacho, A, "Curso de comportamiento mecánico de materiales, elasticidad y viscoelasticidad.". García-Maroto Editores (2014).