

COMPUESTOS DE MATRIZ EPOXY. UN ESTUDIO DEL ENSANCHAMIENTO DOPPLER EN COINCIDENCIA DE LA LÍNEA DE ANIQUILACIÓN ELECTRÓN-POSITRÓN

EPOXY MATRIX COMPOSITES. A STUDY OF DOPPLER BROADENING OF THE ELECTRON POSITRON ANNIHILATION COINCIDENCE LINE

S. Tognana^{1,2}, W. Salgueiro¹, C. Macchi^{1,3} y A. Somoza^{1,4}

¹IFIMAT, Facultad de Ciencias Exactas, UNCentro, Pinto 399, B7000GHG Tandil

²Becario CONICET, Argentina

³Investigador Asistente, CONICET, Argentina

⁴Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires

e-mail: wsalgue@exa.unicen.edu.ar

Se estudian materiales compuestos de matriz epoxy con carga de partículas de aluminio con fracción de volumen en el rango entre 0 % y 30 %. Como herramienta experimental de análisis se utilizó la técnica de ensanchamiento Doppler en coincidencia (CDB) del pico gamma de 511 keV proveniente de la aniquilación electrón-positrón. Los resultados CDB se analizan tomando como referencia materiales puros adecuados; en este caso, las distribuciones correspondientes al aluminio, carbono y oxígeno. De las distribuciones resultantes se puede inferir que el mecanismo de aniquilación preponderante se produciría con electrones de este último elemento. Se discuten los resultados obtenidos en el marco de los reportados para otros polímeros y se brinda información microestructural acerca de los compuestos epoxy con carga metálica, posibilitando analizar las modificaciones que se generan en la matriz como consecuencia de la inclusión de la carga.

Palabras Clave: Compuestos de matriz epoxy, Ensanchamiento Doppler en Coincidencia, Aniquilación de Positrones

Epoxy composites with aluminum charge are studied. The volume fraction of charge was selected in the range between 0 % and 30 %. The Coincidence Doppler Broadening Technique (CDB) of positron-electron annihilation gamma peak of 511 keV was used as experimental tool. The CDB results are analyzed using as a reference pure materials as Aluminum, Carbon and Oxygen. From the experimental distributions it is possible to conclude that Oxygen is included in the main mechanism of annihilation. The results are discussed using that reported in the bibliography for another polymers. Microstructural information about the epoxy composites with metallic charge are given, becoming possible to study the modifications produced in the polymer matrix as consequence of charge inclusion.

Keywords: Epoxy Matrix Composites, Coincidence Doppler Broadening, Positron Annihilation.

I. INTRODUCCIÓN

En el marco de investigaciones en compuestos de matriz epoxy que se desarrollan desde 1998 por autores de este trabajo⁽¹⁻⁴⁾ se presentan resultados de la aplicación de la novedosa técnica CDB de espectroscopia positrónica aplicada al estudio de los mencionados materiales, en particular compuestos de matriz epoxy con carga metálica de aluminio. La microestructura de este tipo de compuesto se ve fuertemente afectada por la inclusión de partículas. Dada la gran sensibilidad de las técnicas positrónicas a defectos con volumen abierto asociado se han obtenido importantes resultados que en particular posibilitaron evaluar las tensiones internas que se producirían en el compuesto durante el proceso fabricación del mismo^(4,5).

El presente trabajo es continuación de trabajos publicados recientemente por los autores^(5,6) profundizando el análisis de los resultados obtenidos con la novedosa técnica CDB aplicada al estudio de

materiales de avanzada como lo constituyen los compuestos de matriz polimérica.

Con respecto a las técnicas positrónicas es importante destacar que se basan en el análisis de la información resultante del proceso de aniquilación electrón-positrón. El positrón, antipartícula del electrón, es estable en el vacío sin embargo en la materia se aniquila con un tiempo de vida del orden de algunas centenas de ps. Los positrones se pueden aniquilar mediante diferentes procesos a saber: como positrón libre se puede aniquilar con un electrón, o se puede asociar con un electrón del medio para formar un estado ligado denominado Positronio (Ps)^(7,8). La formación de Ps es posible en el volumen libre en polímeros y en medios porosos, sin embargo no se observa la formación de Positronio en metales. El Ps exhibe dos estados: triplete (o-Ps) y singulete (p-Ps) con una razón de formación 3/1 entre ellos. El estado triplete se caracteriza por un tiempo de vida de aniquilación en el vacío de 142 ns, sin embargo este

tiempo de vida se ve reducido al orden de algunos ns como consecuencia de la posibilidad de seguir otra vía de aniquilación denominada *pick-off* donde el positrón del par se aniquila con un electrón del medio material (distinto del electrón ligado con que forma positronio). La medición del tiempo de vida de aniquilación por *pick-off* permite obtener información sobre el volumen libre y asimismo porosidad en el medio donde se produjo la aniquilación. En particular se puede determinar tamaños del sitio de aniquilación del positronio por *pick-off* haciendo uso de expresiones semiempíricas muy bien establecida. Ver por ejemplo referencias^(8,9).

La aniquilación del par electrón-positrón produce, en el caso más probable, dos fotones gamma antiparalelos de 511keV, en el sistema centro de masa, pero en el sistema de laboratorio existe un pequeño corrimiento en energía debido al momento del electrón que en el medio donde se produce la aniquilación tiene energías térmicas. Aplicando leyes de conservación del cuadrimomento se obtiene como resultado un corrimiento en energía de la línea de aniquilación de 511 keV determinado por la expresión: $\Delta E = (1/2) c p_L$, siendo p_L la componente del momento del electrón en la dirección de emisión de los fotones gamma y c la velocidad de la luz en el vacío. Debido a que la cantidad de movimiento \mathbf{p} del electrón es una variable simétricamente distribuida en todo el ángulo sólido, la componente longitudinal p_L toma todos los valores entre cero y $|\mathbf{p}|$, produciendo como consecuencia, un ensanchamiento Doppler en el pico de aniquilación, que contiene información acerca de la cantidad de movimiento de los electrones en el entorno del sitio en donde se aniquila el positrón^(10,11). Entre las técnicas de Ensanchamiento Doppler de aniquilación de positrones, la técnica CDB posibilita obtener información microestructural más detallada brindando, en particular, datos experimentales del entorno químico donde se produce la aniquilación^(11,12). En la Fig. 1 se presenta un diagrama de niveles que constituye el resultado típico que se obtiene con esta técnica a la salida de datos. Los ejes de coordenadas x e y corresponden a la energías colectadas por cada detector respectivamente que específicamente brindan información sobre cada uno de los fotones gamma de 511 keV provenientes del mismo proceso de aniquilación electrón-positrón. Un corte diagonal en el diagrama de niveles por la línea a 45° indicada en la misma figura permite obtener la distribución de cantidad de movimiento del electrón denominado espectro CDB.

El análisis de los espectros CDB para metales puros ha sido discutido en detalle en la bibliografía^(10,11). Asimismo es posible calcular la distribución de cantidad de movimiento correspondiente a cada estado electrónico haciendo uso de funciones de onda del átomo libre en el marco del modelo de partícula independiente⁽¹¹⁾. Existe

bibliografía vinculada a la aplicación de la técnica CDB a metales que se ha citado en lo precedente, sin embargo es muy escasa e incipiente la aplicación a polímeros y/o materiales compuestos.

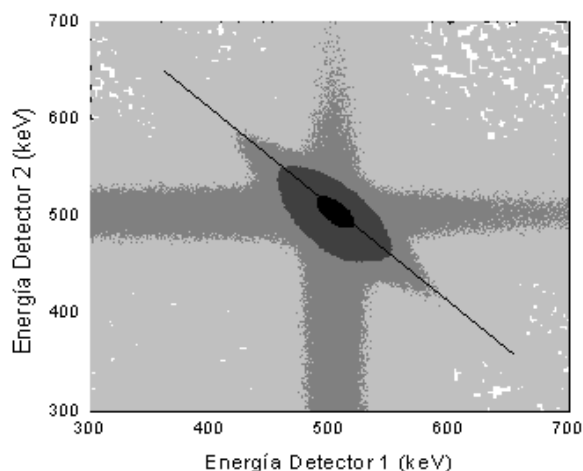


Figura 1. Espectro típico obtenido en una medición CDB. Ver texto.

Desde el punto de vista experimental, es habitual representar los espectros CDB en función de una distribución resultante del cociente con respecto a un metal de referencia, generalmente aluminio. De este modo, se evidencian con mayor grado de detalle las variaciones que exhiben dichas distribuciones^(10,11). En virtud de la gran sensibilidad de la técnica se observa que cada elemento constituyente de una aleación o material multicomponente presenta una distribución característica que lo individualiza⁽¹²⁾.

II. EXPERIMENTAL

Se estudia un compuesto particulado de matriz epoxy fabricado en nuestro laboratorio⁽⁶⁾ utilizando una resina epoxy del tipo bisfenol A (DGEBA, 100 ppp (partes por peso)), reticulada con anhídrido methyl tetra hidroftálico (MTHPA, 90 ppp), y empleando como acelerante una amina heterocíclica (N-metil imidazol, 0.7 ppp). Se agregó carga de aluminio (Al 1060, min. 99.6% Al) con tamaño de partícula de entre 106 μm y 125 μm . Se fabricaron muestras cilíndricas de 10 mm de diámetro con fracciones en volumen de carga ϕ de 0 a 30 %, con incrementos de 10 %. De las muestras cilíndricas se cortaron probetas en forma de disco de 2 mm de espesor adecuada para mediciones positrónicas.

Las mediciones CDB se efectuaron utilizando un espectrómetro configurado con dos detectores de Ge hiperpuro con 50% de eficiencia y una resolución de 1.3 keV en el pico de 511 keV. La estadística acumulada bajo cada espectro CDB es del orden de $5-10 \times 10^7$ eventos. Previo al análisis de los espectros se efectuó una corrección por aniquilación en la propia fuente. Para más detalles ver Ref. ⁽⁶⁾.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como es usual en la aplicación de esta técnica, los resultados se presentan en forma de distribuciones relativas que resultan de aplicar la relación C/C_{Ref} canal a canal del espectro obtenido para cada muestra identificado como C con respecto al espectro correspondiente a un material usado como referencia que se identifica como C_{Ref} .

En la Fig. 2a se muestran las distribuciones normalizadas con respecto al aluminio correspondientes al epoxy sin carga y compuestos con diferente porcentaje de carga de Al. La discusión respecto a las distribuciones indicadas como O y C en la misma Fig. 2a se desarrollará en lo sucesivo. Se observa la presencia de un máximo (pico) a energías de aproximadamente 513,5 keV para todos los compuestos y para la resina epoxy sin carga (polímero blanco). El valor máximo del pico disminuye en función de un aumento del contenido de carga. Asimismo se observa que la energía correspondiente a la posición del máximo del mismo pico no se ve modificada cuando se varía el contenido de carga.

En la Fig. 2b se presenta el resultado correspondiente a las mismas distribuciones presentadas en la Fig. 2a, en este caso normalizadas con respecto al Silicio, mas una correspondiente al aluminio puro a la que se hará referencia en lo sucesivo. Se observa que los valores máximos de los picos se observan a una energía de aproximadamente 513,5 keV, sin variaciones en función de un aumento del contenido de carga en el compuesto. Esta energía no exhibe diferencia, dentro del error experimental, con la energía correspondiente a los valores máximos que se reportan en la figura 2a.

En la Fig. 2c se presentan los resultados obtenidos con las mismas distribuciones, ya mencionadas, usando en este caso como material de referencia al Carbono. Se observa que la energía correspondiente al máximo del pico es mayor cuanto mayor es el contenido de carga de aluminio en el compuesto. Para el polímero blanco la distribución exhibe un pico con valor máximo en torno de 514 keV y este máximo se desplaza hacia energías mayores en función de un incremento del contenido de aluminio en la medición de compuestos.

En virtud de que cada elemento posee su distribución característica, el espectro CDB se constituye con la contribución de cada uno de ellos pesada por su correspondiente contribución, ello es su intensidad asociada. Variando las mencionadas intensidades es posible hacer un ajuste a la distribución experimental si se conocen a priori las distribuciones correspondientes a cada elemento constituyente. Se observa en la figura una clara tendencia de las distribuciones hacia la correspondiente al Al puro incluida en la misma figura a efectos comparativos. En este punto es importante destacar las diferencias respecto al estado físico en que se encuentra el Al en cada medición, esto es polvo o metal puro

Siguiendo la línea de razonamiento enunciada en párrafos precedentes resulta posible explicar, desde un punto de vista cualitativo, los resultados presentados en la Fig 2b correspondientes a las distribuciones normalizadas con respecto al Si. En efecto el hecho que la energía asociada al máximo del pico no se vea afectada por un aumento del contenido de carga de Al se puede explicar considerando que por encima de 514 keV la distribución correspondiente al aluminio es constante (la distribución presenta una meseta a esas energías) y por ello hace una contribución constante en forma independiente del contenido de carga de Al. Esta línea de razonamiento permite explicar de la misma manera los resultados presentados en la Fig 2a correspondientes a las distribuciones normalizadas con respecto al Al.

Por otro lado, en los resultados presentados se observa que la distribución obtenida para epoxy puro no coincide exactamente con la del Carbono. Dado que la resina en estudio tiene preponderancia de elementos C en su constitución, se esperaría que los resultados CDB exhiban una fuerte intensidad asociada correspondiente a este elemento resultando la distribución experimental obtenida muy similar a la del carbono que se incluye en las Figs. 2a y 2b normalizadas al elemento que corresponde a cada figura. La discrepancia entre los resultados experimentales y la hipótesis descripta se resuelve siguiendo ideas de la bibliografía⁽¹³⁾ considerando que puede existir cierta preferencia de los positrones para aniquilarse en el entorno de determinados elementos pese a que el polímero está formado principalmente por Carbono. Existe evidencia acerca del atrapamiento del positrón (no Ps) por átomos de oxígeno, a causa de la naturaleza polar de dicho átomo, como ha sido encontrado en copolímeros polietileno/etileno vinil acetato⁽¹³⁾. Debido a que en los polímeros epoxy existen átomos de oxígeno introducidos por la resina y por el endurecedor, se efectuaron mediciones de SiO₂, en la cual el positrón se aniquila básicamente con electrones del átomo de oxígeno, pudiendo hacerse la consideración que la distribución CDB resultante es la correspondiente al Oxígeno. En cada panel de la Fig. 2 se presenta el resultado obtenido. No se debe olvidar, sin embargo, que el entorno del O en el epoxy es diferente, razón por la cual no se espera un ajuste perfecto. En efecto se observa en el panel Fig. 2a que esta distribución presenta un pico con máximo en energías mayores que el correspondiente al Carbono. La similitud en forma general (no en intensidad) con las distribuciones obtenidas en el análisis de los compuestos epoxy hace suponer que las mismas son, como es de esperar, una composición de las distribuciones correspondientes al Carbono y al Oxígeno, con un aporte preponderante de este segundo elemento.

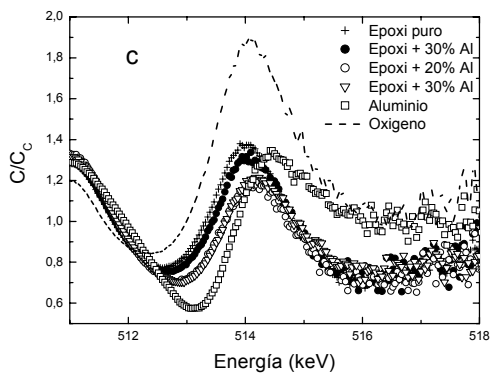
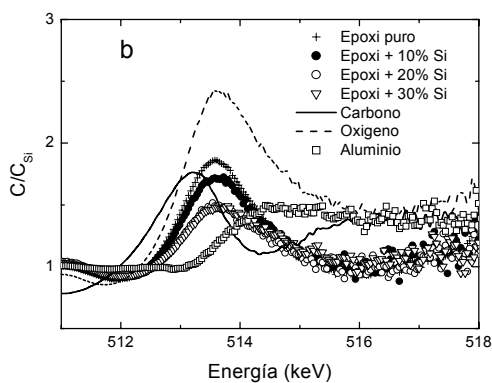
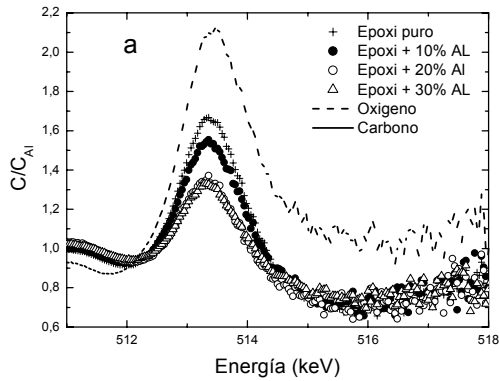


Figura 2. Distribuciones CDB obtenidas usando como referencia en el gráfico a: aluminio puro, b: silicio y c: carbono.

En la bibliografía se citan estudios de este tipo de compuestos desarrollados aplicando las técnicas PALS^(3,6) al estudio de este tipo de compuesto donde se hace una descomposición de la intensidad del tiempo de vida más corto, a la cual contribuye la aniquilación del p-Ps, del positrón en el volumen del polímero y del positrón en el aluminio, con lo que se obtuvo la intensidad de aniquilación en aluminio. Haciendo uso de dichas intensidades se efectuó la diferencia entre la distribución correspondiente a los

compuestos con diferentes porcentajes de carga y la fracción correspondiente de la distribución de aluminio, renormalizándose los resultados. De esta forma el resultado que se obtiene debería corresponderse solo a la aniquilación en la matriz epoxy. Los resultados del análisis descrito se muestran en la Fig. 3 presentados usando como material de referencia el Carbono y se incluye la distribución correspondiente al O a la que se hará referencia en lo sucesivo. Se observa que el máximo se ubica a una energía de 514 keV, y se decrecienta su valor máximo cuando aumenta el porcentaje de carga. Si la Fig. 3 se compara con la Fig 2c resulta claro que no se observa en este último análisis un corrimiento de la posición energética del máximo cuando se incrementa el contenido de carga de Al.

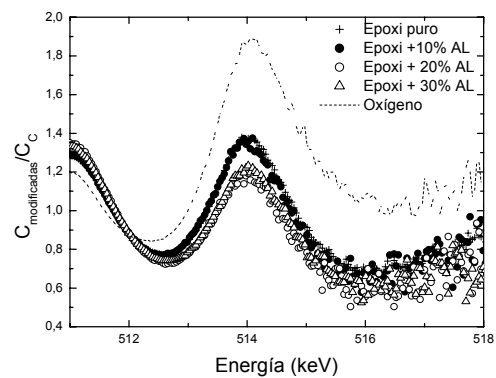


Figura 3. Distribuciones CDB obtenidas de restar la contribución del aluminio y utilizando como material de referencia el carbono.

Considerando que no se observa una fuerte contribución del Al en las distribuciones experimentales CDB y por otra parte los datos normalizados con referencia al Carbono muestran una textura compleja, se infiere que debería existir un aporte adicional a la distribución. Este aporte se atribuiría a los átomos de O presentes en el polímero, hipótesis que se ve sustentada por la forma similar de las distribuciones normalizadas con respecto a los diferentes elementos y la distribución del oxígeno. Debido a que el valor máximo del pico disminuye en función de un aumento del contenido de carga de Al se podría inferir una disminución importante en la aniquilación alrededor de átomos de O en función de un aumento de la carga en el compuesto. No son extremadamente significativas las diferencias entre 0% y 10%, pero sí se observa una significativa diferencia con respecto a los compuestos con contenido de carga de 10% y 20%.

Desde otro punto de vista analizando las distribuciones presentadas en la Fig 3 para energías menores que 512 keV se observa un aumento de la intensidad de la distribución en función de un aumento en el contenido de carga. A estas energías prevalece la contribución de la aniquilación del Ps desde su estado p-Ps que produce una distribución muy angosta con la superposición de la aniquilación por pick-off del Ps (distribución mas ensanchada).

Esta contribución debida a una mayor proporción de aniquilación por Ps está en buen acuerdo con el hecho que se observa una menor proporción de átomos de O produciendo atrapamiento del positrón antes de formar Ps.

Por último se debe destacar que debido a la complejidad de este tipo de materiales es sumamente difícil reproducir teóricamente los datos obtenidos por la técnica CDB. Algunos autores⁽¹⁴⁾ afirman que la zona de alto momento en la distribución CDB esta asociada a la aniquilación de positrones y no Ps, ya que en este último caso resultaría poco probable la aniquilación con electrones de las capas internas electrónicas. Por ello el hidrógeno no aporta en la zona de cantidad de movimiento más altas⁽¹⁴⁾. La resina epoxy y el anhídrido están compuestos por hidrógeno, carbono y oxígeno, y la amina utilizada como acelerante tiene además átomos de nitrógeno.

De lo presentado se concluye que la mayor contribución de átomos de O se produce en muestras con 20% y 30% de carga, se considera posible que las variaciones observadas se deban a cambios en las reacciones químicas que se llevan a cabo durante el curado. Presumiblemente, el contenido de partículas de carga metálica en el compuesto produce modificaciones en las reacciones, siendo probable, además, que tengan influencia sobre el acelerante que actúa como catalizador de la reacción.

Por otro lado, se observa que el efecto de atrapamiento que produce sobre los positrones el átomo de oxígeno, podría interferir en la formación de Ps, por lo que la intensidad asociada a este en los espectros PALS, principalmente la asociada al tiempo de vida más largo, se vería modificada, no siendo una medida real de la densidad de huecos. Aunque esta afirmación ha sido discutida en la bibliografía⁽⁵⁾, y en la actualidad no se utiliza la intensidad de la señal de aniquilación del o-Ps como medida de la densidad de huecos, en este trabajo se muestra como la aniquilación del positrón puede interferir en la aniquilación del Ps en compuestos de matriz polimérica.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica. (PICT N° 12-14376 y PID N° 0435), Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y Secretaría de Ciencia y Técnica (UNCentro), Argentina.

Referencias

- 1- W. Salgueiro, S. Goyanes, A. Somoza, I. Mondragon, A. J Marzocca y G. H. Rubiolo. "Influencia de la Carga Sobre el Comportamiento Mecánico de Particulados de Matriz Epoxy" *Anales AFA* **11**, 179-183 (2000).
- 2- S. Goyanes, W. Salgueiro, A. Somoza y G. Rubiolo. "Modelo para Describir la Variación del Volumen Libre con la Deformación y Contenido de Carga en un

- Compuesto Particulado de Matriz Epoxy" *Anales AFA* **14**, 214-217 (2003).
- 3- W. Salgueiro, A. Somoza, S. Goyanes, G. Rubiolo, A. Marzocca, G. Consolati. "On the Microstructural Information of the Short-lived Positron Lifetime Component in Polymer Metallic Composites". *Rapid Research Note. phys stat sol (a)* **186**, R16-R18 (2001)
- 4- S. Goyanes, G. Rubiolo, A. Marzocca, W. Salgueiro, A. Somoza, G. Consolati, I. Mondragon. "Yield and Internal Stresses in Aluminum Filled Epoxy Resin. A Compression Test and PALS Analysis". *Polymer* **44**, 3193 – 3199 (2003).
- 5- S. Goyanes, G. Rubiolo, W. Salgueiro, A. Somoza. "On the Free Volume Evolution in an Deformed Epoxy Composite. a Positron Annihilation Study". *Polymer*. **46**, 9081 – 9087 (2005)
- 6- S. Tognana, W. Salgueiro, C. Macchi, A. Somoza, "Preparación de Compuestos Cargados de Matriz Epoxy y su Caracterización Mediante Técnicas Positrónicas" *Anales AFA* **15**, 268-271 (2004).
- 7- G. Dlubek, H. Fretwell, M. Alam, "Positron/Positronium Annihilation as a Probe for the Chemical Environment of Free Volume Holes in Polymers" *Macromol*, **33**, 187-192 (2000).
- 8- Y. Jean, en "Positron Spectroscopy of Solids", Editores. A. Dupasquier y A. Mills Jr., IOS Press, Amsterdam, 1995, p. 563.
- 9- Y. Jean. "Positron Annihilation in Polymers" *Mater. Sci. Forum* **175-178**, 59-70 (1995).
- 10- P. Asoka-Kumar, M. Alatalo, V. J. Ghosh, A. C. Kruseman, B. Nielsen, K. G. Lynn. "Increased Elemental Specificity of Positron Annihilation Spectra" *Physical Review Letters*, **77**, 2097-2100 (1996).
- 11- S. Szpala, P. Asoka-Kumar, B. Nielsen, J. P. Peng, S. Hayakawa, K. G. Lynn. "Defect Identification Using the Core-electron Contribution in Doppler-broadening Spectroscopy of Positron-annihilation Radiation". *Phys. Rev B*, **54**, 4722-4731 (1996).
- 12- A. Dupasquier, G. Kögel, A. Somoza. "Studies of Light Alloys by Positron Annihilation Techniques". *Acta Materialia* **52**, 4707-4726 (2004)
- 13- Y. Nagai, T. Nonaka, M. Hasegawa, Y. Kobayashi, C. L. Wang, W. Zheng, C. Zhang. "Direct Evidence of Positron Trapping at Polar Groups in a Polymer-blend System". *Physical Review B*, **60**, 11863-11866 (1999).
- 14- N. Djourellov, T. Suzuki, Y. Ito, V. Shantarovich, Y. Ito, K. Kondo, J. Ono. "Application of Coincidence Doppler Broadening Spectroscopy to Simple Hydrocarbons". *Chem. Phys.* **298**, 183-187, (2004).