

# UN ESTUDIO PALS SOBRE ENDURECEDORES Y TIEMPOS DE CURA EN EPOXY DGEBA

W. Salgueiro<sup>1</sup>, S. Goyanes<sup>2</sup>, A. Somoza<sup>1,3</sup>, L. Cardacce e I. Mondragon<sup>4</sup>

<sup>1</sup>IFIMAT, Facultad de Ciencias Exactas, UNCentro, Pinto 399, B7000GHG Tandil

<sup>2</sup>LPMPyMC, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales UBA, Ciudad Universitaria, Pabellón 1, 1428 Buenos Aires

<sup>3</sup>Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires

<sup>4</sup>Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), Avda. Felipe IV, 1B, 20011 San Sebastián/Donostia, España  
e-mail: [wsalgue@exa.unicen.edu.ar](mailto:wsalgue@exa.unicen.edu.ar)

Se estudian diferentes estructuras de reticulación en el polímero epoxy termoestable diglicidil éster de bisfenol A (DGEBA) aplicando espectroscopía temporal de aniquilación de positrones (PALS). Específicamente se analiza la variación relativa de volumen libre en las diferentes estructuras de reticulación desarrolladas a partir de probetas preparadas con diferentes endurecedores y diferentes tiempos de curado. Se discute la influencia del tipo de agente reticulante sobre la distribución de volúmenes libres en la estructura de reticulación del polímero.

A positron lifetime spectroscopy (PALS) study on different reticulation structures in diglycidil ester of bisphenol A (DGEBA) termosheet polymer is carried out. The experimental technique used is positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS). The free volume variation as a function of different reticulation structures obtained by means of different hardeners used in the samples preparation is monitored. The influence of the type of the reticulant agent on the free volume distribution in the reticulation structure in the polymer is discussed in the morphology picture of molecular structure

## I. INTRODUCCIÓN

Las resinas epoxy se clasifican dentro de los materiales poliméricos como termo-rígidos o termoestables. Resultan como un producto de reacción y requieren de un endurecedor para su preparación. Los endurecedores epoxy se adicionan a la resina y determinan las propiedades finales del sistema de reticulación de la resina curada. El uso de resinas epoxy modificadas y no modificadas, pero con el mismo endurecedor, puede producir algunos cambios en las propiedades del producto final, sin embargo, es el endurecedor el principal determinante de las propiedades físicas obtenidas en el sistema luego del curado. Es importante destacar que los endurecedores no son catalizadores y es por ello que modifican la estructura de reticulación. Por su parte, los catalizadores promueven la reacción química pero no forman parte del producto final. En la preparación de epoxys usualmente se adicionan como catalizadores los acelerantes que permiten reducir el tiempo necesario para la reticulación del producto final. De lo expuesto resulta que en la fabricación de resinas epoxy la elección del endurecedor a utilizar es de significativa importancia ya que determina propiedades físicas del producto final tales como resistencia a tensión, compresión y flexión, dureza y respuesta al impacto.

En el marco de estudios de compuestos particulados de matriz epoxy los autores<sup>(1-3)</sup> han desarrollado diversos trabajos estudiando cambios microestructurales de estos compuestos mediante

ensayos mecánicos y la técnica de tiempo de vida de aniquilación de positrones (PALS) habiéndose obtenido vinculaciones entre parámetros propios de ensayos de propiedades mecánicas y los obtenidos estudiando el mismo compuesto con técnicas PALS<sup>(4,5)</sup>, surge así la necesidad de obtener mayor información sobre factores que influyen el proceso de reticulación de resinas epoxys aplicando técnicas PALS.

Un positrón inyectado en un polímero, luego de termalizarse, tiene diferentes vías de aniquilación. Como positrón libre se puede aniquilar con un electrón o, se puede asociar con un electrón del medio para formar, en el volumen libre del polímero, un estado ligado llamado cuasi-positronio (q-Ps)<sup>(6)</sup>, ya que este estado muestra analogía con el "átomo" de positronio formado por el par electrón-positrón en el vacío. En estos materiales normalmente la distinción explícita entre q-Ps y Ps no se considera debido a que la influencia del medio puede ser tratada como una perturbación débil de la ligadura electrón-positrón. El positronio se forma en dos estados; parapositronio (p-Ps) con spin electrón positrón antiparalelos y o-Ps con spines paralelos. El tiempo de vida característico es de 142 ns, sin embargo se reduce al orden de algunos ns debido a un proceso denominado pick-off mediante el cual el positrón en el estado ligado (Ps) puede aniquilarse con electrones de spin antiparalelo del medio circundante<sup>(7-9)</sup>. Del decaimiento del o-Ps y sus fenómenos asociados, que se identifican a través de un tiempo de vida  $\tau_{o-Ps}$  relativamente largo es posible

obtener en aproximación esférica, el radio R del volumen libre donde se aniquila el o-Ps haciendo uso de una expresión semiempírica muy bien establecida en el estudio de polímeros<sup>(10,11)</sup>:

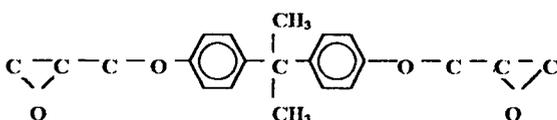
$$\tau_{o-Ps} = 0.5 \left[ 1 - \frac{R}{R + \delta R} + \frac{1}{2\pi} \operatorname{sen} \left( \frac{2\pi R}{R + \delta R} \right) \right]^{-1} \quad (1)$$

donde  $\delta R = 0.1656 \text{ nm}$  es una constante empírica. Asimismo cuando del análisis de los espectros temporales positrónicos es posible obtener una distribución de los tiempos de vida más largos se puede entonces calcular la distribución de volumen libre<sup>(12-14)</sup>.

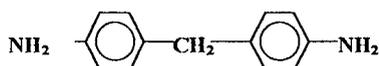
En este trabajo se modifica la topología de una serie de resinas epoxy del tipo DGEBA mediante el uso de once endurecedores diferentes. La topología de los diferentes sistemas resultantes se estudia evaluando los cambios en las distribuciones de volumen libre medido en las estructuras de reticulación.

## II. EXPERIMENTAL

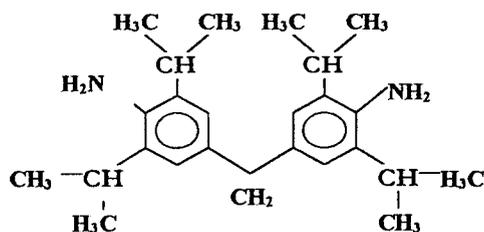
Las once muestras estudiadas se prepararon usando una resina epoxy diglicidil ester de bisfenol A (DGEBA) usando como agente reticulante los endurecedores que se consignan en la tabla I. En la figura 1 se presenta la estructura molecular del DGEBA y del ddm y m-dipa.



DGEBA



ddm



m-dipa

Figura 1. Estructura molecular del DGEBA y de los agentes reticulantes ddm y m-dipa. (Ver texto).

Las reacciones de curado se efectuaron siguiendo las temperaturas y tiempos indicados en la columna 3 de la misma tabla. De las muestras

obtenidas se cortaron probetas de aproximadamente 1 cm de lado y 2 mm de espesor que fueron pulidas con pasta diamantada de 1  $\mu\text{m}$  previo a las mediciones positrónicas.

Tabla I. Detalle de los 11 endurecedores utilizados. En la columna 3 se detallan tiempos y temperaturas de curado.

dds	diamino diphenyl sulfone	135 C 6 h 200 C 1 h
dcta	diethylene triamine	50 c 90 m 120 C 2h
T-403	polyether triamine	80C 3h 190C 2h
m-pda	meta-phenylene diamine	80C 2h 125C 2h/190C 6h
ddm	Diamino diphenyl methane	110 C 90 m 200 C 2h
medca	4,4'-méthylène bis (3-chloro-2,6-diéthylaniline)	200 C 4h
dcm	dichlorometane	50C 4h 190C 14h
detda-80	diethyltoluenediamine	140 C 200 m 200C 2h
dea	diethylamine	140 C 200m 200C 120 m
m-mipa	4,4'-methylenebis-(2-isopropyl-6-methyl)-aniline	140 C 260 m 200C 2h
m-dipa	4,4'-methylenebis-(2,6-diisopropyl)-aniline	140 C 260 m 200C 120 m

Las mediciones PALS se efectuaron mediante un espectrómetro del tipo *fast-fast* con una resolución (FWHM) de 255 ps y una fuente emisora de 20  $\mu\text{Ci}$  fabricada depositando  $^{22}\text{NaCl}$  en solución sobre una folia de kapton de 7.5  $\mu\text{m}$  de espesor colocada entre dos probetas idénticas, del compuesto a analizar. La función respuesta del espectrómetro se evaluó mediante el programa de uso estándar RESOLUTION<sup>(15)</sup>. Bajo cada espectro se acumuló un área de aproximadamente  $2.5 \times 10^6$  eventos. Los espectros obtenidos se analizaron con el programa de uso estándar LT<sup>(16)</sup> con una adecuada corrección de fuente. Como es usual en polímeros, el mejor ajuste se obtuvo mediante un análisis de tres componentes. Más detalles experimentales pueden encontrarse en las referencias<sup>(4,5,17)</sup>.

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Analizando los espectros PALS con LT se obtuvo la distribución inversa de los tiempos de vida más largos  $\xi(1/\tau_{o-Ps})$  que se relacionan con el radio de la distribución  $f(R)$  mediante la expresión<sup>(8)</sup>:

$$f(R) = 2\delta R \left( \cos \frac{2\pi R}{R + \delta R} - 1 \right) \frac{\xi(1/\tau_{o-Ps})}{(R + \delta R)^2}, \quad (3)$$

de la que se obtiene la distribución de volúmenes  $g(v_3) = f(R)/4\pi R^2$ . La fracción de positrones que se aniquilan en cavidades con volúmenes entre  $v_3$  y  $v_3 + dv_3$  resulta  $g(v_3) dv_3$ .

La fracción de volumen libre ( $f_v$ ) en polímeros es proporcional al valor medio de volumen libre  $v_3$  y a

la densidad de volumen libre, que se observa en los espectros mediante la intensidad relativa  $I_3$  asociada a la componente de aniquilación del o-Ps ( $\tau_{o-Ps}$ ). Para calcular  $f_v$  se usa habitualmente la siguiente ecuación semiempírica<sup>(5,8)</sup>.

$$f_v = C I_3 V_3 \quad (4)$$

donde C es una constante. En la figura 2 se muestran tres distribuciones de volúmenes obtenidas en función del endurecedor empleado como agente reticulante.

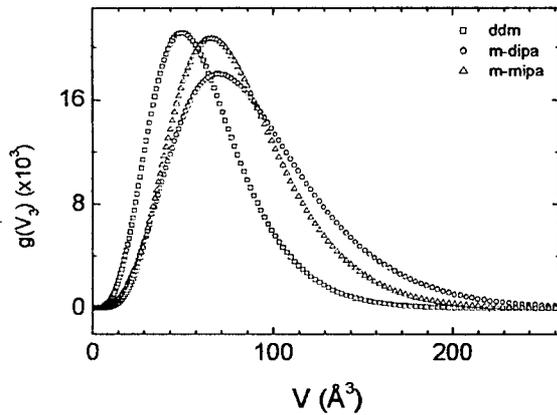


Figura 2. Distribuciones volumen libre en función de tres endurecedores usados como agente reticulante. ( $\square$  ddm,  $\circ$  m-dipa y  $\Delta$  m-mipa)

A los efectos de comparar las distribuciones de volumen libre en la tabla II se consignan los parámetros característicos, centroide y sigma de la distribución, obtenidos de distribuciones de volumen como las de la figura 2 para todos los agentes reticulantes estudiados. En la misma tabla se consigna la intensidad asociada al tiempo de vida  $\tau_{o-Ps}$ .

Tabla II. Volumen libre y sigma de la distribución de volumen libre con la intensidad asociada al tiempo de vida  $\tau_{o-Ps}$  que se obtiene en el análisis de datos positrónicos.

Endurecedor	$V(\text{Å}^3)$	$\sigma_V(\text{Å}^3)$	$I_3$
dds	47.5 (1.3)	27.9 (0.6)	31.5 (0.8)
deta	48.0 (1.2)	24.7 (0.5)	32.7 (0.4)
T-403	52.0 (1.1)	28.2 (0.5)	34.3 (0.4)
m-pda	53.0 (1.5)	24.8 (0.5)	26.8 (0.7)
ddm	54.3 (1.4)	26.2 (0.5)	33.5 (1.0)
mcdea	56.4 (1.4)	33.0 (0.6)	21.1 (0.4)
dcm	59.7 (1.0)	30.4 (0.4)	34.0 (0.6)
detda-80	62.4 (1.1)	32.4 (0.4)	28.8 (1.0)
dea	63.4 (1.4)	33.0 (0.6)	34.0 (0.6)
m-mipa	71.7 (1.0)	32.1 (0.4)	32.8 (1.0)
m-dipa	78.3 (1.0)	39.5 (0.4)	33.9 (0.5)

Se observa que el volumen y el ancho de la distribución de volumen libre varían apreciablemente en función del tipo de endurecedor utilizado. En la tabla II los resultados han sido ordenados en forma creciente en función del volumen libre obtenido, criterio que en líneas generales coincide con ordenar

los resultados comenzando de las estructuras moleculares más compactas hacia las más abiertas. Se observa una variación de este parámetro de entre 47.5  $\text{Å}^3$  y 78.3  $\text{Å}^3$ . En la figura 3 se representa el volumen libre en función del tipo de endurecedor. Asimismo el parámetro que describe el ancho de la distribución exhibe variaciones entre 24.7  $\text{Å}^3$  y 39.5  $\text{Å}^3$ , sin embargo la distribución de ancho mínimo/máximo no se corresponde con la que arroja el volumen libre menor/máximo. Por otra parte la intensidad exhibe variaciones entre 21.1% y 34.8% y tampoco su valor mínimo está asociado con el volumen libre menor/máximo.

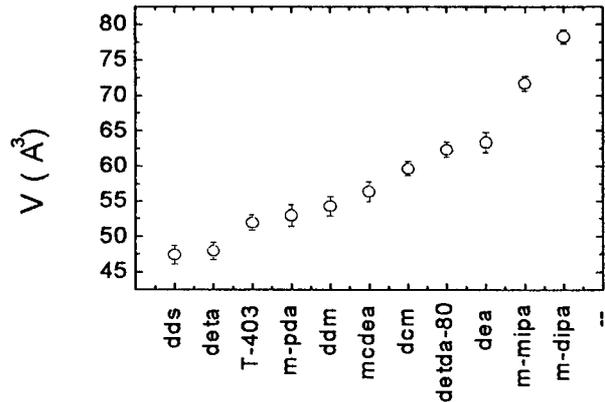


Figura 3. Volumen libre en función del tipo de agente reticulante.

Haciendo uso de la intensidad  $I_3$  se analiza la información vinculada a la fracción de volumen. En la figura 4 se presenta el cociente  $f_v/C$ , en función del tipo de endurecedor, calculado mediante la (4).

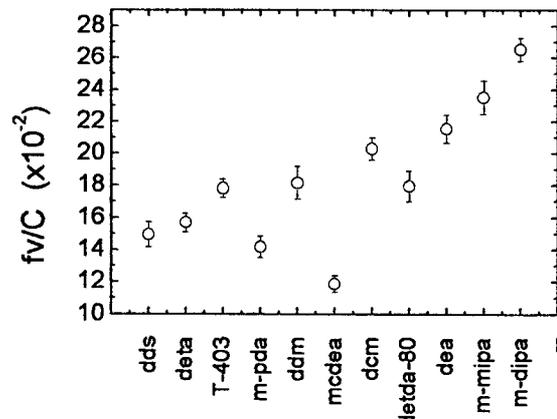


Figura 4.  $f_v/C$  para en función del tipo de agente reticulante.

En la figura 4 se observa que la fracción de volumen exhibe una fuerte dependencia del tipo de endurecedor. En particular el mcdea exhibe un mínimo del parámetro  $f_v/C$  y, además, por su estructura molecular que es más abierta, se esperaría que su

volumen libre resultara aproximadamente igual a los valores máximos consignados en este trabajo, ver figura 3, sin embargo exhibe un valor intermedio. Por otra parte, si no se consideran los resultados obtenidos para m-pda y mcdea se observa que el parámetro  $f_v/C$  resulta con una tendencia creciente con el tipo de endurecedor. Este resultado está de acuerdo con el orden general en que se han consignado los resultados en las figura 3 y 4, donde el criterio seleccionado fue ordenar las estructuras moleculares desde la más compacta a la más abierta.

De lo expuesto resulta evidente que los parámetros de aniquilación de positrones resultan sensibles a los diferentes sistemas de reticulación. En particular, se observan variaciones tanto en el centroide como en el ancho de la distribución de volumen libre. Asimismo, la fracción de volumen exhibe una significativa variación ante cambios en el sistema de reticulación. El epoxy reticulado con mcdea requiere una profundización en su estudio más allá de este trabajo.

Se observa que el volumen libre resulta mayor cuando la estructura molecular del polímero es más abierta, compárese, por ejemplo, la morfología ddm en figura 1, más cerrada con respecto a la m-dipa, arrojando por lo tanto un volumen libre menor que esta última. Asimismo el ancho de la distribución de volumen resulta, en general mayor en estructuras moleculares más abiertas dando cuenta de una predominancia de volúmenes mayores en estructuras moleculares menos compactas.

La variación de volumen libre en función del tipo de reticulante sigue tendencias observadas en la bibliografía en por ejemplo DGEFB<sup>(18)</sup> usado en aplicaciones criogénicas. Asimismo, dado que se ha reportado correlación<sup>(18)</sup> entre volumen libre medido mediante técnicas positrónicas y dureza o contracción térmica es posible usar los parámetros positrónicos presentados en este trabajo para el diseño y caracterización de epoxys DGEBA con diferentes estructuras de reticulación.

#### IV. CONCLUSIONES

Se encuentra que la técnica de espectrometría temporal positrónica es altamente sensible a las variaciones en la estructura de reticulación generadas por los diferentes tipos de endurecedores y sistemas de curados.

Específicamente el valor obtenido de centroide y ancho de la distribución de volumen libre caracterizan las diferentes estructuras moleculares determinadas por

aplicación de diferentes endurecedores en el proceso de reticulación de la resina epoxy.

Por otra parte, la información acerca de volumen libre y ancho de la distribución de volumen libre en función de agente reticulante es de amplia aplicación como datos de entrada en cálculos vinculados al estudio de compuestos que se estudian en nuestro laboratorio con estos epoxys como fase matriz.

#### AGRADECIMIENTOS

*Este trabajo fue financiado por la Fundación Antorchas, UBA (Proy. X 445 y X 182.); Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (PIP/BID N°4318/97), Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica. (PICT N°0192/97), CICPBA y SECYT (UNCentro).*

#### Referencias

- 1- W. Salgueiro, A. Somoza, S. Goyanes, G. Rubiolo, A. Marzocca y G. Consolati. *phys. stat. sol (a)* **186**, R16 (2001)
- 2- W. Salgueiro, A. Somoza, S. Goyanes, G. Rubiolo, A. Marzocca y L. Cardacce. *Anales AFA* **13**, 74 (2002).
- 3- S. Goyanes, W. Salgueiro, A. Somoza, G. Rubiolo. *Anales AFA* **14**, 214 (2002).
- 4- A. Marzocca, A. Somoza, S. Goyanes, W. Salgueiro y P. König. *Polymer International* **51**, 1277 (2002)
- 5- S. Goyanes, G. Rubiolo, A. Marzocca, W. Salgueiro, A. Somoza, G. Consolati, I. Mondragón. *Polymer* **44**, 3193 (2003).
- 6- A. Dupasquier, en "*Positron Solid State Phys*". editores. W. Brandt and A. Dupasquier, North-Holland, Amsterdam (1983) p510.
- 7- G. Dlubek, H. Fretwell y M. Alam. *Macromol.* **33**, 187 (2000).
- 8- Y. Jean, en "*Positron Spectroscopy of Solids*", editores. A. Dupasquier y A. Mills Jr., IOS Press, Amsterdam (1995) p 563.
- 9- Y. C. Jean. *Mater. Sci. Forum* **59**, 175 (1995).
- 10- S. J. J Tao. *Chem. Phys.* **56**, 5499 (1972).
- 11- M. Eldrup, D. Lightbody y N. Sherwood. *Chem. Phys* **63**, 51 (1981).
- 12- G. Consolati. *Mater. Sci. Forum*, **363-365**, 244 (2001).
- 13- R. Gregory. *J. Appl. Phys.* **70**, 4665 (1991).
- 14- C. Wästlund y F. Maurer. *Nucl. Instr. Meth B* **117**, 467 (1996).
- 15- P. Kirkegaard, N. Pedersen y M. Eldrup. "*PATFIT Program Risø-M-2740*" (RNL, Roskilde, Denmark, 1989).
- 16- J. Kansy. *Mater Sci Forum* **363-365**, 6520 (2001).
- 17- A. Marzocca, S. Cerveny, W. Salgueiro, A Somoza y L. Gonzalez. *Phys Rev E* **65**, 21801-1 (2002).
- 18- S. Nishijima, Y. Honda, S. Hueno, S. Tagawa, T. Okada. *Mater Sci Forum* **255-257**, 766 (1997).