

# PREPARACIÓN DE COMPUESTOS CARGADOS DE MATRIZ EPOXY Y SU CARACTERIZACIÓN MEDIANTE TÉCNICAS POSITRÓNICAS

S. Tognana, W. Salgueiro<sup>1</sup>, C. Macchi<sup>2</sup> y A. Somoza<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>IFIMAT, Facultad de Ciencias Exactas, UNCenro, Pinto 399, B7000GHG Tandil  
<sup>2</sup>Laboratorio FEP – Dip. Di Física, Facoltà di Scienze, Università degli Studi di Trento.  
Via Sommarive 14, 38050 Povo (TN), Italia

<sup>3</sup>Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires  
e-mail: [walgue@exa.unicen.edu.ar](mailto:walgue@exa.unicen.edu.ar)

Se reportan resultados acerca de la caracterización de compuestos de matriz epoxy con carga metálica, preparadas en nuestro laboratorio, usando técnicas de espectrometría de aniquilación de positrones: tiempo de vida (PALS) y ensanchamiento Doppler en coincidencia del pico gamma de 511 keV (CDB) proveniente de la aniquilación electrón-positrón. Las muestras se prepararon con diferentes porcentajes de carga de partículas de aluminio en el rango de 0% a 30% en volumen. Los resultados de caracterización de muestras mediante PALS muestran un muy buen acuerdo con los reportados en la bibliografía lo cual demuestra que el proceso de fabricación de compuestos implementado ha sido exitoso. Por su parte, los resultados de CDB que aquí se presentan son los primeros obtenidos en este tipo de muestras usando esta novedosa técnica y se discuten en función de las variaciones microestructurales de los distintos compuestos producidas por la inclusión de partículas.

Results on the characterization of metallic filler-epoxy compounds fabricated in our laboratory by means of Positron Annihilation Lifetime Spectrometry (PALS) and of Doppler Broadening in coincidence (CDB) of the positron-electron annihilation gamma radiation are presented. The samples were made with different charge percentages of aluminum particles, between 0% and 30% in volume. The PALS characterization measurements give results according to the previous reported showing a good optimization of the compound fabrication process developed in our laboratory. CDB results are precursors in this subject, and they are discussed according with the microstructural variations introduced in the samples as a consequence of the particles adding.

## I. INTRODUCCIÓN

Desde 1998 algunos de los autores del presente trabajo vienen desarrollando estudios sobre compuestos particulados de matriz epoxy mediante ensayos mecánicos y la técnica de espectroscopía temporal positrónica. En particular, se han estudiado cambios microestructurales en estos materiales producidos por la presencia de diferentes tipos y porcentajes de carga<sup>(1-3)</sup> y se han obtenido expresiones que vinculan parámetros propios de ensayos mecánicos con los obtenidos mediante PALS<sup>(4,5)</sup>. Específicamente, se observó que el volumen libre determinado mediante PALS varía en función del contenido de carga metálica en el compuesto, resultado que exhibe un buen acuerdo con lo que se observa en estudios de variación del volumen de activación mediante ensayos mecánicos de compresión<sup>(2,6)</sup>. Modelos que contemplan las tensiones internas generadas durante el proceso de fabricación de estos compuestos cargados con partículas rígidas han posibilitado dar una explicación aproximada de los resultados obtenidos<sup>(7)</sup>. En este marco, se consideró oportuno poner a punto un método de preparación de muestras que respondieran a los requerimientos específicos de la actividad de investigación vinculada a la caracterización de los procesos microestructurales involucrados cuando se introducen cargas en una matriz polimérica.

Por su parte, las técnicas positrónicas se basan en el análisis de la información resultante del proceso de aniquilación electrón-positrón que se produce en el material a estudiar luego de la inyección de positrones en el mismo. Un positrón inyectado en un polímero, luego de termalizarse, puede aniquilarse vía diferentes procesos. 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 (cuasi positronio q-Ps), ya que este estado muestra analogía con el "átomo" de positronio (Ps) formado por el par electrón-positrón en el vacío. En estos materiales no se considera la diferencia entre q-Ps y Ps debido a que la influencia del medio puede ser tratada como una perturbación débil de la ligadura electrón-positrón. Más detalles pueden encontrarse en las Refs.<sup>(9-11)</sup>. Haciendo uso de una expresión semiempírica muy bien establecida para el estudio de polímeros<sup>(12-14)</sup>, de la tasa de decaimiento del o-Ps, uno de los estados del Ps, y sus fenómenos asociados, que se identifican a través de un tiempo de vida  $\tau_{o-Ps}$ , y considerando una aproximación esférica de la cavidad, es posible obtener el radio R del volumen libre en donde se aniquila el o-Ps mediante la expresión:

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

donde  $\delta R = 0.1656 \text{ nm}$  es una constante empírica.

Otra forma de estudiar el proceso de aniquilación  $e^+e^-$  consiste en medir el corrimiento en energía que se produce en la línea gamma de 511 keV producto de la aniquilación. Dicho ensanchamiento se debe a la existencia en el sistema de laboratorio de una componente  $p_L$ , paralela a la dirección de emisión, de la cantidad de movimiento del par electrón-positrón en el momento de aniquilarse (dado que el positrón presenta una energía despreciable frente a la del electrón; toda la información que se obtiene sobre  $p_L$  proviene del electrón del par)<sup>(15,16)</sup>. El corrimiento en energía se calcula mediante la expresión  $\Delta E = (1/2) c p_L$ ,  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío. Debido a que la dirección de emisión es aleatoria, un detector ubicado en una determinada dirección registrará corrimientos tanto por encima como debajo de la energía característica del pico (511 keV). Como consecuencia, se produce un espectro de ensanchamiento Doppler que contiene información acerca de la cantidad de movimiento de los electrones en el entorno del sitio en donde se aniquila el positrón. Cuando se busca información acerca de los electrones con cantidad de movimiento alta (i.e. bandas electrónicas más alejadas de la zona de conducción) es necesario aumentar la relación pico-fondo que se obtiene en las medidas de ensanchamiento Doppler con un solo detector de Ge hiperpuro. En este caso, se ha desarrollado una técnica en la cual se usan dos detectores (preferiblemente ambos Ge hp) en coincidencia (CDB) los cuales miden simultáneamente los gammas de aniquilación del par  $e^+e^-$ <sup>(16)</sup>. En la figura 1 se presenta un espectro típico de Ensanchamiento Doppler (DB); además, en dicha figura se indica, a modo comparativo, el fondo que se obtiene en una medición con un detector y con dos detectores en donde, prácticamente, la relación pico fondo aumenta en dos órdenes de magnitud. También, en forma esquemática, se señalan las distintas zonas del espectro las cuales contienen información característica del entorno electrónico en donde se aniquila el positrón.

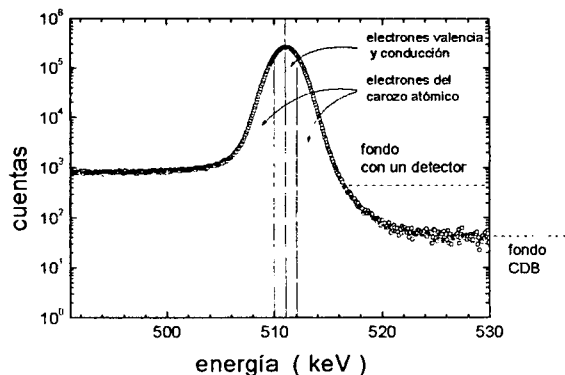


Figura 1. Espectro típico obtenido en una medición CDB. Ver texto.

En este trabajo se presentan resultados de caracterización PALS de las primeras probetas de compuestos epoxy fabricadas en nuestro laboratorio como así también las medidas exploratorias realizadas usando la técnica CDB cuyo objetivo consistió en tratar

de obtener información respecto del entorno químico del sitio en el cual se aniquilan los positrones<sup>(20)</sup>.

## II. EXPERIMENTAL

El compuesto particulado de matriz epoxy se fabricó usando resina epoxy del tipo bisfenol A (DGEBA, 100 ppp (partes por peso)), reticulada con un anhídrido methyl tetra hidroftálico (MTHPA, 90 ppp), y empleando como acelerante amina heterocíclica (N-metil imidazol, 0.7 ppp). La carga se tamizó garantizando tamaños de partículas desde 106  $\mu\text{m}$  hasta 125  $\mu\text{m}$  (Al 1060, min. 99.6% Al). El compuesto desgasado se vertió en moldes tubulares de pyrex de 12 mm de diámetro y 100 mm de longitud. Dichos moldes se colocaron en posición horizontal alrededor del eje de un horno resistivo con la ayuda de un dispositivo especialmente construido en nuestro laboratorio. El mismo permite la rotación de los moldes para impedir que se asiente la carga metálica durante el proceso de curado. El curado de las barras obtenidas se realizó calentando el compuesto hasta 393 K con una velocidad de calentamiento de 0.8 K/min. Luego, dichas barras se mantuvieron a 393 K durante 14 h para, finalmente, enfriarlas dentro del horno hasta temperatura ambiente. Se fabricaron muestras con fracciones en volumen de carga  $\phi$  de 0 a 30 %, con incrementos de 5 %. De las barras se cortaron probetas en forma de disco de 2 mm de espesor las cuales, previo a las mediciones positrónicas, fueron pulidas con pasta diamantada de  $1\mu\text{m}$ .

Las mediciones PALS se efectuaron usando un espectrómetro del tipo *fast-fast* con una resolución (FWHM) de 255 ps. Al efecto, se preparó una fuente emisora de positrones depositando 20  $\mu\text{Ci}$  de  $^{22}\text{NaCl}$  en solución sobre una folia de kapton de 7.5  $\mu\text{m}$  de espesor, la cual se colocó entre dos probetas idénticas del compuesto a estudiar. La función respuesta del espectrómetro se obtuvo utilizando el programa de uso estándar RESOLUTION<sup>(17)</sup>. Bajo cada espectro se acumuló un área de aproximadamente  $3 \times 10^6$  cuentas. Los espectros PALS se analizaron con el programa de uso estándar LT (Lifetime)<sup>(18)</sup> considerando una adecuada corrección por la aniquilación en la misma fuente. Por más detalles experimentales ver Ref<sup>(1-3)</sup>.

Las mediciones CDB se efectuaron utilizando dos detectores de Ge hiperpuro con 50% de eficiencia y una resolución de 1.3 keV en el pico de 511 keV siendo la estadística acumulada bajo cada espectro CDB del orden de  $5-10 \times 10^7$  cuentas. Previo al análisis de los espectros se efectuó una corrección por aniquilación en la propia fuente. Para más detalles ver Ref.<sup>(16)</sup>.

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Analizando, como es usual en polímeros, los espectros PALS con el programa LT se obtuvieron tres componentes de tiempo de vida. De ellas, la más larga comúnmente se asocia con la aniquilación de o-Ps y, por lo tanto, mediante la expresión (1) se la puede vincular con el radio de la cavidad en donde se aniquila el o-Ps. En la Fig. 2 se presenta la variación del

volumen libre calculada como  $V_3 = (4/3) \pi R^3$ , a partir de la expresión (1), en función del contenido de carga de aluminio en el compuesto.

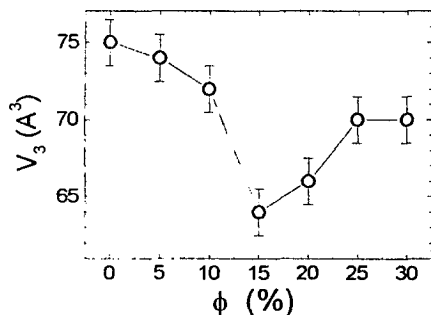


Figura 2. Volumen libre en el compuesto en función del contenido de carga de aluminio (% en volumen).

Los resultados obtenidos acerca de la variación del volumen libre en el compuesto en función de la carga metálica muestran un buen acuerdo con los previamente obtenidos por dos autores de este trabajo<sup>(4,6)</sup>. En la Fig. 2 se observa que  $V_3$  disminuye desde el material sin carga hasta alcanzar un valor mínimo para 15% de carga y, posteriormente, crece nuevamente, pero con una menor pendiente, hasta alcanzar una especie de *plateau* para valores de carga entre 25 y 30%.

El análisis de los espectros CDB para metales puros ha sido discutido en detalle<sup>(15,16)</sup>. En este caso, la distribución de *momentum* obtenida mediante CDB para cada estado electrónico se puede calcular haciendo uso de funciones de onda del átomo libre en el marco del modelo de partícula independiente<sup>(15)</sup>. La suma de contribuciones parciales, considerando la tasa de aniquilación de electrones con positrones, y usando el método de superposición para resolver la ecuación de Schrödinger en tres dimensiones, produce una distribución que puede ser directamente comparada con la distribución obtenida experimentalmente. Sin embargo, debido a que los cálculos no consideran la contribución de electrones de valencia en forma exacta los resultados del cálculo en la zona de bajo *momentum* son solo aproximados. Además, las posiciones de los picos o valles de las distribuciones relativas CDB constituyen una *huella digital* del material en estudio<sup>(16)</sup>. Por otra parte, para materiales algo más complejos, tales como aleaciones la comparación entre la teoría y los datos experimentales está en una etapa de estudio. Resultados promisorios han sido obtenidos recientemente<sup>(20)</sup>.

En lo que hace al uso de esta técnica para el estudio de materiales poliméricos, la información previa es inexistente. No obstante ello, dado la potencialidad de la técnica para brindar información microestructural de relevancia, como se describió en la introducción, se decidió incursionar en este campo y aquí se presentan los primeros resultados obtenidos.

Como es usual en la aplicación de esta técnica, los resultados se presentan en forma de distribuciones relativas que resultan de la aplicar la relación  $(C_{AD}/C_{AI})$  canal a canal del espectro obtenido para cada muestra estudiada con respecto a un material de referencia de características conocidas (ver Fig. 3).

En esta trabajo, como una parte inicial de un trabajo más extenso, se discuten los resultados obtenidos en la región en donde se presenta el mayor aporte a las distribuciones relativas de los electrones de valencia que poseen bajo *momentum*<sup>(15)</sup>. Actualmente se están llevando a cabo mediciones adicionales que permitirán discutir en detalle la información vinculada a los electrones de alto *momentum* correspondientes al carozo atómico. Del análisis de la Fig. 3, se desprende claramente la existencia de picos, tanto a la derecha como a la izquierda el pico central de 511 keV, en las distribuciones relativas cuya posición es independiente de si el material contiene partículas o no. De por sí éste es un resultado sorprendente ya que se esperaría que las *huellas digitales* del epoxy puro y de las partículas de aluminio utilizadas como carga se ubicaran en posiciones diferentes de la distribución. Además, se observa una disminución sistemática de la intensidad de dichos picos con el aumento del contenido de carga. A modo de un primer ajuste, y siguiendo un procedimiento similar al utilizado en la Ref.<sup>(20)</sup>, se utilizó una expresión empírica del tipo

$$\frac{C}{C_{AI}} = \alpha + (1 - \alpha) \frac{C_{ep}}{C_{AI}}$$

donde  $\alpha$  fue considerado como

parámetro de ajuste. Como puede observarse en línea de trazos en la Fig. 3, los ajustes obtenidos fueron satisfactorios utilizando valores de  $\alpha = 7.5, 28$  y  $52$  % para las distribuciones correspondientes a las muestras con cargas del 10, 20 y 30 % de Al, respectivamente. En un primer análisis, si bien los valores de  $\alpha$  son crecientes con el aumento de la carga, resulta claro que no existe una correlación simple de  $\alpha$  con los porcentajes de carga de las muestras. De este modo, podría deducirse que el proceso de aniquilación de positrones (o de o-Ps) sería en sitios cuyo entorno químico es algo más complejo que el epoxy o el Al solamente. Más aún, si se observa en detalle la zona central de las distribuciones, tal como se las presenta en la Fig. 4, se puede apreciar que también existe una variación sistemática de la altura de las distribuciones de las muestras con carga aunque no de la posición central del valle.

El comportamiento descrito anteriormente, no se corresponde con la evolución del volumen libre mostrada en la Fig. 2. Esto indicaría que podría descartarse la aniquilación de o-Ps en volúmenes libres y que con la técnica CDB se obtendría información acerca del proceso de aniquilación de positrones en el *bulk* del material compuesto, o en cada componente por separado o en defectos tipo vacancias o *microvoids* en donde se aniquilarían los positrones. También podría contribuir a la variación de la altura del valle de la Fig. 4 la aniquilación de Ps en su estado singulete (para-Ps, el cual se revela mediante una componente de tiempo de vida del orden de 125 ps). Hasta el momento, al no ser posible modelar la estructura electrónica de un

material tan complejo como este tipo de polímero, sólo se puede decir que la *huella digital* establecida en las distribuciones por las posiciones del pico y del valle es la misma.

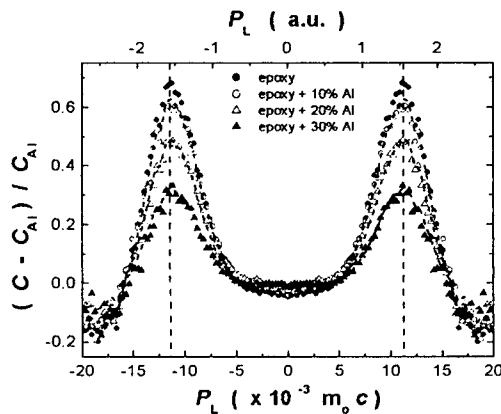


Figura 3. Distribuciones CDB obtenidas usando como referencia el polímero blanco para calcular la relación  $(C-C_{Ai})/C_{Ai}$ .

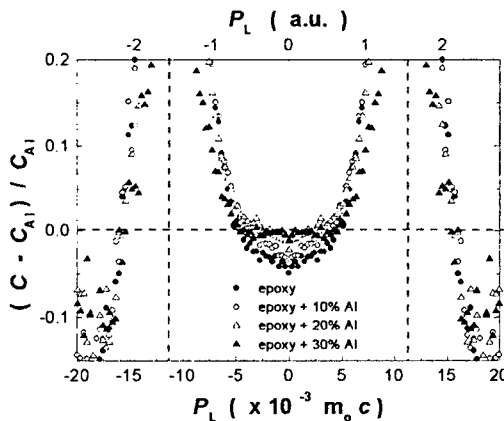


Figura 4. Detalle de la distribución de Fig. 3 correspondiente a la aniquilación con electrones de cantidad de movimiento baja ( $0 < p_L < 3.0 \times 10^{-3} m_0 c$ )

#### IV. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentan resultados que demuestran que la preparación de muestras de resinas epoxy cargadas con partículas de cuarzo fabricadas en nuestro laboratorio ha sido exitosa. Asimismo ha sido posible observar dos aspectos diferentes del proceso de atrapamiento y posterior aniquilación de los positrones en los defectos característicos de polímeros. Esto ha sido posible mediante el uso de dos técnicas bien diferentes que miden el proceso mencionado. Con PALS se observó una variación no monotónica del volumen libre formado en los compuestos con el incremento del porcentaje de carga. En este caso la información obtenida surge de la aniquilación de positronio en su estado triplete. Por otra parte, usando la novedosa técnica de ensanchamiento Doppler en coincidencia, como un paso inicial sólo se discutieron los resultados obtenidos de la aniquilación de positrones con los electrones de bajo *momentum*. En este caso, se pudo deducir que el proceso medido provenía ya sea de la aniquilación de positrones en los materiales primarios del compuesto y/o en defectos

puntuales o, también, del átomo de Ps en su estado singulete pudiendo descartarse, en primera instancia, la aniquilación en los volúmenes libres. Los resultados obtenidos significan una primera aproximación al problema de la determinación del entorno químico del sitio en donde se aniquilan los positrones o el positronio y demuestran que profundizando el análisis y el desarrollo de herramientas de cálculo más adecuadas sería posible obtener respuestas hasta ahora desconocidas en el campo de los polímeros.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por la Fundación Antorchas, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (PID/BID N°4318/97), Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica. (PICT N° 0192/97), UBA (Proy. X 150 y X 182.), CICPBA y SECYT (UNCentro).

#### Referencias

- 1- W. Salgueiro, A. Somoza, S. Goyanes, G. Rubiolo, A. Marzocca, G. Consolati, *phys. stat. sol. (a)*, **186**, R16-R18 (2001).
- 2- W. Salgueiro, A. Somoza, S. Goyanes, G. Rubiolo, A. Marzocca, G. Consolati, *Mater. Sci. Forum*, **363-365**, 349-351 (2001).
- 3- A. Marzocca, A. Somoza, S. Goyanes, W. Salgueiro, P. König, *Polymer International* **51**, 1277-1284 (2002).
- 4- S. Goyanes, G. Rubiolo, A. Marzocca, W. Salgueiro, A. Somoza, G. Consolati, I. Mondragón, *Polymer* **44**, 3193-3199 (2003).
- 5- S. Goyanes, W. Salgueiro, A. Somoza, G. Rubiolo, A. Marzocca, I. Mondragón, *Anales de las Jornadas SAM'200-VI Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga I*, 1041-1048 (2001).
- 6- W. Salgueiro, S. Goyanes, A. Somoza, I. Mondragón, A. Marzocca, G. Rubiolo, *Anales AFA* **11**, 179-183 (2000).
- 7- S. Goyanes, W. Salgueiro, A. Somoza, G. Rubiolo, A. Marzocca, I. Mondragón, *Anales AFA* **14**, 214-217 (2003).
- 8- A. Dupasquier, en "Positron Solid State Physics". Editores. W. Brandt, A. Dupasquier, North-Holland, Amsterdam, 1983, p. 510.
- 9- G. Dlubek, H. Fretwell, M. Alam. *Macromol.* **33**, 187-192 (2000).
- 10- Y. Jean, en "Positron Spectroscopy of Solids", Editores. A. Dupasquier y A. Mills Jr., IOS Press, Amsterdam, 1995, p. 563.
- 11- Y. C. Jean. *Mater. Sci. Forum* **175-178**, 59-70 (1995).
- 12- S. J. Tao. *J. Chem. Phys.* **56**, 5499-5510 (1972).
- 13- M. Eldrup, D. Lightbody, N. Sherwood. *Chem. Phys* **63**, 51-58 (1981).
- 14- G. Consolati. *Mater. Sci. Forum*, **363-365**, 244-247 (2001).
- 15- P. Asoka-Kumar, M. Alatalo, V. J. Ghosh, A. C. Kruseman, B. Nielsen y K. Lynn. *Phys Rev Lett.* **77**, 2097-2100 (1996).
- 16- S. Szpala, P. Asoka-Kumar, B. Nielsen, J. P. Peng, S. Hayakawa y K. G. Lynn. *Phys. Rev B*, **54**, 4722-4731 (1996).
- 17- P. Kirkegaard, N. Pedersen, M. Eldrup. "PATFIT Program Riso-M-2740", RNL, Roskilde, Denmark, 1989.
- 18- J. Kansy, *Mater. Sci. Forum*, **363-365**, 652-654 (2000).
- 19- M. Alatalo, B. Barbiellini, M. Hkala, H. Kauppinen, T. Coronen, M. J. Puska, K. Saarinen, P. Hautojärvi y R. M. Nieminen. *Phys. Rev B*, **54**, 2397-2409 (1996).
- 20- A. Somoza, M. P. Petkov y K. G. Lynn. *Phys. Rev B*, **65**, 094107-1 - 094107-6 (2002).