

INFORMACIÓN MICROESTRUCTURAL Y VOLUMEN LIBRE EN RESINAS EPOXY CON CARGAS DE CUARZO Y METÁLICAS

W. Salgueiro¹, A. Somoza^{1,2}, S. Goyanes^{3,4}, G. Rubiolo^{3,5}, A. Marzocca³ y L. Cardacce¹

¹ IFIMAT, Facultad de Ciencias Exactas, UNCentro, Pinto 399, 7000 Tandil.

² Investigador CICPBA

³ LPMUBA, Dep. de Física, FCEN-UBA, Pabellón I, Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires, Argentina

⁴ Investigador CONICET

⁵ Dep. de Materiales, CNEA, Av. Del Libertador 8250, (1424), Buenos Aires, Argentina

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

Se presentan resultados de estudios del volumen libre en compuestos particulados de matriz epoxy con cargas de cuarzo y metálicas; en este último caso específicamente aluminio y cobre. El relevamiento experimental se efectuó mediante espectrometría temporal positrónica. Del análisis de los resultados se obtuvieron tres componentes de tiempo de vida; de ellas, la más larga proporciona información acerca del volumen libre en el material. Se encontró que la evolución del volumen libre en función del porcentaje de carga de cuarzo es diferente con respecto de la evolución del volumen libre para la misma resina con carga metálica. En este último caso se encontró, además, que de la componente de tiempo de vida más corta es posible evaluar cambios microestructurales introducidos en el compuesto debido al porcentaje de carga. Usando ideas aceptadas acerca del proceso de aniquilación del positrón y del átomo de positronio en sustancias moleculares se propone un modelo que sugiere una potencial aplicación para la medición directa del porcentaje de carga en materiales poliméricos compuestos.

Results about free volume in epoxy quartz and metallic charged composite, specifically aluminum and copper, are presented. The experimental study was made with positron lifetime spectroscopy. From the results analysis three lifetime components were obtained, the longest gives information about the free volume in the material. It was found that the evolution of free volume in function of the percentage of quartz charge is different from the same evolution in the metallic charged composite. In the latter, it was also found that from the short lifetime component it is possible to evaluate microstructural changes in the composite due to the percentage of metallic charge. Using accepted ideas about the positron and positronium atom annihilation process in molecular materials, a model is proposed suggesting a potential application to the direct measurement of the charge percentage in composite polymeric materials.

I. INTRODUCCIÓN

En materiales compuestos de matriz polimérica cargados con partículas rígidas, generalmente aparecen tensiones internas generadas durante el proceso de fabricación como consecuencia de la diferencia que existe entre los coeficientes de expansión térmica de cada una de las fases. Las tensiones internas modifican el comportamiento mecánico del compuesto⁽¹⁻³⁾ y por ello su evaluación resulta de importancia fundamental en la investigación de la respuesta mecánica con vista a potenciales aplicaciones del mismo. Usando la espectroscopia temporal de aniquilación de positrones (PALS), algunos autores de este trabajo han obtenido recientemente una estimación de las tensiones internas en compuestos epoxy con carga de aluminio^(4,5), y se ha estudiado el mismo compuesto con carga de cuarzo⁽⁶⁾. En dichos trabajos se hace uso de información relevante acerca de volumen libre en la matriz polimérica que resulta de la aplicación de PALS. Esta técnica ha adquirido destacada importancia en los últimos años en la investigación de volúmenes libres en polímeros, como así también a la investigación de materiales con volúmenes abiertos tales como zeolitas o geles⁽⁷⁻⁹⁾.

Un positrón inyectado en un polímero tiene al menos tres procesos de aniquilación diferentes. Como positrón libre se puede aniquilar con un electrón o, se

puede asociar con un electrón del medio para formar un estado ligado llamado cuasi-positronio (q-Ps)⁽¹⁰⁾, ya que este estado muestra analogía con el "átomo" de positronio formado por el par electrón-positrón en el vacío. En polímeros 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 Ps se forma en el volumen libre del polímero en dos estados diferentes: el primero denominado para-Positronio (p-Ps, con espines positrón electrón antiparalelos) o estado singulete, con un tiempo de vida de 0.125 ns en el vacío, y el segundo denominado orto-Positronio (o-Ps, con espines paralelos) o estado triplete, con un tiempo de vida de 140 ns en el vacío; con una relación de probabilidad de formación entre ambos estados de 1 a 3 respectivamente. En la materia condensada el positrón del o-Ps se puede aniquilar con otro electrón (de espín opuesto), distinto de su par ligado con el que conforma el "átomo" de positronio mediante un proceso denominado pick-off. Como resultado, el tiempo de vida del o-Ps se reduce al rango comprendido entre 0.5 a 5 ns^(8,11). Del decaimiento del estado o-Ps y sus fenómenos asociados descriptos, que se identifican a través de un tiempo de vida τ_{o-Ps} relativamente largo es posible obtener, 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^(12,13).

$$\tau_{o-Ps} = 0.5 \left[1 - \frac{R}{R+0.1656} + \frac{1}{2\pi} \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi R}{R+0.1656}\right) \right]^{-1} \quad (1)$$

donde 0.1656 nm es una constante empírica. En algunos casos se obtiene una distribución de los tiempos de vida más largos que permite un cálculo de la distribución de volumen libre^(14,15).

En este trabajo, mediante la aplicación de técnicas positrónicas se evalúa la variación de volumen libre en función de la fracción en volumen de carga en el compuesto con cargas de cuarzo, aluminio y cobre profundizando el estudio de los cambios microestructurales producidos en el compuesto haciendo uso, para ello, de parámetros propios de las técnicas positrónicas.

II. EXPERIMENTAL

Los compuestos particulados de matriz epoxy cargados con polvo de cuarzo, aluminio y cobre se fabricaron usando resina epoxy del tipo bisfenol A (DGEBA), reticulada con un anhidrido methyl tetra hidrotálico (MTHPA), y empleando como catalizador una amina heterocíclica (N-metil imidazol). La carga se tamizó garantizando tamaños de partículas entre 106 μm y 125 μm . El curado se realizó a 393 K durante 14 h en moldes tubulares de 12 mm de diámetro y 100 mm de longitud y se fabricaron muestras con fracciones en volumen de carga ϕ de 0 a 30 %, con incrementos de a 5% o 10 % para cargas de cuarzo o aluminio, y no mayores que 20 % para cargas de cobre. De las muestras se cortaron probetas en forma de disco de ~ 2 mm de espesor y 12 mm de diámetro que fueron pulidas, a posteriori, con pasta diamantada de 1 μm previo a las mediciones positrónicas.

Para las mediciones de espectrometría temporal de tiempo de vida (PALS) se usó un espectrómetro del tipo fast-fast con una resolución (FWHM) de 255 ps y una fuente emisora ~ 20 μCi fabricada depositando $^{22}\text{NaCl}$ en solución sobre una folia de kapton de 7.5 μm 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⁽¹⁶⁾. Bajo cada espectro se acumuló un área de aproximadamente 6×10^5 eventos. Los espectros se analizaron con los programas de uso estándar POSITRONFIT⁽¹⁶⁾ y LT⁽¹⁷⁾ habiéndose obtenido un buen acuerdo entre los resultados obtenidos a partir del análisis con ambos programas. Más detalles experimentales pueden encontrarse en la ref. (4).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se obtuvo una descomposición de los espectros positrónicos con parámetros libres y en tres componentes temporales (τ_i , $i = 1-3$) en muy buen acuerdo con la cantidad de componentes de tiempos de vida que es

habitual observar en el estudio de polímeros y compuestos de matriz polimérica⁽¹¹⁾. Asimismo cada componente se observa con una intensidad relativa (I_i , $i = 1-3$, $\sum_i I_i = 1$). De las tres componentes temporales la más larga (τ_3) es la que proporciona información acerca de la aniquilación de o-Ps en el volumen libre (V_3) del material en estudio. En las figuras 1 y 2 se presentan los resultados de la evaluación mediante la ec. (1) de V_3 en función del porcentaje de carga en el compuesto con carga de cuarzo y con cargas metálicas (cobre o aluminio), respectivamente.

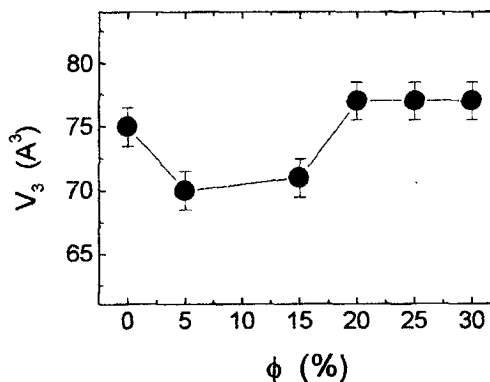


Figura 1. Volumen libre (V_3) en función de la fracción de volumen de carga de cuarzo. Las líneas son sólo para ayuda visual.

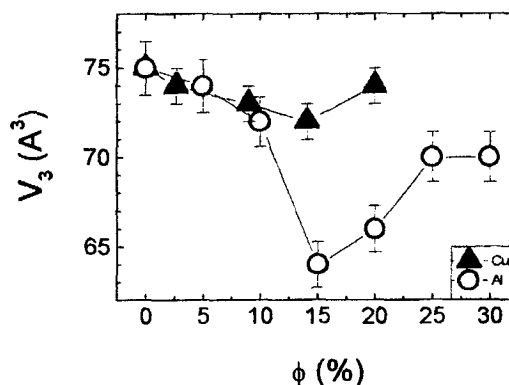


Figura 2. Volumen libre (V_3) en función de la fracción de volumen de carga de aluminio (o) y cobre (\blacktriangle). Las líneas son sólo para ayuda visual.

En la figura 1 se observa que en el compuesto epoxy con carga de cuarzo el volumen libre disminuye desde 75 \AA^3 hasta 70 \AA^3 cuando la carga se incrementa desde cero hasta un 5%. Un sucesivo aumento de la carga hasta 15% no provoca un significativo aumento de V_3 , que alcanza valores mínimos para cargas entre 5% y 15%. A posteriori cuando la carga alcanza el 20% o valores mayores el V_3 resulta en un valor de saturación en aproximadamente 77 \AA^3 .

Por otra parte en la figura 2 se observa que con el aumento de la carga de aluminio desde cero hasta un 15%, V_3 disminuye de 75 \AA^3 hasta 64 \AA^3 alcanzando el valor mínimo dentro del rango de carga estudiado, y exhibe un incremento hasta alcanzar los 70 \AA^3 cuando la carga se incrementa desde 15% hasta 25%, resultando a posteriori constante para cargas entre 25% y 30%. Los resultados obtenidos en el mismo compuesto con carga de cobre exhiben una disminución de V_3 desde 75 \AA^3 hasta 72 \AA^3 cuando la carga se incrementa desde cero hasta 15%. Sucesivamente un crecimiento de la carga entre 15% y 20% provoca un crecimiento de V_3 hasta 74 \AA^3 .

En el análisis de los resultados correspondientes a muestras con cargas metálicas se encontraron valores constantes de la componente intermedia de tiempo de vida, τ_2 con poca dispersión, (410 ± 6) ps para carga de aluminio y (390 ± 6) ps para carga de cobre no exhibiendo dependencia con el porcentaje de carga y en buen acuerdo con interpretaciones usuales de la bibliografía respecto a aniquilación de positrones en polímeros⁽¹⁸⁾ donde se considera que esta componente proviene de la aniquilación de positrones libres (no positronio) en el volumen libre de la matriz. Respecto de la primera componente de tiempo de vida se interpretan los resultados correspondientes al compuesto con carga metálica considerando que la componente de tiempo de vida más corto resulta de la contribución de tres procesos diferentes a saber: i) aniquilación de p-Ps (con un tiempo de vida τ_{p-Ps} aproximadamente igual a la aniquilación de p-Ps en vacío, 125 ps), ii) aniquilación de positrones en la carga metálica (τ_{Al} o τ_{Cu} según corresponda) y iii) aniquilación de positrones en el *bulk* de la matriz epoxy (τ_b). Con la interpretación descrita en lo precedente, que sigue ideas bien aceptadas respecto de la aniquilación de positrones en polímeros⁽¹⁸⁾, se describe en lo sucesivo un modelo que permite describir el contenido de carga metálica en el compuesto en función de parámetros positrónicos. Para ello consideramos en primer lugar valores publicados correspondientes a la aniquilación de positrones en metales puros ($\tau_{Al} = 164$ ps and $\tau_{Cu} = 110$ ps⁽¹⁹⁾) característicos del proceso de aniquilación en los dos diferentes tipos de cargas. Ambos valores de tiempos de vida son menores que los observados en la aniquilación de positrones libres o el proceso denominado o-Ps pick-off en este tipo de compuesto y es por ello que suponemos posible aislarlos en nuestro análisis. Con las consideraciones precedentes la intensidad asociada a la componente de tiempo de vida más corta se puede describir mediante la expresión:

$$I_1 = \frac{I_3}{3} + I_{Al/Cu} + I_b \quad (2)$$

y la primera componente de tiempo de vida como:

$$\tau_1 = \frac{\tau_{p-Ps} \frac{I_3}{3} + \tau_{Al/Cu} I_{Al/Cu} + \tau_b I_b}{I_1} \quad (3)$$

donde las intensidades I_{Al} , I_{Cu} , I_b corresponden a la intensidad de las componentes de tiempo de vida en aluminio, cobre y *bulk* de la matriz epoxy respectivamente.

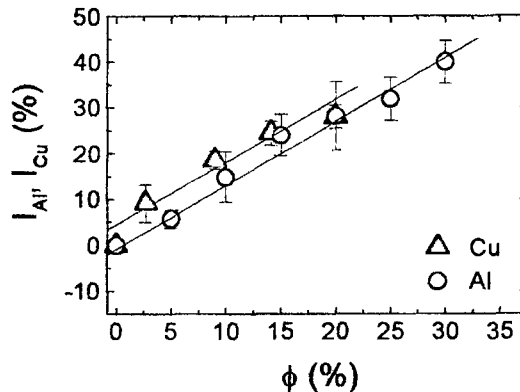


Figura 3 Intensidad en función del porcentaje de carga de Cobre (círculos abiertos) y aluminio triángulos llenos.

Mediante la aplicación de las ecs. (2) y (3) para las muestras sin carga (donde: $I_{Al} = I_{Cu} = 0$) se obtiene un valor de τ_b igual a 240 ps, razonablemente de acuerdo con valores publicados para *bulk* de la resina epoxy de 225 ps⁽⁷⁾. Para ambas cargas, el τ_b obtenido se usó para la estimación de las intensidades I_{Al} y I_{Cu} como una función del porcentaje de carga metálica que se presenta en la figura 3. Ambos grupos de datos correspondientes a las diferentes cargas metálicas estudiadas permitieron hacer los ajustes lineales que se muestra en la misma figura que arrojaron como resultado pendientes de (1.40 ± 0.13) y (1.37 ± 0.15) para cargas de cobre y de aluminio respectivamente que, dentro de la dispersión experimental, resultan en excelente coincidencia. Por otra parte, ambas ordenadas al origen resultan (-0.95 ± 2.27) y (4.47 ± 1.74) en torno de cero, pero levemente más alta en el caso de muestras con carga de cobre, en ambos casos el error en la estimación de la ordenada al origen incluye el cero. Se concluye que estos resultados están en coincidencia con la suposición que I_{Al} e I_{Cu} podrían representar el contenido de carga en el compuesto y sugieren una potencial aplicación para la medición del contenido de carga metálica en este tipo de compuesto usando probetas calibradas.

De los resultados presentados resulta claro que la componente de tiempo de vida intermedia y la componente de tiempo de vida más larga no dan cuenta de información relacionada con la aniquilación de positrones en la carga metálica. Por otra parte, si consideramos que para una fracción de volumen de 30% la relación de masa de la carga de aluminio es aproximadamente el 50%, entonces es razonable considerar que el 50% de los positrones se están aniquilando en la carga metálica. Comparando esta estimación con la intensidad correspondiente a la aniquilación de positrones en el compuesto con 30% de carga de aluminio presentada en la Figura 3 se concluye que se observa una muy buena aproximación.

Por otra parte en el compuesto con carga de cuarzo no ha sido posible realizar un análisis del mismo tipo debido a que la contribución de aniquilación en cuarzo resultaría ser un proceso más complejo que el observado con cargas metálicas, por ello en este caso no

se ha podido descomponer los espectros con un único tiempo de vida que caracterice la aniquilación de positrones en las partículas de cuarzo. Al respecto es conocido⁽²⁰⁾ que la aniquilación de positrones en este material produce generalmente dos o más componentes de tiempo de vida con valores que dependen del tipo y/o procedencia del cuarzo estudiado.

IV. CONCLUSIONES

En este trabajo se mostró que la información obtenida de parámetros positrónicos permite evaluar la variación del volumen libre en función del porcentaje de carga en compuestos de matriz epoxy y diferentes tipos de carga posibilitando el estudio de la influencia del contenido de carga en el compuesto de matriz epoxy y cargas de aluminio y cobre sobre la microestructura de tales compuestos. Usando ideas bien establecidas sobre la aniquilación del positrón y del positronio en sustancias moleculares, se aplicó un modelo que permite estudiar la aniquilación en compuestos. El modelo presentado sugiere una potencial aplicación para una medición directa de la carga metálica mediante parámetros positrónicos. En tal caso, podría ser necesaria la aplicación de muestras calibradas de compuestos de matriz polimérica incluyendo diferentes cargas metálicas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por la Fundación Antorchas, Universidad de Buenos Aires, Argentina (Proyectos X 150 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), Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, y Secretaría de Ciencia y Técnica (UNCentro), Argentina. Además deseamos agradecerle a la Firma DISTRALTEC S.A, quien nos cedió las resinas CIBA GEIGY usadas en este trabajo.

REFERENCIAS

- 1- V. B. Gupta and C. Brahatheeswaran, "The Use of Mica Flakes for Reducing Internal Stress in Cured Epoxy Resin", *J. Appl. Polym. Sci.* **52**, 107-118 (1994).
- 2- L. E. Nielsen and R.F. Landel. "Mechanical Properties of Polymers and Composites", Shojiro Ochiai, Marcel Dekker Inc., N.Y. (1994), Cap. 7, p. 398.
- 3- H. Lilholt, "Mechanical Properties of Metallic Composites", Shojiro Ochiai, Marcel Dekker Inc., N.Y. (1994), Cap. 17, p. 425.
- 4- W. Salgueiro, A. Somoza, S. Goyanes, G. Rubiolo, A. Marzocca and G. Consolati, *Mater. Sci. Forum.* **363-365**, 349-351 (2001).
- 5- W. Salgueiro, S. Goyanes, A. Somoza, I. Mondragon, A. J. Marzocca y G. H. Rubiolo. *Anales AFA* **11**, 179-183 (2000).
- 6- A. Marzocca, A. Somoza, S. Goyanes, W. Salgueiro y P. Koning. Enviado para su publicación en *Polymer International* (3 de Septiembre de 2001).
- 7- Y.C. Jean. *Mater. Sci. Forum.*, **175-178**, 59-70 (1995).
- 8- G. Dlubek, H. M. Fretwell and M. A. Alam, *Macromol.* **33**, 187-192 (2000).
- 9- O.E. Mogensen, "Positron Annihilation in Chemistry", Springer-Verlag, Berlin (1995).
- 10- A. Dupasquier, in: "Positron Solid State Phys". Eds. W. Brandt and A. Dupasquier, North-Holland, Amsterdam (1983) pp 510-564.
- 11- Y. C. Jean, in "Positron Spectroscopy of Solids", Eds A. Dupasquier and A. P. Mills Jr, IOS Press, Amsterdam (1995) p. 563.
- 12- S. J. J. Tao, *Chem. Phys.* **56**, 5499 (1972).
- 13- M. Eldrup, D. Lightbody, and N. Sherwood, *J. Chem. Phys.* **63**, 51 (1981).
- 14- R. B. Gregory, *J. Appl. Phys* **70**, 4665 (1991).
- 15- C. Wästlund and F. H. J. Maurer, *Nucl. Instr. Meth. B* **117**, 467 (1996).
- 16- P. Kirkegaard, N. J. Pedersen and M. Eldrup, PATFIT Program Risø-M-2740, RNL, Roskilde, Denmark (1989).
- 17- J. Kansy, *Nucl. Instr. Meth A* **374**, 235 (1996).
- 18- G. Dlubek, A. P. Clarke, H. M. Fretwell, S. B. Dugdale y M. Alam, *phys. stat. sol. (a)* **157**, 351 (1996).
- 19- A. Seeger and F. Banhart, *phys. stat. sol. (a)* **102**, 171 (1987).
- 20- D. T. Britton, S. Heger y W. Triftshäuser. *Mater. Sci. Forum* **175-178**, 307 (1995).