

MODELO PARA DESCRIBIR LA VARIACIÓN DEL VOLUMEN LIBRE CON LA DEFORMACIÓN Y CONTENIDO DE CARGA EN UN COMPUESTO PARTICULADO DE MATRIZ EPOXY

S. Goyanes^{1,2}, W. Salgueiro³, A. Somoza^{3,4}, G. Rubiolo^{1,5}

¹LPMyc, Dep. de Física, FCEN-UBA., Pabellón I, Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires, Argentina

²Investigador CONICET

³IFMAT, Facultad de Ciencias Exactas, UNCenro, Pinto 399, 7000 Tandil.

⁴Investigador CICPBA

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

e-mail: goyanes@df.uba.ar

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

Se presenta un estudio de la evolución en densidad y tamaño del volumen libre durante la deformación bajo compresión de un compuesto particulado de matriz epoxy con diferentes porcentajes de carga de aluminio. Para la medición de volúmenes libres se usó la espectrometría temporal de aniquilación de positrones (PALS). Los ensayos de compresión se efectuaron a una velocidad de deformación de $3.47 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y se detuvieron a dos niveles diferentes de deformación plástica ($\epsilon_p = 3\%$ y 8%). Se presenta un modelo que describe los resultados experimentales suponiendo que la deformación plástica y las tensiones elásticas internas son fuente de modificación del volumen libre. En el modelo se representa mediante presión hidrostática a la tensión elástica interna que aparece en la matriz como consecuencia del proceso de fabricación y de la diferencia entre las propiedades elásticas mecánico-térmicas de la carga de aluminio y las correspondientes a la matriz epoxy.

Results about free volume evolution of the density and size under compression of an epoxy composite with different aluminum filler charge rates was studied. The free volume was measured by means of Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS). The compression test were carried out at a strain rate of $3.47 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ at two levels of plastic deformation ($\epsilon_p = 3\%$ and 8%). A model describing the experimental results assuming plastic deformation and internal elastic stresses as source of the local free volume modification is presented. In the model the internal elastic stresses are represented by hydrostatic pressure, which appears in the matrix due to the fabrication process and as consequence of the difference in the mechanical-thermal elastic properties of the filler and those of the epoxy matrix.

I. INTRODUCCIÓN

Las tensiones internas generadas durante el proceso de fabricación de materiales compuestos de matriz polimérica cargados con partículas rígidas pueden modificar la distribución de volumen libre con respecto del mismo parámetro en el polímero sin carga. La técnica de espectroscopía temporal de aniquilación de positrones (PALS) es una de las más importantes en el estudio de volumen libre en polímeros. Autores de este trabajo han demostrado recientemente que el tamaño y número de sitios de volumen libre estimado por PALS puede ser usado como una variable interna de estado para caracterizar el estado mecánico de polímeros vítreos⁽¹⁾.

En el presente trabajo mediante PALS se obtiene información acerca de la evolución de distribución de volumen libre durante la deformación bajo compresión de un compuesto particulado de matriz epoxy. Se propone un modelo que describe los resultados experimentales obtenidos considerando que las deformaciones plásticas y tensiones elásticas internas son las causantes de la modificación de la distribución de volumen libre.

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)⁽²⁾, 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⁽³⁻⁵⁾. 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 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⁽⁶⁻⁸⁾.

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

donde $\delta R = 0.1656 \text{ nm}$ es una constante empírica. 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^(9,10).

II. EXPERIMENTAL

El compuesto particulado de matriz epoxy se fabricó usando resina epoxy del tipo bisfenol A (DGEBA), reticulada con un anhídrido methyl tetra hidrofáltico (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%. 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.

En la figura 1 se presentan micrografías ópticas de las muestras con fracciones en volumen de carga de 0.10, 0.20 y 0.30. Se observa una distribución homogénea de partículas sin la presencia de aglomerados ni huecos en todas las muestras. En la figura 1 también se muestra la densidad del compuesto ρ_c medida aplicando el principio de Arquimides considerando el peso de la muestra en aire y agua. Usualmente, la densidad del compuesto de dos fases se expresa mediante:

$$\rho_c = (1 - \phi) \rho_M + \phi \rho_F, \quad (2)$$

donde los subíndices c , M y F tienen el significado de compuesto, matriz y carga, respectivamente. En la misma figura 1 se observa un muy buen ajuste a los datos experimentales usando la ecuación (2) y considerando $\rho_F = 2.7 \text{ g/cm}^3$ ⁽¹¹⁾.

Los ensayos de compresión se hicieron usando una Instron 4206 completamente instrumentada a una velocidad de deformación de $3.47 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ y a temperatura ambiente (ASTM D695M-90). Los ensayos se detuvieron a dos niveles de deformación plástica (ϵ_p) de 3% y 8%.

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 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⁽¹²⁾. Bajo cada espectro se acumuló un área de aproximadamente 3×10^5 eventos. Los espectros obtenidos se analizaron con los programas de uso estándar POSITRONFIT⁽¹²⁾ y LT⁽¹³⁾ con una adecuada corrección de fuente. Como es usual en polímeros, el mejor ajuste se obtuvo mediante un análisis de tres componentes encontrándose un muy buen acuerdo entre los resultados obtenidos a partir del análisis con ambos programas. Más detalles experimentales pueden encontrarse en las referencias^(14,15).

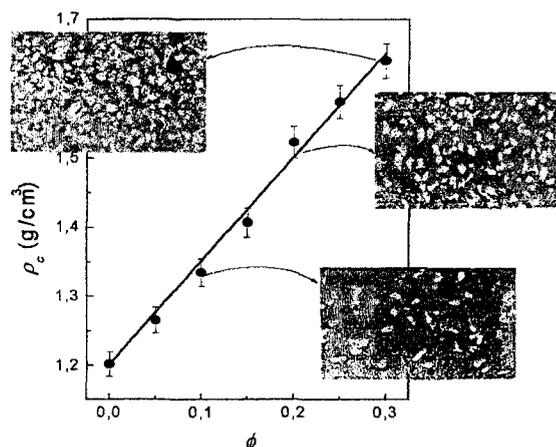


Figura 1. Densidad del compuesto en función del contenido de carga de aluminio y micrografías para fracciones en volumen de carga $\phi = 0.10, 0.20$ y 0.30 . La escala indica 200 μm . Las manchas oscuras se deben a algunas partículas arrancadas en el proceso de pulido.

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⁽⁹⁾:

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

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* (τ_{o-Ps}). Para calcular f_v se usa habitualmente la siguiente ecuación semiempírica^(5,8).

$$f_v = C_3 I_3 v_3, \quad (4)$$

donde C_3 es una constante.

En la figura 2 se presenta f_v en función del contenido de carga y nivel de deformación. Se observa que a deformación constante, f_v disminuye con el incremento de carga en el compuesto y que, a contenido de carga constante, f_v se incrementa con el nivel de deformación; sin embargo, el valor absoluto de este incremento depende del contenido de carga del compuesto.

La fracción de volumen libre en el polímero modificada por aplicación de una presión hidrostática P puede describirse por la expresión⁽¹⁶⁾:

$$f_v = f_v^o - \beta_F P \quad (5)$$

donde β_F es la compresibilidad del volumen libre y f_v^o un parámetro que describe la fracción de volumen de referencia antes la aplicación de P en el polímero sin carga.

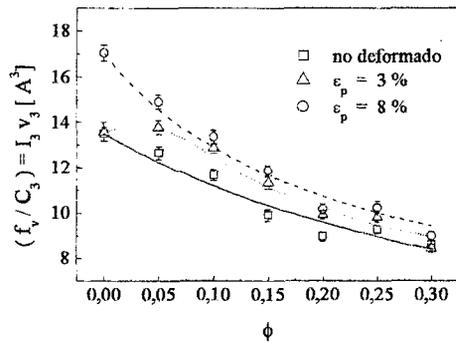


Figura 2. f_v/C_3 en función del contenido de carga ϕ y del nivel de deformación ϵ_p (f_v : Fracción de volumen, C_3 parámetro constante, ver texto)

Considerando que este tipo de compuestos desarrollan tensiones internas durante el proceso de fabricación como consecuencia de las diferencias en las propiedades elásticas mecánico-térmicas de la carga y la matriz, la teoría de Eshelby⁽¹⁷⁾ muestra que el campo de tensión interna media en la matriz es hidrostática y define una presión dada por

$$P = \phi K_M K_F (S-1) \frac{e^{T^*}}{K_M - (K_M - K_F)S + (K_M - K_F)(S-1)\phi} \quad (6)$$

donde K_M y K_F son la compresibilidad de la matriz y la carga, respectivamente. S es el parámetro de forma de la carga y e^{T^*} representa la transformación de deformación. Nuestro proceso de fabricación introduce dos componentes, uno está gobernado por la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica entre las inclusiones, α_F , y la matriz, α_M , y la otra contribución proviene de la presión externa aplicada al molde el cual limita el volumen del compuesto durante el proceso de cura. Esta presión externa puede ser evaluada por medio de la expresión:

$$\Delta P = 3 \alpha_M K_M \Delta T \quad (7)$$

donde ΔT es la diferencia de temperatura que determina el proceso de cura. Si se considera que la carga ocupa una pequeña fracción de volumen, el coeficiente de expansión térmica y la compresibilidad del compuesto se aproximan a la de la matriz. Entonces, usando la ecuación (7) la transformación de deformación resulta:

$$e^{T^*} = \left(3 \alpha_F \Delta T - \frac{\Delta P}{K_F} \right) - \left(3 \alpha_M \Delta T - \frac{\Delta P}{K_M} \right) = 3 \left(\alpha_F - \alpha_M \frac{K_M}{K_F} \right) \Delta T \quad (8)$$

De la (6), (8) y (5) se obtiene f_v en función ϕ :

$$f_v = f_v^o - \frac{a \phi}{1 + b \phi} \quad (9)$$

donde

$$a = \frac{3 \beta_f K_M K_F (S-1) \left[\alpha_F - \alpha_M \frac{K_M}{K_F} \right] \Delta T}{K_M - (K_M - K_F)S} \quad (10)$$

y

$$b = \frac{(K_M - K_F)(S-1)}{K_M - (K_M - K_F)S} \quad (11)$$

En la figura 2 se presenta con línea llena el ajuste de los datos usando la ecuación (9) a los resultados

correspondientes al compuesto no deformado. El mejor ajuste de los parámetros a y b resulta:

$$a/C_3 = 27.8 \text{ \AA}^3 \quad b = 2.1 \quad (12)$$

Una vez conocidos a/C_3 y b , es posible calcular los valores del parámetro de forma S y los de compresibilidad del volumen libre β_F ajustando los datos experimentales mediante la ec. (9). Para ello, se tomó en cuenta la relación entre el módulo de compresibilidad K_i , el módulo de Young E_i y el coeficiente de Poisson $\nu^{(16)}$:

$$K_i = \frac{E_i}{3(1 - 2\nu_i)}, \text{ y se consideraron las siguientes}$$

propiedades mecánicas y térmicas de la matriz, provistas por el proveedor de la resina, $E_M = 2.85 \cdot 10^9 \text{ Pa}$, $\nu_M \approx \nu_F = 0.35$, $\alpha_M = 69 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ junto a valores de la literatura para la carga de aluminio $E_F = 70 \cdot 10^9 \text{ Pa}$, $\alpha_F = 23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ⁽¹⁸⁾. Del ajuste resulta

$$S \approx 0.29 \quad \beta_F \approx 6 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1} \quad (13)$$

Cabe mencionar que en el ajuste se usó $C_3 \approx 10^{-3} \text{ \AA}^3$, que se encuentra en excelente acuerdo con el reportado en la ref (5) para el mismo polímero de la matriz.

El valor obtenido del parámetro de forma S se encuentra comprendido entre el correspondiente a una fibra ($S=0$) y el correspondiente a una esfera ($S=0.68$), este resultado es compatible con el hecho que las partículas de aluminio tienen forma aproximadamente elíptica. Por otra parte, el valor obtenido de compresibilidad del volumen libre β_F es del orden de los reportados en la literatura para materiales poliméricos ($\beta_F \approx 1 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$).

Considerando los resultados presentados en la figura 2 y la dependencia de la fracción de volumen libre con el contenido de carga en el compuesto no deformado calculado usando el modelo presentado, se concluye que la deformación plástica afecta los parámetros f_v^o y S . En la figura 3 se observa un cambio de la función distribución de volumen $g(v_3)$ en el polímero sin carga ($\phi = 0$) con respecto al nivel de deformación.

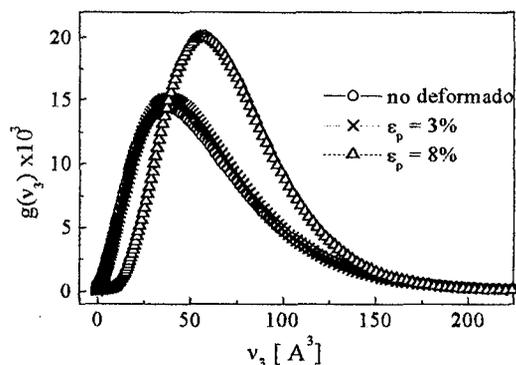


Figura 3. Distribución de volumen libre en el polímero sin carga ($\phi=0$) para los tres niveles de deformación estudiados $\epsilon_p = 0\%$, 3% y 8% .

Por lo tanto, el parámetro f_v^o se modifica con la deformación plástica. Este resultado está en buen acuerdo con la bibliografía^(19,20). Si se considerara el mismo comportamiento en el compuesto, entonces no debería

haber cambios en el parámetro S y, por lo tanto, las curvas de la figura 2 deberían ser paralelas. Sin embargo, debido al efecto producido por las cargas puede verse que ellas no siguen curvas paralelas, por lo tanto se puede considerar que el parámetro S varía debido a transformaciones de forma de la partícula con el nivel de deformación.

Considerando una forma inicial elíptica, puede esperarse que la partícula gradualmente transforme hacia una forma de disco cuando se incrementa la deformación plástica, efecto que se manifiesta si el valor absoluto de S disminuye. Los datos correspondientes a 3% de deformación para $\phi = 0.05$, presentados en la figura 2, muestran que f_v en este caso es mayor que el obtenido en el polímero sin carga y por ello los resultados no pueden ser simplemente explicados tomando en cuenta la evolución esperada de S . De lo presentado, puede concluirse que ambos parámetros f_v^o y S muestran una dependencia compleja con la deformación y el contenido de carga. Sin embargo, se alcanza un estado estacionario a altos niveles de deformación, como puede observarse en la curva de ajuste representada en línea de trazo de los resultados correspondientes a una deformación $\epsilon_p = 8\%$ presentada en la figura 2 que arrojó como resultado un valor $S = 0.14$. Finalmente en la figura 4 se presenta la distribución de volumen libre para los tres niveles de deformación estudiados y contenidos de carga $\phi = 0, 0.15$ y 0.30 . En buen acuerdo con el modelo presentado se observa el efecto que tiene la inclusión de la carga sobre la distribución de volumen libre, el efecto se observa con más claridad si se comparan los resultados correspondientes a probetas sin deformar con respecto a las que tienen un 8% de deformación.

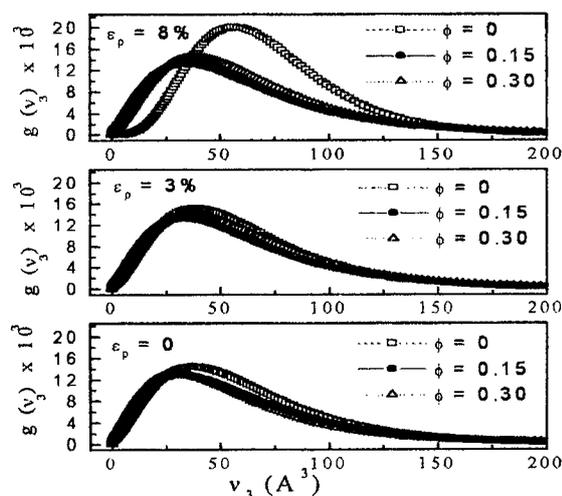


Figura 4. Distribución de volumen libre v_3 para los tres niveles de deformación estudiados $\epsilon_p = 0\%$, 3% y 8% y para fracciones de volumen de partículas cargadas $\phi = 0, 0.15$ y 0.30 .

IV. CONCLUSIONES

Las técnicas PALS proporcionan información relevante en el estudio del comportamiento de compuestos particulados de matriz polimérica bajo deformación plástica. Se encontró que: a) El volumen

libre en la matriz de los compuestos particulados no deformados en función del contenido de carga se modifica por tensiones internas generadas durante el proceso de fabricación. b) El volumen libre puede disminuir o incrementarse dependiendo del signo de la traza del campo de tensiones internas. c) La deformación plástica modifica la distribución del volumen libre en la matriz del compuesto particulado como consecuencia del incremento del tamaño y número de volúmenes libres y del incremento de la presión elástica interna debida a la transformación de forma de las partículas que constituyen la carga.

En este trabajo se presentó un modelo que describe la dependencia de la fracción de volumen libre con el contenido de carga para compuestos no deformados. Considerando que la deformación plástica afecta los parámetros principales (S y f_v^o) incluidos en el modelo, se encontró que S depende en forma compleja de la deformación y contenido de carga.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por la Fundación Antorchas, UBA (Proy. 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), CICPBA y SECT (UNCentro). Agradecemos a DISTRALTEC S.A. por cedernos las resinas CIBA GEIGY usadas.

REFERENCIAS

- 1- G. Rubiolo, A. Somoza, S. Goyanes, G. Consolati y A. Marzocca. Phys. Rev. B, **60**, (1999), 3792.
- 2- A. Dupasquier, en "Positron Solid State Phys". editores. W. Brandt and A. Dupasquier, North-Holland, Amsterdam (1983) p510.
- 3- G. Dlubek, H. Fretwell y M. Alam. Macromol. **33**, 187 (2000).
- 4- Y. Jean, en "Positron Spectroscopy of Solids", editores. A. Dupasquier y A. Mills Jr., IOS Press, Amsterdam (1995) p 563.
- 5- Y. C. Jean. Mater. Sci. Forum **59**, 175 (1995).
- 6- S. J. J Tao. Chem. Phys. **56**, 5499 (1972).
- 7- M. Eldrup, D. Lightbody y N. Sherwood. Chem. Phys **63**, 51 (1981).
- 8- G. Consolati. Mater. Sci. Forum, **363-365**, 244 (2001).
- 9- R. Gregory. J. Appl. Phys. **70**, 4665 (1991).
- 10- C. Wästlund y F. Maurer. Nucl. Instr. Meth B **117**, 467 (1996).
- 11- D. R Lide, Handbook of chemistry and physics, (CRC Press, London 1993), Chap 12, p. 130.
- 12- P. Kirkegaard, N. Pedersen y M. Eldrup. "PATFIT Program Risø-M-2740" (RNL, Roskilde, Denmark, 1989).
- 13- J. Kansy, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **374**, 235 (1996).
- 14- A. Marzocca, S. Cervený, W. Salgueiro, A. Somoza y L. Gonzalez. Phys Rev E **65**, 21801-1 (2002).
- 15- A. Marzocca, A. Somoza, S. Goyanes, W. Salgueiro y P. König. Aceptado para su publicación en Polymer International (18 de Abril de 2002).
- 16- L. Sperling. "Introduction to Physical Polymer Science", John Wiley & Sons, New York, 1986, Cap.6
- 17- Lilholt H., en "Mechanical Properties of Metallic Composites", editor Shojiro Ochiai, Marcel Dekker Inc., New York (1994), Cap.17, p. 425.
- 18- G. Kaye y T. Laby. "Tables of Physical and Chemical Constants", Longman, New York, (1995), p.75.
- 19- O. Hasan, M. Boyce, X. Li y S. Berko, J. Polym. Sci., **31**, 185 (1993).
- 20- S. Wang, C. Wang y B. Wang Journal de Physique IV, **3** 275 (1993).