

## **Influencia del proceso de curado y del contenido de carga sobre la $T_g$ y el volumen libre en compuestos particulados de matriz epoxi**

Tognana, S.<sup>II</sup>; Salgueiro, W.<sup>I</sup>; Somoza, A.<sup>III</sup>

<sup>I</sup> IFIMAT – Facultad de Ciencias Exactas – UNCentro- Pinto 399, 7000 Tandil, Argentina  
e-mail: [wsalgue@exa.unicen.edu.ar](mailto:wsalgue@exa.unicen.edu.ar)

<sup>II</sup> Becario Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina  
e-mail: [stognana@exa.unicen.edu.ar](mailto:stognana@exa.unicen.edu.ar)

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

---

### **RESUMEN**

Se presenta un estudio acerca de la influencia del proceso de curado sobre la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y volumen libre en compuestos particulados de matriz epoxi. Como carga de la resina se utilizaron partículas de aluminio con tamaños típicos de  $\sim 100 \mu\text{m}$ . La información experimental se obtuvo usando calorimetría diferencial de barrido y espectroscopia temporal de aniquilación de positrones. Los resultados obtenidos estudiando el proceso de curado del polímero blanco permitieron encontrar que existe una muy buena correlación entre el volumen libre y la temperatura de transición vítrea. Al estudiar los compuestos particulados se encontró que el volumen libre promedio se modifica en forma no monótona con el incremento de la fracción de carga. Se analiza dicho comportamiento junto con la variación detectada en la  $T_g$  para cada muestra estudiada y se discuten los resultados considerando los cambios en la reticulación del material que se lleva a cabo durante el curado y los efectos de interacción en la interfase matriz polimérica-carga.

**Palabras claves:** Epoxi, compuestos, transición vítrea, volumen libre.

---

### **Influence of cure process and filler content on $T_g$ and free volume in matrix epoxy particulate composites**

#### **ABSTRACT**

A study about the influence of the curing process of epoxy matrix particulate composites on the glass transition temperature is presented. Aluminum particles with typical sizes  $\sim 100 \mu\text{m}$  were used in the composites. As experimental techniques, differential scanning calorimetry and positron annihilation lifetime spectroscopy were used. Throughout the curing process of the unfilled epoxy, a good correlation between the free volume and glass transition temperature data was found. For the composites, a non-monotonic behavior between free volume and  $T_g$  was found when the particulate volume content was increased. The results are discussed based on changes in the reticulation of the epoxy matrix during the curing process and in the interaction between the polymeric matrix and the particles in the interphase.

**Keywords:** Epoxy, composites, glass transition, free volume.

---

## **1 INTRODUCCIÓN**

Con el incremento de la demanda de materiales poliméricos en diversas aplicaciones tecnológicas, se han desarrollado muchos compuestos poliméricos con carga inorgánica. El principal propósito de usar este tipo de cargas es el de modificar propiedades específicas, tales como módulo elástico, tenacidad, conductividad térmica y eléctrica, etc. [1]. En este contexto, los compuestos con carga metálica son motivo de estudio en la actualidad. En particular, un estudio sistemático realizado por algunos de los autores de este trabajo sobre compuestos particulados cargados con aluminio ha permitido analizar el comportamiento del volumen libre en función del porcentaje en volumen de partículas [2].

Las propiedades físicas de polímeros termorígidos quedan determinadas en gran medida por el proceso de curado a que son sometidos los mismos durante la fabricación. En resinas epoxi la reticulación se lleva a cabo a partir de las reacciones involucradas entre el monómero y el endurecedor en presencia, en algunos casos, de un acelerante o catalizador. Dado que, generalmente, las reacciones químicas son complejas las mismas se convierten en objeto de estudio [3, 4]. Durante el proceso de curado es posible determinar dos transiciones principales características, la gelación y la vitrificación. La gelación corresponde a la formación de una red de alto peso molecular; a partir de este punto, la viscosidad del material se incrementa abruptamente. Por su parte, la vitrificación se produce cuando la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) alcanza la temperatura de curado. De esta forma, dependiendo de la particular elección de la temperatura de curado de la resina se puede tener ya sea gelación o gelación y una posterior vitrificación [3-5].

Es por demás sabido que la  $T_g$  es uno de los parámetros característicos más importantes para caracterizar un polímero. En particular, en las resinas epoxi dicha temperatura característica ha sido utilizada para estudiar la evolución en la reacción de curado [3, 5] y se ha aplicado la calorimetría diferencial de barrido (DSC) como una de las técnicas experimentales más adecuadas para la determinación de dicho parámetro. Cabe destacar que la utilización de los datos obtenidos acerca de la  $T_g$  aporta información vinculada a la microestructura molecular.

En la zona interfacial matriz-carga de los materiales compuestos de matriz polimérica la carga tiene un efecto importante sobre la reticulación. Los efectos de la carga sobre las propiedades características de un material compuesto tales como módulo elástico, coeficiente de dilatación,  $T_g$ , etc., han sido objeto de estudio. A tal fin, se han utilizado diferentes modelos teóricos, algunos de los cuales tratan de caracterizar la región interfase matriz-carga asignando a la misma propiedades diferentes a las del polímero [6, 7].

Por otra parte, el volumen libre ( $V_{libre}$ ) es un parámetro que ha mostrado ser sensible a las tensiones generadas en el seno de un material polimérico y, también, a cambios en la estructura de las cadenas poliméricas. La técnica que brinda información directa y específica sobre este parámetro es la espectroscopia temporal de aniquilación de positrones (PALS); la cual adquiere cada vez mayor reconocimiento por parte de los especialistas en el estudio de polímeros [8, 9]. La técnica PALS se basa en el proceso de aniquilación del electrón con su anti-partícula, el positrón. Cuando un positrón es inyectado en un material, luego de los procesos de frenado y termalización, se aniquila con electrones de los átomos del material, siendo muy sensible a la presencia de defectos con densidad electrónica menor a la de la red perfecta. Sin embargo, en ciertos materiales se puede formar un átomo hidrogenoide denominado Positronio (Ps) el cual, en polímeros, se aniquila en los volúmenes libres. En el estado triplete de dicho átomo, orto-Ps (o-Ps), el positrón se puede aniquilar con un electrón externo con un tiempo de vida mucho menor que si lo hace con el electrón propio del Ps, en un proceso denominado *pick-off*,  $\tau_{o-Ps}$ . Precisamente, del tiempo de vida de la aniquilación por *pick-off*, y utilizando una aproximación esférica, se puede obtener el radio  $r$  del volumen libre mediante una expresión semiempírica muy bien establecida en el estudio de polímeros [8, 10].

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

siendo  $\delta r = 1.66 \text{ \AA}$ .

El objetivo de este trabajo es el de estudiar las variaciones del volumen libre que se producen ya sea por cambios en el grado de cura o en el porcentaje de carga presente en los materiales compuestos. Este trabajo se inscribe en el marco de un estudio más general que realizan los autores sobre materiales de este tipo, algunos de los resultados obtenidos ya han sido reportados [11-14]. Entre los aportes más relevantes de este trabajo, se encuentra un estudio sistemático del proceso de curado. Contar con la técnica experimental PALS, que brinda información directa sobre el volumen libre, ha posibilitado establecer correlaciones entre este y la  $T_g$ .

## 2 EXPERIMENTAL

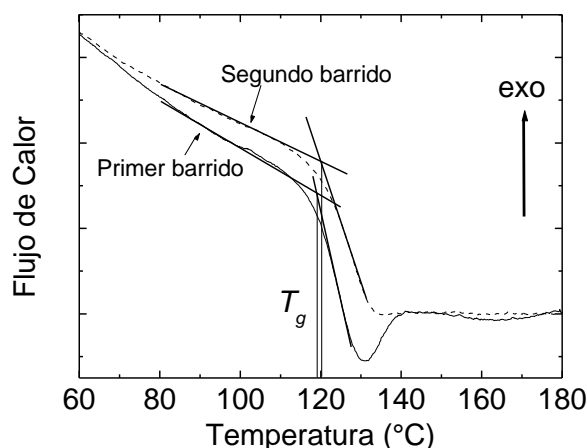
Se prepararon muestras usando la resina DGEBA (Diglicedil Eter de Bisfenol A), el endurecedor MTHPA (anhídrido metil tetra hidroftalico) y N-metil imidazol como acelerante, con una relación de peso 100:90:0.7. Se realizó el mezclado de la resina y el endurecedor durante 30 minutos en vacío mecánico, luego se agregó el acelerante y se realizó nuevamente vacío durante 5 minutos. En el caso de los compuestos, posteriormente se agregaron las partículas de aluminio con diámetros característicos entre 106 y 125  $\mu\text{m}$ . Las muestras fueron fabricadas cubriendo el rango de porcentaje de carga en volumen desde 0% a 30% con incrementos del 5%. Posteriormente, dichas muestras fueron curadas a 120°C, luego de un calentamiento a una velocidad de 0.8 K/min y durante tiempos de hasta 840 min.

Las mediciones DSC se efectuaron utilizando un calorímetro DSC SP de Rheometrics Scientific, con una velocidad de calentamiento de 10 K/min. Las probetas se prepararon en forma de láminas con un espesor menor a 0.5 mm y un peso menor a 9  $\mu\text{g}$ .

Las mediciones PALS se efectuaron usando un espectrómetro temporal del tipo *fast-fast* configurado con dos centelladores plásticos y una fuente sellada de 10  $\mu\text{Ci}$  de  $^{22}\text{Na}$ . La estadística acumulada en cada espectro fue del orden de  $10^6$  cuentas, lo cual garantiza la representatividad de los parámetros característicos de los mismos. Más detalles experimentales pueden encontrarse en las referencias [8, 11, 15]. Los resultados se analizaron con el programa de uso estándar LT [15] con una adecuada corrección de fuente. Del análisis se obtuvieron, como es usual en el estudio de polímeros, tres componentes temporales. De ellas, la componente con el tiempo de vida más largo brinda información sobre la aniquilación de o-Ps por el proceso de *pick-off*, como ya se mencionó anteriormente, y de la cual se obtiene el radio promedio de volumen libre según la ecuación 1.

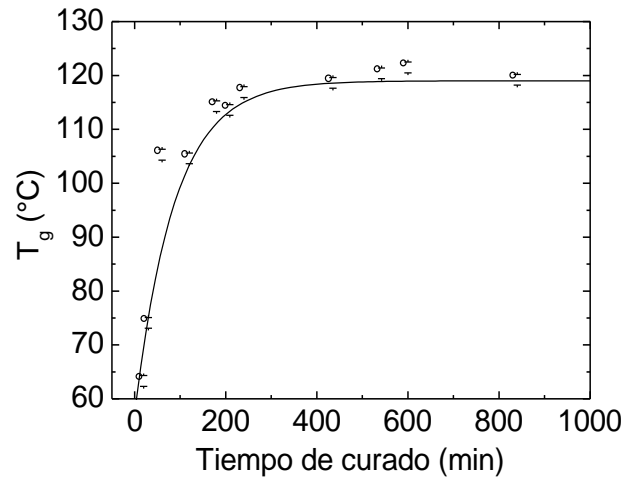
### 3 RESULTADOS

En la Figura 1 se presenta un termograma DSC típico para muestras del polímero blanco obtenido; i.e., la resina epoxi, efectuando dos barridos en temperatura. Se observa un escalón en el flujo de calor correspondiente a la transición vítrea, a partir del cual se revela un pico endotérmico de relajación que, en la literatura, se lo atribuye al envejecimiento físico de este polímero [3]. Como es usual, en el segundo barrido dicho pico se observa atenuado con respecto al primero, mientras que el valor de  $T_g$  aumenta levemente.



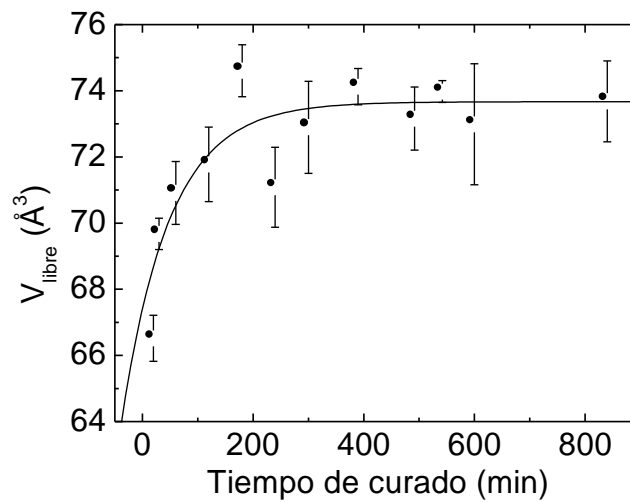
**Figura 1:** Termogramas típicos obtenidos de mediciones DSC. En este caso se presentan curvas obtenidas midiendo muestras de resina epoxi sin carga (polímero blanco) totalmente curadas.

De las curvas DSC, como las mostradas en la Fig. 1, se obtuvieron los valores de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$  onset) en el primer barrido, los cuales se presentan en la Figura 2 en función del tiempo de curado. En dicha figura se observa, desde el inicio, un fuerte aumento de  $T_g$  con el tiempo de curado; cuando se alcanzan los 200 min aproximadamente este parámetro crece levemente, o se mantiene constante dentro de los errores experimentales, en todo el rango de tiempo de curado explorado. Cabe destacar que el valor máximo de  $T_g$  coincide con la temperatura de curado (120°C).

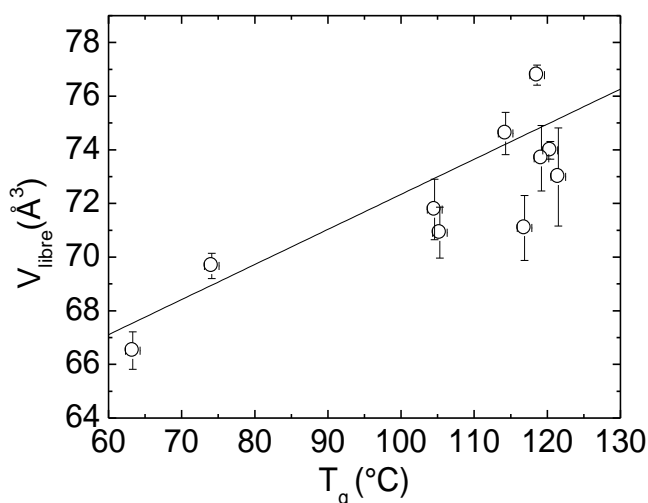


**Figura 2:**  $T_g$  en función del tiempo de curado. La curva representa una ayuda visual.

En la Figura 3 se muestra la evolución del volumen libre con el tiempo de curado. Respecto de estos resultados cabe resaltar que el comportamiento de  $V_{libre}$  en función del tiempo de curado es cualitativamente similar al que se observa en el gráfico de  $T_g$  versus tiempo de curado. Esta correlación se evidencia en la Figura 4 en donde se ha representado  $V_{libre}$  en función de  $T_g$ . Más aún, efectuando un ajuste lineal a los datos experimentales se encuentra un valor del coeficiente de regresión más que aceptable (0.88). Por otra parte, es importante mencionar que no existe abundante bibliografía acerca de la evolución del  $V_{libre}$  medido por PALS durante el proceso de curado. Por ejemplo, los resultados reportados en la Ref. [16] muestran un aumento de  $V_{libre}$  a medida que transcurre la reacción, acorde a lo presentado en este trabajo.



**Figura 3:**  $V_{libre}$  en función del tiempo de curado. La curva representa una ayuda visual.

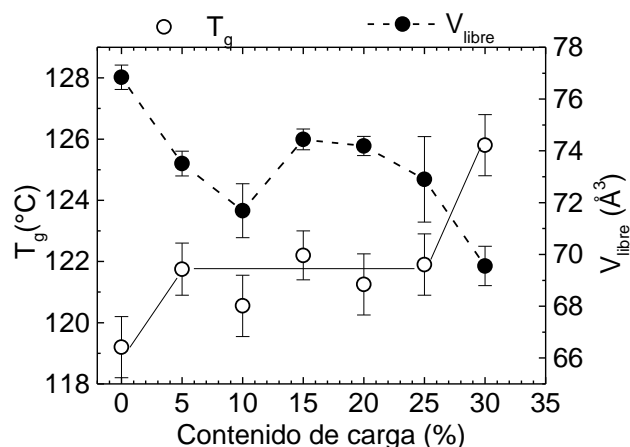


**Figura 4:**  $V_{libre}$  en función de  $T_g$ . La línea representa un ajuste lineal con un coeficiente de regresión de 0.88.

La variación de la  $T_g$  debido al proceso de curado ha sido analizada extensamente en la literatura y se han realizado estudios donde se la relaciona con el grado de reacción alcanzado [5]. De los gráficos presentados de  $V_{libre}$  y  $T_g$  en función del tiempo de curado (Figuras 2 y 3) se puede observar que, para un curado a 120°C, la vitrificación se alcanzaría en aproximadamente 200 min. Además, de la evolución del  $V_{libre}$  se puede concluir que el proceso de entrecruzamiento que se desarrolla en el polímero blanco durante el curado conduce a un aumento de este parámetro. Estudios previos efectuados por autores de este trabajo [13, 14] permitirían atribuir este aumento al hecho de que las moléculas de los reactivos que todavía no reaccionaron son capaces de modificar el volumen libre promedio. Precisamente es en esta situación en la que se produce un mejor empaquetamiento respecto del que se produce al final de la reacción como consecuencia de la posibilidad que tienen los reactivos de ocupar los espacios menores.

El proceso descrito es precisamente el que revelan las mediciones PALS monitoreando el volumen libre (ver Figura 3). Si bien es de esperar que en un ensayo dinámico el volumen global del material en estudio disminuya cuando aumenta la temperatura, esta afirmación es válida hasta que se produce la gelación del polímero. Dado que las mediciones PALS, y también DSC, se efectuaron sobre muestras tratadas en un estado que se encuentra por encima de la gelación, no es de esperar que exista una contribución específica al volumen libre como consecuencia del *shrinkage* de la muestra curada. Efectos de este tipo han sido discutidos por Goyanes *et al.* [11] y por Hayashi *et al.* [16]. Resumiendo, teniendo en cuenta la estrecha relación que existe entre el volumen libre y la estructura química [13, 14, 17, 18], a medida que se desarrolla la reacción (i.e., transcurre el tiempo) se van consumiendo las moléculas de menor tamaño y, en consecuencia, el  $V_{libre}$  en donde se produce la aniquilación del Ps, crece hasta alcanzar tamaños típicos de una resina totalmente curada.

Por otra parte, en la Figura 5 se muestran las evoluciones de  $T_g$  y  $V_{libre}$  en función del porcentaje de carga en volumen ( $\phi$ ) correspondientes a muestras de compuestos particulados curados totalmente. En dicha figura, se observa que cuando el polímero blanco es inicialmente cargado, la  $T_g$  aumenta levemente, manteniéndose constante, dentro de los errores experimentales, en el rango de cargas entre  $\phi = 5\%$  y  $\phi = 25\%$ . Para  $\phi = 30\%$  se observa un nuevo incremento de la  $T_g$ . Por su parte, los resultados de  $V_{libre}$  en función de  $\phi$  exhiben un comportamiento cualitativamente similar al ya reportado por autores de este trabajo [11]; es importante destacar el hecho que se encuentre un mínimo relativo de  $V_{libre}$  cuando  $\phi \approx 10\%$ , este efecto se discute más abajo.



**Figura 5:**  $T_g$  y  $V_{libre}$  en función del porcentaje de carga en volumen para muestras totalmente curadas. Las líneas se trazaron para brindar una ayuda visual.

Un análisis cualitativo de la Figura 5 permite aseverar que las evoluciones de los parámetros  $T_g$  y  $V_{libre}$  en función del porcentaje de carga del compuesto particulado exhiben tendencias totalmente diferentes entre sí, a diferencia de lo encontrado en la evolución de los mismos parámetros en función de la variación del tiempo de curado en el polímero blanco (ver Figuras 2 y 3), donde se observa un comportamiento similar. Al discutir estos resultados se debe tener en cuenta que la  $T_g$  estaría brindando información sobre el grado de adhesión de las partículas con la matriz y, por ende, sobre la existencia de interfases matriz-partícula. En la bibliografía, específicamente para compuestos particulados, se ha asociado el incremento de la  $T_g$  a la presencia de una interfase “fuerte” partícula-matriz [6, 7]. Siguiendo esas ideas, los resultados que aquí se reportan para  $\phi \geq 25\%$  podrían explicarse en términos de un incremento significativo en la contribución de la interfase.

Por otra parte, si bien este es un problema complejo y motivo de estudio actual en diversos grupos de investigación, algunos de los autores del presente trabajo, haciendo uso de modelos basados en el análisis de tensiones internas, lograron explicar parcialmente (para  $\phi \leq 15\%$ ) el comportamiento del  $V_{libre}$  en función del porcentaje de carga en este tipo de compuestos [11]. Sobre la base de los resultados calorimétricos, la disminución del  $V_{libre}$ , al menos para  $\phi > 20\%$ , podría atribuirse a un cambio microestructural diferencial en la región interfacial. Esta contribución sería más significativa cuando la fracción en volumen de carga supera el 20%.

#### 4 CONCLUSIONES

Considerando que la información disponible en la literatura respecto de la variación del volumen libre durante el proceso de curado en polímeros termoestables es escasa y, más aún, en compuestos como los aquí estudiados, este trabajo constituye un aporte novedoso al tema en cuestión, especialmente porque la técnica PALS es la única que brinda información directa sobre el volumen libre. En este marco, se cree importante remarcar algunos de los resultados obtenidos.

Durante el proceso de curado del polímero sin carga se encontró que:

i) la  $T_g$  y el  $V_{libre}$  evolucionan de forma similar. Si bien la variación de la  $T_g$  es ya conocida y esperable, la evolución del volumen libre es un resultado novedoso, a partir del cual sería posible hacer uso de la técnica PALS para estudiar el proceso de reticulación de un polímero durante la cura.

ii) de la evolución de  $T_g$  y  $V_{libre}$  se podría concluir que el  $V_{libre}$  se ve fuertemente influenciado por las moléculas más pequeñas que aún no han reaccionado, las cuales tienen mayor capacidad de introducirse en los volúmenes abiertos.

Del estudio de los compuestos se evidenció la existencia de una interfase polímero-partícula la cual, para altos porcentajes de carga, produciría un aumento de  $T_g$  y una disminución del  $V_{libre}$ . La presencia de una zona que rodea las partículas con propiedades diferentes a las de la matriz, agrega un elemento más a la discusión de las variaciones observadas en el volumen libre, las cuales previamente han sido explicadas solo parcialmente usando modelos mecánicos. También se puede concluir que la influencia la zona mencionada sería más importante para los porcentajes de carga mayores en donde se observa que el  $V_{libre}$  disminuye y la  $T_g$  aumenta.

## 5 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.

## 6 BIBLIOGRAFIA

- [1] NIELSEN, L.E., LANDEL, R.F. *Mechanical properties of polymers and composites*, 2 ed., New York, USA, Marcel Dekker Inc, 1994.
- [2] MARZOCCA, A.J., SOMOZA, A., GOYANES, S., SALGUEIRO, W., KÖNIG, P., “Characterization of free volume in particulate-filled epoxy resin by means of dynamic mechanical analysis and positron annihilation lifetime spectroscopy”, *Polymer International*, v. 51, pp. 1277-1284, 2002.
- [3] WILLIAMS, R.J.J., “Transitions during network formation”, In: Stepto, R.F.T. (ed), *Polymer Networks, principles of their formation structure and properties*, 1 ed., chapter 4, London, UK, Blackie Academic & Professional, 1998.
- [4] MAURI, A.N., GALEGO, N., RICCARDI, C.C., WILLIAMS, R.J.J., “Kinetic model for gelation in the diepoxide-cyclic anhydride copolymerization initiated by tertiary amines”, *Macromolecules*, v. 30, pp. 1616-1620, 1997.
- [5] SCHAWWE, J.E.K, “About the changes of heat capacity, glass transition temperature and relaxation time during the polymerization reaction of thermosetting systems”, *Acta Thermochimica*, v. 391, pp. 279-295, 2002.
- [6] LOMBARDO, N., “Effect of an inhomogeneous interphase on the thermal expansion coefficient of a particulate composite”, *Composite Science and Technology*, v. 65, pp. 2118-2128, July 2005.
- [7] THEOCARIS, P.S., SPATHIS, G.D., “Glass-Transition behavior of particle composites modeled on the concept of interphase”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 27, pp. 3019-3025, 1982.
- [8] JEAN, Y., “Characterizing free volumes and holes in polymers by positron annihilation spectroscopy”, In: Dupasquier, A., Mills Jr, A. (eds) *Positron Spectroscopy of Solids*, 1 ed, Amsterdam, Netherlands, IOS Press, 1995.
- [9] MALLON, P.E., “Application to polymers”, In: Jean, Y.C., Mallon, P.E., Schrader, D.M. (eds.), *Principles and application of positron & positronium chemistry*, 1 ed., chapter 10, Singapore, World Scientific Pub, 2003.
- [10] TAO, S.J., “Positronium annihilation in molecular substances”, *Journal of Chemical Physics*, v. 56, pp. 5499-5510, 1972.
- [11] GOYANES, S., RUBIOLO, G., SALGUEIRO, W., SOMOZA, A., “On the free volume evolution in a deformed epoxy composite. A positron annihilation study”, *Polymer*, v. 46, pp. 9081-9087, 2005.
- [12] GOYANES, S., RUBIOLO, G., MARZOCCA, A., SALGUEIRO, W., SOMOZA, A., CONSOLATI, G., MONDRAGON, I., “Yield and internal stresses in aluminum filled epoxy resin. A compression test and positron annihilation analysis”, *Polymer*, v. 44, pp. 3193-3199, 2003
- [13] GOYANES, S., SALGUEIRO, W., SOMOZA, A., RAMOS, J.A., MONDRAGON, I., “Direct relationships between volume variations at macro and nanoscale in epoxy systems. PALS/PVT measurements”, *Polymer*, v. 45, pp. 6691-6697, 2004.
- [14] SALGUEIRO, W., RAMOS, J., SOMOZA, A., GOYANES, S., MONDRAGON, I., “Nanohole volume dependence on the cure schedule in epoxy thermosetting networks: a PALS study”, *Polymer*, v. 47, pp. 5066-5070, 2006.

- [15] KANSY, J., “Programs for positron lifetime analysis adjusted to the PC Windows environment”, *Materials Science Forum*, v. 363-365, pp. 652-654, 2001.
- [16] HAYASHI, T., NAKAMURA, H., SUZUKI, T., “Characterization of the curing behaviour of cyanic ester by a positron-annihilation lifetime technique”, *Polymer*, v. 40, pp. 1053-1056, 1999.
- [17] JEFFREY, K., PETHRICK, R.A., “Influence of chemical structure on free volume in epoxy resins: A positron annihilation study”, *European Polymer Journal*, v. 30, pp. 153-158, 1994.
- [18] DLUBEK, G., STEJNY, J., ALAM, M.A., “Effect of cross-linking on the free-volume properties of diethylene glycol bis(allyl carbonate) polymer networks: a positron annihilation lifetime study”, *Macromolecules*, v. 31, pp. 4574-4580, 1998.