

ESTUDIO REOLÓGICO DE UNA RESINA EPOXI NANOREFORZADA

I.E. Herold^(1,2), A. Bacigalupe^(1,3), A. Hazarabedian⁽⁴⁾, M. Escobar^(1,3), M. Mansilla^(1,3)

iherold@inti.gob.ar

⁽¹⁾DT Materiales Avanzados-SOlyS-GODTeI-INTI.

⁽²⁾Instituto de Calidad Industrial (INCALIN), UNSAM, Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Godoy Cruz 2290, C1425FQB CABA.

⁽⁴⁾División Materiales Avanzados, Gcia. Materiales. GAEN, Comisión Nacional de Energía Atómica. Av. General Paz 1499, San Martín.

Palabras Clave: Resina epoxi; reología; nanotubos de carbono; arcillas, materiales compuestos.

INTRODUCCIÓN

Considerado un material muy adaptable, las resinas epoxi se utilizan actualmente en la vanguardia de muchas aplicaciones de ingeniería. Las resinas epoxi sin curar tienen poca resistencia mecánica, química y térmica, esto cambia al hacer reaccionar la misma con endurecedores adecuados, pudiéndose obtener estructuras termoendurecidas reticuladas tridimensionales. Si bien esto último es ideal para procesos mecánicos y térmicos, aún hay propiedades con características insatisfactorias, como la tenacidad y permeabilidad. Dichos inconvenientes pueden mejorarse con la incorporación de nano refuerzos [1].

El uso de nanotubos de carbono (NTC) como refuerzo mecánico se debe a sus excelentes propiedades mecánicas y a su gran superficie específica. Por otro lado, también se proponen a las arcillas como nano refuerzos debido a que su estructura laminar puede generar mejoras, limitando o reduciendo la permeabilidad.

Para obtener un producto final con las propiedades deseadas es necesario tener bien caracterizada, entre otros aspectos, la etapa de procesamiento. En el caso de las resinas epoxi esta etapa se realiza en estado líquido, en donde la viscosidad y el tiempo de curado varían con la temperatura y con el tipo y concentración de partículas reforzantes.

OBJETIVOS

Caracterizar las propiedades reológicas de una resina epóxi, haciendo hincapié en el proceso de curado e interpretar los resultados a través de las interacciones matriz-refuerzo.

DESARROLLO

Se estudiaron diferentes técnicas de incorporación de NTC y arcillas en el pre-polímero hasta lograr una suspensión homogénea. Para el caso de las arcillas se

realizó un secado previo para eliminar el agua que pudiera contener (3 h a 160°C). Luego se la incorpora a la resina con una concentración de 2% en peso con un homogeneizador Ultra-Turrax por 1,5 h a 2800 rpm. Finalmente se realiza un desgasado en vacío.

En el caso de los NTC, primero se los pre-dispersó en metanol en una concentración de 1 g/100 ml utilizando un baño ultrasónico por 30 min. El secado se realizó en campana hasta eliminar totalmente el solvente. Se incorporan los NTC en la resina con 2 concentraciones (0,25% y 0,5% en peso) y se la homogeniza con Ultra-Turrax por 20 min a 17000 rpm, seguido de ultrasonido durante 20 min.

Una vez realizada la dispersión de las partículas reforzantes en el pre-polímero se agrega el agente endurecedor y se realizan ensayos de reometría en un equipo Anton Paar MCR 301 (Fig. 1) utilizando geometrías descartables. Con el objetivo de estudiar la cinética del curado, se obtuvieron los módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') en función del tiempo (t) a diferentes temperaturas. De esta manera es posible obtener el tiempo de gelado y caracterizar la cinética de curado de acuerdo al modelo de Kamal [2] en cada compuesto a las diferentes temperaturas.



Figura 1: Reómetro Anton Paar MCR 301.

Normalizando los valores de G' se obtienen valores de conversión $\alpha(t)$ según:

$$\alpha = \frac{G'(t) - G'(t=0)}{G'(t=\infty) - G'(t=0)} \quad (1)$$

En donde $G'(t=0)$ es el valor del plateau inferior al inicio del ensayo y $G'(t=\infty)$ es el valor del plateau superior al final del ensayo.

Dados los valores de $\alpha(t)$ se calculan los valores de $d\alpha/dt$ para obtener así información sobre la rapidez de conversión, la cual se puede ajustar con el modelo de Kamal[3].

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k\alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (2)$$

En donde k es el coeficiente de la rapidez de la reacción, el cual tiene una fuerte dependencia con la temperatura, m y n son los ordenes de reacción de propagación y degradación, respectivamente.

RESULTADOS

En la Fig. 2 se puede observar la velocidad de la reacción en función de la conversión, ajustada con el modelo de Kamal para los compuestos ensayados a diferentes temperaturas. Respecto a la resina pura, se puede observar que la velocidad de curado del compuesto con NTC aumenta levemente para las diferentes temperaturas evaluadas, en cambio, el compuesto con arcillas muestra una disminución muy pronunciada en la velocidad de curado en comparación con la resina pura.

En la Tabla 1 se observan los valores de k obtenidos del ajuste de Kamal (Ec. 2), siendo los más bajos los correspondientes al compuesto con arcillas, mientras que la resina epoxi con NTC tiene valores levemente más grandes que los de la resina epoxi pura.

Con los valores de k a las correspondientes temperaturas y mediante un ajuste de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (3)$$

Se obtienen las energías de activación para cada material siendo $48,8 \pm 2,1$ kJ/mol para la resina Epoxi pura, $55,8 \pm 3,5$ kJ/mol para la resina con NTC al 0,25% y $27,3 \pm 2,5$ kJ/mol para la resina con arcillas C93 al 2%.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Se observa que las arcillas generan una disminución en la velocidad de reacción, esto podría significar que dado su tamaño las mismas impiden el entrecruzamiento del pre-

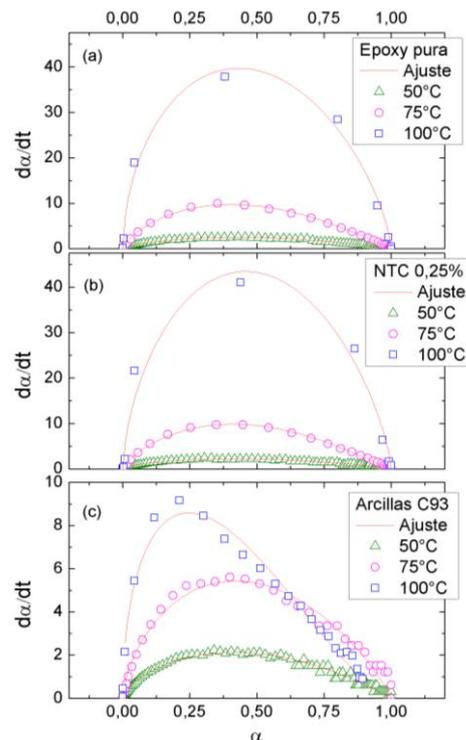


Figura 2: Velocidad de curado en función de la conversión a diferentes temperaturas en (a) epoxi pura (b) NTC 0,25% (c) Arcillas C93 2%.

Tabla 1: Valores de rapidez de la reacción de cura para las temperaturas evaluadas.

	$k[1/h]$ a 50°C	$k[1/h]$ a 75°C	$k[1/h]$ a 100°C
Epoxi	$8,2 \pm 0,1$	$33,1 \pm 0,8$	$93,5 \pm 5,4$
NTC 0,25%	$6,9 \pm 0,2$	$35,6 \pm 1,1$	$110,6 \pm 13,2$
Arcilla C93 2%	$6,7 \pm 0,2$	$15,3 \pm 0,7$	$25,8 \pm 1,6$

polímero con el endurecedor, en cambio los NTC no influyen notoriamente en la reacción de curado, hasta favoreciendo dicha reacción debido a su alta conductividad térmica.

AGRADECIMIENTOS

INCALIN por la beca para realizar el doctorado. A Gustavo Grillo del Depto. de Servicios de Ingeniería de INTI por la fabricación de geometrías descartables.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] N. Domun, H. Hadavinia, "Improving the fracture toughness and the strenght of epoxy using nanomaterials – a review of current status". Royal Society of Chemistry, 2015.
- [2] T. G. Bengusu; S. Anubhav, "Kinetics of carbon nanotube-loaded epoxy curing: Rheometry, differential scanning calorimetry, and radio frequency heating". American Carbon Society, 2020.
- [3] Sourour, S.; Kamal. Differential scanning calorimetry of Epoxy Cure: Isothermal Cure Kinetics. Thermochemica Acta 14, 1976.