

SOBRE LA INTERFASE PARTÍCULA MATRIZ EN COMPUESTOS PARTICULADOS DE MATRIZ EPOXI

ABOUT THE PARTICLE-MATRIX INTERPHASE IN EPOXY MATRIX PARTICULATE COMPOSITES

S. Tognana^{1,2}, W. Salgueiro^{1*}, A. Somoza^{1,3}

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

²Becario CONICET, Argentina.

³Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, Calle 526 entre 10 y 11, 1900 La Plata, Argentina.
e-mail: wsalgue@exa.unicen.edu.ar

Se presenta un estudio de la formación de una interfase en torno a la carga en materiales compuestos de matriz epoxi y carga particulada. Como técnica experimental se utilizó la Calorimetría Diferencial de Barrido. Siguiendo ideas reportadas en la literatura, se considera la existencia de una interfase que rodea la partícula y se calcula su espesor usando resultados experimentales (termogramas) que dan cuenta de las diferencias entre las capacidades caloríficas que se observan a temperaturas sobre y debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g) del compuesto. Los resultados se analizan teniendo en cuenta las variaciones observadas en la T_g por el agregado de la fase carga y haciendo uso de los resultados de volumen libre reportados sobre este tipo de muestras obtenidos mediante la técnica de espectroscopía temporal de aniquilación de positrones. Los resultados se discuten sobre la base de la existencia de la mencionada zona interfacial cuyo espesor exhibe un incremento si se aumenta el contenido de carga. Asimismo, la evidencia experimental indica que la zona interfacial reviste propiedades estructurales diferentes a las de la matriz de epoxi puro.

Palabras Claves: Compuestos epoxi, calorimetría, interfase, volumen libre.

A study on the interphases developed around the filler in particulate epoxy matrix composites is presented. Differential Scanning Calorimetry was used as experimental technique. Following ideas reported in the literature, an interphase around the particle was considered and its thickness was obtained using experimental results (thermograms) from the difference between the heat capacity estimated for temperatures above and below the glass transition temperature (T_g), evaluated for the samples with different filler content. The results are discussed taking into account the variations of T_g , and of the free volume values obtained by means of positron annihilation lifetime spectroscopy. Evidences about the presence of an interphase region as well as the increment of the thickness of the interphase as a function of the filler content increment are discussed. Furthermore, the results obtained indicate a difference between the physical properties of the matrix and that corresponding to the interphase.

Keywords: Epoxy composites, calorimetry, interphase, free volume.

I. INTRODUCCIÓN

La región de la fase matriz circundante a la fase carga presenta un problema de cada vez mayor importancia en el estudio actual de compuestos particulados. En algunos compuestos de matriz polimérica, la definición de interfase como la superficie límite entre los dos materiales puede ser un concepto no totalmente generalizable dado que existe una región de cierto espesor con propiedades diferentes a las de la matriz. Esta tercera fase, denominada algunas veces mesofase, surge por la interacción de las partículas y el polímero y tiene la característica de compatibilizar las propiedades químicas, físicas y mecánicas de estos dos componentes^(1,2). La forma del gradiente de una dada propiedad a través de la interfase, desde la partícula hasta el polímero "blanco", es la base de estudios recientes tanto experimentales como del desarrollo de

modelos teóricos, en los cuales dicho gradiente es modelado generalmente mediante una ley lineal, parabólica o hiperbólica⁽²⁾.

Suponiendo que existe una región de interfase que rodea a una partícula de radio r_f , y considerando una aproximación esférica, algunos autores han utilizado la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para calcular el espesor Δr_i de dicha interfase^(1,2). En particular, se utiliza la diferencia en la capacidad calorífica, C_p resultante para temperaturas mayores y menores que la temperatura de transición vítrea (T_g) del compuesto, esto es $\Delta C_p = C_p(T < T_g) - C_p(T > T_g)$.

Siguiendo ideas reportadas en la literatura⁽¹⁻⁴⁾, es posible obtener el espesor Δr_i a partir de la ecuación empírica (1), y la fracción volumétrica ocupada por la interfase v_i con respecto al volumen total v usando la ecuación (3):

* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

$$\Delta r_i = r_f \left(\frac{\lambda_i \cdot \phi}{1 - \phi} + 1 \right)^{1/3} - r_f \quad (1)$$

$$\text{donde } \lambda_i = 1 - \frac{\Delta C_p^{Fill}}{\Delta C_p^{Unf}} \quad (2)$$

$$\text{y } v_i = \left(\left(\frac{\Delta r_i}{r_f} + 1 \right)^3 - 1 \right) \phi \quad (3)$$

En las ecuaciones (1) a (3), r_f representa el radio de la partícula, el cual en nuestro caso es de $60 \mu\text{m}$, ϕ es el porcentaje de carga en volumen y ΔC_p^{Fill} y ΔC_p^{Unf} son los cambios en las capacidades caloríficas cerca de la T_g para el polímero cargado (*filled*) y sin carga (*unfilled*), respectivamente.

En este trabajo, se presenta un estudio acerca de la región de interfase matriz-partícula formada en un compuesto particulado de matriz epoxi con carga de aluminio o cuarzo. Se analiza dicha interfase mediante una estimación empírica aplicando la ec. (1) y usando datos obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y espectrometría temporal de aniquilación de positrones (PALS). De los resultados PALS se analizó específicamente la variación del volumen libre V_{libre} que se produce en la matriz epoxi debido a la presencia de la carga de aluminio. Este trabajo se inscribe en el marco de investigaciones sobre la microestructura en este tipo de materiales que los autores llevan adelante aplicando diferentes técnicas experimentales^(5,6).

II. EXPERIMENTAL

Se fabricaron muestras del compuesto a estudiar usando como fase matriz una resina epoxi DGEBA y carga particulada de aluminio o cuarzo. La matriz se curó con un anhídrido (MTHPA) en presencia de un acelerante (N-Metil Imidazol). Durante el proceso de fabricación de los compuestos, las partículas usadas como carga fueron de aluminio o de cuarzo cuyo tamaño se aseguró utilizando tamices adecuados para obtener partículas con tamaños de entre 106 y $125 \mu\text{m}$. Los porcentajes de carga en volumen (ϕ) elegidos se encontraron en el rango de 0 a 30% , con incrementos del 5% . Posteriormente, todas las muestras se curaron a una temperatura de 393 K durante 14 h luego de un calentamiento lento a una velocidad de 0.8 K/min . De ellas se cortaron probetas con tamaños característicos que permitieron efectuar tanto mediciones calorimétricas como positrónicas.

Las mediciones DSC se realizaron efectuando, en atmósfera de Argón, barridos en temperatura en un calorímetro Rheometrics Scientific SP. El rango de temperaturas cubierto fue desde 293 hasta 453 K , siendo la velocidad de calentamiento de 10 K/min .

Los resultados positrónicos correspondientes a una probeta representativa en el contexto del presente trabajo, y ya reportados por algunos de los autores⁽⁷⁾, fueron reanalizados mediante el programa MELT^(8,9) el cual permite analizar los datos sin vínculos *a priori*. Como es usual en polímeros, el mejor ajuste de los

espectros PALS se obtuvo mediante un análisis de tres componentes de tiempo de vida; de ellas, la componente mayor, usualmente rotulada τ_3 , es la que brinda información directa sobre el volumen libre y es así que a partir de su valor se obtuvo la distribución de volumen libre. Más detalles experimentales pueden consultarse en las Refs.^(10,11).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En la Figura 1 se presenta un termograma típico obtenido de una medición DSC en una probeta epoxi. En la misma, se observa un escalón en la temperatura correspondiente a la transición vítrea T_g . Analizando los resultados en el entorno de dicha temperatura es posible obtener la diferencia de capacidad calorífica ΔC_p al transponer la transición vítrea durante el barrido en temperatura.

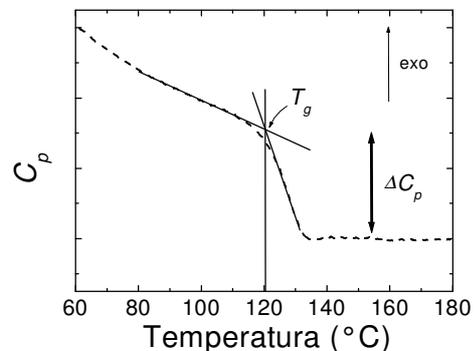


Figura 1. Termograma típico obtenido de una medición DSC para las muestras de compuestos particulados. En la figura se indican la T_g y ΔC_p .

Con los resultados obtenidos de ΔC_p , y haciendo uso de las ecs. (1) y (3), se obtuvieron el espesor y la fracción volumétrica de la interfase. En las Figuras 2 y 3 se presentan los resultados de Δr_i y v_i , en función de ϕ , calculados a partir de las diferencias en las capacidades caloríficas para compuestos con carga de aluminio. Se observa que hasta $\phi = 15\%$, ambos parámetros exhiben un pequeño crecimiento en función del aumento en el porcentaje de carga. Posteriormente, para ϕ mayores, el crecimiento de dichos parámetros se torna significativo. El máximo espesor de interfase obtenido, $\sim 6 \mu\text{m}$, equivale a $\sim 10\%$ del radio de la partícula. Para un compuesto del mismo tipo, en la literatura se ha reportado un espesor promedio de la interfase estimado de 5.6% del radio de la partícula⁽²⁾. De los resultados obtenidos, puede concluirse que la presencia de la interfase resulta apreciable cuando ϕ supera aproximadamente el 15% ; en particular, para $\phi = 30\%$ la interfase resulta ser un $\sim 9\%$ del volumen del compuesto, lo que se traduciría en un $\sim 13\%$ del volumen del polímero.

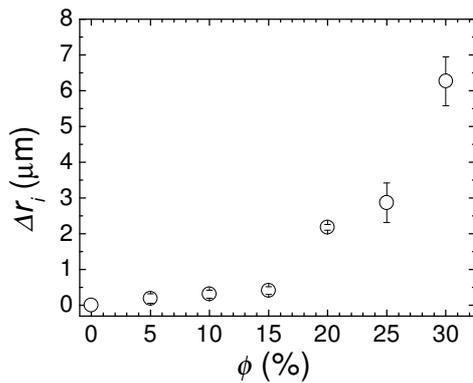


Figura 2. Espesor de la interfase Δr_i en función del porcentaje de carga ϕ para compuestos cargados con aluminio. Cada punto representa la media de dos mediciones. Los errores mostrados corresponden al error estadístico.

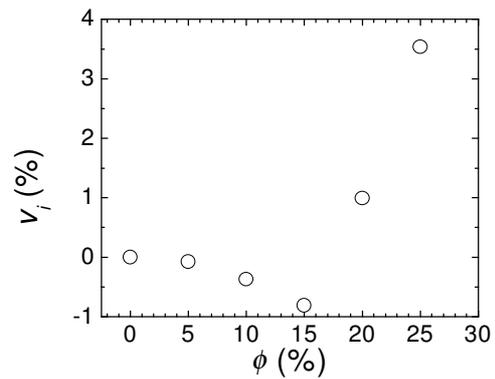


Figura 4. Fracción volumétrica de la interfase v_i en función de ϕ para compuestos cargados con partículas de cuarzo.

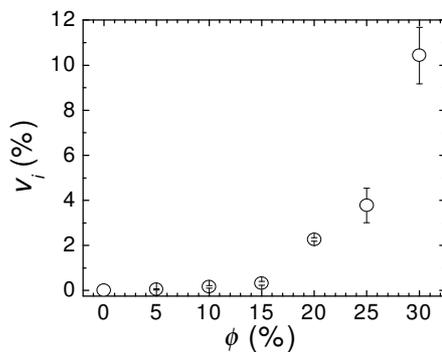


Figura 3. Fracción volumétrica de la interfase v_i en función de ϕ para compuestos cargados con partículas de aluminio.

Por otro lado, se llevaron a cabo mediciones DSC en compuestos cargados con partículas de cuarzo analizándose los resultados siguiendo un procedimiento análogo al ya descrito más arriba. En la Figura 4 se presentan los resultados de v_i en función de ϕ . Como se puede apreciar, en este caso para porcentajes de carga de entre 5 % y 15 % la fracción de volumen de la interfase disminuye con el aumento de la carga obteniéndose valores de v_i negativos. Obviamente, este resultado carece de significado físico por lo que se ha considerado que, en este caso, o bien existe una fuerte influencia de parámetros que no fueron considerados en el modelo o que el error experimental asociado a las mediciones resultaría ser muy significativo. Si se tuviera en cuenta este último elemento es necesario hacer notar que el valor de v_i que más se aparta de cero no supera el ~1 %. De lo expuesto, resulta evidente que en el rango de porcentaje de carga antes mencionado no es posible obtener un valor del espesor de interfase. En función de ello, podría concluirse que en estos compuestos o no existe interfase o, si existe, su espesor sería muy pequeño. Por otra parte, para mayores valores de ϕ los v_i exhiben una tendencia creciente, y positiva, similar a la ya observada al estudiar los compuestos con carga de aluminio.

Por otra parte, es ampliamente conocido que la temperatura de transición vítrea es un parámetro que permite caracterizar un polímero. En la literatura^(1,4) se relaciona la diferencia entre la T_g medida en compuestos de matriz polimérica y la que se obtiene al medir el polímero que constituye la matriz (polímero blanco) con la formación de una interfase partícula-matriz. En ese caso, se espera que la T_g aumente cuando existe una buena adhesión entre la matriz y la partícula en la interfase.

En la Figura 5 se presentan los valores de T_g en función de ϕ para los dos compuestos estudiados en este trabajo. Se puede observar que la T_g tiene una tendencia a aumentar cuando se agregan partículas al compuesto, siendo este aumento más importante para los compuestos que contienen cuarzo. El aumento de T_g que se produce con respecto al polímero sin carga (punto inicial) podría considerarse similar, dentro de la dispersión experimental y para cada compuesto individual, para todos los porcentajes de carga hasta $\phi \sim 20\%$ e independiente del tipo de carga utilizado. Cuando el porcentaje de carga supera el ~20% la T_g aumenta en ambos casos. Sin embargo, los resultados presentados en la Figura 4 estarían indicando que, en el caso de compuestos con carga de cuarzo y para $\phi \leq 15\%$, la interfase tendría un espesor despreciable.

Finalmente, debe tenerse en cuenta que el concepto de volumen libre en polímeros es sumamente utilizado en modelos teóricos que describen propiedades térmicas y mecánicas de estos materiales⁽¹²⁾. Usualmente, este parámetro se define como el volumen no ocupado por las moléculas respecto del volumen total. Al respecto, la espectroscopia temporal de aniquilación de positrones resulta una de las técnicas más adecuadas para brindar información experimental directa sobre este parámetro^(13,14). Precisamente, haciendo uso de esta técnica, autores de este trabajo han reportado la dependencia del volumen libre promedio con la proporción de carga en compuestos particulados con carga de aluminio como los aquí estudiados^(6,7).

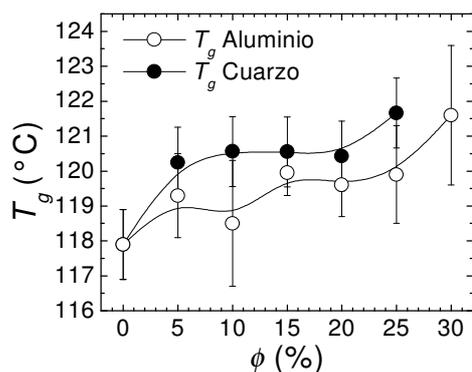


Figura 5. Temperaturas de transición vítrea T_g en función de ϕ . Las líneas representan una ayuda visual.

En la Figura 6 se reproduce la distribución de tamaño de V_{libre} obtenida usando el programa MELT para un compuesto con 15% de partículas de aluminio⁽⁷⁾. En la misma, se observa que la distribución de volumen libre presenta un espectro bimodal en donde pueden identificarse dos contribuciones, una caracterizada por un V_{libre} mayor, cuyo centroide está ubicado alrededor de 76 \AA^3 , y otra distribución de menor área y con su centroide ubicado alrededor de los 32 \AA^3 . Este resultado podría explicarse si se considera que la contribución a la distribución con mayor valor V_{libre} corresponde al polímero blanco y que la distribución con menor volumen libre promedio sería representativa de la contribución de la región de interfase matriz-partícula. Esta interpretación es consistente con la idea que en esta última región el polímero del compuesto presenta una estructura modificada con respecto al polímero puro. Asimismo, sería dable esperar que en este caso la T_g aumente con respecto a la correspondiente al polímero puro.

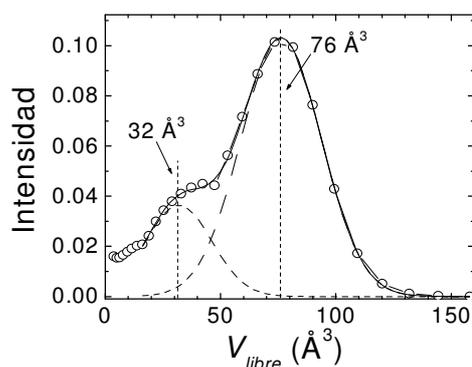


Figura 6. Distribución de volumen libre, obtenida mediante PALS⁽⁷⁾, para un compuesto cargado con 15% de partículas de aluminio.

IV. CONCLUSIONES.

En este trabajo, se realizó un estudio de la interfase matriz-partícula en compuestos cargados con partículas de aluminio o cuarzo del orden de los $100 \mu\text{m}$. Haciendo uso de la técnica DSC se calculó el espesor de la interfase y la fracción en volumen que esta ocupa con respecto al volumen total del compuesto. En compuestos con carga de aluminio, se encontró que la proporción de

interfase crece en forma significativa cuando los porcentajes de carga son superiores al 15%. En los compuestos cargados con partículas de cuarzo, se observó que existe una contribución de la interfase cuando ϕ supera el $\sim 20\%$ y que, además, los valores de la fracción volumétrica de la interfase son similares a los obtenidos para compuestos con carga de aluminio. Para cargas de cuarzo inferiores al 15% los resultados obtenidos indicarían la presencia de una interfase de poco espesor, o nula.

Asimismo se encontró que las T_g correspondientes a los compuestos son mayores a la obtenida en polímero blanco; este resultado es compatible con la interpretación ampliamente aceptada de que la interfase adiciona una región con características distintas respecto a las del polímero puro.

Finalmente, como es sabido, la existencia de la interfase se evidenció también de las mediciones del volumen libre usando PALS para un caso específico. La distribución bimodal obtenida que describe el volumen libre podría explicarse como una contribución principal atribuible al polímero puro y una secundaria consecuencia de la existencia de un volumen libre menor proveniente de la interfase. Este resultado refuerza la idea de la existencia de una interfase con características estructurales modificadas.

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, Arte y Tecnología (UNCentro). Se agradece al Dr. Marcelo Stipich por su valiosa colaboración en el uso de la técnica DSC.

Referencias.

- 1 - Theocaris, R.S. Colloid & Polymer Sci, **263**, 863-872 (1985).
- 2 - Lombardo, N., Comp Sci. and Tech, **65**, 2118-2128 (2005).
- 3 - Theocaris, P., Stavroulakis, G.E., Panagiotopoulos, P.D., Comp Sci. and Tech, **57**, 573-586 (1997).
- 4 - Theocaris, P.S., Spathis, G., J. Appl. Pol. Sci, **27**, 3019-3025 (1982).
- 5 - Tognana, S., Salgueiro, W., Macchi, C., Somoza, A., Anales AFA **15**, 268 (2003).
- 6 - Goyanes, S., Rubiolo, G., Salgueiro, W., Somoza, A., Polymer, **46**, 9081-9087 (2005).
- 7 - Salgueiro, W., Tognana, S., Somoza, A., Goyanes, S., Rubiolo, G., Jornadas SAM/CONAMET 2003, 862-865, 10-11 (2003).
- 8 - Shukla, A., Hoffmann, L., Manuel, A., Peter, M., Mater. Sci. Forum **175-178**, 199, 939-946 (1995).
- 9 - Shukla, A., Hoffmann, L., Manuel, A., Peter, M., Mater. Sci. Forum **255-257**, 233-237 (1997).
- 10 - Salgueiro, W., Ramos, J., Somoza, A., Goyanes, S., Mondragón, I., Polymer, **47**, 5066-5070 (2006).
- 11 - Salgueiro, W., Marzocca, A., Somoza, A., Consolati, G., Cerveny S., Quasso F., Goyanes S., Polymer, **45**, 6037-6044 (2004).
- 12 - Ferry, J.D., "Viscoelastic properties of polymers", 3ª Ed., John Wiley and Sons, USA (1980).
- 13 - Jean, Y. in "Positron Spectroscopy of solids", A. Dupasquier, A., Mills Jr, A., Eds, 1995, IOS Press, Amsterdam (1995).
- 14 - Mallon, P. E. in "Principles and applications of Positron and Positronium Chemistry", Jean, Y.C., Mallon, P.E., Schrader, D.M. Eds, World Scientific, Singapur (2003).