

ANÁLISIS CALORIMÉTRICO DEL CURADO DE COMPUESTOS EPOXY CARGADOS CON PARTÍCULAS DE COBRE

S. Tognana ⁽¹⁾, F. Herrera y W. Salgueiro ⁽¹⁾

(1) IFIMAT, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Bs. As, Pinto 399 B7000GHG, Tandil, ARGENTINA y Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, calle 526 entre 10 y 11 1900, La Plata, ARGENTINA

E-mail (autor de contacto): stognana@exa.unicen.edu.ar

RESUMEN

Se presenta un estudio del proceso de curado en compuestos de matriz epoxy del tipo resina DGEBA-endurecedor anhídrido-acelerante amina terciaria, cargados con partículas de cobre. Se prepararon muestras con distinta proporción de partículas de cobre en volumen y con diferentes composiciones de la matriz en lo que respecta a endurecedor y acelerante, además de muestras sin carga (epoxy blanco). Como técnica experimental de análisis se aplicó la calorimetría diferencial de barrido realizándose sobre las muestras, curados dinámicos a distintas velocidades de calentamiento. En el análisis de los resultados calorimétricos obtenidos se observó que las partículas de cobre producen un crecimiento de algunos picos exotérmicos e introducen otros que no se encuentran presentes en el epoxy blanco. En particular se observó una fuerte influencia de las partículas de cobre sobre el sistema resina y endurecedor. También, analizando el sistema resina conteniendo partículas de cobre se observó un pico de curado atribuible a la presencia de estas últimas. Se obtuvieron valores de las energías de activación de la reacción usando diferentes métodos de análisis, como así también valores de la temperatura de transición vítrea para algunos sistemas.

Tópico 5: Materiales Compuestos

Palabras clave: compuestos, epoxy, calorimetría.

1. INTRODUCCIÓN

Las resinas epoxy se usan frecuentemente como matriz en materiales compuestos con diferente tipo de carga, ya sea de diferente geometría (partículas esféricas, cilíndricas o fibras), o diferente naturaleza (metálicas, cerámicas o poliméricas). Generalmente la inclusión de la fase carga mejora las propiedades de los compuestos, lo cual ha sido y es extensivamente estudiado [1,2]. Sin embargo, la fase carga también puede introducir cambios en el proceso de curado de las resinas, ya sea por la influencia térmica de la carga o por reacciones entre el polímero y la fase carga [3,4].

El uso de partículas de cobre como fase carga no ha sido estudiado tan asiduamente como si lo es el caso de otras partículas metálicas [5] o de partículas cerámicas [6,7]. Sin embargo, este material presenta el atractivo de su buena conductividad eléctrica y térmica, lo cual puede ser de utilidad para ciertos usos del compuesto. Asimismo el cobre presenta un proceso de oxidación complejo y existe evidencia de que el óxido de cobre interviene en la reacción con la resina epoxy [8].

Por otro lado, el curado de sistemas DGEBA-anhídrido iniciado por aminas terciarias se ha estudiado con el objetivo de comprender la cinética del proceso [9-12]. A tal fin, entre otras técnicas experimentales, se ha usado la calorimetría diferencial de barrido (DSC), realizándose experimentos isotérmicos y dinámicos. A los efectos de discutir los resultados obtenidos de los experimentos

mencionados se han utilizado cinéticas de reacción de primer orden; sin embargo, se ha encontrado que para ello deben usarse energías de activación que difieren considerablemente entre sí. Las diferencias observadas en las energías de activación revelan la necesidad de considerar una cinética más compleja para describir el proceso de curado [12].

En el presente trabajo se reportan resultados obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido para estudiar el curado en sistemas resina epoxy y endurecedor anhídrido catalizado por una amina terciaria conteniendo partículas de cobre. El análisis se focalizó a estudiar la influencia de las partículas de cobre sobre los resultados DSC del sistema antes mencionado (llamado de ahora en adelante *sistema completo+cobre*), sobre el sistema sin catalizar (*resina+endurecedor+cobre*) y sobre la resina pura (*resina+cobre*).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se estudió el sistema epoxy formado con una resina DGEBA curada con un endurecedor anhídrido metil tetra hidroftálico (MTHPA) en presencia de una amina terciaria (N,N-dimethylbenzylamine DMBA), en la proporción 100:90:0.7 en peso. Los compuestos se prepararon agregando a la mezcla epoxy partículas de cobre con dimensiones típicas de aproximadamente 75 μm , en proporciones de carga de 10% y 30% en volumen. Asimismo, se estudió el sistema epoxy con endurecedor anhídrido (100:90) más el agregado de 30% de carga en volumen, y el sistema resina epoxy conteniendo 30% de carga en volumen. Los compuestos se curaron directamente en un calorímetro TA Q20 a diferentes velocidades de calentamiento: 10°C/min, 20°C/min y 30°C/min, bajo una atmósfera de argón. Las muestras fueron pesadas en una balanza con precisión de 0.1 mg y se colocaron en crisoles de aluminio estandarizados. Los valores de masa usados fueron de entre 10 mg y 20 mg.

3. RESULTADOS

3.1 Sistema resina+ endurecedor+ acelerante + cobre

En la Figura 1 se presentan los termogramas obtenidos para el sistema resina y endurecedor curado en presencia de la amina terciaria (*Resina+endurecedor+acelerante*) conteniendo 30% de partículas de cobre y también, termogramas correspondientes al epoxy “blanco”, curado a diferentes velocidades de calentamiento (10°C/min, 20°C/min y 30°C/min). Para poder comparar los resultados de las distintas muestras, los termogramas correspondientes a los compuestos fueron renormalizados a la masa de epoxy. En los mismos se puede observar un pico exotérmico (ubicado en $\approx 170^\circ\text{C}$), el cual se desplaza a temperaturas mayores cuando aumenta la velocidad de calentamiento, y que se encuentra a una temperatura $\approx 10^\circ\text{C}$ superior respecto al pico observado en el curado del epoxy blanco. Este pico se podría atribuir a la reacción de curado del sistema epoxy.

En los compuestos, también se observa un segundo pico anexado, ubicado a una temperatura cercana a los 250°C, el cual se hace más evidente cuando se aumenta la velocidad de barrido. En el caso del epoxy blanco, en la región de temperaturas mayores al pico de curado se puede observar un descenso leve, el cual puede indicar la presencia de un pico muy pequeño.

Cabe mencionar que el calor de curado del epoxy blanco disminuye cuando se aumenta la velocidad de calentamiento, por lo que la conversión que se alcanza por la reacción correspondiente al primer pico disminuye, y puede quedar un remanente de monómeros para que se produzca la reacción correspondiente al segundo pico. Esto es acorde a que el segundo pico aumente su área cuando se aumenta la velocidad de curado.

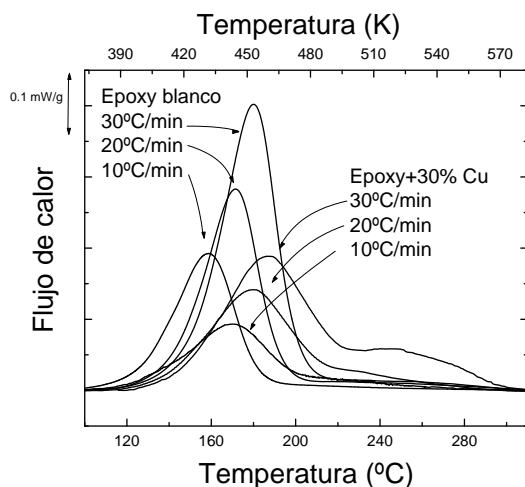


Figura 1. Termogramas correspondientes a una muestra conteniendo 30% de partículas de cobre (renormalizado al contenido de epoxy) y a epoxy blanco, curados a distintas velocidades.

3.2 Sistema resina+ endurecedor + cobre

En la Figura 2 se presentan los termogramas obtenidos para el sistema *resina+endurecedor* (sin acelerante) conteniendo una proporción de 30% de partículas de cobre. Asimismo, en el presente trabajo se realizó una medición del sistema *resina+endurecedor*, para observar la presencia de reacciones no catalizadas. Se encontró, tal como se presenta también en la Figura 2, que existe un pico exotérmico ubicado en 215°C.

En el caso del sistema *resina+ endurecedor + cobre*, se puede observar que los termogramas de los compuestos muestran una estructura de picos que se superponen. Como un primer análisis, en la Figura 2 se han diferenciado distintas regiones, las cuales, en secciones posteriores, serán analizadas por separado. En la 1^{ra} región se puede distinguir un pico ubicado en $\approx 260^\circ\text{C}$, que aumenta su altura cuando se varía la velocidad de calentamiento. El máximo de este pico está ubicado en una temperatura cercana al segundo pico observado en el curado del sistema *Resina+endurecedor+acelerante +cobre* ($\approx 250^\circ\text{C}$), ver Figura 1. La 2^{da} región está caracterizada por un pico ubicado en $\approx 300^\circ\text{C}$.

La presencia de picos secundarios en las curvas DSC en sistemas epoxy-anhídrido es atribuida a reacciones secundarias. En ese sentido, *Montserrat* y otros, [10] estudiaron el sistema DGEBA (Araldite F)- MTHPA con diferentes proporciones de catalizador y sin catalizador, encontrando en este último caso un pico de curado ancho ubicado en 290.5°C (a $20^\circ\text{C}/\text{min}$). Por otro lado *Mauri* y otros [11] estudiaron el sistema TGDDM (MY-720)-HHPA sin catalizar observando un pico de curado en aproximadamente 130°C . Esta reacción se produciría por la presencia de grupos OH presentes como impurezas en la resina epoxy.

El pico encontrado en este trabajo para el sistema sin catalizar (*resina+endurecedor*) es pequeño comparado con los anteriormente mostrados, y podría ser atribuido a un curado catalizado por las impurezas de la resina utilizada.

Figura 2. Termogramas para muestras del sistema *resina+endurecedor* con 30% de contenido de partículas de cobre curado a diferentes velocidades, y termograma de *resina+endurecedor*.

3.3 Sistema resina + cobre

En la Figura 3a) se presenta un termograma correspondiente a un barrido DSC de la resina epoxy conteniendo 30% de partículas de cobre. Se puede observar un pico pronunciado a una temperatura de 360°C. Cabe mencionar que se realizó un barrido en temperatura para una muestra de resina sin carga, pero no se observó ningún proceso exotérmico.

A efectos de comparar la posible catalización de la resina debido a la presencia del acelerante, en la Figura 3b) se presenta un termograma del sistema *resina+acelerante*. En el mismo se observa un pico exotérmico, cuyo máximo se encuentra en una temperatura de $\approx 310^\circ\text{C}$

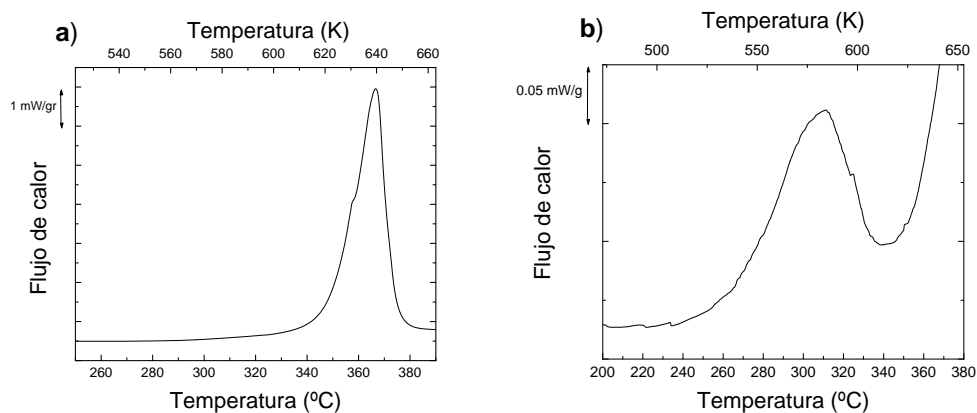


Figura 3.a) Termograma para una muestra de resina conteniendo 30% de partículas de cobre (velocidad de calentamiento= $20^\circ\text{C}/\text{min}$). **b)** Termograma para una muestra del sistema *resina+acelerante*

3.4 Cinética de curado.

De los curados dinámicos realizados sobre las muestras estudiadas se estudió la cinética de curado usando diferentes métodos. En particular, uno de los métodos usados fue el propuesto por

Kissinger, en el cual a partir de la temperatura del pico para diferentes velocidades de calentamiento se puede calcular la energía de activación, E_{Act} usando la ecuación 1 [13].

$$\frac{d(\ln Q/T_p^2)}{d(1/T_p)} = -\frac{E_{Act}}{R} \quad \text{Ec. 1}$$

donde Q es la velocidad de calentamiento, T_p es la temperatura del máximo del pico de curado y R es la constante universal de los gases.

Otro método usado para obtener la energía de activación, es el de *Flynn-Wall-Ozawa (FWO)*, donde, también, realizando curados a distintas velocidades de calentamiento se aplica la siguiente ecuación [14]:

$$\frac{d(\ln Q)}{d(1/T_p)} = -1.052 \frac{E_{Act}}{R} \quad \text{Ec. 2}$$

En la Tabla 1 se presentan los valores de las energías de activación obtenidos para el sistema *Resina+endurecedor+acelerante+cobre* con 10% y 30% de carga usando los métodos de *Kissinger* y *FWO*.

Para el caso de los valores obtenidos mediante *Kissinger* se observa un crecimiento del valor de la energía de activación desde 78.6 kJ/mol para la resina sin carga hasta 80.6 kJ/mol para la muestra con 10% de carga, y finalmente 109.9 kJ/mol para la muestra con 30% de carga. Los valores obtenidos usando el método de *FWO* son levemente mayores a los correspondientes al método de *Kissinger*.

Tabla 1. Energías de activación obtenidas por distintos métodos para diferentes contenidos de cobre.

Carga (%)	Kissinger (kJ/mol)	FWO (kJ/mol)	Diferencial (kJ/mol)			
			a 10°C/min	a 20°C/min	a 30°C/min	Promedio
0	78.6	81.8	104.3	119.4	124.7	116.1
10	80.6	83.7	119.5	111.2	106.7	112.5
30	109.9	111.6	79.7	98.7	99	92.4

Finalmente, en el presente trabajo se utilizó otro método de análisis, al que se denominará método diferencial. En este caso, suponiendo que la reacción se puede describir mediante una cinética de primer orden, se puede obtener la siguiente ecuación:

$$\ln \left(\frac{d\alpha/dT}{(1-\alpha)} \right) = \ln \left(\frac{A}{Q} \right) - \frac{E_{Act}}{RT} \quad \text{Ec. 3}$$

donde α es la conversión y A es un factor preexponencial. Así, realizando un ajuste lineal de $\ln[d\alpha/dT/(1-\alpha)]$ en función de $1/T$ se puede obtener la energía de activación a partir del valor encontrado para la pendiente. Realizando este procedimiento sobre los termogramas obtenidos para las distintas muestras, se obtuvo un valor de E_{Act} para cada velocidad de calentamiento, como se muestra también en la Tabla 1. Se puede observar que existen diferencias entre los valores obtenidos para las distintas velocidades de calentamiento, presentándose en la misma Tabla el valor promedio para cada muestra.

Resulta claro que la tendencia observada para los valores de la energía de activación obtenida mediante el método diferencial es diferente a la correspondiente a la del método de *Kissinger*. Además, debe tenerse en cuenta que la cinética de curado en un sistema epoxy-anhídrido-acelerante es compleja y solo puede considerarse de primer orden en un sentido aparente [9]. De este modo, utilizar métodos de análisis basados en el hecho de que la velocidad de reacción en experimentos dinámicos depende solo de la temperatura (isoconversional) puede no ser totalmente adecuado para los sistemas estudiados en este trabajo. Por esta razón, se podría esperar que la velocidad de

calentamiento tenga influencia sobre la reacción y que diferentes valores de E_{Act} se encuentren en cada caso, y más aún entre los métodos que utilizan un solo barrido y los que utilizan diferentes velocidades de barrido.

En el caso del sistema *resina+endurecedor+cobre* el análisis es más complicado, pues la estructura de picos observada indica la presencia de más de un tipo de reacción. Como un primer análisis se estudió la tendencia de los picos presentes en la Figura 2.

En la Figura 4 a) se muestran los valores obtenidos para la energía de activación mediante el método de *Kissinger* a los picos observados en las tres primeras regiones señaladas anteriormente. Por otro lado, se aplicó también el método diferencial (ecuación 3), en el cual, como se mencionó en el párrafo anterior se supone a priori una cinética de primer orden. De esta manera se obtuvieron comportamientos de $\ln(d\alpha/dT/(1-\alpha))$ en función de $1/T$ como el que se muestra en la Figura 4 b). En esta figura las flechas indican las distintas regiones de análisis que se mostraron también en la Figura 2. En la Figura 4 b) es posible observar cuatro regiones donde se podría aplicar un ajuste lineal y obtener un valor para la energía de activación. Realizando este procedimiento se obtuvieron los valores de E_{Act} , que se muestran también en la Figura 4a). Se observa nuevamente que el valor de E_{Act} para cada pico depende de la velocidad de calentamiento. En particular los valores obtenidos a 10°C/min muestran diferencia con respecto a 20°C/min y 30°C/min. Por su lado, para estos dos últimos casos los valores obtenidos muestran una correlación cercana con los obtenidos mediante el método de *Kissinger*.

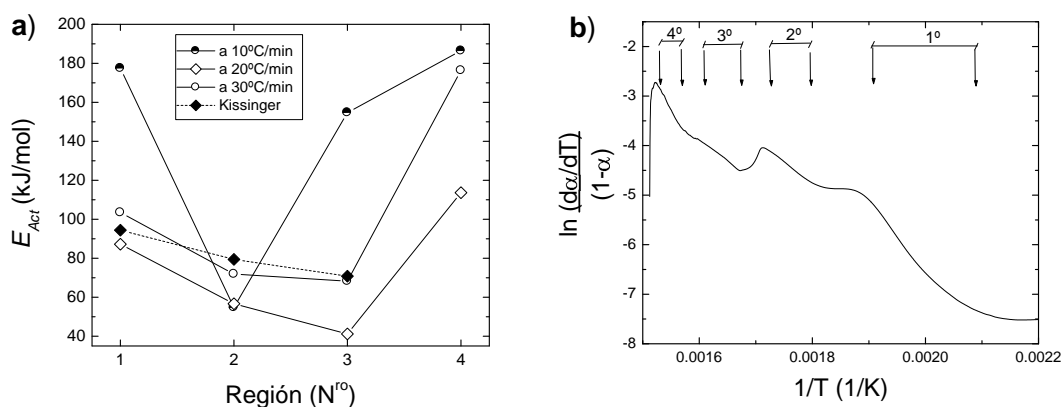


Figura 4.a) Energías de activación obtenidas en las distintas regiones señaladas en **b)** usando los distintos métodos. **b)** Gráfico de $\ln(d\alpha/dT/(1-\alpha))$ en función de $1/T$, señalando las distintas regiones de análisis.

Finalmente, para los picos encontrados en el sistema *resina+cobre*, aunque se puede realizar un ajuste usando el método diferencial, las energías de activación resultan extremadamente altas comparadas con las mostradas anteriormente, por lo que resulta difícil llegar a una conclusión acerca de la reacción.

3.5 Transición vítrea.

Posteriormente al curado de las muestras, se obtuvieron los valores de la temperatura de transición vítrea, T_g , de las mismas. Algunos valores característicos se presentan a continuación:

T_g Resina+endurecedor+acelerante:	125.9°C (398.9 K)
T_g Resina+endurecedor+acelerante+30% Cu:	118.4°C (391.4 K)
T_g Resina+endurecedor:	82.5°C (355.5 K)
T_g Resina+endurecedor+30% Cu:	108°C (381 K)
T_g Resina+30% Cu:	98.8°C (371.8 K)

Se observa que la inclusión de partículas de cobre disminuye la T_g respecto a la correspondiente al epoxy blanco. En el caso del sistema *Resina+endurecedor* se observa que la T_g aumenta cuando se agregan partículas de cobre, lo cual resulta concordante con la afirmación de que las partículas favorecen el curado del sistema, como se observó en la Figura 2. Finalmente, en el caso del sistema *Resina + cobre* se encuentra un valor de la T_g que es menor a los mencionados anteriormente.

4. DISCUSIÓN

De las figuras precedentes se puede apreciar un efecto importante de las partículas de cobre sobre el curado del polímero epoxy. En principio, la presencia de picos secundarios podría atribuirse a una reacción de curado que podría ser favorecida por la presencia de las partículas de cobre. Para el caso del *sistema completo* la presencia de un pico secundario ubicado en una temperatura de aproximadamente 220-260 °C se podría atribuir al curado de la resina catalizada por impurezas (ya que la catalización por el acelerante correspondería al pico principal), pero que se ve sumamente favorecida por la presencia de las partículas de cobre. Por otro lado, esto concuerda con el hecho de que la energía de activación disminuya cuando aumenta la cantidad de cobre, hecho que es observado cuando se utiliza el método diferencial. Los métodos de *Kissinger* y *FWO* muestran un aumento de E_{Act} , comportamiento contrario a lo que se encuentra al aplicar el método diferencial. Estas diferencias en los valores obtenidos se podrían atribuir a la complejidad de la cinética de curado, y también al hecho de que obtener un valor para la T_p se dificulta cuando hay picos superpuestos. Este hecho indica que la elección del método de análisis para analizar los compuestos estudiados debe ser cuidadosa, encontrándose que, en principio el método diferencial brinda resultados diferentes a los de *Kissinger* y *FWO*.

Por su parte cuando el sistema no tiene acelerante, la apertura del anillo epoxy presente en la resina podría ser principalmente debido a las impurezas. Esto produce el pico exotérmico que se observa en el sistema *Resina+endurecedor* en aproximadamente 220°C (Figura 2). Se puede atribuir que la denominada primera región en los termogramas mostrados se debe al curado debido a la catalización por impurezas. Nuevamente las partículas de cobre parecen favorecer este mecanismo, ya que el área del pico aumenta considerablemente cuando se agregan las mismas. El pico que se observa en la segunda región proviene exclusivamente del agregado de las partículas metálicas. Cabe mencionar que paralelo al proceso de curado puede llevarse a cabo una degradación de los materiales constituyentes del sistema en estudio, en particular *Montserrat* y otros [10] han señalado una importante pérdida de masa del endurecedor MTHPA a partir de una temperatura de aproximadamente 110 °C, llegando a perder más del 50% de la masa para una temperatura de 250°C. Por esta razón es posible pensar que el endurecedor actúa como reactivo limitante en el curado, y que el pico que se observa en la segunda región proviene de una reacción de homopolimerización.

Finalmente, cuando se estudió el sistema de resina epoxy con partículas de cobre se encontró que se produce una reacción a una temperatura mucho mayor que en los anteriores casos. En este sentido, podría suponerse que existe una reacción en la resina debido a la presencia del cobre, aunque analizar el mecanismo de la misma queda fuera del alcance del presente trabajo. La presencia de una T_g en aproximadamente $\approx 100^\circ\text{C}$ podría indicar que existe un curado, pero más información es necesaria para analizar esta hipótesis. Cabe destacar que la temperatura donde comienza dicha reacción en el sistema *resina+cobre* es aproximadamente 70°C mayor que la correspondiente al sistema *resina+acelerante*. El pico de la *resina+cobre* se encuentra dentro de la cuarta región de la clasificación realizada en la Figura 2 para el sistema *resina+endurecedor+cobre*, por lo que podría suponerse que en este último sistema las partículas de cobre también pueden producir una reacción con la resina a temperaturas suficientemente altas.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió el curado de diferentes sistemas epoxy curados con partículas de cobre mediante calorimetría diferencial de barrido. A continuación se detallan las conclusiones que se consideran más relevantes:

- en el curado del sistema completo conteniendo partículas de cobre se observó que estas últimas producen un aumento del pico secundario lo cual podría ser considerado como una mayor presencia de reacciones no catalizadas por el acelerante, y que son favorecidas por las partículas de cobre.
- se encontró que la presencia de partículas metálicas favorece la reacción de curado en sistemas no catalizados, y se propuso además, que existe una fuerte presencia de reacciones de homopolimerización en este sistema.
- se observó una reacción importante en el sistema resina con partículas de cobre.

REFERENCIAS

1. Nielsen, L. E.; Landel, R. F. Mechanical properties of polymers and composites, 2nd ed.; Marcel Dekker Inc: New York, 1994.
2. Mallick, P.K., "Fiber-reinforced composites. Materials, manufacturing and design", Marcel Dekker, Inc., New York (1988).
3. M. Harsch, J. Karger-Kocsis, M. Holst, "Influence of fillers and additives on the cure kinetics of an epoxy/anhydride resin"; *European Polymer Journal*, Vol. 43 (2007), p. 1168-1178.
4. F. Chu, T. McKenna, S. Lu, "Curing kinetics of an acrylic resin/epoxy resin system using dynamic scanning calorimetry"; *European Polymer Journal*, Vol. 33 (2001), p. 837-840.
5. S. Goyanes, G. Rubiolo, W. Salgueiro, A. Somoza, "On the free volume evolution in a deformed epoxy composite. A positron annihilation study", *Polymer*, Vol. 46 (2005), p. 9081-9087.
6. V.B. Gupta, C. Brahatheeswaran, "The use of mica flakes for reducing internal stress in cured epoxy resin", *J. Applied Polymer Science*, Vol 52 (1994), p. 107-118.
7. M.I.G. Miranda, C. Tomedi, C.I.D. Bica, D. Samios, "A d.s.c, kinetic study on the effect of filler concentration on crosslinking of diglycidylether of bisphenoI-A with 4,4'-diaminodiphenylmethane"; *Polymer*, Vol. 38 (1997), p. 1017-1020.
8. S.G. Hong, T.C. Wang, "The effect of copper oxides on the curing of brominated epoxy resins"; *Thermochimica Acta*, Vol 237 (1994), p. 305-316.
9. C.C. Riccardi, J. Dupuy, R.J. Williams, "A simple model to explain the complex kinetic behavior of epoxy/anhydride systems", *J. Polymer Science: part B*, Vol 37 (1999), p. 2799-2805.
10. S. Montserrat, C. Flaqué, M. calafell, G. Andreu, J. Málek, "Influence of the accelerator concentration on the curing reaction of an epoxy-anhydride system", *Thermochimica Acta*, Vol 269/270 (1995), p. 213-229.
11. A.N. Mauri, C.C. Riccardi, "The effect of epoxy excess on the kinetics of an epoxy-anhydride system"; *J. Applied Polymer Science*, Vol 85 (2002), p. 2342-2349.
12. A.N. Mauri, N. Galego, C.C. Riccardi, R.J.J. Williams, "Kinetic model for gelation in the diepoxide-cyclic anhydride copolymerization initiated by tertiary amines"; *Macromolecules*, Vol. 30 (1997), p. 1616-1620.
13. H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis"; *Analytical Chemistry*, Vol. 29 (1957), p. 1702-1706.
14. T. Ozawa, "A new method of analyzing thermogravimetric data"; *Bulletin Chemical Society Japan*, Vol 38 (1965), p. 1881-1886.