

PROPIEDADES MECANICAS Y TERMICAS DE RESINAS EPOXÍDICAS MODIFICADAS CON PARTICULAS ELASTOMERICAS

Valea, A.; Mondragón, I.; Miguez, J.C.; González, M.L.

Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, E.U.I.T.I de Bilbao
Universidad del País Vasco-Euskal Herriko Unibertsitatea
EUITI de Bilbao Plaza La Casilla nº 3 48012-Bilbao

RESUMEN

Se han estudiado las propiedades mecanodinámicas de una resina epoxídica tipo DGEBA curada con amina y modificada con dos tipos de cauchos diferentes. También se presentan resultados correspondientes a las propiedades dinámicas de sistemas de poliéster insaturado, curado con PMEK y modificado con caucho procedente de reciclado de neumáticos de automóvil. En todos los casos, se ha variado también el contenido en caucho para ver la influencia de éste sobre las propiedades finales. Los cambios en las propiedades mecanodinámicas se correlacionan con cambios en la estructura de las fases, para lo cual se han contrastado las propiedades térmicas con la microscopía electrónica de barrido (SEM). Al variar el tipo de caucho se observan cambios en el pico de las transiciones, α y β y, en ocasiones en su posición, lo cual puede ser indicativo del grado de mezclado de la interfase entre la resina y el caucho.

ABSTRACT

It has been studied dynamomechanical properties of an amine cured epoxy resin DGEBA type and its modification with two different type of rubbers. Also, here are presented the results which correspond to dynamic properties of unsaturated polyester systems cured with PMEK and modified with the rubber obtained from the recycling of automovil tires. In all cases, we have been changing the content of rubber with the purpose of estimating the effect on its properties. The change in mechanodynamic properties are correlationated with the microstructural phases, as we could see through scanning electron microscopy (SEM). As we change the rubber type we observe variations on the peaks of α and β -transition and, in some cases, on its positions, and this could be an indicative of the degree of blending and interfacie, between rubber and resin.

PALABRAS CLAVE: resinas epoxidicas; propiedades termomecánicas; modificadores de impacto

1. INTRODUCCIÓN

Para muchas aplicaciones las resinas termoendurecibles son demasiado rígidas y frágiles por lo que sería deseable disponer de un sistema polimérico que, manteniendo entre otras propiedades la rigidez, se encuentre dotado de cierta tenacidad [1]. La tenacidad aquí la entendemos como que una elevada cantidad de energía es necesaria para provocar la fractura, y que una vez formado el crack éste no tiende a propagarse.

Una forma de mejorar la tenacidad a fractura en un polímero vítreo, es añadir una pequeña cantidad de caucho (u otro elastómero) a la formulación [2,3]. Esto, habitualmente produce una segunda fase de partículas dispersas distribuidas en la matriz del termoestable. La morfología de esta segunda fase así como los efectos interfaciales son los que van a gobernar el comportamiento del material [4,5].

Para estudiar la posibilidad de aumentar la tenacidad se han utilizado dos tipos de termoendurecibles, por un

lado una resina epoxídica [1,4,6] y por otro, una resina de poliéster insaturado modificado [7,8]. Como caucho modificador se ha utilizado, en el caso de la resina epoxídica, dos tipos de cauchos (caucho de nitrilobutadieno terminado en carboxilo y otro terminado en amina) y para la resina poliéster se ha empleado un caucho procedente del triturado de neumático de vehículo, que como es conocido, representa un serio problema de gestión de residuos en los países desarrollados.

Es de esperar algunas diferencias en la morfología de los sistemas, ya que los cauchos terminados en amina son capaces de reaccionar directamente con el grupo glicidilo terminal de la resina epoxídica [9] y, por tanto, puede esperarse que puedan ser capaces de reemplazar el agente de curado (piperidina) en la estructura epoxídica reticulada final. Por el contrario, el caucho de nitrilobutadieno, terminado en carboxilo, podría reaccionar con el propio agente de curado. Finalmente, en el caso del caucho procedente del reciclado de neumático podrían existir problemas interfaciales

[10,11] entre la resina poliéster y la propia goma triturada, debido a la granulometría de ésta y, posiblemente, a la falta de humectación, aunque ciertamente mejorada por la eventual aparición de radicales creados mecánicamente durante el proceso de triturado del neumático.

2. EXPERIMENTAL

Se han utilizado una resina epoxídica (Epon 828) curada con hexahidropiridina (# 80641, Fluka) y resina poliéster FS-1900 (Ashland Ibérica, S.A) catalizada con 1,6% peróxido de metiletilcetona y acelerada con octoato de cobalto al 0,5%.

Como modificador de la resina epoxídica se ha utilizado un caucho de butadienonitrilo terminado en amina (ATBN) a concentraciones en el rango 5-50 phr y también un caucho de butadienonitrilo terminado en carboxilo (CTBN). Para la resina de poliéster se ha empleado como modificador un caucho procedente de reciclado de neumático obtenido por molienda, en proporción has 2,5 phr. Los cauchos han sido suministrados por Trelleborg Ibercaucho, S.A.

La técnica de preparación de las probetas ha sido mezclado, seguido de colada en molde con desgasificación y curado. A partir de las placas así preparadas se ha procedido a su cortado para obtener las probetas sobre las que se han realizado las medidas de análisis termomecánicodinámico. Las probetas se han medido con calibre digital Mitutoyo Digit ($\pm 0,01$ mm). El equipo empleado ha sido un DMTA Polymer Lab con cabezal de flexión y provisto de sistema criogénico por N_2 (liq). La velocidad de ensayo ha sido de $2^\circ C/min$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestra el termograma DMTA para una resina poliéster FS-1900 modificada con 20% de caucho procedente de un reciclado de neumático en el ámbito de temperaturas comprendidas entre $-80^\circ C$ y $150^\circ C$, medido a dos frecuencias (1Hz y 10 Hz).

En esta misma figura 1 y superpuesta con la figura de $\tan \delta$ se muestran las curvas correspondientes al módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura ($^\circ C$) en la que se aprecian claramente dos etapas en la caída del módulo alrededor de la α -transición, una correspondiente al hombro y la otra asociada al pico α principal propiamente dicho.

En la figura 2 se muestran los picos correspondientes a la α -transición de los termogramas DMTA de la resina poliéster FS-1900 con cantidades variables de caucho procedente de reciclado de neumático, concretamente con 0,5 phr- 2 phr y se compara con el pico α para el poliéster FS-1900 sin modificar con caucho (PB 0.0).

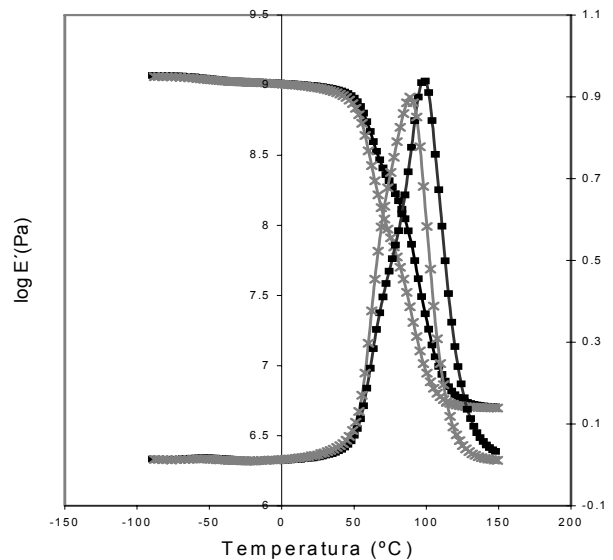


Figura 1: Termograma DMTA para una resina poliéster FS-1900 modificada con caucho al 20% procedente de reciclado de neumático en el ámbito de temperaturas entre $-80^\circ C$ a $150^\circ C$, medido a 1 Hz y 10 Hz.

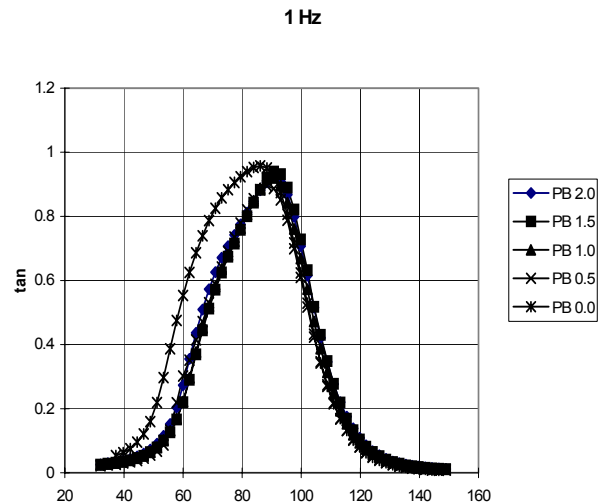


Figura 2: Termogramas DMTA de la resina poliéster FS-1900 con 0,5 phr - 2 phr de caucho procedente de reciclado y para el poliéster sin modificar (PB 0.0).

Un aspecto destacable es la escasa variación en la forma de las curvas producida por la incorporación de cantidades crecientes del caucho reciclado y si acaso el pequeño aumento en la T_g producido en la α -transición del composite formado. Nótese el pequeño efecto producido por la adición de 0,5 phr y 1,0 phr de caucho reciclado, para los que prácticamente no varía la T_g , mientras que cantidades mayores 1,5 phr y 2,0 phr de caucho adicionado producen desplazamientos pequeños pero significantes en la T_g de la resina poliéster.

Una situación similar es la que se ha observado en el caso de las resinas epoxídicas (Epoxi 828) modificadas con caucho CTBN, que presentan solamente una

pequeña deriva en la posición de la α -transición (alrededor de 118°C) y un pequeño cambio (aunque significativo) en el entorno de la β -transición (alrededor de -40°C).

Por el contrario, en las resinas epoxídicas (Epon 828) modificadas con caucho ATBN hay cambios en la posición de la α -transición y también hay variación en la forma y máximo de la β -transición.

Parece haber cambios en la temperatura para el pico β cuando varía desde 0-20% el contenido en CTBN. Para 25% CTBN hay un cambio significativo en la temperatura de la α -transición, así como en el área del pico α .

La posición de la transición vítrea permanece aproximadamente constante (118°C) excepto en el caso de 20% CTBN, para cuya composición se observa que la α -transición presenta un doble pico (uno a 118°C coincidente con las otras dos composiciones y otro a unos 110°C). Se observa también una disminución ordenada en la altura del pico que aparece a 118°C, desde la resina epoxídica pura (0% CTBN) hasta 25% CTBN, junto con un aumento en la $\tan \delta$ desde aproximadamente 70°C hasta el pico α .

Una conclusión que puede avanzarse es que, aparentemente al menos, para muestras con 10% y 25% hay pequeño mezclado entre el CTBN y la resina epoxi. No hay un cambio significativo en la posición del pico α pero hay una variación significativa y aumento en la β -transición, pero aparece un segundo pico detrás del pico α .

En el caso de la resina epoxi modificada con ATBN en cantidades variables se comprueba que la posición de las α -transición aparece a temperaturas diferentes. Para el 10% ATBN presenta la menor Tg y esta composición es la que también muestra menor cambio en el pico β . Esta composición 10% ATBN de hecho tiene una α -transición formalmente similar al de la resina epoxi pura, pero desviado hasta unos 15° por debajo de la Tg de la resina epoxi pura. Esto podría ser significativo de un cierto grado de heterogeneidad, como esperarse de un blend. El pico con 20% en ATBN es intermedio en temperatura de transición (Tg) entre los 118°C de la resina epoxi pura (0% ATBN) y los 103°C (para 10% ATBN) y formalmente similar a ellos.

Esto podría interpretarse como una disminución de la magnitud del mezclado de la resina epoxi y el ATBN, y que éste último puede separarse de la mezcla. Si esto fuese así debería notarse también en la β -transición.

La curva de la β -transición para el 10% ATBN es muy semejante a la de la resina epoxídica pura (0% ATBN). Por el contrario, las composiciones con 20 y 50% de ATBN son notablemente diferentes; en ambos casos aumenta significativamente el área y el pico de la β -transición, para 20% ATBN se desplaza hacia temperaturas ligeramente más altas, lo cual es coherente

con una separación del ATBN del blend, tal como se ha apuntado al discutir la α -transición.

Por lo tanto, los resultados DMTA parecen indicar que las resinas epoxi modificadas con ATBN tienden a ser más uniformes, como lo evidencian los cambios que se producen en las transiciones a baja y alta temperatura como consecuencia de lo que parece ser una segregación de fase.

Por el contrario, las resinas epoxídicas modificadas con CTBN presentan pequeños cambios en la α -transición y mayores cambios en la β -transición; la resina epoxídica en sí misma se modifica poco por la adición del elastómero, pero el pico β crece y se desvía al aumentar el contenido en CTBN, lo que significa que éste CTBN tiene mayor tendencia a segregarse como una segunda fase más que incrementar el contenido en el elastómero de la fase rica en epoxi.

La región de temperaturas de la α -transición para el sistema poliéster FS-1900 modificado con caucho procedente de neumáticos reciclados presenta un comportamiento similar al que se ha discutido para las resinas epoxídicas modificadas con CTBN, es decir, no hay casi modificación en la α -transición como consecuencia del aumento en el contenido del elastómero y la curva DMTA es, en esta región, formalmente similar a la de la resina sin modificar, detectándose únicamente un desplazamiento de la Tg hacia temperaturas mayores al aumentar el contenido en elastómero de reciclado.

El comportamiento de la resina poliéster modificada con caucho triturado procedente del reciclado mecánico de VFU, presenta un comportamiento comparable al de la resina modificada con CTBN a concentraciones superiores al 2%, como era de esperar, dado que existen partículas de caucho y la interacción en las interfaces entre la superficie de las partículas y la matriz de poliéster es pequeña.

En este caso, la pérdida de propiedades se justificaría basándose en una mala dispersión de las partículas en la resina.

La única funcionalización superficial que se puede dar, en este caso, es la derivada de la que haya podido adquirir durante la operación de la molienda, que sin duda sería evidente a través de medidas de RPS.

Para lograr mejorar las propiedades es necesario funcionalizar químicamente la superficie de las partículas, de modo que aumenten las interacciones resina-partícula en las interfaces.

4. CONCLUSIONES

Para mejorar la tenacidad de los materiales termoestables debe minimizarse la precipitación de la segunda fase (elastomérica). La caracterización

mecanicodinámica indica que esto puede lograrse mediante la utilización de un caucho, preferentemente terminado en amina. La reactividad de este sistema evidencia que los grupos amina son susceptibles de reaccionar con los grupos epoxídicos. La adición de cantidades pequeñas de modificador da como resultado pequeños cambios en las propiedades mecánicas, aunque aumenta la tenacidad.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad del País Vasco-E.H.U y al Gobierno Vasco el soporte económico para llevar a cabo este trabajo.

5. REFERENCIAS

- [1] Potter, W.G.; "Epoxide resins", 37-58. The Plastics Institute (1970).
- [2] Peña, G.; Eceiza, A.; Valea, A.; Remiro, P.; Oyanguren, P.; Mondragón, I.; "Control of morphologies and mechanical properties of thermoplastic-modified epoxy matrices by addition of a second thermoplastic". *Polymer International*, 52(9), 1444-1453 (2003)
- [3] Franco, M.; Corcuera, M.A.; Gavaldá, A.; Valea, A.; Mondragon, I.; "Influence of curing conditions on the morphology and physical properties of epoxy resins modified with a liquid polyamine". *J. Polymer Sci. B. Polym Physics*, vol 35, 233-240 (1997)
- [4] Ellis, B.; "Chemistry and Technology of epoxy resins", p.206. Blackie Academic Professional (1993)
- [5] Mondragón, I.; Remiro, P.; Martin, M.D.; Valea, A.; Bellenguer, V.; "Viscoelastic behaviour of epoxy resins modified with poly(methyl methacrylate)". *Polymer International*, 47, 152-158 (1998)
- [6] Lee, H.; Neville, K.; "Handbook of epoxy resins", pp.6-8, McGraw Hill (1976)
- [7] Michaelli, P.; "Tecnología de los composites. Plásticos reforzados" pp.68-70, Hanser Editorial (1992)
- [8] Strong, A.B.; "Plastics Materials and Processing" pp.9,10. Ed. Prentice Hall (1996)
- [9] Corcuera, M.A.; Lozano, C.; Mondragón, I.; "Análisis de endurecedores del tipo anhídrido en el curado de resinas epoxi". *Rev. Plásticos Modernos*, 422, 248-253 (1991).
- [10] Bidstrip, A.; "Structure-Property relations for model epoxy networks" 3.32-3.33 UMI Dissertation Information Services (1990)
- [11] Harysmendy, I.; Miner, R.; Valea, A.; Llano, R.; Mondragón, I.; "Strain rate and temperature effects on the mechanical behaviour of epoxy mixtures with different crosslink densities". *Polymer*, vol. 38, nº 22, 5573-5577 (1997).