

Estudio de Nanorefuerzos aplicados a una resina Epoxi

Study of nanoreinforcements applied to an epoxy resin

Presentación: 08/10/2023

Iván Ezequiel Herold

Departamento de Materiales Compuestos, Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Av. General Paz 5445, Buenos Aires, Argentina.

Instituto de Calidad Industrial (INCALIN), Universidad de San Martín (UNSAM), Buenos Aires, Argentina.

iherold@inti.gob.ar

Diego Lamas

Instituto de Tecnologías Emergentes y Ciencias Aplicadas (ITECA), CONICET-UNSAM, Av. 25 de mayo y Francia, Buenos Aires, Argentina.

dlamas@unsam.edu.ar

Alejandro Bacigalupe

Departamento de Materiales Compuestos, Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Av. General Paz 5445, Buenos Aires, Argentina.

INTI, CONICET, Dirección Técnica de Materiales Avanzados, Av. General Paz 5445, Buenos Aires, Argentina.

abacigalupe@inti.gob.ar

Mariano Escobar

Departamento de Materiales Compuestos, Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Av. General Paz 5445, Buenos Aires, Argentina.

Instituto de Calidad Industrial (INCALIN), Universidad de San Martín (UNSAM), Buenos Aires, Argentina.

mescobar@inti.gob.ar

Alfredo Hazarabedian

División de Materiales Avanzados, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. General Paz 5445, Buenos Aires, Argentina.

hazarabe@cnea.gov.ar

Marcela Mansilla

INTI, CONICET, Dirección Técnica de Materiales Avanzados, Av. General Paz 5445, Buenos Aires, Argentina.

mmansilla@inti.gob.ar

Resumen

El objetivo de este estudio es analizar el impacto de incluir nanorefuerzos (arcillas orgánicamente modificadas y nanotubos de carbono) en las propiedades de un compuesto basado en resina epoxi. Las diferentes resinas reforzadas fueron evaluadas mediante mediciones de viscosidad y de dispersión de Rayos X de ángulo pequeño (SAXS). Dichas resinas con partículas reforzantes son también reforzadas con fibra de carbono, cuya capacidad de mojado de hebras fue caracterizada a través de microscopía óptica. El propósito de estos materiales es obtener un compuesto que resista altas presiones.

Palabras clave: epoxi, material compuesto, nanorefuerzo, nanotubos, arcillas.

Abstract

The objective of this study is to analyze the impact of including nanoreinforcements (organically modified clay and carbon nanotubes) on the properties of a compound based on epoxy resin. The different reinforced resins were evaluated by viscosity and small angle X-ray scattering (SAXS) measurements. These resins with reinforcing particles are also reinforced with carbon fiber, whose strand wetting capacity was characterized through optical microscopy. The purpose of these materials is to obtain a compound that resists high pressure.

Keywords: epoxy, composite material, nanoreinforcement, nanotubes, clay.

Introducción

En la actualidad los materiales compuestos de matriz polimérica se encuentran en la vanguardia de diferentes aplicaciones ingenieriles, tales como en la industria automotriz, aeroespacial, de construcción y de petróleo y gas (Aua, 2006). Por lo tanto, existe la necesidad de investigar dichos materiales compuestos para así lograr productos más eficientes y con mejores propiedades para responder apropiadamente a los requerimientos cada vez más exigentes.

Una de las resinas mayormente utilizada como matriz es la resina epoxi dada su gran adaptabilidad y adecuadas propiedades mecánicas, químicas y térmicas. El agregado de nanorefuerzos es usual para lograr aún mejores propiedades mecánicas y aumentar permeabilidad (Domun, 2015), la cual es un requerimiento en compuestos que deben soportar altas presiones. Los nanotubos de carbono (NTC) y las arcillas modificadas orgánicamente son los nanorefuerzos utilizados en este trabajo. El uso de NTC como refuerzo se debe a sus excelentes propiedades mecánicas y a su gran superficie específica (Judawisastra, 2021), mientras que en el caso de las arcillas su estructura laminar puede generar una mayor tortuosidad ayudando así a incrementar la permeabilidad del material (Wang, 2014).

El objetivo de obtener una resina epoxi con nanorefuerzo es el de poder utilizarla como matriz en un material compuesto también con fibra de carbono, con el propósito final de obtener recipientes resistentes a altas presiones a través del proceso de enrollado de filamentos (filament winding). Tanto durante la preparación del material como durante el proceso de manufactura es necesario tener un control sobre la viscosidad de la resina (Jojibabu, 2016), ya que la misma deberá embeber a la fibra de carbono y luego impregnarse de forma correcta. Si la viscosidad es muy elevada se corre el riesgo de que la resina no se embeba a través de las hebras de la fibra de carbono, esto podría dar un material con fallas sin lograr las propiedades deseadas. Por otro lado, si la viscosidad es muy baja hay mayor posibilidad de desperdiciar material por chorreado durante el proceso de enrollado de filamentos.

Uno de los principales desafíos que existen a la hora de elaborar una resina nanoreforzada es lograr una correcta dispersión de las nanopartículas agregadas, logrando una mejora de las propiedades. De lo contrario, se podrían generar aglomeraciones de la carga, logrando un empobrecimiento de las propiedades del material. Los NTC si no logran dispersarse correctamente se aglomeran y se enrollan entre sí (Cividanes, 2014) dejando zonas de la resina epoxi sin presencia de NTC. En cambio, el punto de dispersión ideal que se busca en las arcillas es la exfoliación, en donde las laminillas quedan separadas completamente. En ese escenario se favorece la propiedad buscada con las arcillas, ya que se logra aumentar la tortuosidad y así tener una mayor permeabilidad.

Desarrollo

Materiales

Para el presente trabajo se utilizó un sistema epoxi DIPREG 52 de 2 componentes epoxi-novolaca y endurecedor amino aromática. Los nanorefuerzos utilizados fueron nanotubos de carbono comerciales Nanocyl N7000 multi - pared, y arcillas sódicas modificadas orgánicamente Cloisite C93A y C30B. Las variedades de arcillas utilizadas tienen modificadores orgánicos, estos son en general aminas di-hidrogenadas de cadenas alquílicas largas (cationes amonio cuaternario) que reemplazan una fracción de los cationes sodio que mantienen a las láminas de las arcillas sódicas unidas (Merah, 2022) (Sharifi, 2017). Mediante dicha modificación se aumenta el espacio interlaminar y mejora la capacidad de interacción con las cadenas poliméricas.

Incorporación de la carga en la resina

Las arcillas son secadas previamente a 160°C durante 3 h para eliminar la humedad que pudieran contener (2% aproximadamente). Luego se la incorpora a la resina epoxi con una concentración de 2 % en peso con un homogeneizador Ultra-Turrax por 1,5 h a 2800 rpm, finalizando con un desgasado en vacío para disminuir la posible formación de burbujas.

En el caso de los NTC en primer lugar se los dispersó previamente en metanol en una concentración de 1 g/100 ml utilizando un baño ultrasónico por 30 minutos. Luego se prosiguió con un secado en campana hasta eliminar el solvente en su totalidad. Se incorporan los NTC en la resina con dos concentraciones (0,25 % y 0,5 % en peso) y se homogeniza con Ultra-Turrax por 20 minutos a 17000 rpm seguido de ultrasonido durante 20 minutos. Finalmente, al igual que con en la incorporación de arcillas, se realiza un desgasado en vacío.

Métodos de caracterización

La caracterización reológica se realizó mediante mediciones en un reómetro Anton Paar MCR 301 utilizando una geometría de Plato Cono de 25 mm. Se determinó la curva de viscosidad a diferentes valores de velocidad de corte a temperatura ambiente en el pre-polímero puro y en los compuestos de pre-polímero con las nanopartículas incluidas.

Las mediciones de dispersión de Rayos X de ángulo pequeño (SAXS) se realizaron sobre películas delgadas en un equipo de SAXS XENOCs modelo Xeuss 2.0 disponible en el Laboratorio de Cristalografía Aplicada del Instituto de Tecnologías Emergentes y Ciencias Aplicadas (ITECA), CONICET – UNSAM.

Mediante microscopía óptica se observó la capacidad de mojado de las fibras. Para obtener las imágenes se preparó la muestra (fibra cubierta con resina reforzada y curada) para obtener un pulido metalográfico adecuado (espejo) de la sección transversal de las fibras. Las imágenes fueron obtenidas utilizando un microscopio binocular Olympus BX60M equipado con cámara fotográfica.

Resultados

Las mediciones de viscosidad en función de la velocidad de corte se pueden ver en la Figura 1. Se observa que el comportamiento del pre-polímero reforzado es pseudoplástico, lo cual significa que a bajas velocidades de corte la viscosidad alcanza valores mayores (alrededor de los 400 Pa.s) disminuyendo hasta los 3 Pa.s conforme la velocidad aumenta, notándose una clara diferencia con la resina epoxi, que tiene un comportamiento más próximo al newtoniano. Se observó, además, que el agregado de las nanopartículas aumenta la viscosidad respecto al pre-polímero puro, y la viscosidad aumenta conforme lo hace la concentración de los NTC.

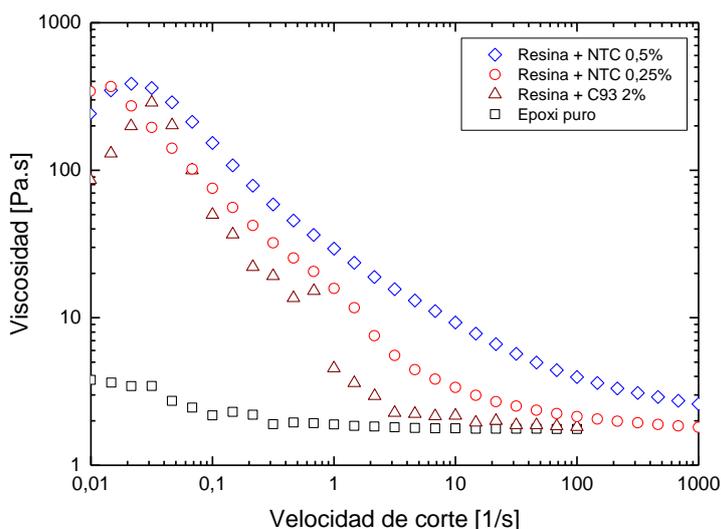


Figura 1: Viscosidad en función de la velocidad de corte para los diferentes compuestos.

Considerando los valores obtenidos en la Figura 1 es posible estimar el comportamiento de las resinas durante el proceso. El rango de velocidad de bobinado típico de un proceso de filament winding es entre 30 y 45 rpm (Chengrui, 2019), lo cual significaría una diferencia de 7 Pa.s entre las resinas con refuerzo y la resina pura, si bien existe una diferencia, no se considera crítico. Se esperaría que la aplicación de la resina sobre la fibra durante el proceso no se vería afectada por los refuerzos.

Para determinar la presencia de una estructura ordenada en un material compuesto, como ser la distancia interlaminar en las arcillas, se utiliza usualmente la técnica de dispersión de bajo ángulo (SAXS). Las muestras analizadas son las resinas reforzadas, curadas a temperatura ambiente durante 24 horas, con las cuales se prepararon películas delgadas. Los datos fueron tomados a temperatura ambiente y se seleccionó un haz incidente monocromático de longitud de onda $\lambda=1.54189\text{\AA}$. La distribución de la radiación dispersada $I(q)$ en función del vector de dispersión q fue obtenida en un rango entre ~ 0.01 y 0.35\AA^{-1} . Un espectro típico fue obtenido luego de medir durante 15 minutos, tiempo que es suficiente para obtener datos confiables, estando la muestra en vacío para evitar dispersiones parásitas.

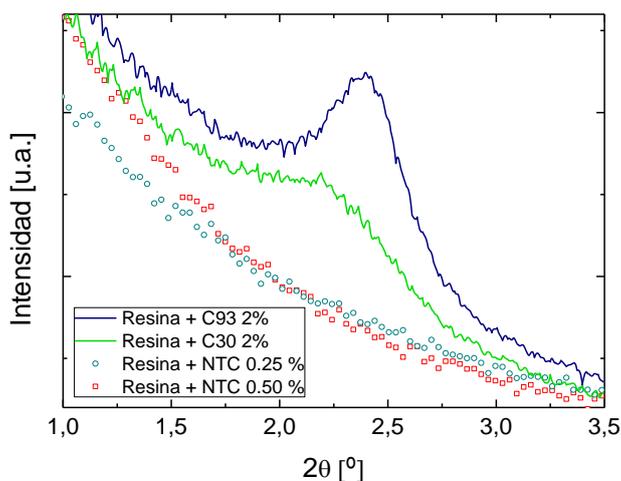


Figura 2: Intensidad en función del vector de dispersión obtenido mediante SAXS para las resinas reforzadas con diferentes partículas.

Tal como se ve en la Figura 2, solo las muestras con arcillas presentan picos, ya que las mismas están compuestas por laminillas con un espacio interlaminar característico, el cual depende de diferentes factores como ser el método de preparación del compuesto y la afinidad de la arcilla con el polímero. Los datos de las muestras con NTC no tienen un pico ya que están dispersos sin ninguna dirección preferencial y los NTC no tienen una estructura ordenada. En la Figura 3 se pueden observar los espectros de los compuestos con arcillas por separado, en donde se indican los valores máximos de intensidad.

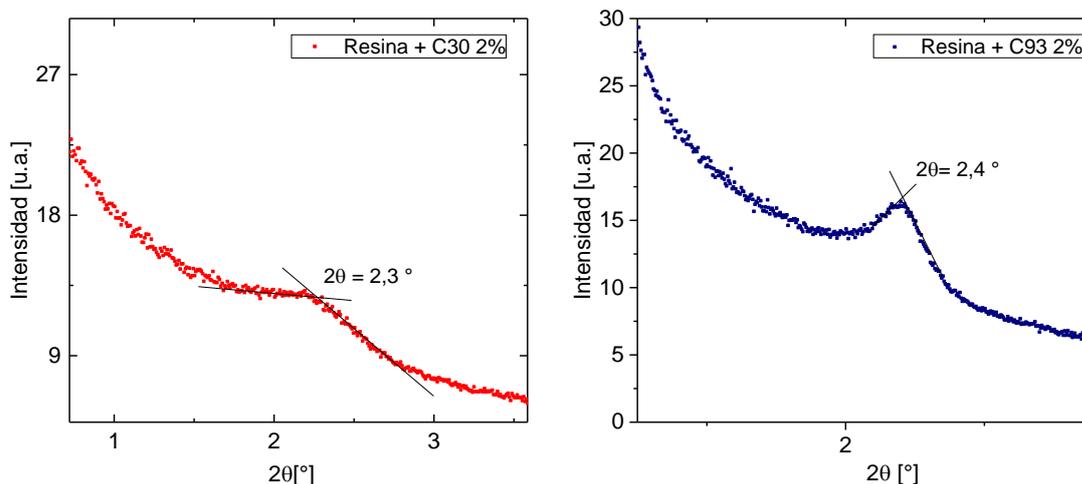


Figura 3: a) ensayo aplicado a arcillas C30 2 %, b) ensayo realizado a arcillas C93 2%.

Según sus hojas técnicas, el espacio interlaminar de las arcillas C30 y C93 en su estado natural es 18,5 Å y 23,6 Å, respectivamente. El valor del espacio interlaminar de las arcillas en los compuestos puede estimarse utilizando la Ley de Bragg a partir de los valores de 2θ en el máximo de intensidad de los espectros obtenidos. En la Tabla 1 se puede ver que el espacio interlaminar de las arcillas en la resina aumenta respecto a sus valores de hoja técnica, lo que indica una buena compatibilidad entre el refuerzo y la matriz y a la posible intercalación de cadenas de polímero entre las laminillas (Dean, 2009). El aumento es mayor en el caso de la arcilla C30, pasando de 18,5 Å a 38,8 Å (+ 110 %) y en el caso de la C93 el incremento es menor, ya que va desde 23,6 Å a 35,8 Å (+52 %)

	Resina + C30 2%	Resina + C93 2%
2θ (°)	$2,28 \pm 0,12$	$2,40 \pm 0,03$
Espacio interlaminar (Å)	$38,8 \pm 4,20$	$36,8 \pm 1,10$

Tabla 1: Ángulo de dispersión 2θ y distancia interlaminar obtenida mediante SAXS para compuestos de resina con 2 diferentes tipos de arcillas.

Para obtener un material compuesto con fibra de carbono como refuerzo se busca que la resina modificada moje las hebras de la fibra y que no haya presencia de poros que hagan disminuir las propiedades. En este caso la impregnación se realizó sobre un rodillo estático en el que se depositó resina, y sobre ella se apoyó la fibra de carbono haciendo presión para facilitar la inserción de la resina. Una vez curado el compuesto y de la adecuada preparación de la muestra, se realizaron micrografías ópticas. En la Figura 4 se observa como la resina logra mojar las hebras de fibra de carbono, las mismas se pueden identificar como puntos amarillos brillantes dispersos en la resina, esto ocurre a pesar del aumento de viscosidad al incluir las nanopartículas reforzantes. También se observan zonas de resina sin presencia de hebras de fibra, lo cual puede deberse al método de impregnación: mediante la presión ejercida por la

fibra sobre el rodillo estático hace que la resina fluya entre las hebras, generando zonas de resina libre de fibra. Se observa la presencia de algunos poros con diámetros de aproximadamente 50 μm (Figura 4a y 4c).

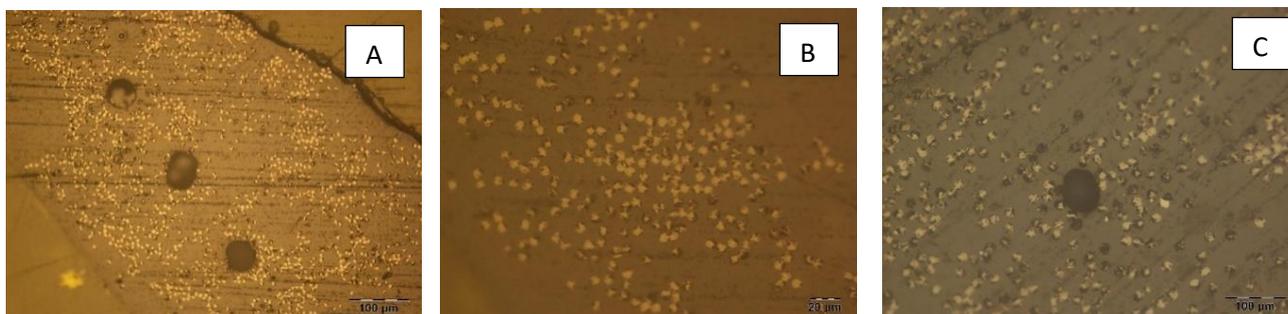


Figura 4: Fibra de carbono en resina con NTC 0,25% a) a 10x y b) a 50x y c) C93 2% a 50x.

Conclusiones

El agregado de nanorefuerzos a la resina epoxi representa un aumento en la viscosidad, e influye en su comportamiento ante una variación de velocidad de corte aplicada, esto es de suma relevancia ya que es un parámetro determinante de operación en el proceso de arrollamiento de filamentos.

Mediante la técnica de dispersión de ángulo pequeño se puede ver que el espacio interlaminar de las arcillas en la resina aumenta debido a la buena compatibilidad entre el refuerzo y la matriz y a la posible intercalación de cadenas de polímero entre las laminillas. Sin embargo, la presencia de un pico en los espectros de difracción indica que no se obtiene una exfoliación total de las laminillas.

Las imágenes de microscopía óptica permiten constatar que, a pesar del incremento en la viscosidad como consecuencia de la adición de nanorefuerzos, la resina logra atravesar las hebras de la fibra de carbono de manera efectiva, alcanzando una buena capacidad de mojado. Esto resulta favorable, pensando en la implementación de procesamiento mediante arrollamiento de filamentos. Si bien las tensiones involucradas en el proceso no van a ser las mismas que en este trabajo, se logra constatar que el aumento de viscosidad no impide el paso de la resina entre las hebras de la fibra.

Referencias

- Auad, L. (2006). Rheological Study of the Curing Kinetics of Epoxy-Phenol Novolac Resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 4430-4439.
- Chengrui, D. (2019). Study of Hybrid Nanoparticles Modified Epoxy Resin used in Filament winding Composite. *Materials*, 3853-3864.
- Cividanes, L. (2014). Influence of Carbon Nanotubes on Epoxy Resin Cure Reaction Using Different Techniques: A Comprehensive Review. *Polymer Engineering and Science*, 2461-2469.
- Dean, D. (2009). Effect of the type of alkylammonium ion clay modifier on the structure and thermal/mechanical properties of glassy and rubbery epoxy-clay nanocomposites. *European Polymer Journal*.
- Domun, N. (2015). Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials - a review of the current status. *Nanoscale*, 10294-10329.

- Jojibabu, P. (2016). Effect of different carbon nano-fillers on rheological properties and lap shear strenght of epoxy adhesive joints. *Composites: Part A*, 53-64.
- Judawisastra, H. (2021). Mechanical properties of carbon nanotubes/epoxy nanocomposites: Pre-curing, curing temperature, and cooling rate. *High Performance Polymers*, 741-750.
- Merah, N. (2022). Mechanical and Moisture Barrier Properties of Epoxy-Nanoclay and Hybrid Epoxy-Nanoclay Glass Fiber Composites: A Review. *Polymers*, 1620.
- Sharifi, M. (2017). Preparation and characterization of a high performance powder coating based on epoxy/clay nanocomposite. *Organic Coatings*, 69-76.
- Wang, M. (2014). Rheological and mechanical properties of epoxy/clay nanocomposites with enhanced tensile and fracture toughnesses. *Polymer*, 43-52.