

ESTUDIO CALORIMÉTRICO DE NANOCOMPUESTOS DE SISTEMA EPOXÍDICO DGEBA n = 0/m-XDA CON NANOPARTÍCULAS DE ORO

F. Fraga^{1*}, J. Miragaya¹, A. Martínez¹, J.M. Martínez-Ageitos², E. Rodríguez-Núñez², Víctor Hugo SotoTellini³, Lisbeth Jiménez Carrillo⁴

¹Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Santiago de Compostela, Campus Universitario, 27002 Lugo, España. Correo electrónico: francisco.fraga@usc.es

²Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Santiago de Compostela, Campus Universitario, 27002 Lugo, España.

³Escuela de Química, Universidad de Costa Rica.

⁴Laboratorio de Investigación y Tecnología de Polímeros. Escuela de Química, Universidad Nacional de Costa Rica.

RESUMEN

La optimización de las condiciones de curado del sistema epoxídico diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA n = 0)/meta-xililenediamina (m-XDA) ha sido realizada usando el diseño de experimentos. Un análisis cuantitativo de los nanocompuestos del sistema anterior con nanopartículas de oro ha sido realizado mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). El conocimiento de los parámetros óptimos obtenidos con el diseño de experimentos en sistema sin nanopartículas de oro se han utilizado para establecer las condiciones de curado del nanocompuesto. El DSC ha sido utilizado para medir la temperatura de transición vítrea (T_g) y el grado de conversión (α). La espectroscopia infrarroja es un indicador más preciso que la calorimetría y ha sido usado para corroborar los datos obtenidos para el grado de conversión.

Palabras clave: calorimetría diferencial de barrido (DSC); diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA); nanopartículas de oro

ABSTRACT

The optimization of cure conditions for epoxy system diglicidil ether of bisphenol A (DGEBA n = 0)/ meta-xylilenediamine (m-XDA) has been made using experimental design. A quantitative analysis by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) as well as making of nanocomposites of epoxy system with gold nanoparticles have been carried out. The knowledge of the optimum values for the variables of experimental design obtained with DSC in the system BADGE/m-XDA allows to study the adequate conditions of the nanocomposites curing process. DSC was used to measure the glass transition temperature (T_g) and the degree of conversion (α). The FTIR method should be a more precise indicator of degree of conversion than DSC and it was used to corroborate the degree of conversion.

Keywords: Differential scanning calorimetry (DSC); diglicidil ether of bisphenol A (DGEBA); gold nanocomposites.

INTRODUCCION

Las resinas epoxi son ampliamente utilizadas para una variedad de aplicaciones tales como la adherencia, recubrimientos, la microelectrónica, ciencias biomédicas y materiales no conductores, debido a sus excelentes propiedades mecánicas y térmicas. El interés por las nanopartículas metálicas va en aumento por sus propiedades térmicas, ópticas y eléctricas. Sus inusuales propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y catalíticas en comparación con los metales a nivel macroscópico son conocidas y poseen una adecuada relación superficie / volumen que los hace útiles desde el punto de vista industrial. La combinación de estos dos tipos de sistemas hace que los nanocompuestos oro/epoxi sean una poderosa herramienta para las aplicaciones futuristas [1]. El ácido mercaptopropiónico se muestra como un buen agente para estabilizar las nanopartículas metálicas (NPs) en soluciones de metanol con borohidruro de sodio como agente reductor [2-4].

El objetivo principal del diseño de experimentos es estimar los efectos simultáneos de las

diferentes variables del sistema [5-6]. Este hecho permite realizar modificaciones en las variables para obtener un mejor producto final. El curado de la resina de epoxídica pasa del estado líquido a través de su punto de gel donde se produce la transformación en una goma, luego a través del punto de vitrificación, en la que se produce la conversión en un vidrio. La espectroscopia infrarroja (FTIR) es una técnica en la que es posible detectar la variación de los grupos funcionales si el espectro FTIR fue controlado hasta el final del proceso de curado [7-9]. Esto se basa en el hecho de que, al aumentar el grado de conversión, la intensidad de las bandas de absorción de los grupos epoxi terminales disminuye. Para el análisis cuantitativo fue utilizada la banda de absorción a 915 cm^{-1} de los grupos epoxi terminales. Como bandas de referencia fueron utilizadas las de 1.505 y 1.606 cm^{-1} correspondientes a los grupos aromáticos del DGEBA. La entalpía total de reacción, la temperatura de transición vítrea y las entalpías parciales en diferentes condiciones de curado se han determinado mediante calorimetría diferencial de barrido en el modo dinámico e isotérmico. Los datos obtenidos por ambas técnicas se compararon obteniendo resultados satisfactorios.

Dado que el comportamiento de los termoestables por la adición de todo tipo de nanopartículas se ve afectada, es interesante investigar el efecto que tiene lugar en estos materiales. Se han realizado estudios térmicos con nanopartículas de POSS y otras nanopartículas de silicato [10-13].

El principal objetivo de este trabajo fue la optimización de las condiciones de curado del sistema éter diglicidil epoxi de bisfenol A (DGEBA $n = 0$)/m-XDA mediante el diseño de experimentos, así como la elaboración de nanocompuestos de sistema epoxi con nanopartículas de oro. Propiedades tales como parámetros cinéticos, temperatura de transición vítrea y la conversión fueron determinados.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales. Resina epóxidica comercial DGEBA ($n = 0$) (Resina 332, Sigma Chemical Co., St. Louis, USA) con un equivalente de masa molecular de $173,6\text{ g.eq}^{-1}$. El agente de curado fue la meta-xylylenediamine con un equivalente de masa molecular de $151,25\text{ g.eq}^{-1}$ con un 97% de pureza, cloruro de oro (III) trihidratado con peso molecular $393,83\text{ g.eq}^{-1}$ con 99,9 de pureza, ácido 3- mercaptopropionico con peso molecular $106,14\text{ g.eq}^{-1}$ con 99% de pureza and metanol con 99,8% de pureza fueron proporcionados por Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Alemania), borohidruro de sodio para síntesis con peso molecular $37,83\text{ g.eq}^{-1}$ con 96% de pureza fue proporcionado por Panreac Química S.A., España.

Preparación de las muestras. Dos gramos de monómero DGEBA y 0,4 mL de agente de

curado se mezclaron homogéneamente en relación estequiométrica antes de la introducción en el cilindro de vidrio. Luego estos se curaron siguiendo el diseño de experimentos.

La Figura 1 muestra la preparación de nanopartículas de oro por la reducción y estabilización de HAuCl_4 con borohidruro de sodio y ácido mercaptopropiónico. El proceso de reducción fue monitoreada por espectroscopía UV-visible y después de 24 horas la reducción fue completada. En los espectros sucesivos (Figura 1), se pueden observar una banda de absorción alrededor de 320 nm que corresponde a la Au(III) y otro alrededor de 230 nm que corresponde a la disminución de C-SH, mientras que un nuevo grupo alrededor de 530 nm corresponde a la resonancia de plasmones superficiales (SPR) de las nanopartículas de oro esféricas desarrolladas con el tiempo. Esta última banda no ha cambiado después de 24 horas, lo que significa que la reducción ha finalizado.

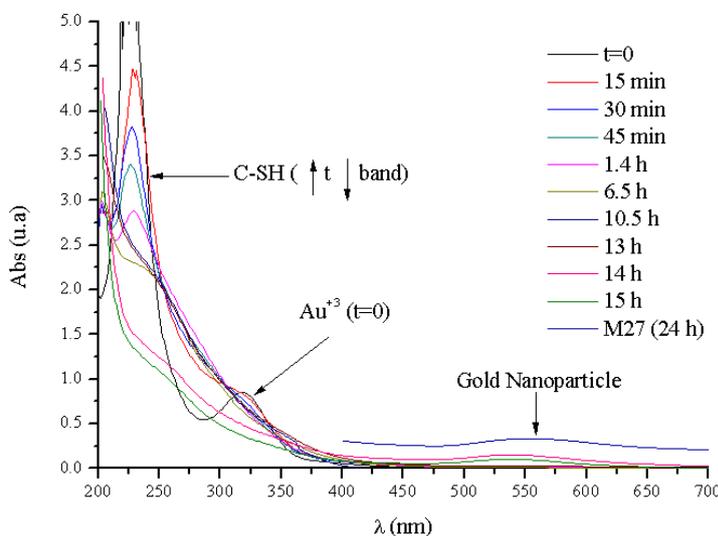


Figura 1. Espectros sucesivos UV-visible de la formación de partículas de oro en solución de metanol con concentración inicial HAuCl_4 de 1,24 milímetros. Las flechas señalan la disminución de la Au(III) y las bandas C-SH, y el aumento de la banda SPR.

Los nanocompuestos epoxi que contienen nanopartículas de oro recubiertas por el ácido mercaptopropiónico fueron preparados por la fusión intercalada con la resina BADGE epoxi = 0/m-XDA, véase la figura 2 [1,10,14].

Diseño experimental. El diseño de los experimentos se realizó con *Statgraphics Plus 5.1* para Windows. Se realizó un diseño factorial de bloques al azar 2^4 , con 4 bloques, y 16 experimentos. Las variables seleccionadas fueron temperatura de precurado (Temp. Prec.), El tiempo de precurado (t. Prec), temperatura de curado (Temp. Cur.) Y el tiempo de curado (t. Cur.), los niveles de las variables se muestran en la Tabla 1.

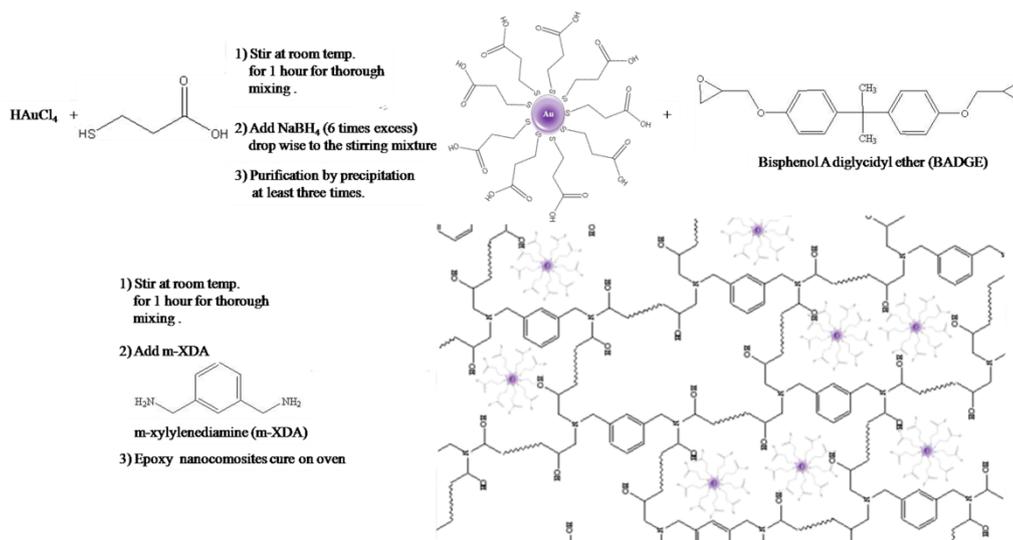


Figura 2. Esquema de síntesis del nanocompuesto epoxídico

RESULTADOS Y DISCUSION

Tabla1. Niveles de las variables del sistema.

	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>
<i>Temperatura de precurado</i>	25°C	45°C
<i>Tiempo de pre-curado</i>	12 horas	48 horas
<i>Temperatura de curado</i>	90°C	130°C
<i>Tiempo de curado</i>	0,5 horas	3 horas

La variable respuesta fue la temperatura de transición vítrea determinadas por DSC y el diseño realizado en cuatro días diferentes. El diseño aleatorizado se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2: Tabla de experimentos para el diseño factorial 2⁴, conversión, α , temperatura de transición vítrea, T_g y residual entalpía determinada por DSC.

<i>Muestra</i>	<i>Bloque</i>	<i>Temp. Prec. (°C)</i>	<i>t. Prec. (h)</i>	<i>Temp. Cur. (°C)</i>	<i>t. Cur. (h)</i>	<i>T_g (°C)</i>	<i>$\Delta H_{residual}$ (J/g)</i>	<i>α (%)</i>	<i>T_g max (°C)</i>
1	1	45	48	130	0.5	122	-0.02	94.1	130
2	1	25	48	130	0.5	114	-0.2	94.1	121
3	1	25	48	90	3	92	-10.89	95.9	96
4	1	25	12	130	0.5	99	-0.2	94.1	105
5	2	45	48	90	3	104	-2.98	94.6	110
6	2	25	12	90	3	99	-0.28	94.1	105
7	2	45	48	130	3	122	-0.04	94.1	130
8	2	45	12	130	0.5	91	-0.07	94.1	97

9	3	45	12	90	3	97	-2.42	94.5	103
10	3	25	12	90	0.5	96	-2.29	94.5	101
11	3	45	12	130	3	99	-0.23	94.1	105
12	3	45	48	90	0.5	99	-2.65	94.5	105
13	4	25	48	130	3	110	-0.2	94.1	117
14	4	45	12	90	0.5	94	-1.6	94.4	99
15	4	25	12	130	3	98	-0.28	94.1	105
16	4	25	48	90	0.5	113	-0.1	94.1	120

El análisis del diseño experimental nos muestra que el tiempo de pre-curado es la variable más importante que tiene efecto sobre nuestro sistema. Este hecho puede ser visto a través del diagrama de Pareto que se muestra en la Figura 3. El coeficiente de correlación R^2 nos muestra que el modelo explica el 99% de la variabilidad de la T_g . El diseño experimental nos muestra que la mejor combinación de variables es de Temp. Prec. de 45°C, un t. Prec. de 48 horas, una Cur.Temp. de 130°C y un t. Cur. de 1/2 h.

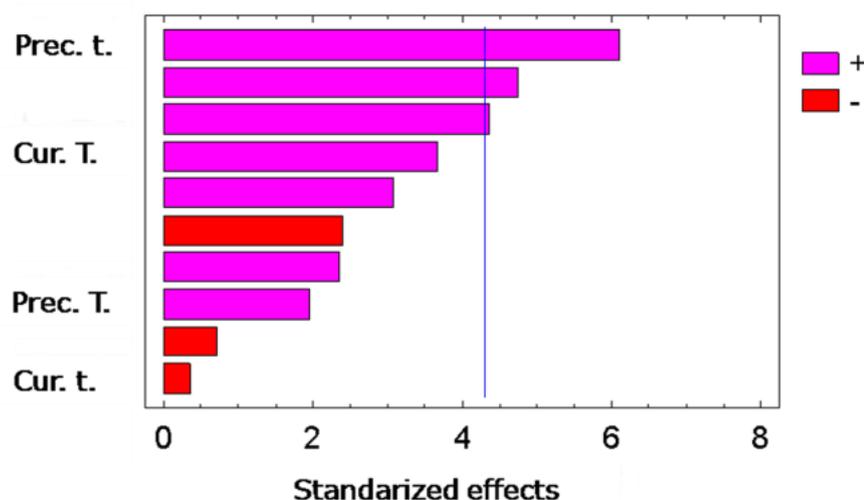


Figura 3. Diagrama de Pareto estandarizado para la T_g .

La ecuación de regresión que se ajusta para los datos experimentales es:

$$T_g = 165,7 - 2,2 \cdot \text{Temp. Prec.} - 0,4 \cdot \text{Temp. Cur.} - 1,2 \cdot \text{t. Prec.} - 1,4 \cdot \text{t. Cur.} + 0,01 \cdot \text{Temp. Prec.} \cdot \text{Temp. Cur.} + 0,02 \cdot \text{Temp. Prec.} \cdot \text{t. Prec.} + 0,3 \cdot \text{Temp. Prec.} \cdot \text{t. Cur.} + 0,01 \cdot \text{Temp. Cur.} \cdot \text{t. Prec.} - 0,06 \cdot \text{Temp. Cur.} \cdot \text{t. Cur.} - 0,1 \cdot \text{t. Prec.} \cdot \text{t. Cur.}$$

Esta función nos permite determinar cuál es el camino ascendente de T_g , el centro de la región experimental donde la variación de la respuesta estimada es la más alta con un mínimo de cambios en los factores experimentales.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Para los experimentos calorimétricos, en el momento inicial ($t = 0$) la resina epoxi y el agente de curado se pesaron cuidadosamente en una proporción estequiométrica evitando el contacto durante esta operación, posteriormente, se mezclaron homogéneamente tan pronto como fue posible (2-3 minutos). Con el fin de obtener todos los datos experimentales se utilizó un calorímetro diferencial de barrido DSC V6.19 Q100 *Build* 227 de *TA Instrument*. Un primer análisis fue realizado en modo dinámico para determinar el calor dinámico de la reacción ΔH_D de 25 hasta 180°C con una velocidad de calentamiento constante de 10 grados/min y un segundo análisis se ha llevado a cabo para determinar la temperatura isotérmica de reacción ΔH_I a 120°C. La misma cantidad de muestras curadas se pesaron en cápsulas de aluminio abiertas para realizar el mismo experimento dinámico para determinar el calor residual ΔH_R y la temperatura de transición vítrea T_g (Véase la Figura 4).

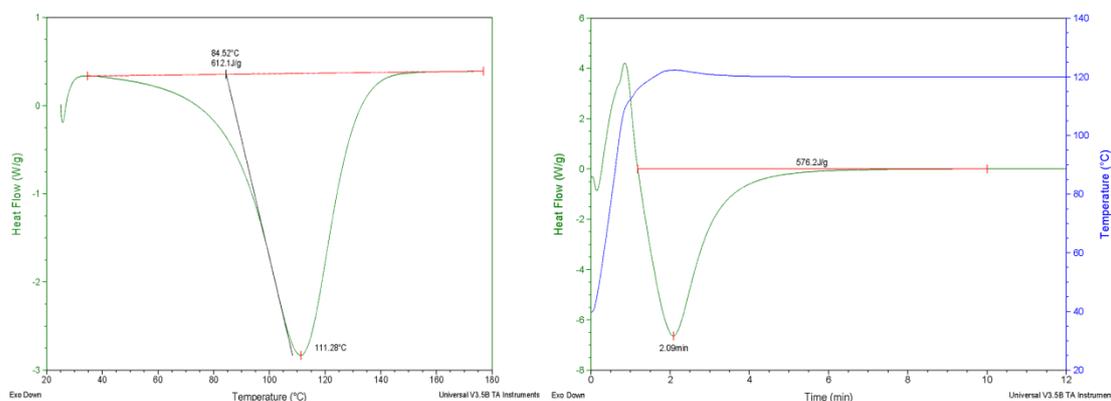


Figura 4. Termogramas obtenidos por experimentos dinámicos e isotérmicos del DGEBA/m-XDA.

El grado de conversión fue estimado mediante la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{\Delta H_{\text{isotérmico}}}{\Delta H_{\text{dinámico}}} + \frac{\Delta H_{\text{residual}}}{\Delta H_{\text{dinámico}}}$$

Los valores obtenidos para $\Delta H_{\text{dinámico}} = -612,1$ J/g, $\Delta H_{\text{isotérmico}} = -576$ J/g entonces la conversión máxima del sistema es $\Delta H_{\text{isotérmico}}/\Delta H_{\text{dinámico}} = 94$ % y el $\Delta H_{\text{residual}} = \Delta H_D - \Delta H_I = -36,1$ J/g. Determinamos un valor de T_g máximo si el sistema llega a un 100% de conversión como $T_{g, \text{max}} = T_g/\alpha$, estos valores de $T_{g, \text{max}}$ se muestran en la Tabla 2.

Espectroscopia FTIR. Los materiales curados fueron cortados y molidos para obtener el espectro FTIR. El espectro FTIR se obtuvo en un espectrómetro *ABB Bomen modelo MB102*. La resolución de este equipo estuvo entre 1 a 128 cm^{-1} con una velocidad de barrido de 1 cm/seg . La purga de nitrógeno fue de 2 L/min . Para el análisis cuantitativo de los infrarrojos se utilizó la banda en 915 cm^{-1} , la cual disminuye durante la reacción de curado. En la Figura 5 se observa que la

intensidad de la banda de vibración de los grupos terminales epoxi disminuye durante la reacción de curado. Bandas en 1.505 y 1.606 cm^{-1} asignadas al enlace $C = C$ aromático se utilizaron como estándares internos para la normalización de la señal de absorbancia del grupo epoxi. A partir del espectro, se utilizó un método derivado de la ley de Beer basado en la relación de área entre el pico de absorbancia característico y el de referencia.

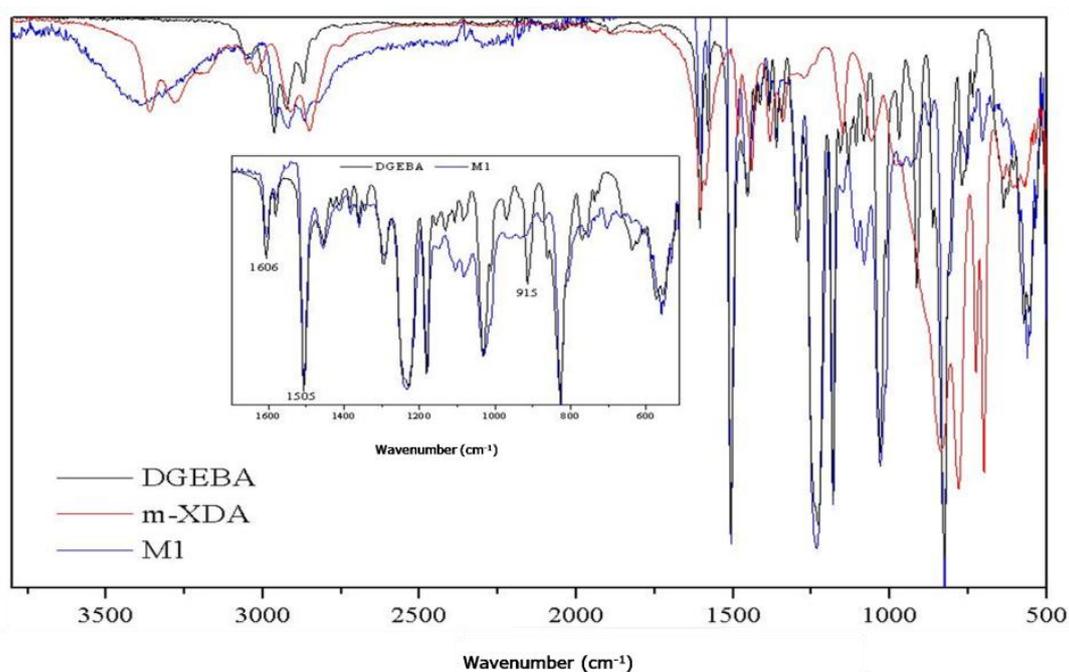


Figura 5. Espectro IR de DGEBA, m-XDA y la resina curada.

Con los espectros FT-IR de la muestra se puede calcular el grado de conversión. Podemos utilizar este grado de conversión como variable de respuesta en nuestro diseño de experimentos obteniendo los mismos resultados que los de DSC. La Figura 6 muestra una comparación entre los datos obtenidos por DSC y de infrarrojos, donde se puede observar una buena concordancia entre los resultados obtenidos por ambos métodos.

Para los nanocompuestos epoxi que contienen nanopartículas de oro las condiciones de curado empleadas fueron las obtenidas como óptimas para el diseño de experimentos. Se sintetizaron partículas de diámetro de $4 \pm 0,9 \text{ nm}$ para la preparación de los nanocompuestos epoxi. La Figura 7 muestra el espectro UV-Vis de las nanopartículas de oro recubiertas por el ácido mercaptopropiónico con diferentes proporciones de agente reductor, el diámetro de las nanopartículas (D) y el número de nanopartículas medidas (N), así como fotografías y microfotografías de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para todos ellos. El promedio de las nanopartículas medidas fue alrededor de 170 y su diámetro promedio fue alrededor de 6 nm.

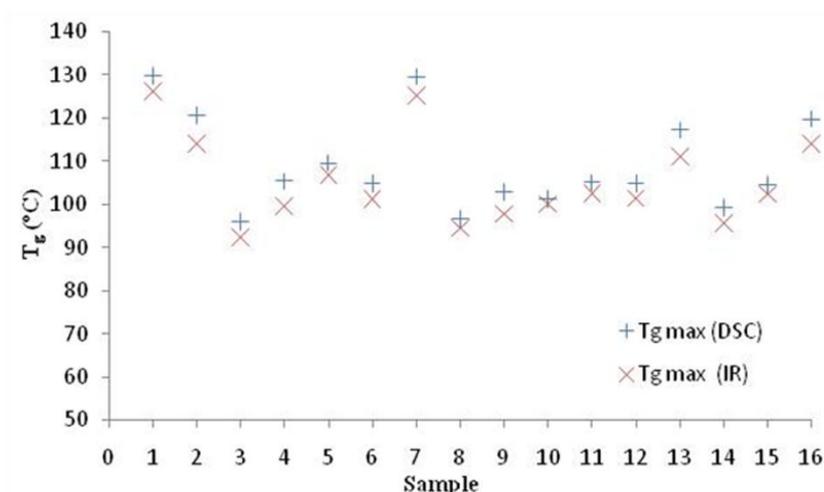


Figura 6. Comparación entre los valores de T_g máximo obtenidos por IR y DSC.

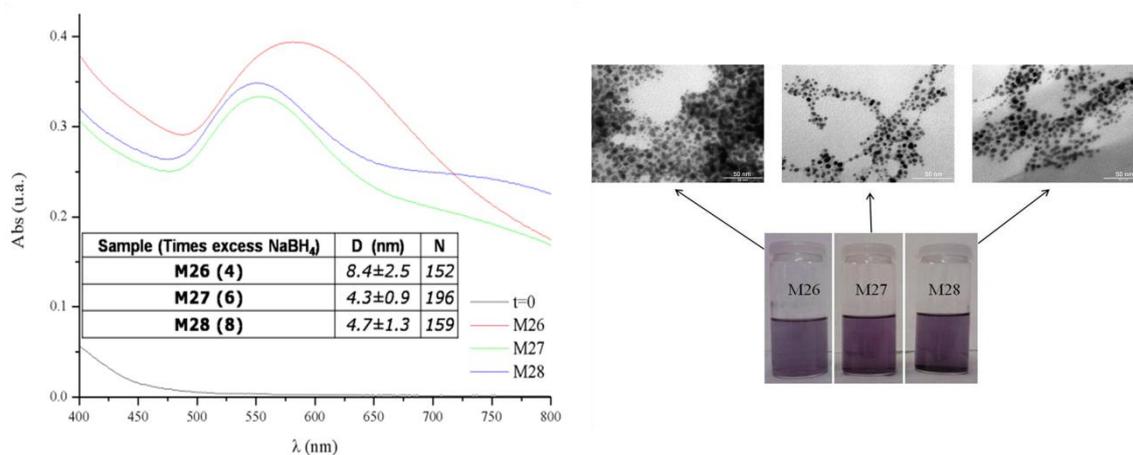


Figura 7. Espectro UV-Vis de las nanopartículas de oro con una razón molar H₂AuCl₄:NaBH₄ de 4(M26), 6(M27), 8(M28) en MeOH. Fotografías y micrografías TEM, barra de 50 nm, para las disoluciones de nanopartículas de oro.

Por último, fueron obtenidos los nanocompuestos oro-epoxi con diferentes proporciones de las nanopartículas y la misma apariencia de las soluciones originales de nanopartículas. La Figura 8 muestra la apariencia de dos muestras de nanocompuestos (1:1 y 1:2) y una muestra sin nanopartículas de oro (M1) y de la micrografía TEM de uno de ellos (1:1).

Para nanocompuestos fueron realizados los mismos estudios de DSC y FTIR que para las muestras sin nanopartículas, los resultados se resumen en la Tabla 3.

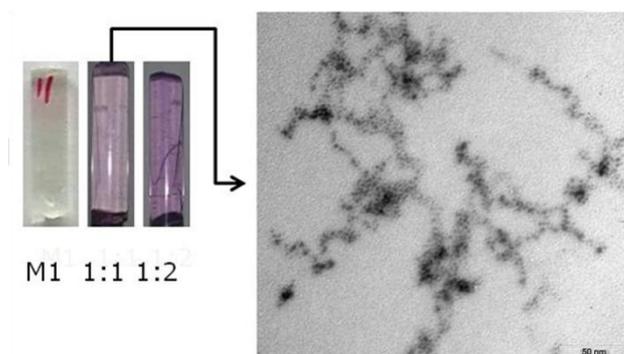


Figura 8. Fotografías y micrografía TEM de los nanocompuestos obtenidos.

Tabla 3. T_g y conversión (α) determinados por DSC y espectroscopia FTIR.

<i>Muestra</i>	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta H_{Residual}$ J/g	α (%) DSC	T_g max ($^{\circ}\text{C}$) DSC	α (%) IR	T_g max ($^{\circ}\text{C}$) IR
M1	122	-0.02	94	128	97	126
1g(resina):1 mL (M27)	123	-0.04	95	129	93	131
1g(resina):2 mL (M27)	118	-0.03	91	130	96	123

CONCLUSIONES

La red estructural no se ve afectada por la introducción de las nanopartículas de oro, como puede verse en la T_g . La T_g permanece constante independientemente de la proporción de la nanopartícula.

El diseño de experimentos empleado nos muestra que es una buena herramienta para optimizar el curado de los materiales, que nos permite estimar los valores de las variables de respuesta.

La técnica FTIR es una herramienta útil para medir los diferentes parámetros calorimétricos del estudio cinético en el sistema modificado con las nanopartículas. Además, es un buen método para corroborar los resultados experimentales obtenidos por calorimetría diferencial de barrido.

BIBLIOGRAFÍA

- Pardiñas-Blanco I, Hoppe CE, López-Quintela MA, Rivas J, *J. Non-Crys. Sol.* **353**, 826 (2007)
- McMahon JM, Emory SR, *Langmuir*, **23**, 1414 (2006)
- Bhat S, Maitra U, *Chem. Mater.*, **18**, 4224 (2006)
- Noponen V, Bhat S, Sievänen E, Kolehmainen E, *Mater. Sci. Eng. C*, **28**, 1144 (2007)
- Miller JC, Miller JN "Statistics for Analytical Chemistry" Ed. Addison-Wesley Iberoamericana S.A., Wilmington, Delaware, U.S.A., 1993
- Manual of STATGRAPHICS Plus for Windows 5.1* (1994-200)
- Conley RT "Infrared Spectroscopy", Allyn and Bacon Inc., Boston, 1972
- Hummel DO, Solti A "Atlas of Polymer and Plastics". VCH Publishers. New York, vols. I y II (1988)
- Fraga F, Vazquez EC, Rodríguez-Nuñez E, Martínez-Ageitos JM, *Polym. Adv. Tech.*, **19** (2008) 1623

10. Villanueva M, Martín-Iglesias JL, Rodríguez-Añón JA, Proupín-Castiñeiras J, *J. Therm. Anal. Cal.*, **96**, 575 (2009)
11. Rosso P, Ye L, *Macromol. Rapid Commun.*, **28** (2007) 121
- 12 Kung-Chin Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 1269 (2008)
- 13 Yang P, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 1214 (2008)
- 14 Zhang J, Zhao B, Meng L, Wu H, Wang X, Li C, *J. Nano Part. Res. Brief Commun.* **9**, 1167 (2007)