

## ABSORCIÓN DE LÍQUIDOS EN UNA RESINA EPOXI INMERSA EN DIFERENTES SOLUCIONES DE LIMPIEZA

F. Fraga<sup>1\*</sup>, Eva C. Vázquez<sup>1</sup>, E. Rodríguez-Núñez<sup>1</sup>, J. M. Martínez-Ageitos<sup>2</sup>,  
F. Suárez-Pereiro<sup>1</sup>, M. Suárez<sup>1</sup>

1) Departamento de Física Aplicada. Facultad de Ciencias. 27002. Lugo. Universidad de Santiago de Compostela. Correo electrónico: [francisco.fraga@usc.es](mailto:francisco.fraga@usc.es)

2) Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. 27002. Lugo. Universidad de Santiago de Compostela

*Recibido: Febrero 2016; Aceptado: Marzo 2016*

### RESUMEN

La absorción de líquidos de la red epoxi diglicidil éter de bisfenol A (BADGE  $n = 0$ )/isoforona diamina (IPD) inmerso en soluciones básicas de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hipoclorito de sodio se ha estudiado a diferentes temperaturas (25 y 45°). Debido a que estos materiales pueden requerir una limpieza periódica, es importante estudiar el efecto de la absorción de los productos de limpieza habituales y el ataque químico que pueden causar en los materiales. Para el polímero sumergido en hidróxido de sodio, hidróxido de potasio se observa un incremento de absorción de líquido con el aumento de la temperatura. En contraste, el sistema sumergido en hipoclorito de sodio se comporta de una manera diferente ya que la absorción de líquido tiende a disminuir a medida que la temperatura aumenta. Esto es debido a que el volumen ocupado por el ión hipoclorito es más grande y, cuando el movimiento molecular aumenta con el aumento de la temperatura, hay menos microhuecos para la absorción de líquido. La difusión a diferentes temperaturas muestra un comportamiento típico de *Fick*. Los efectos de la absorción de líquido por encima de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se han estudiado a 25 y 45°C. La plastificación de material es mayor a 45°C para los sistemas sumergidos en hidróxido de sodio (NaOH) y en hidróxido de potasio (KOH). Sin embargo, para el polímero inmerso en hipoclorito de sodio (NaOCl) el comportamiento es el contrario, porque este ión ocupa un volumen mucho más grande.

**Palabras-clave:** Absorción, difusión, bisphenol A, resinas epoxi.

### ABSTRACT

The sorption of the epoxy network Diglycidyl Ether of Bisphenol A (BADGE  $n = 0$ )/isophorone diamine (IPD) immersed in basic solutions of sodium hydroxide, potassium hydroxide and sodium hypochlorite has been studied at different temperatures (25 and 45°). Because these materials can require a periodic cleaning, it is important to study the effect of the absorption of the cleaning habitual products and the chemical attack that they may cause on the materials. For the polymer immersed in sodium hydroxide, and in potassium hydroxide the liquid uptake increases with the increase in temperature. In contrast, the system immersed in sodium hypochlorite behaves in a different way since the liquid uptake tends to decrease as the temperature rises. This is because the volume occupied by the hypochlorite ion is larger and, when the molecular movement increases with increase in temperature, there are less microvoids for the liquid uptake. The diffusion at different temperatures shows a typical Fickian behaviour. The effects of liquid uptake above the glass transition temperature ( $T_g$ ) have been studied at 25 and 45°C. The material plasticization is higher at 45°C for the systems immersed in sodium hydroxide (NaOH) and in potassium hydroxide (KOH). However, for the polymer immersed in sodium hypochlorite (NaOCl) the behaviour is the opposite because this ion occupies a much larger volume.

**Keywords:** sorption, diffusion, bisphenol A, epoxy resins.

## INTRODUCCIÓN

El trabajo consiste en pesar las muestras polímero y sumergirlas por separado en soluciones básicas de hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH) y de hipoclorito de sodio (NaOCl) con una concentración aproximada de 5% y a dos temperaturas diferentes (temperatura

ambiente y 45°C). La red epoxi usada en este trabajo se puede utilizar para impermeabilizar suelos pisos y paredes de edificios, por lo que es interesante saber cómo los productos de limpieza más utilizados afectan a este material.

Otros autores realizan estudios de absorción de agua, con el fin de determinar el porcentaje de absorción de agua por las fibras [1-2]. Otros estudios describen los mecanismos de absorción de agua de dos polímeros expandidos (poliuretano expandido y poliestireno expandido), en diversos medios acuosos (agua de mar y agua destilada) [3]. También la absorción de agua en materiales compuestos se ha estudiado por diferentes autores [4].

Se ha demostrado que en los termoestables la absorción de líquido actúa como un plastificante y agente de formación de grietas, lo que reduce el módulo de elasticidad, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), y da lugar a una degradación de sus propiedades a altas temperaturas [5]. Como regla general se puede decir que la temperatura de transición vítrea de una resina epoxi disminuye 1% durante la captación de líquido a la temperatura de 20°C [6, 7]. Esta absorción depende de la estructura química y de las condiciones de curado del material [8].

Aunque los líquidos y los procesos de absorción de vapor en polímeros vítreos siguen un mecanismo complejo, la difusión de líquido en las redes de resina epoxi con frecuencia ha sido representado por el comportamiento de *Fick*.

Si un polímero se expone a un fluido, el cambio en la concentración  $C$  de una sustancia de difusión como una función del tiempo ( $t$ ) y la posición ( $x$ ) está dada por la segunda ley de *Fick* [9-11].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión.

La cantidad total de sustancia ( $M_t$ ) que difunde en el material polimérico como una función del tiempo viene dada por la integral de la solución de la ecuación (1) a través del espesor  $h$

$$\frac{M_t}{M_{\max}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{1}{(2 \cdot n + 1)^2} \cdot \exp \left[ -D \cdot (2 \cdot n + 1)^2 \cdot \frac{\pi^2 \cdot t}{h^2} \right] \right) \quad (2)$$

donde  $M_{\max}$  es la cantidad máxima de sustancia que difunde a un tiempo infinito.

Si  $M_t/M_{\max} < 0,6$ , la ecuación 2 se puede simplificar y se escribe como:

$$\frac{M_t}{M_{\max}} = \frac{4}{h \cdot \sqrt{\pi}} \sqrt{D \cdot t} \quad (3)$$

El coeficiente de difusión se puede calcular a partir de la pendiente de la región lineal del ajuste lineal del porcentaje de absorción de líquido,  $M_t(\%)$ , en función de  $t^{1/2}$ .

Los valores de  $M_t(\%)$  eran obtenidos del porcentaje de absorción de las muestras inmersas en las diferentes soluciones de limpieza en idénticas condiciones de tiempo y temperatura. El promedio del incremento en peso era calculado a partir de la siguiente expresión:

$$M_t(\%) = \frac{\sum_{i=1}^3 \frac{m_{ti} - m_{0i}}{m_{0i}}}{3} 100 \quad (4)$$

donde  $m_{0i}$  es la masa inicial de las muestras y  $m_{ti}$  es la masa de las muestras después de la inmersión durante distintos tiempos en los diferentes productos de limpieza y a cada una de las temperaturas utilizadas.

Los objetivos principales de este trabajo son:

a) Que la ley de *Fick* puede ser usada como modelo para seguir el proceso de difusión de los productos de limpieza en el material polimérico.

b) Que es posible analizar los efectos que provoca la absorción de líquidos en el material calculando la temperatura de transición vítrea a los diferentes tiempos de inmersión y temperaturas mediante calorimetría diferencial de barrido.

Este trabajo podría contribuir a un mejor conocimiento de las propiedades del sistema epoxídica en contacto con productos de limpieza, y así optimizar su diseño en función de sus aplicaciones industriales.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Productos de partida

La resina epoxi utilizada es la diglicidil éter of bisphenol A (BADGE n = 0, resin 332 (*Sigma Chemical Co. San Louis, USA*) que tiene un peso equivalente de 173 g/equiv. El agente de curado es la isophorone diamine (IPD (*Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Germany*) con un peso equivalente de 170,3 g/equiv.

**Preparación de las muestras.** La resina epoxi y el agente de curado eran mezclados homogéneamente a la relación estequiometrica e introducidas en un molde cilíndrico previamente encerado. La reacción de curado se realizado en dos etapas: una primera etapa a 23°C durante 24 horas, y una segunda etapa a 77°C durante 16 horas [12]. Después del curado, las muestras eran retiradas del molde y cortadas en pequeños discos de 0,7 mm de espesor. Estos discos eran pesados

y marcados para posteriormente ser introducidos en recipientes que contenían las disoluciones de hidróxido sódico, hidróxido potásico e hipoclorito sódico. Estos recipientes estaban se colocaban en baños termostáticos a las temperaturas de 25 y 45°C durante diferentes periodos de tiempo, antes de ser utilizados para las medidas de absorción y calorimétricas. Para las medidas de absorción se usó para la pesada de las muestras una balanza de precisión con un error de  $\pm 0,00001$ . Para los experimentos calorimétricos se usaron muestras entre 20-25 mg y 6,5 mm de diámetro que eran introducidas en capsulas de aluminio.

**Técnicas.** Se ha utilizado un calorímetro diferencial de barrido (DSC Q100 TA Instruments) para todas las medidas de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de las diferentes muestras. El calorímetro requiere tres tipos de calibración: Calibración  $T_{zero}$ , calibración de la constante de la celda y calibración en temperatura. Todos los experimentos fueron realizados entre 15 y 250°C a la velocidad de calentamiento de 10 grados/minuto.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra los valores experimentales de la absorción de líquidos a 25°C para las diferentes muestras introducidas en las disoluciones de hidróxido sódico (NaOH), hidróxido potásico (KOH) e hipoclorito sódico (NaOCl).

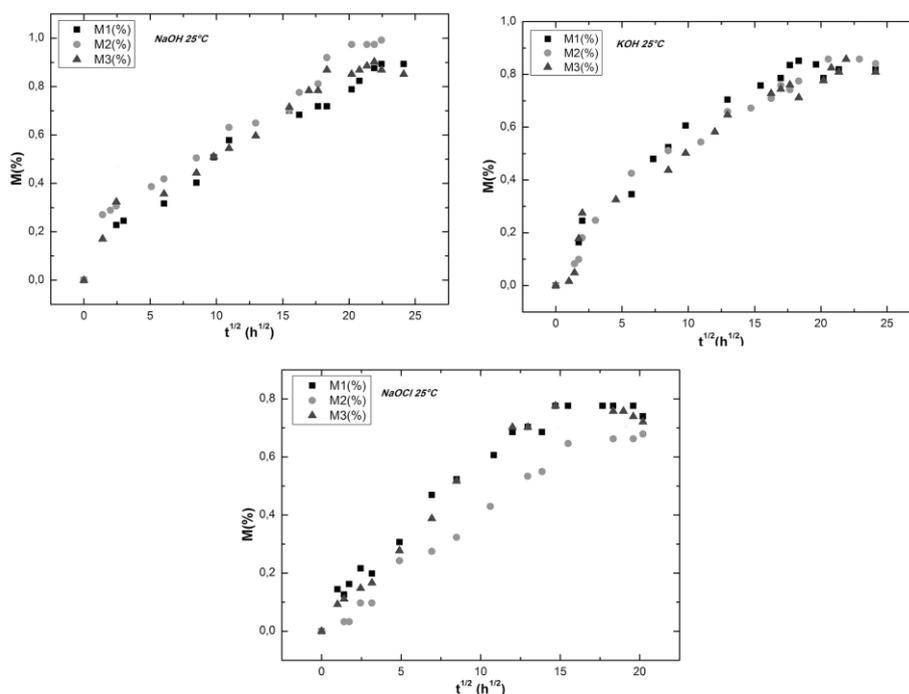


Figura 1. Absorción de líquidos a 25°C para muestras introducidas en las disoluciones de hidróxido sódico (NaOH), hidróxido potásico (KOH) e hipoclorito sódico (NaOCl).

La absorción de líquidos en materiales poliméricos está influenciada por las condiciones de curado [12-15].

La Figura 2 muestra el comportamiento de la absorción de los diferentes líquidos a las temperaturas de 25 y 45°C, donde el porcentaje de absorción es el promedio de tres muestras medidas. Se puede apreciar que las gráficas siguen un comportamiento fickiano, donde la primera zona es prácticamente lineal y la segunda es cóncava respecto al eje de abscisas. Para el polímero en contacto con la disolución de hidróxido sódico e hidróxido potásico se puede observar como el porcentaje de absorción aumenta con la temperatura, pero en el caso del hipoclorito sódico este comportamiento se invierte. Una de las razones principales para que esto ocurra es que el ion hipoclorito es muy voluminoso y cuando al aumentar la temperatura aumenta el movimiento molecular, este movimiento de los iones impide la absorción de líquido.

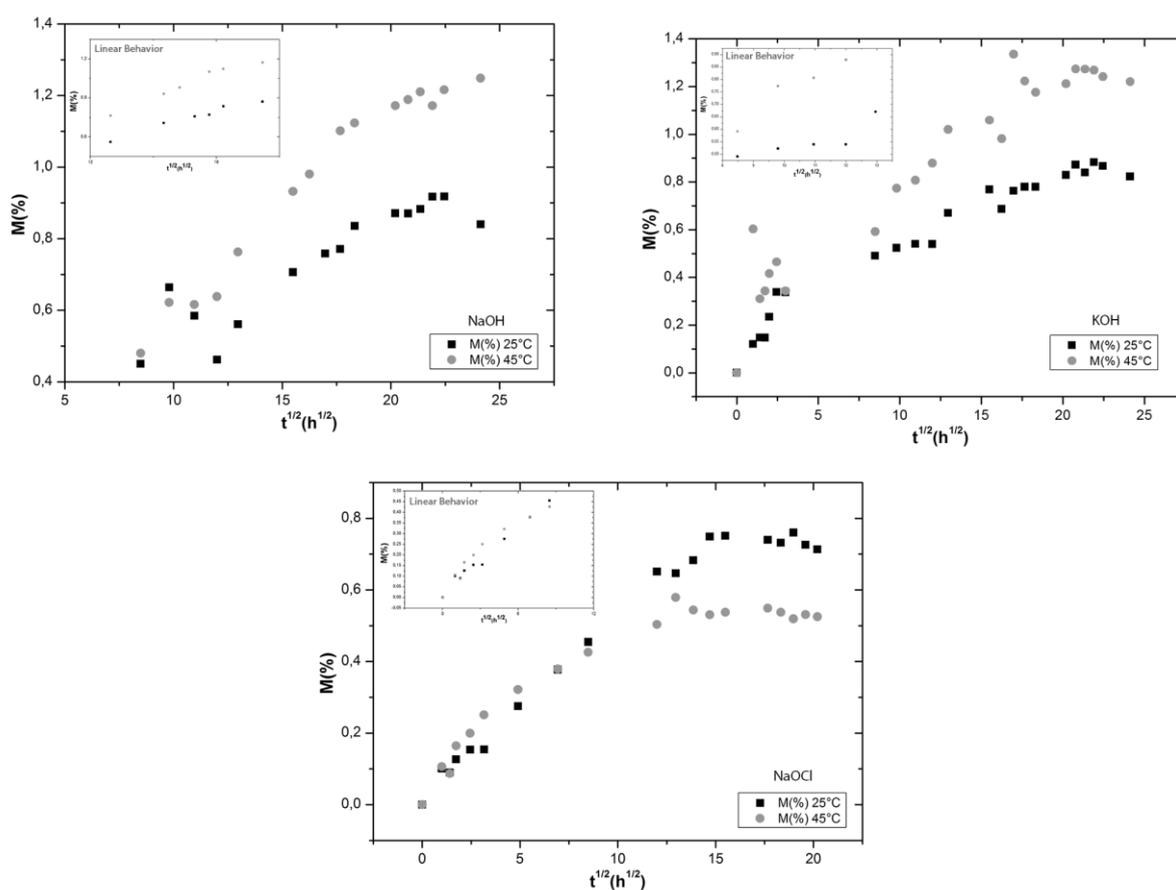


Figura 2. Absorción de líquido a las temperaturas de 25 y 45°C en hidróxido sódico (NaOH), hidróxido potásico (KOH) e hipoclorito potásico (NaOCl).

El equilibrio de absorción de líquidos, que denotaremos como la masa de saturación, ha sido considerado al comienzo del *plateau* de las diferentes curvas. Los valores encontrados han sido similares para los diferentes líquidos. En la Tabla 1 se muestran los valores de la masa de saturación y sus errores a las dos temperaturas utilizadas en este trabajo. A la temperatura de 25°C se puede observar que la masa de saturación es menor de 1%, lo que avalado en las publicaciones de *Moy et*

al. [14], Núñez et al. [12] y Jelinski et al. [16], podemos asumir que el agua que se absorbe en microhuecos es menos relevante que el agua que puede reaccionar con el polímero. También si comparamos con datos que aparecen en la bibliografía sobre absorción de agua [9], podemos observar que el polímero absorbe menos cantidad de líquido en contacto con los productos de limpieza que cuando está en contacto con agua (masa de saturación del 1%). Al aumentar la temperatura a 45°C el agua almacenada en microhuecos es más relevante ya que los valores de masa de saturación están por encima del 1%. Se observa un comportamiento anómalo para la disolución de hipoclorito sódico que puede estar asociado a que al aumentar la temperatura aumenta la energía cinética molecular y al moverse las moléculas más rápidamente hacen que la movilidad de los iones impida la absorción del líquido.

Table 1. Masa de saturación a las diferentes temperaturas para el polímero inmerso en las diferentes soluciones de limpieza

$T(^{\circ}C)$	$M_{sat} (%)$	$S(M_{sat})$
Hidróxido sódico		
25	0,883	0,060
45	1,212	0,063
Hidróxido potásico		
25	0,852	0,050
45	1,236	0,070
Hipoclorito sódico		
25	0,739	0,033
45	0,539	0,035

Utilizando la parte lineal de la Figura 2 y mediante un ajuste lineal se pueden calcular los coeficientes de difusión usando la pendiente del ajuste (m) mediante la siguiente expresión:

$$D = \frac{m^2 h^2 \pi}{16M_{sat}^2} \quad (5)$$

donde h es el espesor de las muestras y  $M_{sat}$  la masa de saturación que aparece en la Tabla 1.

La Tabla 2 muestra los coeficientes de difusión y sus errores a las diferentes temperaturas. En esta tabla podemos apreciar que el coeficiente de difusión aumenta con la temperatura y decrece el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de absorción. Esto está en buena concordancia con lo obtenido por otros autores para sistemas similares [11-14]. Este comportamiento cambia para el polímero inmerso en hipoclorito sódico ya que el coeficiente de difusión tiende a disminuir con la

temperatura. La razón para este cambio ya ha sido reflejado en este trabajo y tiene que ver con el tamaño de ion hipoclorito.

Tabla 2. Coeficientes de difusión a las diferentes temperaturas para el polímero inmerso en las soluciones de limpieza.

<i>T</i> °C	<i>D</i> $10^{-10}m^2/s$	<i>S(D)</i> $10^{-10}m^2/s$
<i>Hidróxido sódico</i>		
25	7,85	1,81
45	12,96	2,44
<i>Hidróxido potásico</i>		
25	5,40	1,50
45	19,69	5,80
<i>Hipoclorito sódico</i>		
25	19,50	3,68
45	17,77	2,76

También se ha realizado un estudio de la absorción de líquidos mediante calorimetría diferencial de barrido, ya que a medida que absorbe líquido el material se plastifica y decrece la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Se ha realizado este estudio para muestras sumergidas en los diferentes productos de limpieza y a las diferentes temperaturas. Un ejemplo de la  $T_g$  para las muestras inmersas en los tres productos de limpieza se puede ver en la Figura 3.

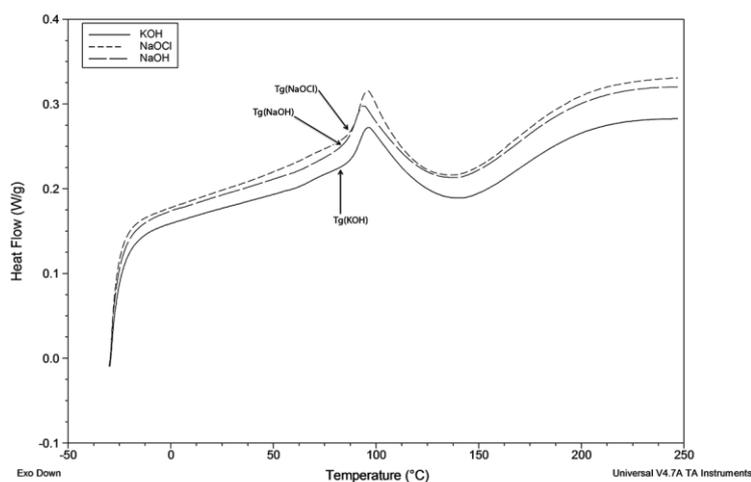


Figura 3. Temperaturas de transición vítrea para las muestras inmersas en NaOH, KOH, y NaOCl a la temperatura de 25°C.

En la Figura 4 se muestran los valores de  $T_g$  frente al tiempo a las diferentes temperaturas, donde se puede apreciar que la plastificación del material es más elevada a 45°C para el polímero inmerso en NaOH y KOH. Si realizamos un análisis comparativo con el polímero sin inmersión, la  $T_g$  para el NaOH decrece alrededor de 8,5°C a la temperatura de 45 y 7°C a la temperatura de 25°C. En el caso del KOH la disminución es aproximadamente la mismo que para el NaOH, mientras que a la temperatura de 25°C es un poco mayor que para el NaOH (7,5°C). Una vez más el hipoclorito sódico presenta un comportamiento diferente ya que el ion hipoclorito es más grande y, por lo tanto, ocupa un mayor volumen y la absorción de líquido es menor y como consecuencia el polímero se plastifica menos. Sólo se observa un descenso de temperatura a 7 a 25°C y de 5 a 45°C. También podemos destacar que al aumentar la temperatura la plastificación disminuye debido al efecto de ion.

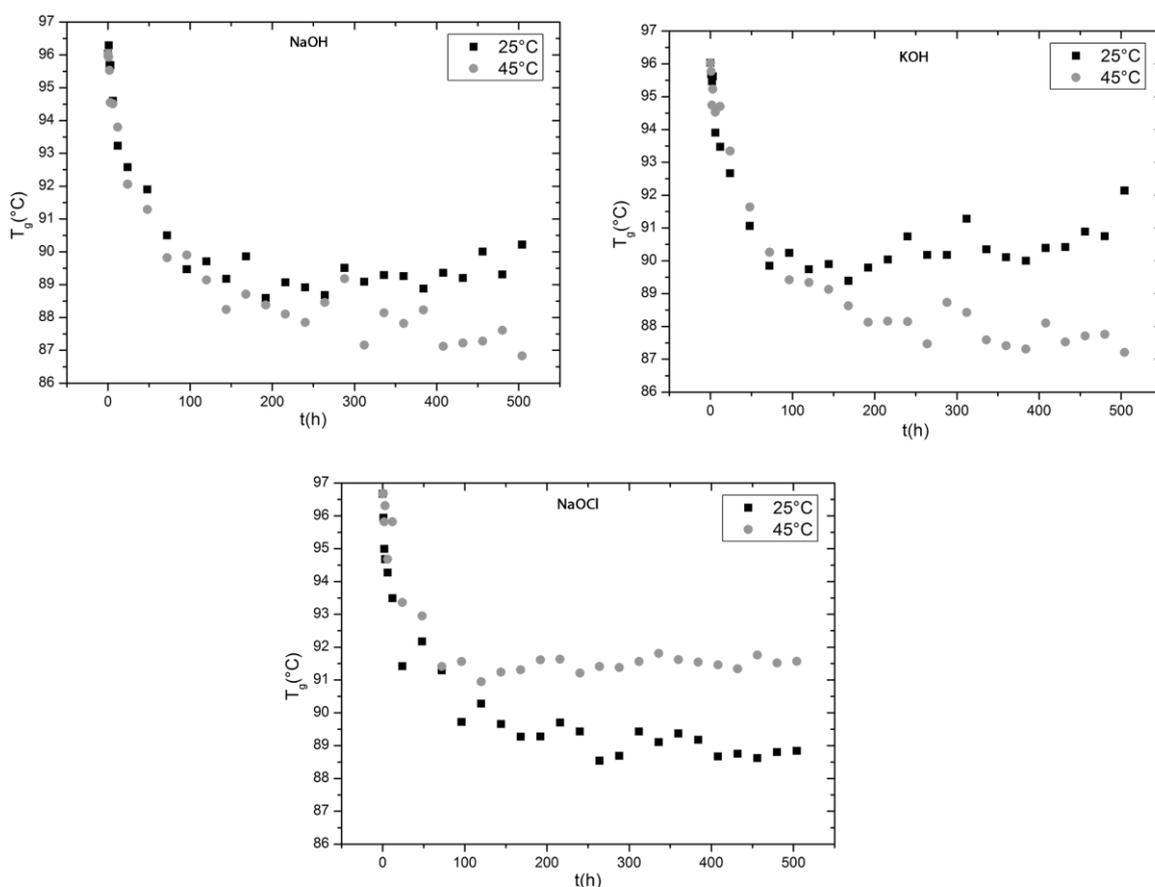


Figura 4. Representación de la  $T_g$  en función del tiempo, a las temperaturas de 25 y 45°C, para el polímero inmerso en los diferentes productos de limpieza.

## CONCLUSIONES

Se ha realizado un estudio comparativo entre las tres soluciones de limpieza, concluyendo

que la resina epoxi tiene la misma masa de saturación para el NaOH y para el KOH, sin embargo, en el NaOCl es ligeramente más baja. En el caso de los coeficientes de difusión, el polímero inmerso en NaOH y KOH muestra un incremento del coeficiente respecto a la temperatura. Para la solución de NaOCl tiene un coeficiente de difusión menor al aumentar la temperatura.

El tiempo de plastificación es prácticamente el mismo para las tres soluciones, obteniéndose un valor de 300 horas. La temperatura de transición vítrea decrece en todos los sistemas cuando la comparamos con el polímero sin tratamiento.

Estas soluciones que son empleadas a menudo como productos de limpieza tienen una menor absorción que el agua sobre todo en lo que respecta a la masa de saturación, y por lo tanto tienen una menor plastificación.

Por todas estas razones el polímero puede ser usado como recubrimiento en suelos y paredes sin que sufra modificaciones estructurales apreciables durante la exposición a los productos de limpieza.

#### BIBLIOGRAFÍA

- [1] Araújo EM, Araújo KD, Pereira OD, Ribeiro PC, de Melo TJA "Fiberglass Wastes/Polyester Resin Composites: Mechanical Properties and Water Sorption", *Polímeros*, **16(4)**, 332 (2006). DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282006000400014>.
- [2] Cavalcanti Wilma S, de Lima AG B de Carvalho, Laura H "Water Sorption in Unsaturated Polyester Composites Reinforced with Jute and Jute/Glass Fiber Fabrics: Modeling, Simulation and Experimentation", *Polímeros*, **20(1)**, 78 (2010). DOI: [org/10.1590/S0104-14282010005000007](http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282010005000007)
- [3] Bouchonneau Nadège, de Carvalho Aduino R, de Macêdo Antônio RL, Viana Lílian U, do Nascimento Adriana P, Duarte João Batista F, de Macêdo Antônio Roberto M "Study of Expanded Polymers Water Absorption for Buoyancy Modulus Development of a Submarine Mini-robot", *Polímeros*, **20(3)**, 181(2010). DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282010005000032>.
- [4] Juchem Cristiane de O, Leitune Vicente CB, Collares Fabrício M, Samuel Susana MW "Effect of Light Sources on Nanohardness, Elastic Modulus and Water Sorption of a Composite Resin", *Polímeros*, **21(2)**, 103 (2011). DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000031>.
- [5] Turi A "Thermal characterization of polymeric materials", 1981. Academic Press, San Diego.
- [6] Ellis B "Chemistry and technology of epoxy resins", 1993. Hardcover, Great Britain.
- [7] Apicella A, Tessieri R, de Cataldis C. Sorption modes of water in glassy epoxies. *J. Membr. Sci.*, **18**, 211 (1984). DOI: 10.1016/S0376-7388(00)85035-8
- [8] van Krevelen DW. *Properties of polymers*, 1990. Elsevier, Amsterdam.
- [9] Mohd Isaac, Berry JP. Hygrothermal aging studies of short carbon fiber reinforced nylon 6.6. *J. Appl. Polym. Sci.*, **51(13)** 2145 (1994). DOI:10.1002/app.1994.070511306.
- [10] Pethrick RA, Hollins EA, McEwan L, Pollock A, Hayward D, Johncock P. Effect of cure temperature on the structure and water absorption of epoxy/amine thermosets. *Polymer Int.* 1996. **39(4)**: 275-288. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0126(199604)39:4<275::AID-PI508>3.0.CO;2-I.
- [11] Barral L, Cano J, López AJ, Nogueira P, Ramirez C "Water absorption of a diglycidyl ether of bisphenol A/1,3-bisaminomethylcyclohexane (DGEBA/1,3-BAC) epoxy resin system", *J. Thermal. Anal.* **47**, 791 (1996). DOI: 10.1007/BF01981814.
- [12] Núñez L, Villanueva M, Fraga F, Núñez MR "Influence of water absorption on the mechanical properties of DGEBA (n = 0)/1,2 DCH epoxy resin", *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 353 (1999) DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19991010)74:2<353::AID-APP17>3.0.CO;2-J.
- [13] Loss AC, Springer GS "Moisture Absorption of Graphite-Epoxy Composites Immersed in Liquids and in Humid Air", *J. Comp. Mat.*, **13 (2)**, 131 (1979). DOI: 10.1177/002199837901300205.
- [14] Moy P, Karasz FE "Epoxy-water interactions", *Polym. Eng. Sci.*, **20(4)**, 315 (1980). DOI: 10.1002/pen.760200417