

Absorción de agua en la red epoxídica formada por el diglicidil éter de bisfenol A (BADGE n = 0) y la metaxililendiamina (m-XDA)

F. Fraga^{a*}, N. del Río^a, J. Miragaya^a, E. Rodríguez-Núñez^a, J. M. Martínez-Ageitos^b

a) Departamento de Física Aplicada. Facultad de Ciencias. 27002. Lugo. Universidad de Santiago de Compostela. *Correo electrónico: francisco.fraga@usc.es

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

Recibido: Enero 2017; Aceptado: Mayo 2017

RESUMEN

La absorción de agua de la red epoxídica diglicidil éter de bisfenol A (BADGE n = 0)/m-xililene diamina (m-XDA) ha sido estudiada a diferentes temperaturas (25 y 35°C). El comportamiento de difusión a diferentes temperaturas del agua muestra un comportamiento fickiano típico. Se observó una ligera disminución de la temperatura de transición vítrea (T_g) pero durante diferentes períodos de tiempo de inmersión en agua no se han observado cambios significativos de esta temperatura.

Palabras clave: BADGE, absorción, DSC

ABSTRACT

The water sorption of the epoxy network diglycidyl ether of bisphenol A (BADGE n = 0)/m-xylilene diamine (m-XDA) have been studied at different temperatures (25 and 35°C). The diffusion behaviour at different water temperatures shows a typical Fickian behaviour. A slightly decrease of T_g were observed but different periods of immersion time haven't showed significant changes of the glass transition temperature.

Keywords: BADGE, Sorption, DSC

INTRODUCCIÓN

La presencia de agua en la resina epoxi puede conducir a cambios marcados en el estado químico y físico del material debido a la naturaleza altamente polar de su grupo funcional específico, el agua puede existir como agua en reacción [1], caracterizada por fuertes interacciones con la matriz o como agua libre presente en capilares y microhuecos [2–5]. De hecho, el agua de absorción puede actuar como plastificante y agente que provoque grietas en resinas epoxi [6]. Varios autores han estudiado que el agua de absorción puede reducir la temperatura de transición vítrea (T_g) (20% por cada 1% de absorción) y el módulo de elasticidad (E') [7].

El objetivo de este trabajo fue la realización de un análisis calorimétrico del efecto de la absorción de agua sobre T_g utilizando un calorímetro de barrido diferencial (DSC). También se realizó un estudio del proceso de difusión de agua, que frecuentemente ha sido representado por un comportamiento fickiano. Todo el estudio es muy importante para conocer el tiempo de vida media y las propiedades finales del material.

El sistema utilizado en este documento fue la resina epoxi diglicidil éter de bisfenol A

(BADGE, $n = 0$) y como agente de curado la *m*-xililene diamina (*m*-XDA).

PARTE EXPERIMENTAL

Productos de partida. BADGE ($n = 0$) fue la resina epoxi utilizada (*Resin 332*, Sigma Chemical Co., St. Louis, MO) y como agente de curado la metaxililenediamina (*m*-XDA, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, EE.UU.). El peso equivalente de la resina era 173,6 y el de la diamina era 31,1.

Preparación de las muestras. La resina epoxi y el agente de curado se mezclaron cuidadosamente y homogéneamente, en una relación estequiométrica, antes de ser introducidos en un molde cilíndrico. La reacción de curado se programó de acuerdo con dos etapas: una primera etapa, a 23°C durante 24 horas y una segunda en una estufa, a 120°C durante 2 horas (postcurado).

Después del curado, las muestras se retiraron del molde. Para los experimentos de difusión, se prepararon muestras en forma de discos de aproximadamente 0,7 mm de espesor que se introdujeron en matraces que contenían agua, y se mantuvieron allí durante diferentes períodos de tiempo a diferentes temperaturas (25 y 35°C). Para el análisis calorimétrico (DSC), las muestras tenían un peso entre 20 a 25 mg y un diámetro de 6 mm.

Técnicas. Para obtener todos los datos experimentales se utilizó un calorímetro de barrido diferencial DSC Q100 (V6.19 Build 227 de TA Instruments). El calorímetro requiere tres calibraciones: calibración T_{zero} , calibración de la celda y calibración de la temperatura. Los experimentos se realizaron en un rango de temperatura de 15 a 250°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Si un polímero se expone a un fluido, el cambio en la concentración C de una sustancia difusora en función del tiempo t y de la posición x viene dado por la segunda ley de Fick [5, 8, 9]:

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

donde D es el coeficiente de difusión.

La cantidad total de sustancia difundida en el material polimérico M_t en función del tiempo viene dada por la solución de la ecuación (1) a lo largo del espesor de la muestra (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 la sustancia que difunde en un tiempo infinito. Si $M_t/M_{\max} < 0,6$, la ecuación (2) puede ser simplificada y escrita 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 de los ajustes valores experimentales de ajuste de la parcela de captación de agua M_t (%) frente a $t^{1/2}$.

Los valores de M_t (%) se obtuvieron a partir de la absorción de agua de veintidós muestras después de la exposición a condiciones idénticas. El aumento de peso en promedio se calculó como:

$$M_t(\%) = \frac{\sum_{i=1}^{20} \frac{m_{t_i} - m_{0_i}}{m_{0_i}}}{n} 100 \quad (4)$$

La Figura 1 muestra los valores experimentales de absorción de agua M_t (%) en función de $t^{1/2}$, a 25°C, para tres muestras. Se puede observar que las muestras que se curaron simultáneamente a 25°C la difusión está influenciada por las condiciones de curado, en buena concordancia con los resultado obtenidos por *Loss et al.* [10], *Moy et al.* [1] y *Nuñez et al.* [11].

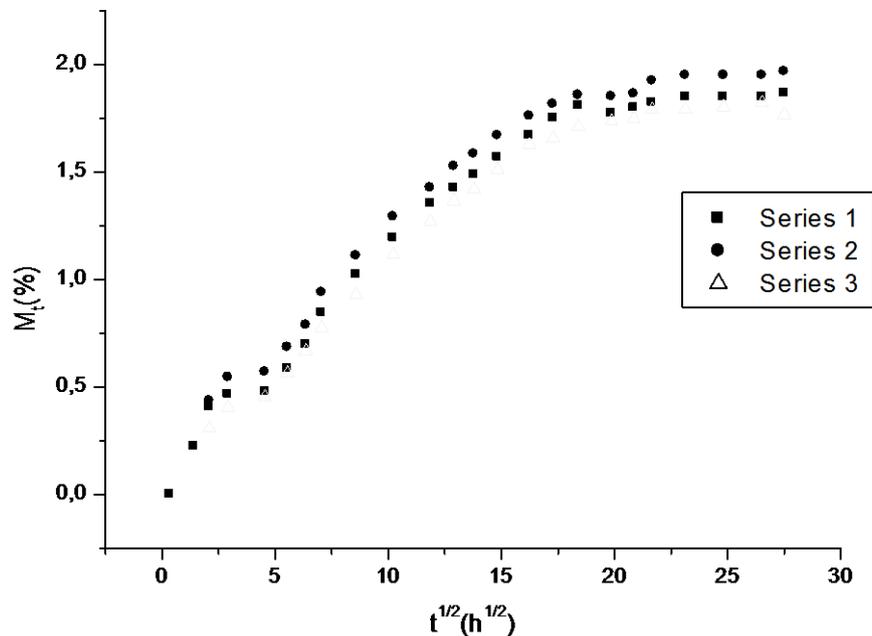


Figura 1. Difusión de agua a 25°C para tres series con el mismo curado.

La Figura 2 muestra el comportamiento de la difusión a diferentes temperaturas del agua, donde se puede observar un comportamiento fickiano. Una primera zona donde las curvas de absorción son prácticamente lineales, por encima de esta zona, las curvas son cóncavas respecto al

eje de abscisas. Cuando la temperatura del agua aumenta, el proceso de difusión se acelera. La absorción de agua en el equilibrio se ha considerado al comienzo del *plateau* (ver flechas en figura 2) cuando tres valores permanecían prácticamente constantes.

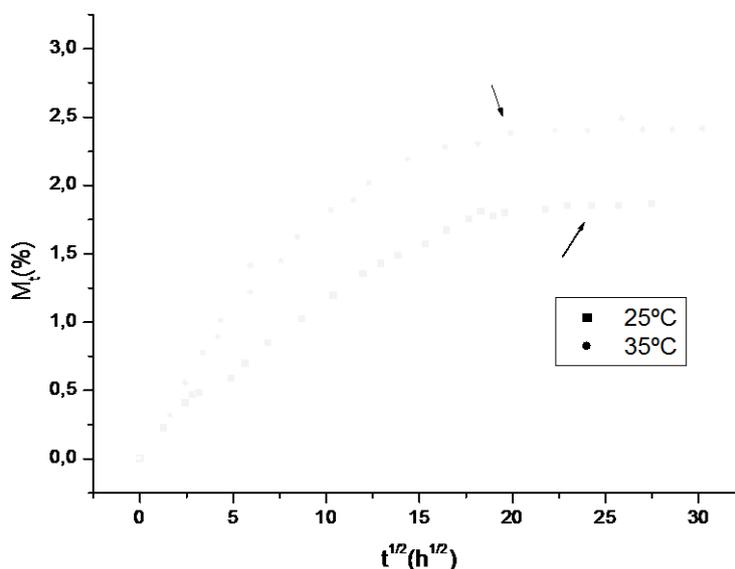


Figura 2. Difusión de agua a diferentes temperaturas.

La Tabla 1 muestra los valores de absorción de agua en el equilibrio (masa de saturación) con sus errores a diferentes temperaturas. Los valores de absorción de agua son superiores al 1%, lo que indica que el aumento de la absorción de agua por microhuecos es más relevante que el agua ligada. Se puede ver que la absorción de agua aumenta con la temperatura.

Tabla 1. Absorción de agua en el equilibrio a diferentes temperaturas.

T(°C)	M _{sat} (%)	S (M _{sat})
25	1,867	0,0738
35	2,354	0,0384

A partir de los ajustes de la zona lineal de la Figura 2, se calcularon los coeficientes de difusión utilizando la pendiente (m) del ajuste mediante la siguiente expresión:

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

La Tabla 2 muestra los coeficientes de difusión y el error a diferentes temperaturas. Como puede observarse, los coeficientes de difusión aumentan con el aumento de la temperatura, además

de disminuir el tiempo para alcanzar la absorción de agua de equilibrio en buena concordancia con otros autores para sistemas similares [10,11].

Tabla 2. Coeficientes de difusión a diferentes temperaturas

T(°C)	D (10^{-10} m ² /s)	S(D) (10^{-10} m ² /s)
25	2,23	0,16
35	4,44	0,35

Por otro lado, los efectos de la absorción de agua por encima de la temperatura de transición vítrea se han estudiado a 25 y 35°C. En la Figura 3 se muestra un gráfico típico de la temperatura de transición vítrea frente al tiempo para una muestra con una absorción de agua del 1.867% (zona del equilibrio (saturación)).

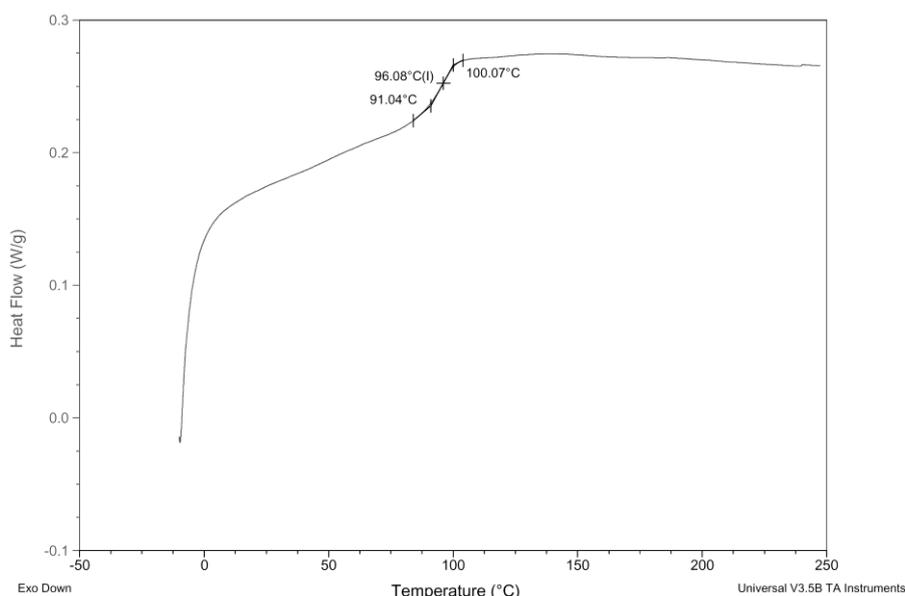


Figura 3. Temperatura de transición vítrea de una muestra saturada con agua.

La Figura 4 muestra los valores de T_g frente al tiempo a diferentes temperaturas. Como puede verse la plastificación del material es mayor a 35°C, lo que corresponde con una disminución de T_g de aproximadamente 18°C. Las disminuciones de T_g , a 25°C son más bajas, alrededor de 16°C. Los valores de T_g permanecen casi independientes del porcentaje de absorción de agua y, por tanto, independiente del tiempo que las muestras se sumergen en agua a diferentes temperaturas.

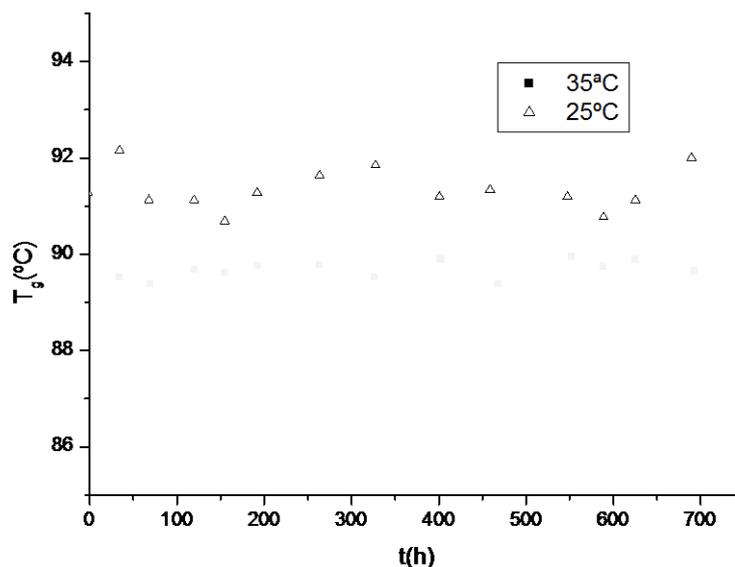


Figura 4. Temperaturas de transición vítrea de muestras inmersas en agua a diferentes temperaturas y durante diferentes periodos de tiempo.

CONCLUSIONES

La absorción de agua de la red epoxídica diglicidil éter de bisfenol A (BADGE $n = 0$)/m-xilileno diamina (m-XDA) se ha estudiado a diferentes temperaturas (25 y 35°C) y se ha visto que la absorción de agua depende evidentemente de la temperatura, es decir a mayor temperatura el sistema alcanza la saturación antes. Los coeficientes de difusión se determinaron utilizando la ley de Fick y aumentan al aumentar la temperatura. A temperatura más alta el tiempo para alcanzar la saturación es más bajo. La absorción de agua hace que disminuya la temperatura de transición vítrea (T_g), de modo que el sistema se plastifica y se alcanza más rápidamente la plastificación a temperaturas más altas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Moy P, Karasz FE "Epoxy-water interactions," *Polymer Engineering and Science*, **20(4)**, 315 (1980)
- [2] Catala F "Thermal analysis. Differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis," *Ingeniería Química*, Madrid, Febrero, **30(343)**, 171 (1998)
- [3] Turi EA "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, California, 1981
- [4] Apicella A, Tessieri R, De Cataldis C "Sorption modes of water in glassy epoxies", *J. Membrane Science*, **18**, 211 (1984)
- [5] Pethrick RA, Hollins EA, McEwan I, Pollock EA, Hayward D, Johncock P "Effect of cure temperature on the structure and water absorption of epoxy/amine thermosets", *Polymer International*, **39(4)**, 275 (1996)
- [6] May CA "Epoxy Resins: Chemistry and Technology", Ed. Marcel Dekker, New York, 1988
- [7] Hatakeyama T, Quinn FX "Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science", John Wiley & Sons, New York (1999)
- [8] Mohd Ishac ZA, Berry JP "Hygrothermal aging studies of short carbon fiber reinforced nylon 6.6", *J. Appl. Polymer Sci.*, **51(13)**, 2145 (1994)

- [9] 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 Analysis*, **47(3)**, 791 (1996)
- [10] Loss AC, Springer GS “Moisture Absorption of Graphite-Epoxy Composites Immersed in Liquids and in Humid Air”, *J. Composite Materials*; **13(2)**, 131 (1979)
- [11] Núñez L, Villanueva M, Fraga F, Núñez MR “Influence of water absorption on the mechanical properties of a DGEBA (n = 0)/1, 2 DCH epoxy system”, *J. Appl. Polymer Science*, **74(2)**, 353 (1999)