

Absorción de agua de un sistema epoxi tetrafuncional/fenol novolaca curado con DDS

L. BARRAL, J. CANO, J. LÓPEZ, P. NOGUEIRA, C. RAMÍREZ Y M.J. ABAD

E.U.P. Ferrol. Departamento de Física. Universidad de A Coruña. Cra. Aneiros s/n, 15405 -Ferrol.

En este trabajo se estudió la absorción de agua de un sistema epoxi (Tetraglicidildiaminodifenilmetano (TGDDM) /Epoxinovolaca (EPN) / Diaminodifenilsulfona (DDS)) a diferentes temperaturas (20, 40, 70 y 100°C) por método gravimétrico. Los experimentos demuestran que las curvas de absorción del sistema siguen el comportamiento predicho en la ley de Fick. Utilizando la ecuación de Crank modificada para tiempos pequeños, se pueden ajustar los puntos experimentales y conocer el valor del coeficiente de difusión del sistema para cada temperatura. Por último, se ha calculado la energía de activación del sistema ajustando los coeficientes de difusión mediante una expresión de tipo Arrhenius.

Palabras clave: Sistema epoxi, coeficiente de difusión, absorción de agua.

Water absorption of tetrafuncional / phenol novolac epoxy mixtures cured with DDS.

In this work, the water absorption of an epoxy system (Tetraglycidyl-4, 4'-diaminodiphenylmethane (TGDDM) and a multifunctional novolac glycidyl ether (EPN) cured with 4, 4'-diaminodiphenylsulfone (DDS)) was studied at different temperatures (20, 40, 70 and 100°C) by gravimetric method. The experiments proved that the absorption curves of the system followed the predictions of Fick's law. Using the Crank's equation for small values of time, the experimental points were fitted and also the values of diffusion coefficients for each temperature were calculated. Finally the activation energy of the epoxy system was calculated starting from diffusion coefficients by an Arrhenius relationship.

Key words: Epoxy system, diffusion coefficient, water absorption.

1. INTRODUCCION

En este trabajo se analizó la absorción de agua del sistema epoxi TGDDM/EPN/DDS, continuando otros estudios realizados por nuestro grupo sobre el mismo sistema (1-2).

Los sistemas epoxídicos absorben agua en diferentes proporciones. Esta absorción afecta a sus propiedades mecánicas y térmicas, en consecuencia es muy importante determinar el grado de absorción y el coeficiente de difusión del agua en estos materiales.

La absorción de agua en las resinas epoxi puede ser atribuida a la afinidad del agua por los grupos funcionales específicos de gran naturaleza polar de la resina curada.

La naturaleza de las interacciones moleculares de la epoxi con el agua ha sido investigada mediante varias técnicas. Apicella et. al. proponen tres modelos distintos para la absorción de agua de las resinas epoxi (3-5).

El estudio de la difusión, al 100% de humedad relativa, se realizó sumergiendo muestras de la resina en agua a diferentes temperaturas. Una vez obtenidos los datos y suponiendo una difusión de tipo Fickiana, se ajustan los valores matemáticamente a la ley de Fick y se calculan los coeficientes de difusión.

2. EXPERIMENTAL

El sistema epoxídico estudiado es una mezcla de 3 componentes, la resina epoxídica TGDDM (Ciba-Geigy MY-720), una

resina novolaca EPN 1138 (Ciba-Geigy) y un endurecedor DDS (Fluka). Los componentes se utilizaron tal como fueron suministrados y la proporción en peso con la que se mezclaron es 43.3% de TGDDM, 35.7% de EPN y 21.0% de DDS. La mezcla se curó 2 horas a 177°C y 2 horas más a 220°C. Las muestras empleadas fueron discos de 6.3 mm de diámetro y 0.7 mm de espesor. Después de determinar el peso inicial de cada muestra, las piezas se colocaron en agua destilada a 20, 40, 70 y 100°C usando un baño térmico. Periódicamente se pesaron con una balanza de resolución 0.1 mg devolviéndolas a continuación al baño térmico. Este proceso se repitió hasta que no se observó un incremento en la ganancia de agua tras haber permanecido al menos 1000h en el agua.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Crank (6) demostró que la absorción de agua se puede expresar en términos de dos parámetros, el coeficiente de difusión, D , y la masa de agua absorbida en la saturación, M_s como:

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

donde la concentración inicial de agua es cero y h y M_t son el espesor de la muestra y la masa de agua absorbida en un tiempo t , respectivamente.

Para pequeños valores de t la ecuación de Crank puede reducirse a:

$$\frac{M_t}{M_s} = 4 \left(\frac{Dt}{\pi h^2} \right)^{1/2} \quad [2]$$

Los resultados experimentales de la absorción de agua para el sistema estudiado se representan en la Fig. 1. Las líneas continuas son un ajuste de los puntos experimentales al comportamiento predicho por la ec.[1] y muestran que el proceso de ganancia de agua sigue la ley de Fick (6), es decir, la masa de agua absorbida aumenta inicialmente de una manera lineal con la raíz cuadrada del tiempo hasta alcanzar el valor de saturación.

Los coeficientes de difusión, D, obtenidos a partir de la ec.[2] ajustando únicamente la parte lineal de la curva de absorción, así como las masas de agua absorbidas en la saturación, M_s , se dan en la Tabla I. Estos valores están en buen acuerdo con los publicados en la literatura para muchos polímeros y materiales compuestos derivados de ellos (7). Se observa que mientras el valor de la saturación es prácticamente independiente de la

TABLA I
PARÁMETROS DE LA ABSORCIÓN DE AGUA

Temperatura (°C)	D (x10 ⁻¹² m ² /s)	M _s (%)
20	0.13	5.22
40	0.41	5.09
70	1.68	5.38
100	7.74	4.99

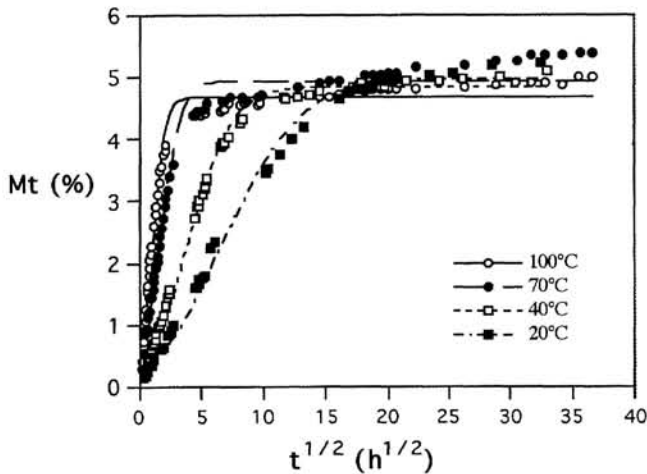


Fig.1. Absorción de agua: porcentaje de masa de agua absorbida respecto a la masa inicial frente a \sqrt{t} . Valores experimentales (puntos) y ajuste de Fick (líneas).

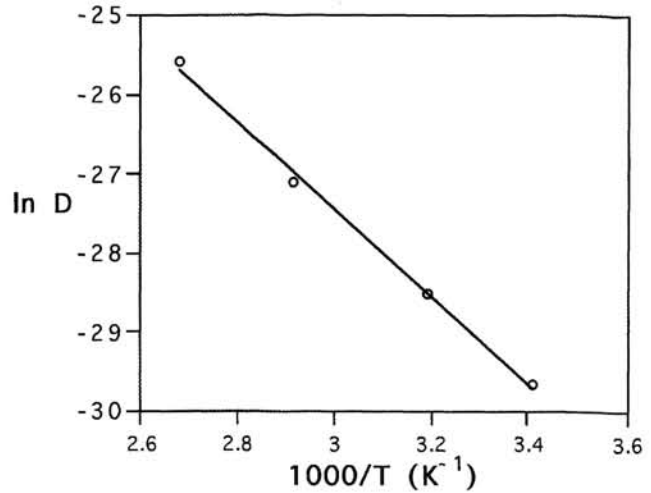


Fig.2. Variación del coeficiente de difusión con la temperatura: ln D frente a 1000/T.

temperatura, los coeficientes de difusión aumentan notablemente con la misma. Cuando la difusión sigue la ley de Fick y depende exclusivamente de la temperatura, el coeficiente de difusión se relaciona con la temperatura según una expresión tipo Arrhenius:

$$D = D_0 \exp \left[- \left(\frac{E}{RT} \right) \right] \quad [3]$$

donde D_0 es el coeficiente preexponencial, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta y E la energía de activación para la difusión. Representando ln D frente a 1000/T (Fig. 2) se obtiene, a partir de la pendiente de la recta, un valor de la energía de activación para la difusión en este sistema de 45.7 kJ/mol. ♦

BIBLIOGRAFIA

1. Barral, L., Cano, J., López, J., Nogueira, P., Ramírez, C. and Abad, M.J. «Isothermal cure of an epoxy system containing tetraglycidyl-4, 4'-diaminodiphenylmethane (TGDDM) and a multifunctional novolac glycidyl ether cured with 4, 4'-diaminodiphenylsulfone (DDS). Vitrification and gelation». *Polymer International*, 42, 301-306 (1997).
2. Barral, L., Cano, J., López, J., Nogueira, P., Ramírez, C. and Abad, M.J. «Cure kinetics of an epoxy system containing tetraglycidyl-4, 4'-diaminodiphenylmethane (TGDDM) and a multifunctional novolac glycidyl ether cured with 4, 4'-diaminodiphenylsulfone (DDS)». *J. Therm. Anal.*, (1997) (en prensa).
3. A. Apicella, L. Nicolais, W. J. Mikols and J. C. Seferis, *Interrelations between Processing Structure and Properties of Polymeric Materials*, J. C. Seferis and P. S. Theocaris, eds., Elsevier, Amsterdam 1984.
4. A. Apicella, L. Nicolais, and C.de Cataldis, «Characterization of the Morphological Fine Structure of Commercial Thermosetting Resin Through Hygrothermal Experiments», *Adv. Polym. Sci.*, 66, 189-207 (1985).
5. A. Apicella, R. Tessieri, and C.de Cataldis, «Sorption Modes of Water in Glassy Epoxies», *J. Membr. Sci.*, 18, 211-225 (1984).
6. Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, Oxford, 1994.
7. Loos, A. C., and G. S. Springer, «Moisture Absorption of Graphite-Epoxy Composites Immersed in Liquids and in Humid Air», *J. Comp. Mater.*, 13, 131-147 (1979).

