

Material konpositeen erabilpenerako epoxi erretxinen aldakuntza, termoplastiko teknikoak gehitzearen bidez

J. Beloki, A. Ezeiza & I. Mondragon

Industri Injinerutza Teknikorako Unibertsitate-Eskola
Injinerutza Kimikoa eta Ingurugiroa Saila (Euskal Herriko Unibertsitatea)
Felipe IV.a hibiridea, 20011 Donostia

Abstract

An epoxy system that has a diglycidyl ether of bisphenol A as resin and a curing agent of amine type, diamine diphenyl methane, has been modified by adding low concentrations of polycarbonate of bisphenol A, PC. The work analyse the rheology of systems by report of the amount of polycarbonate. The mechanical properties of these systems had also been tested. The work has complementary mechanical-dynamical tests to see the influence of different curing conditions and PC types used.

Laburpena

Bisfenol A polikarbonatoaren kontzentrazio txikiak gehituz, bisfenol A-ren diglizidil eterra eta amina gogortzaile gisa diamino difenil metanoa duen epoxi-sistema aldatu da. Polikarbonato-kantitatearen funtzioan, sistema honen erreologia ikertu da. Sistema hauen propietate mekanikoak ere aztertu dira. Gogortze-prozesuaren baldintzen eragina eta erabilitako PC ezberdinen arabera, saiakuntza dinamikoko mekanikoekin sakondu da lana.

Sarrera

Material eranskor eta konpositeetan, epoxi erretxinen aplikazioak ezagunak dira. Konpositeen arloan, propietate mekaniko eta tenperatura altuen konbinazioak direla eta, oso erabiliak dira industri mota ezberdinetan. Akatsen artean, garrantzitsuenetariko bat hauskortasuna da.

Propietate gehigarri edo sinergetikoak dituen material berri bat lortzeko, bi edo mate-

rial gehiagoren konbinazio-kontzeptua ezaguna da eta oso erabilia konposite eta aleazio polimerikoetan. Epoxi-matrize batean bigarren osagaia sartzeak dituen eraginak asko ikertu dira. Bigarren osagai bezala kautxuak eta batez ere butadieno-akrilonitriloko sistematik dira erabilienak (1-3).

Azken urteotan, helburu berdinez, bigarren osagai bezala termoplastikoak erabili dira (4); termoplastiko teknikoak batez ere (5-7). Abantaila nagusia epoxi-sistemen erabil-

pen-temperaturan jaitsiera garrantzitsurik ez sortaraztea da.

Lan honetan, bigarren osagaitzat zailtasun handiko eta beira-trantsizio handi samarreko termoplastiko tekniko bat erabili da: bisfenol A polikarbonatoa (PC). Gainera PC-ren egitura kimikoa aukeratutako bisfenol A diglizidil eter (DGEBA)/4,4'-diaminodifenilmetano (DDM) epoxi-sistemen antzekoa da, sistema osatzen duten konposatu guztien artean elkarrekintzak egon daitezkeelarik.

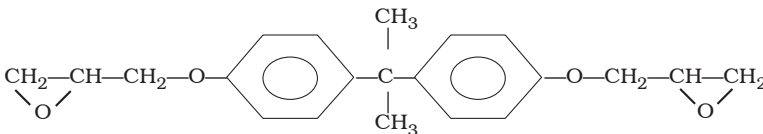
Lehenik, gure ikerketan portaera erreologikoa aztertuko dugu PC portzentaiaren arabera. Beste autoreen ikerketan erakutsia denez (8), nahaste-UNETIK aurrera liskatasunaren garapena teknika garrantzitsua izan daiteke sareatze-prozesuaren zinetika ezagutzeko.

Deformagarritasuna eta erresistentzia mantentzen diren ala ez ikusteko, sistema hauen propietate mekanikoak azertu dira.

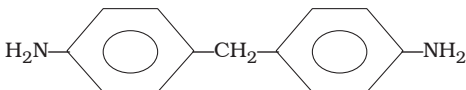
Aldatu gabeko epoxi-matrizean PC-k izan ditzakeen eraginak ikusteko analisi dinamiko-mekanikoa erabili da (9).

Material eta teknika esperimentalak

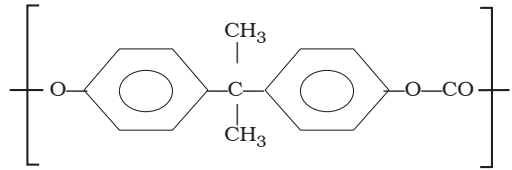
Erabilitako diepoxi erretxina (DGEBA) Ciba-Geigy-ren produktu bat da, bere izen komertziala LY-556 delarik:



Gogortzailea Ciba-Geigy-ren diamina (DDM) bat da; HT-972 izen komertzialaz eza-gutzen dena:



Termoplastikoa Bayer-en bisfenol A-ren polikarbonato (PC) bat da:



Bi mota ezberdin erabili ditugu: Makrolon 2805 eta 2005.

DGEBA/DDM konposizio estekiometrikorekin lan egin da eta gehitutako PC pisua 0-tik 15 phr-ra igo da.

Erretxina/gogortzaile/PC nahastea prestatzeko erabilitako metodoa honako hau da: hasieran DGEBA/PC nahaste guztiak egin ditugu, hauek irabiazio konstantez 4 orduz 160 °C-tan mantendu dira. Nahastea 80 °C-raino hoztu ondoren, 10 minutuz amina gogortzailearekin nahastu da. Nahaste hauek neurketa erreologikoen eta gainerako neurketen oinarri gisa erabili dira.

Nahaste ezberdinen liskatasuna neurtzeko, Haake RV 20 erreometroa erabili dugu. Nahaste ezberdinak bi zilindro ardazkideren artean kokatu dira, non, kanpo-zilindroa geldirik egon eta barne-zilindroa 1.048 s⁻¹ biraketa-abiaduraz higitu baita. 70 °C-tan erresistentzi pareak nahaste ezberdinen arteko liskatasuna ematen digu.

Ondoren 150x50x10 mm-ko xaflak prestatu ditugu altzairuzko molde bat erabiliz. Xafla hauek neurketa mekaniko eta neurketa dinamiko-mekanikoak egiteko erabili dira.

Prestatzeko modua ondorengoa izan da: alde zurretik prestatutako nahasteetan, 80 °C-tan 20 minutuz hutsunea egin da; ondoren moldean xaflak isurketaz prestatu dira 120 °C-tan 2 orduz mantenduta. Gainera xaflen bero-posttratamendua egin da 170 °C-ko tenperaturan 6 orduz.

Azkenik neurketa mekanikoak (neurriak: 80x12x3,5 mm) eta dinamiko-mekanikoak (neurriak: 60 x 12 x 3,5 mm) egiteko erabilitako probetak prestatu ditugu.

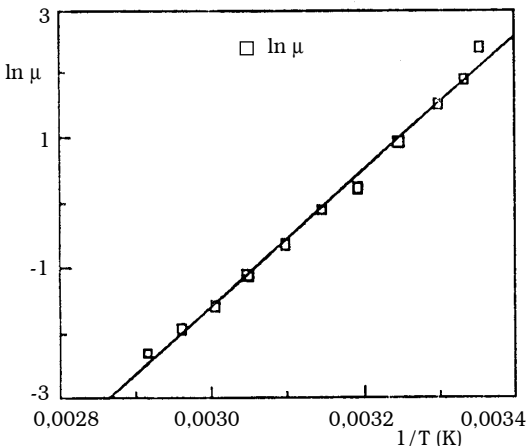
Saiakuntza mekanikoak hiru puntuko makurdura-saiakuntzaz egin dira ASTM D-

-790 arauko I. metodoari jarraituz eta erabilitako makina 4026 eredu duen Instron gailua izan da, abiadura 1,17 mm/min-koa eta euskarrien arteko distantzia 64 mm-koa izanik. Konposizio bakoitzarentzat gutxienez 5 saiakuntza egin ditugu.

Saiakuntza dinamiko-mekanikoak hiru puntuko makurduragailua duen Metravib biskoanalizadore batez egin dira. Ezarritako deformazio sinusoidala 5 Hz-ekoa izan da, 0 °C-tik 300 °C-raino tenperatura igotzearekin batera (berotze-abiadura 2°/min).

Emaitzak eta eztabaida

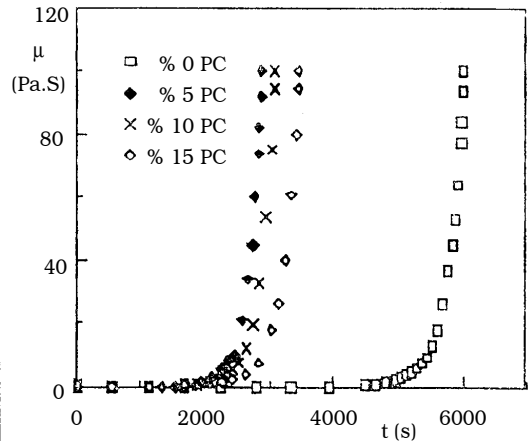
Ikergai diren sistemen analisia egin aurretik, hasierako epoxi erretxinaren karakterizazio erreologikoa egin da. Emaitzak 1. irudian bilduta daude.



1. irudia.- DGEBA-ren portaera erreologikoa.

Erabilitako sistemen analisi erreologikoa 2. irudian erakusten da. Kurbak PC-ren proportzioa handiagotzen den neurrian gelifikazio-denboraren txikiagotzea dagoela adierazten du. Orain portaera honen arrazoiak ezin ditzakegu eman. Gertaera honen arrazoa PC eta epoxi-sistemen kateen arteko elkarrekintzen ondorioa izan daiteke, nahiz oraindik frogatu gabe egon. Hala ere, badaude kontutan hartu beharreko beste zenbait faktore:

alde batetik, PC-aren handiagotzeak nahaste-liskatasunaren igoera esan nahi du, eta bestalde, DGEBA eta DDM erlazioa (1:1) konstante mantendu denez, sistemaren exotermikotasun osoa erreometroaren zilindroaren barruan txikiagoa izango da. Bi ekarpen hauek, PC-proportzioa handiagotzen den neurrian, gelifikazio-denboraren handiagotzea adierazi beharko lukete. Hala ere, emaitzak aurkakoak dira. Ondorioz, erabilitako konposatua elkarrekintzen batek egon beharko du. PC-k polimerizazio-bultzatzaile baten joera duela esan daiteke, edo bestela, PC-proportzioa handiagotzen denean epoxi-talde aske gutxiago daudela erabilitako aminarekin guztiz erreakzionatzeko.



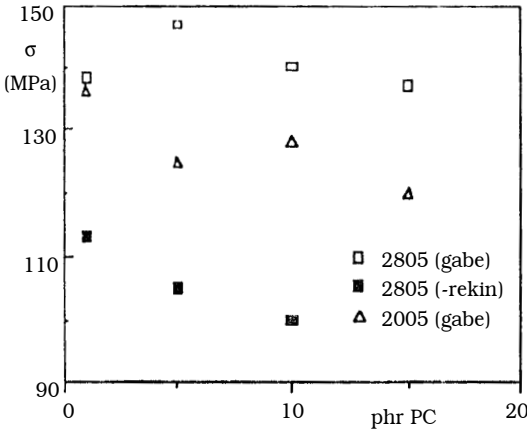
2. irudia.- DGEBA/DDM/PC sistemen liskatasunaren bilakaera.

Une honetan, ikusitako portaeraren benetako arrazoa ez ezagutu arren, teknika hau interesgarria dela dirudi, beste teknika fisiko-kimiko batzuekin konbinatuz gero, epoxi-sistemen aldatzaile polimerikoen analisi esperimentalari jarraitzeko.

3. irudian, sistema haultzat saiakuntza mekanikoen bidez lortutako makurdura-tentsioaren datuak adierazten dira.

3. irudian, portaera hori, hasierako gogortzearen ondoren, PC 2805 bero-tratamendua egin gabe erabili denean lortu da. Emaitzak ez dute erresistentziaren inongo aldaketa nabar-

menik erakusten, PC-proportzioa handiagotu denean. Hala ere, erresistentziaren handiagotze txiki bat nabari daiteke PC-proportzio baxuetan.



3. irudia. Makurdura-erresistentzia, bero-tratamenduarekin eta gabe.

170 °C-tan bero-tratamendua egiteak, sistema hauen portaera-aldaketa esan nahi du (3. irudia), zeren kasu hauetan PC-proportzio altuagoekin erresistentziaren txikiagotze txiki bat nabaritu baita. Nabarmena da proportzio guztietan jasandako aldaketa ere, posttratamendu termikorik izan ez duten laginetan lortutako emaitzen arabera (3. irudia).

PC 2005 mota ordezkatzek ez du erresistentzi aldaketa nabarmenik eragin posttratamendurik jasan ez duten sistemetan (3. irudia).

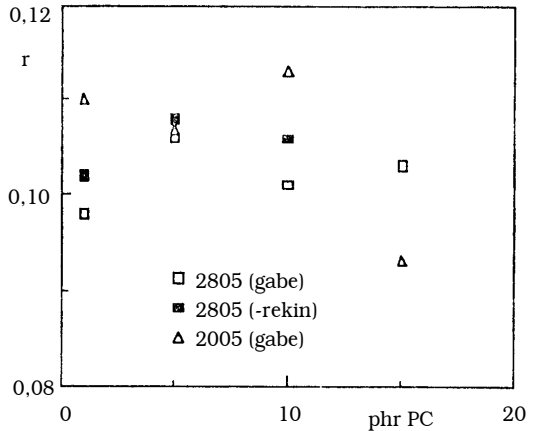
Sistema honen flexioaren deformagarritasun-emaitzak 4. irudian adierazten dira.

4. irudian, PC 2805 eta posttratamendu termikorik jasan ez duten sistemen portaera adierazten da. Datu hauen arabera, argi dago sistema honetan PC-kantitatea handiagotzen denean ez dagoela aldaketa nagusirik. Honek ondorio garrantzitsuak izan ditzake, batez ere sistema hauen aplikazioan, baldin zailtasun-kontrolako beste saiakuntzak positiboak badira.

4. irudiak, 170 °C-tan tratamendu termikoa jasan duten sistemen emaitzak adierazten dizkigu. Badirudi, tratamendurik jasan

gabeko sistemekiko es dagoela aldaketa nabarmenik. Tratamendu hauek sareatze-maila handiagotu egin beharko lukete, sistema hauen deformagarritasuna txikiagotuz. Portaera hau ikusten ez denez, PC kateen kontribuzioa, sare molekular osoan, handia dela adieraz dezake.

PC-mota aldatu denean, sistemen portaeran ez dira aldaketa nabariak sumatu (4. irudia).

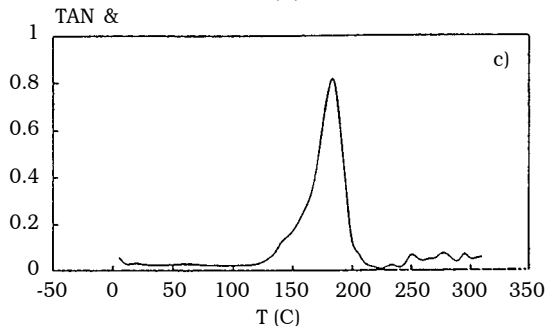
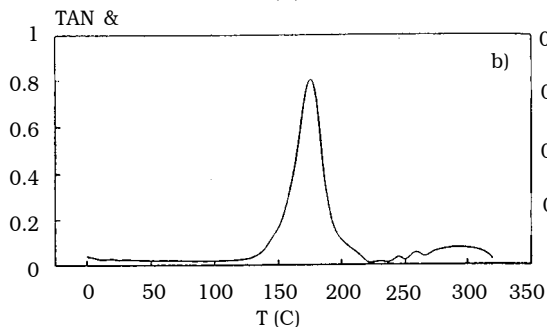
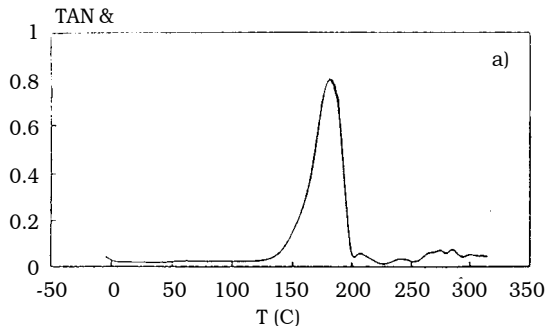


4. irudia. Deformazioa tratamenduarekin eta gabe.

5. irudiak PC 2805 duen eta 120 °C-tan egindako hasierako polimerizazioaren ondoren, inongo bero-posttratamendurik jasan ez duten sistemen galera-faktorearen aldaketa adierazten du tenperaturaren funtzioan. α trantsizio-gailur bakarra aurkitu da konposizio guztientzat. Hala ere PC-proportzioa handiagotzen denean, 140 °C-ko temperatura inguruan, bizkar txiki bat ikus daiteke, arrazoa PC-aren aldaketa txiki bat izan daitekeelarik. PC-ren α trantsizioa, temperatura altuagotan agertzen da, agian erabilitako konposatuen eraginez.

Konposizio guztientzat trantsizioak zabalak dira; sareatze-prozesua oraindik amaitu ez denez, katea askori higitzen uzten dien egituraren batek egon beharko du.

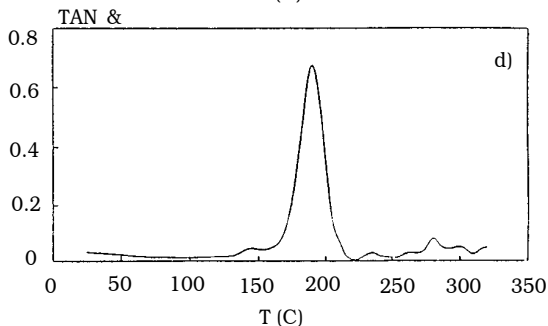
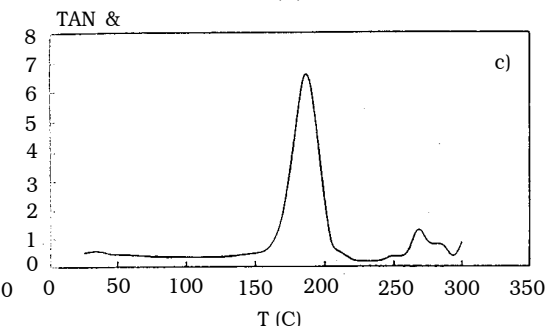
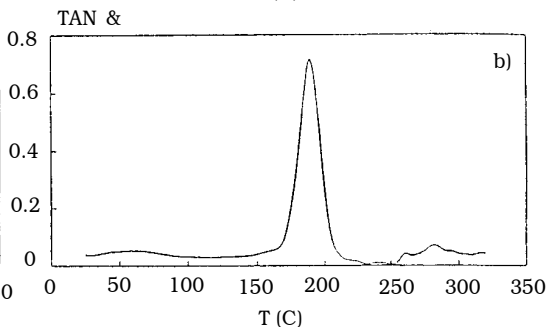
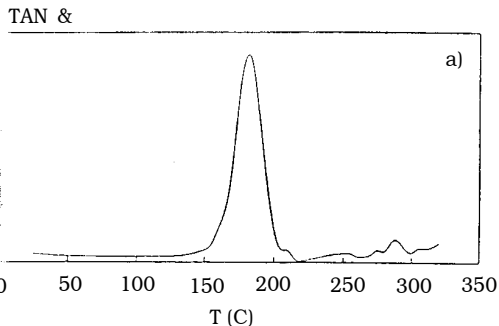
170 °C-tan bero-tratamendua egiteak α lasaikuntzaren aldaketa esan nahi du (6. irudia).



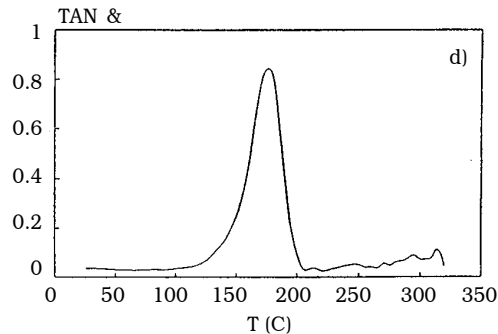
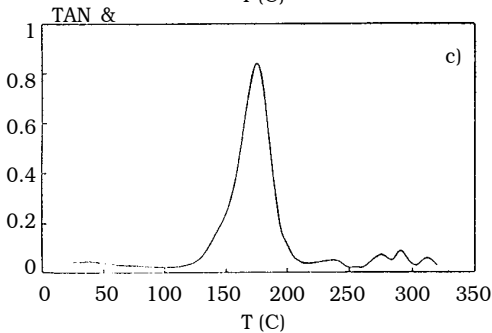
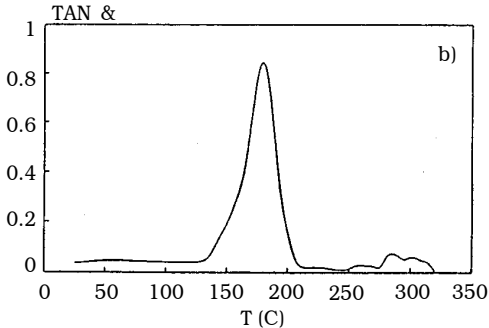
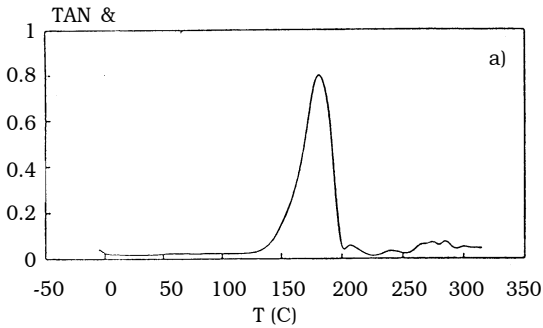
5. irudia.- DGEBA/DDM/PC 2805 sistemen ekorketak. Posttratamendua egin gabe. phr PC: a-5,b-0,c-15

Orain α gailurraren tenperatura-balioak altuagoak dira, batez ere sisteman PC-proportziorik ez dagoelako. Bestalde, trantsizio honen zabalera txikiagotu egiten da, baldintza hauetan lortzen diren produktuak homogenoagoak izanik. PC-proportzioa % 15ekoa denean, trantsizio nabarmen txiki bat ikusten da 140 °C inguruan. Honek epoxi-sarean guztiz sartua ez dagoen osagai bat dagoela adierazten du.

Pisu molekular txikiagoko PC bat erabiltzeak, aurreko emaitzekiko ez du aldaketa ga-



6. irudia.- DGEBA/DDM/PC 2805 sistemen ekorketak. Posttratamenduarekin. phr PC: a-0, b-0, c-15, d-15.



7. irudia.- DGEBA/DDM/PC 2005 sistemen ekorketak. Posttratamendua egin gabe. phr PC: a-0,b-5,c-10,d-15

rrantzisurik dagoela esan nahi du, (7. irudia). PC 2005 duten sistema hauen α lasaikuntza-zen balioak PC 2805 duten sistemekiko maila berdinekoak dira (5. irudia). Trantsizio hauen zabalerak ere antzekoak dira. Kasu honetan 140 °C inguruan ez da trantsiziorik ikusten.

I. taulan, lasaikuntzen eta zabalkuntzen erreferentzia zehatzagoak izateko, hasierako lasaikuntzarekin batera, tenperatura-gailur-rrak adierazita daude.

PC \ phr		0	5	10	15
2805 (gabe)	T_{α}	181,5	175,5		183,0
	T_h	135,0	133,5		129,0
2805 (-rekin)	T_{α}	181,5	189,0	187,0	189,5
	T_h	152,0	165,0	157,5	162,0
2005 (gabe)	T_{α}	181,0	180,0	176,5	176,0
	T_h	136,0	134,5	126,0	125,0

I. taula. Tantsizio eta gailurraren hasierako tenperaturak.

Oharra: Gipuzkoako Foru Aldundiari, emandako dirulaguntza eskertzen diogu.

BIBLIOGRAFIA

- DALY, J., PETHRICK, R. A., FULLER, P., CUNLIFFE, A. V., DATTA, P. K.; Polymer, 22, 32 (1981)
- KUNZ, S. C., SAYRE, J. A., ASSINK, R. A.; Polymer, 23, 1897 (1982)
- KINLOCH, A. J., Shaw, S. J., HUNSTON, D. L.; Polymer, 24, 1355 (1983)
- CLARK, J. N., DALY, J. H., GARTON, A.; J. Appl. Polym. Sci., 29, 3381 (1984)
- BUCKNALL, C. B., PARTRIDGE, I. K.; Polym. Eng. Sci., 26, 54 (1986)
- KIM, S. C., BROWN, H. R., J. Mater. Sci., 22, 2589 (1987)
- RAGHAVA, R. S., J. Polym. Sci.:Part B: Polym. Phys., 26, 65 (1988)
- SERRANO, D.; "Cinétique de réticulation d'une résine pour matériaux composites hautes performances: étude rhéologique", Thèse de 3^{ème} Cycle, Pabe, martxo (1987)
- CRANMER, J. H.; SAMPE Quarterly, January, 1 (1985).