

Tetraglizidil-4,4'-diaminodifenil- metano / m-fenilen diamina sistemen ikerketa fisiko-erreologikoa

J. J. Imaz, A. Ezeiza & I. Mondragon

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

Abstract

The work developed is the beginning of a study based on a high performance epoxy resin, tetraglycidyl diaminodiphenyl methane, cured by use of a diamine hardener, m-phenylene diamine. The investigation deal with the rheological behaviour of the system, studying the influence of both hardener proportion and temperature. A brief analysis of the reaction kinetics is also included, relating the gelation process to the percolation theory. Finally, the system was studied by means of dynamic-mechanical tests in order to analyze the influence of the curing conditions.

Laburpena

Amina gogortzaile bezala diamina duen tetraglizidil diaminodifenil metano epoxi erretxinan oinarrituriko ikerketak aurkezten dira. Ikerketak batez ere sistemaren erreologia aztertzen du, gogortzailearen portzentaia eta prozesu-tenperaturaren eragina analizatuz. Lan hau, gelifikatze-prozesua perkolazio-teoriaren bidez estudiatuz, prozesu zinetikoaren analisi labur batekin osatu da. Gogortze-prozesuaren baldintzen eragina ikusteko, analisi dinamiko-mekanikoa ere egin da.

Sarrera

Gaur egun egitura-motako aplikazioetan, material konpositeak oso erabiliak dira. Esan beharra dago kanpo-tentsio handiak jasan behar dituzten aplikazio-mota honetan, zuntzen eginkizuna, portaera mekanikoari dago-kionez, garrantzitsua dela. Hala ere, portaera mekaniko honetan matrizeak duen eginkizuna ezin da ahaztu, non eragin termiko, mekaniko eta higrometriketatik zuntzak babes-

tearren, material guztian tentsio-hedatzeaz arduratuko den.

Matrizea erretxina termoplastiko bat denean, materialen portaera ia ezagutuko da, zeren polimerizatutako material hauek, berotze-fluxuaren eta hozte-prozesuen eraginez, oso egitura-aldaketa txikiak jasango baitituzte.

Material termoeonkorreari dagokienez, polimerizazioa pauso bakar batean gertatzen da, non pisu molekular baxuko likidoa, sareatutako polimero bihurtzen baita. Fase-al-

daketa konplexuak eta eraldatze-parametroen kontrol txarrak, material hauen ezaugarri-errepikapen txikia azaltzen dituzte. Tenperaturak, denborak, presioak, gogortzaile-motak eta portzentaiak, azeleratzaileak eta katalizatzaileak, eraldatze-prozesuaren bilakaeran, eta ondorioz bukaerako produktuen propietateetan, eragina dute.

Epoxi erretxinak, oso propietate mekaniko eta termiko onak dituztenez, material komposite estrukturatuaren matrize bezala oso erabiliak dira. Erretxina hauen artean, tetraglizidildiaminodifenil metanoa (TGDDM), oso erabilia da etekin handiko aplikazioetan. Gaur egun, gogortzaile ezberdinen arabera, erretxina honi buruz, bibliografia asko dago (1,2).

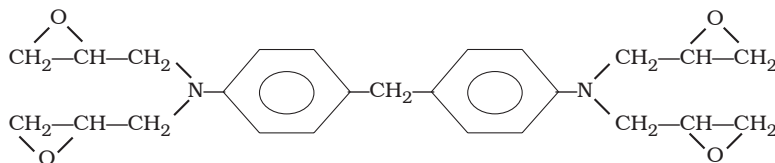
Gure ikerketan, TGDDM/m-fenilen diamina (m-PDA) sistemaren portaera erreologikoa-rekin batera konposizio eta temperatura-aldaketaren eraginak aztertuko ditugu. Erantzun erreologikoa, gelifikatze- eta perkolatze-prozesuetan erabilitako teorien bidez segituko da.

Gaur egun ikusitako portaera hobeto ulertzeko, Fourier transformatuko espektroskopia infragorria (FT-IG) erabiltzen ari gara.

Sistema hauen analisi dinamiko-mekaniko-termikoan lortutako emaitzak ere adierazten dira.

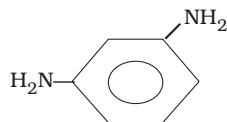
Material eta teknika esperimentalak

Erabilitako TGDDM erretxina Ciba-Geigy-ren produktu bat da; MY-720 izen komertziala duena:



Dupont 2000 kalorimetro batean, erretxina honi analisi termiko diferentzialaz $-8,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ko beira trantsizio-tenperatura neurtu zaio.

Erabilitako gogortzailea Fluka koalitateko, m-PDA hain zuzen, diamina aromatiko bat da:



Konposizio ezberdinetan, erretxina/gogortzaile nahasteen liskatasuna neurtzeko, Haake RV 20 erreometroa erabili dugu. Nahaste ezberdinak bi zilindro ardazkideren artean kokatu dira, non kanpo-zilindroa geldirik eta barne-zilindroa biraka dagoen, $4,8\text{ s}^{-1}$ -eko biraketa-abiaduraz. $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ eta $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ko tenperaturartean lortutako erresistentzi pareak nahaste ezberdinen liskatasuna adierazten digu.

Analisi erreologikoa erabilitako laginak, produktuaren homogenotasuna lortu arte, erretxinari gogortzailea pixkanaka gehituz egin dira.

Nahaste hau $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tan egiten da, eta ahalik eta denbora txikienean, kontrolatu gabeko erreakzioak gerta ez daitezzen. Laginak $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tan izozkailu batean gorde dira.

T R	50	60	70	80	90
0,37	-	x	x	x	x
0,55	-	x	x	x	x
0,74	x	x	x	x	-
1,11	x	x	x	x	-
1,48	x	x	x	-	-

I. taula. Tenperatura-baldintzak eta erabilitako gogortzailearen konposizioak

Nahasteen konposizioak ondorengoak dira; TGDDM/m-PDA: 1:0,37, 1:0,55, 1:0,74, 1:1,11, 1:1,48. I. taulan, tenperatura ezberdinetan aztertu dira.

Altzairuzko molde bat erabiliz $150 \times 150 \times 3,5\text{ mm}$ -ko xaflak prestatu ditugu.

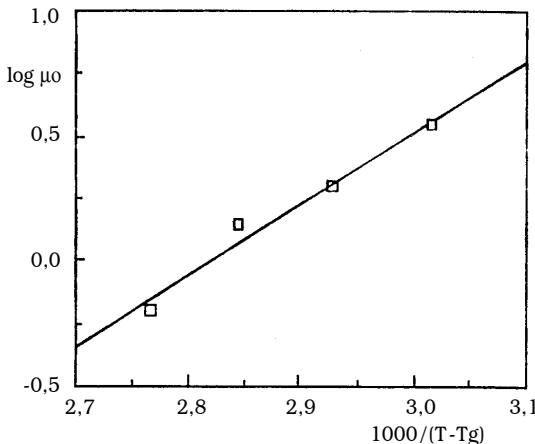
Hasieran nahasteak 80 °C-tan eta 2 orduz mantentzen dira. Ondoren temperatura 120 °C-raino igotzen da, tenperatura honetan 2 orduz mantenduz. Horrela lortutako xafra estandarrak 170 °C eta 2 orduz posttratatamendua jasaten dute. Azkenik, analisi dinamiko-mekanikoa egiteko probetak egingo ditugu (neurriak 60x12x3,5 mm).

Analisi dinamiko-mekanikoa, hiru puntu-ko makurduragailua duen Metravib biskosimetroan egin da. Aplikaturiko deformazio sinusoidala 5 Hz-ekoa izan da, -100 °C-tik 300 °C-raino temperatura igotzearekin batera (berotze-abiadura: 2°/min).

Emaitzak eta eztabaida

Sareatze-erreakzioen ikerketa egin aurretik, erretxina/gogortzaile sistemen eta erretxina puruaren konstante erreologikoak kalkulatu ditugu.

1. irudian TGDDM/m-PDA 1:0,74 erretxina/gogortzaile proportzioa duen sistemaren hasierako liskatasuna denboraren funtzioan erakusten da.



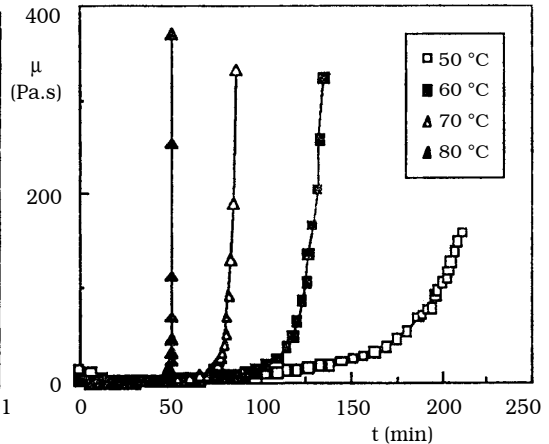
1. irudia. Log μ_0 vs $1/T$. R = 1:0,74.

Sistema erreaktiboaren portaera erreologikoa aldaketa molekularrekiko oso sentibera da. Gogortze-prozesuan zehar gertatzen den pisu molekularren eta sareatzearen

handiagotzeak, makroskopikoki liskatasunaren igoera aurrerakorrean garrantzi handia du.

TGDDM erretxina eta amina gogortzaile baten arteko nahastean, epoxi taldeen eta amina taldeen artean, adizio nukleozalea gertatuko da. Honek, ziklo hasieran, liskatasunaren handiagotze moderatu eta lineala dagoela esan nahi du, baina polimerizazio-maila pixkanaka handiagotzen den neurrian liskatasunaren handiagotze-abiadura areagotu egingo da, sistemako alboko kateen sareatzea gertatu delako multzo molekularren sareatzea handiagotuz.

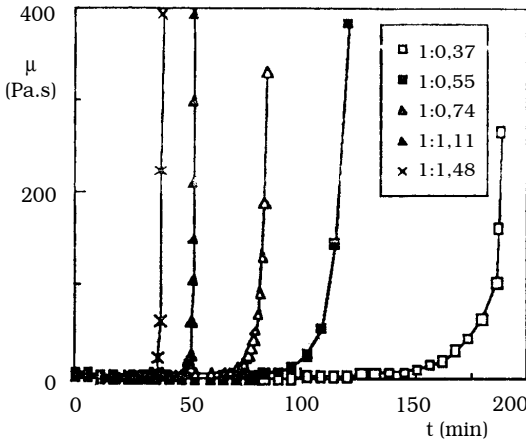
Liskatasunaren areagotze honen ondorioz, sistema gelifikatu egiten da, hau da, teorikoki pisu molekular infinitua lortzen duela esan daiteke (3). Kasu gehienetan, gure saiakuntzak 500 eta 5.000 Pa.s biskositate tartean gelditu ziren. 2. irudian adierazten denez, temperatura handiagotzen denean liskatasunaren handiagotze-abiadura ere areagotu egiten da, arrazoia erreakzio intermolekularraren handiagotze zinetikoa izanik. Bestalde, gelifikatze-denbora txikiagotu egiten da tenperatura-igoeraren funtzioan.



2. irudia. Liskatasunaren bilakaera R: 1:0,74

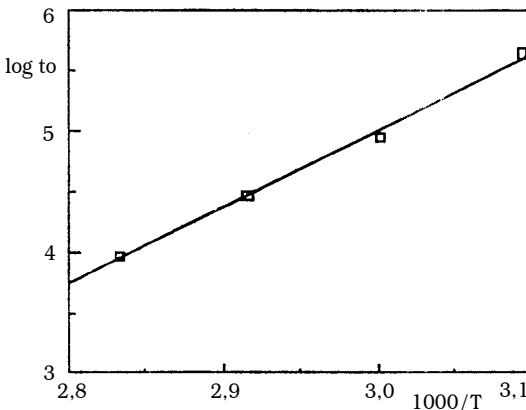
3. irudian, 70 °C-tan eta erretxina/gogortzaile proportzio ezberdinetan lortutako gogortasun-kurbak biltzen dira. Amina-proportzioa handiagotzearen funtzioan gelifikatze-

-denbora txikiagotu egiten dela argi nabari daiteke.



3. irudia. Liskatasunaren bilakaera. 70 °C

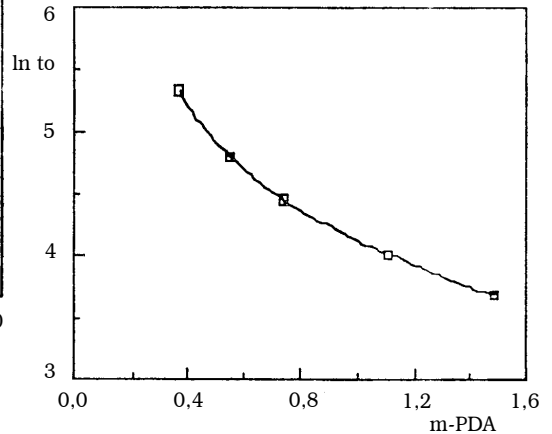
Tenperatura bakoitzean, liskatasun-kurba, denboraren balio kritiko batez karakteriza daiteke, non alde linealaren luzapenaren eta $\mu = \mu_0$ ekuazioaren artean sortzen den ebaki-puntua izango den. 4. irudian denbora kritikoaren aldaketa, sistemaren tenperaturaren funtzioan adierazten da. Denbora kritikoaren aldaketa, tenperaturaren funtzioan, Arrhenius-en legeari jarraitzen zaiola ikus daiteke.



4. irudia. Log to vs $1/T$

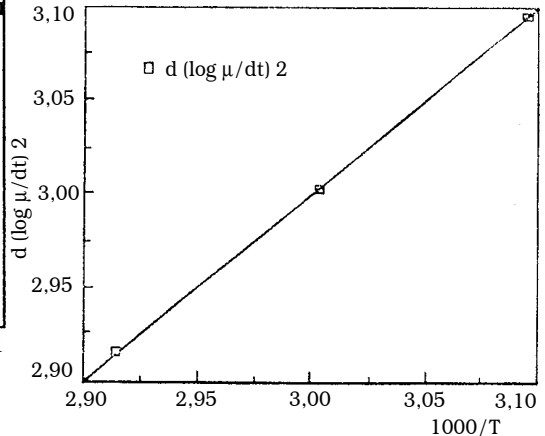
5. irudian 70 °C-tan gogortzaile ezberdinen arabera denbora kritikoa adierazten da.

Gogortzaile-portzentaia handiagotzen denean, hau txikiagotu egiten dela ikus daiteke. Denbora kritiko honek, kateen artean loturak daudenean liskatasunak igoera handia jasaten dueneko unea adierazten du.

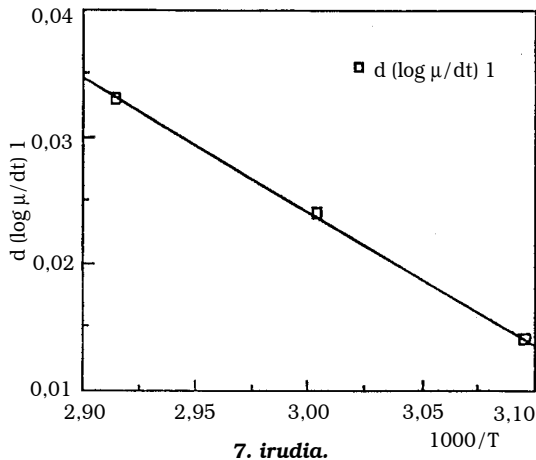


5. irudia. Denbora kritikoaren aldaketa. 70 °C

Liskatasunaren handiagotze-abiadura, liskatasuna/denbora kurben parametro garrantzitsu bat da, non hasierako unean $d \log \mu_1/dt$ eta bukaerako unean $d \log \mu_2/dt$ balio ezberdinak hartzen baititu. 6. eta 7. irudietan, abiadura-aldaketa hauen kurbak agertzen dira. Sareatze-abiadura hauen handiagotzeak, Arrhenius motako lege zinetikoari jarraitzen zaizkie.



6. irudia. Bukaerako liskatasunaren malda-aldaketa.



7. irudia.

Bestalde perkolazioaren legeen bidez, liskatasunaren denboraren araberako portaera gureganatu nahi izan dugu. Gelifikatzea eta perkolazioa badakigu antzeko fenomenoak direla (4). Bibliografian bilatu dugunez, autore askok propietate hauen antza baieztatu egin dute (5,6). Eredu hau, gure nahastean aplikatu dugu, parametro honek erretxinaren egitura eta erreakzio-mailaren aurrerapena kontrolatzen dituela suposatuz. Hau iragandenboraren menpekoea denez, ondorengo ekuazioa erabili dugu (7):

$$\log \mu = A [1 - f(t/t_1)]^{-p} \quad (1)$$

non t_1 gelifikatzeko-denbora parametro egoki-garria den.

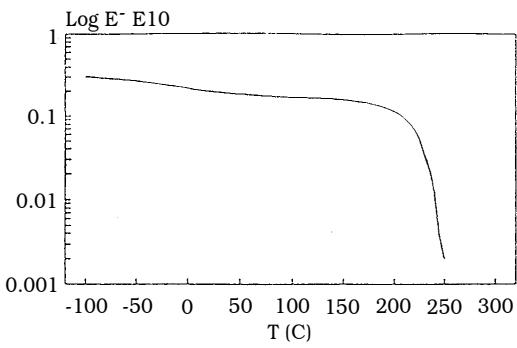
1:0.74 erlazio batentzat A, p eta t_1 balioak II. taulan adierazten dira. Kasu guztietan tenperatura-igoeraren funtzioan A eta t_1 txikiagotu egiten dira.

T (°C)	p	A	t_1 (min)
50	2,0	6,8	232
60	2,0	1,8	145
70	1,5	0,9	86
80	1,2	0,5	51

II. taula.
A, p, eta t-ren balioak tenperatura ezberdinetan.
1:0,74.

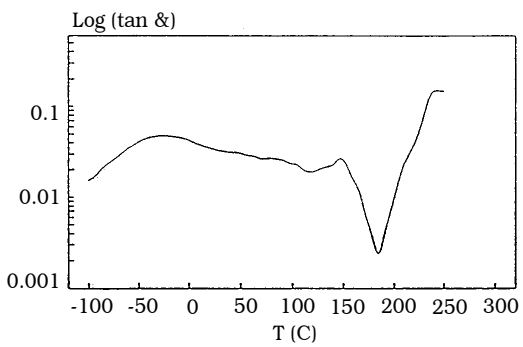
Modu berean, perkolazio-konstantea (-p) beherakorra da tenperatura-igoera funtzioarekiko. Txikiagotze honen arrazoia, tenperatura altuetan erreakzio intramolekularrak gertatu ahal izatea da, ondorioz erreakzio-ordena espero zena baino txikiagoa izanik. Ahalik eta informazio gehien lortzeko Fourier transformatua-espektroskopia infragorria erabiltzen ari gara.

TGDDM/m-PDA nahasteetan egindako analisi termo-dinamiko-mekanikoen emaitzak, 8-11. irudietan agertzen dira. 8. irudian eta 200 °C-tan moduluaren txikiagotze arin bat ikus daiteke, non puntu honetatik aurrera modulu-balioaren txikiagotze nabarmena, eta beira trantsizio-tenperaturari (T_g) dago-kiona, ikus daitezkeen.



8. irudia.

9. irudiko tan δ -ren espektroari begiratu, lehenengo gailurra -40 °C inguruan ikus dezakegu. Trantsizio hau, molekula aktiboko

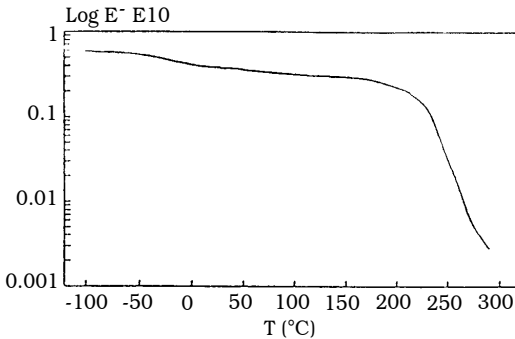


9. irudia.

glizidil taldeen "crankshaft" motako biraketa-higiduraren ondorio izango da. 150 °C inguruan, bigarren gailurra ikus dezakegu. Kasu honetan hasierako polimerizazio-zikloari atxikitzen zaion beira trantsizio-tenperatura izango da.

Gogortzaile gehiegi edo gutxiegi edukitzeak eta edozein tratamendu termikok, trantsizio honetan eragina izan dezake, denboran zehar polimerizazio gehigarriak gertatuko direlako.

Emaitza dinamiko-mekanikoez, tratamendu termikoen eraginez gertatutako aldaketak erakusten dizkigute. 10. irudian E' versus tenperatura adierazten da, E'-ren txikiagotze-ingurunea tenperatura handiagora lerratuta dagoela ikus daitekeelarik.

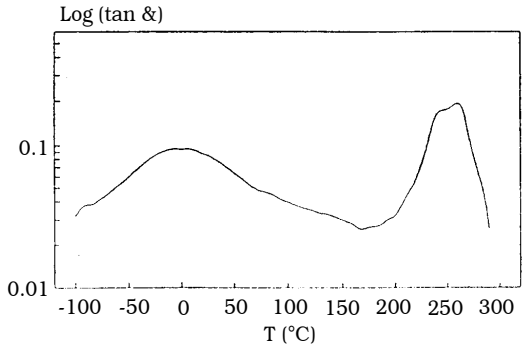


10. irudia. Moduluaren bilakaera posttratamendua jasan ondoren. R: 1:1,11.

11. irudian $\tan \delta$ -ren espektroa adierazten da, non 9. irudiarekiko polimerizazio-prozesuari dagokion beira trantsizio-gailurraren txikiagotzea nabari den. Arrazoa sareatze-mailaren handiagotze garrantzitsua gertatzen dela izanik, ondorioz modulua tenperatura honen azpitik handiagotu egiten da.

Ondorioak

Temperaturak eta erretxina/gogortzaile erlazioak, TGDDM/m-PDA sistemaren portaera erreologikoan duen eragina aztertu



11. irudia. $\tan \delta$ -ren bilakaera posttratamendua jasan ondoren. R: 1:1,11.

dugu, arau elastiko batean liskatasuna neurtuz. Ondorio garrantzitsuenak ondorengoak dira:

- Sareatzea hasten deneko denbora kritiko bat defini dezakegu. Denbora kritiko hau liskatasuna/denbora emaitzatik lor daiteke. Arrhenius-en lege bati jarraituz tenperatura eta/edo gogortzaile-portzentaia handitzen den neurrian, denbora hau txikiagotu egiten da.
- Liskatasunaren handiagotze-abiadurak bi urrats ezberdin ditu: lehenengoa kateen sareatze linealari dagokio eta bigarrena denbora kritikotik aurrera gertatzen den sareatzeari. Bi abiadura hauek tenperaturaren funtzioan handiagotu egiten dira.
- Perkolazio-teoria dela eta, sistemaren gelifikatzearen desbideraketak, epoxi-amina adizio-erreakzioarekin lehiatzen duten beste batzuk badaudela adierazten du. Azken adierazpen hau infragorri-analisisaz edo beste zenbait teknikaz baieztatuko dugu.
- Sistema hauen beira trantsizio-maila altua da eta ondorioz tenperatura altuetan portaera egokia izango dute.

Oharra Gipuzkoako Foru Aldundiari, emandako dirulaguntza eskertzen diogu.

BIBLIOGRAFIA

1. APICELLA, A., NICOLAIS, L., NABILE, M. R., CASTIGLIONE-MORELLI, M. A.; Compos. Sci. Technol., 24, 101 (1985)
2. HARRAN, D.; Eur. Polym. J., 24, 675 (1988)
3. APICELLA, A., MASI, P., NICOLAIS, L.; Rheol. Acta, 23, 291(1984)
4. DE GENNES, P. J.; J. de Physique, Lettres, 37, L 1-2 (1976)
5. SERRANO, D.; Thèse de 3^{ème} Cycle, Pabe, martxo (1987)
6. STAUFFER, D.; J. Chem. Soc. Far. Trans., 72, 1354 (1976)
7. SERRANO, D., PEYRELASSE, J., BONED, C., HARRAN, D.; Ph. Monge, 1st European Symposium on Polymeric Materials, Lyon, 14-18 iraila (1987)