

Nuevos materiales con capacidad de autorrecuperación

(Recibido: 04/05/2016; Aceptado: 24/07/2016)

Saurín N. ¹; Sanes J.¹; Bermúdez M. D.¹.

¹Grupo de Ciencia de materiales e Ingeniería Metalúrgica. Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación.

Universidad Politécnica de Cartagena. Campus Muralla del Mar. C/ Doctor Fleming s/n. 30202 Cartagena

Teléfono: 868 07 11 79

Email: noelia.saurin@upct.es

Resumen. En el presente trabajo se describe el efecto auto-reparador del daño superficial de tipo abrasivo creado sobre una resina epoxi (RE) modificada mediante la dispersión de líquido iónico (LI) en su matriz. Se han preparado distintos nanocomposites con diferentes cantidades de LI (7-12% en peso). Se ha comprobado la resistencia a la abrasión de RE modificada con distintas concentraciones de LI mediante ensayos de multirrayado bajo carga constante. En el caso de RE sin aditivos, la recuperación viscoelástica tiene lugar durante los primeros 30 minutos. En el caso de las resinas con distintos contenidos de LI, ésta continúa en el tiempo.

Palabras clave. Abrasión; Auto-reparación; Líquido iónico; Recuperación viscoelástica; Resina epoxi.

Abstract. The present work describes the self-healing of abrasions surface damage in epoxy resin modified by dispersed ionic liquid phase. Different content ionic liquid-epoxy resin nanocomposites (7-12% wt.) have been prepared. The abrasion resistance of epoxy resin with different content of ionic liquid was determined by multiple scratching under constant load. In the case of neat epoxy resin, viscoelastic recovery process ends after 30 min. For the ionic liquid-epoxy resin nanocomposites, the recovery process continues with time.

Keywords. Abrasion; Epoxy resin; Ionic liquid; Self-healing; Viscoelastic recovery.

1. Introducción

Existen numerosas aplicaciones basadas en líquidos iónicos a temperatura ambiente (LIs), sin embargo, es su uso para modificar propiedades de polímeros y su papel en el desarrollo de nuevos materiales híbridos polímero-LIs el que ha despertado mayor interés en la comunidad científica, estableciéndose como un campo de investigación de creciente interés.

Desde la primera publicación (Kowalczyk, 2003) sobre el efecto endurecedor de un líquido iónico derivado de imidazolio con anión tetrafluoroborato en resinas epoxi, diferentes grupos de investigación han centrado su atención en aspectos como son el uso de LIs como catalizadores del proceso de entrecruzamiento, como agentes de curado, como dispersadores de nanofases y como modificadores de propiedades térmicas, reológicas o mecánicas.

De entre todos los materiales termoestables, las resinas epoxi (RE) presentan numerosas ventajas, entre las que se incluyen buena tenacidad, altas resistencia eléctrica y estabilidad térmica y una fácil preparación. Sin embargo, el comportamiento tribológico de la resina epoxi es extremadamente pobre debido a su fragilidad y a su falta de comportamiento auto-lubricante, presentando un desgaste severo debido a la propagación de grietas y fractura bajo condiciones de deslizamiento. Con el objeto de aminorar este mal comportamiento de la RE, nuestro grupo ha examinado el efecto de la adición de proporciones inferiores al 3% en peso de líquido iónico (Sanes, 2007) o de nanofases modificadas con líquido iónico ((Saurín, 2016),

(Sanes, 2010)) con el objetivo de mejorar el comportamiento tribológico de la resina epoxi curada con un agente de curado formado por aminas convencionales. En esta misma línea, en el presente trabajo se describe el comportamiento tribológico y se analiza la capacidad auto-reparadora de nanocomposites con un contenido de 9% en peso de LI (Saurín, 2015) y de nuevos nanocomposites con contenidos de 7% y 12% en peso del mismo LI de matriz epoxi (Saurín, 2016).

Hameed et al. (Hameed, 2015) han descrito el mecanismo del comportamiento controlado de la resina epoxi, desde un material frágil a dúctil, hasta un comportamiento elastomérico, cuando se añaden a la matriz epoxi grandes cantidades, desde 10% a 60% en peso, del LI cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio. Proponen como modelo la formación de complejos mediante interacciones de grupos hidroxilos de las cadenas de epoxi con el catión y el anión del LI.

2. Procedimiento experimental

El líquido iónico (LI) fue utilizado en estado de recepción (pureza > 99%; Iolitec; Alemania). Los productos de partida para obtener la resina epoxi fueron suministrados por JEMG Gazacim Composites (España).

La obtención de probetas de resina epoxi y la determinación de sus propiedades se realizó según la norma UNE-EN ISO 3673-2. Para la preparación de la resina pura, en un recipiente, se añade la cantidad de prepolímero (72 g) y seguidamente la de endurecedor (28 g). Se cierra el recipiente, y se

mezcla en el mismo mediante unas aspas durante un minuto. Posteriormente se vierte sobre el molde a través de un filtro para eliminar burbujas. Por último, se procede a un curado en estufa a 60 °C durante dos horas y un postcurado de 24 horas a temperatura ambiente. Para la preparación de los nanocomposites de LI en matriz epoxi (RE + 7% LI y RE + 9% LI) se ha mezclado en un recipiente el LI y el prepolímero, en las cantidades correspondientes, posteriormente se añade la cantidad de endurecedor y se continúa con el procedimiento descrito anteriormente para la resina epoxi sin aditivos. Para la preparación del nanocomposite con un contenido del 12% en peso de LI, se siguieron los mismos pasos descritos anteriormente salvo en el mezclado de los productos de partida con el líquido iónico, el cual se realizó bajo condiciones de vacío.

La descripción de los ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y análisis dinámico mecánico (DMA), así como los equipos utilizados están descritos en anteriores publicaciones ((Saurin, 2015), (Saurín, 2016)). Los ensayos de multirrayado se han realizado, en condiciones ambientales de 25°C y 50% HR, mediante el uso de un rayador Microtest Scratch tester 8MTR 3/50-50/NI con un indentador cónico de diamante (diámetro de 200 µm y ángulo 120°). Se han realizado 15 rayados para cada ensayo bajo una carga de 5 N sobre 5 mm con un avance de 5 mm/min. Para cada rayado, se determina el coeficiente de fricción (COF), la profundidad de penetración (Pd) y la penetración residual (Rd). La topografía de las superficies y perfiles transversales se midieron con ayuda de un perfilómetro óptico de no contacto Talysurf CLI 500 (Taylor Hobson).

3. Discusión de resultados

3.1. Caracterización de los materiales

Se ha realizado un análisis dinámico mecánico para cada una de las resinas epoxi con distintos contenidos de líquido iónico y para el material puro, hallando la evolución de sus curvas de módulo de almacenamiento (E'), de pérdida (E'') y la relación entre ambos (tan delta), con la temperatura.

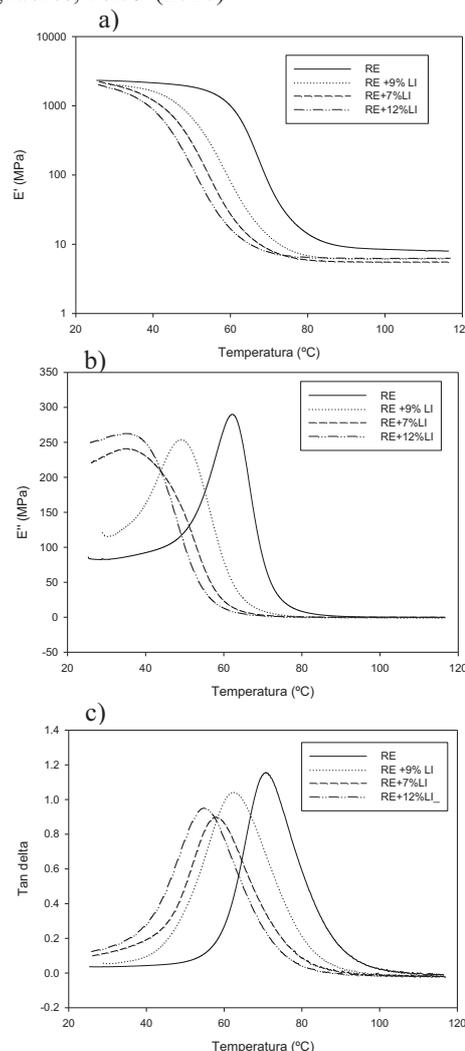


Fig. 1. Ensayos DMA: a) E' ; b) E'' ; c) tan delta.

Este análisis DMA confirma el efecto plastificante de la adición del líquido iónico a la matriz epoxi, como se puede observar en el desplazamiento del onset de la curva de E' y el máximo del módulo de pérdida y de la tangente de delta hacia valores de temperatura inferiores. La reducción de los valores de módulo de almacenamiento con el contenido de líquido iónico concuerda con el comportamiento dúctil que presentan los nanocomposites, mientras que la ligera reducción observada para los valores de tan delta puede ser debida a un aumento de la densidad de entrecruzamiento.

Se han realizado ensayos de TGA y DSC con objeto de determinar las propiedades térmicas de los nuevos nanocomposites, calculando la temperatura de descomposición (T_d), entendida como la temperatura a la cual el material ha perdido el 50% de su peso inicial y la temperatura de transición vítrea (T_g).

Tabla 1. Propiedades térmicas.

Material	T_d (°C)(Δ50% peso)	T_g (°C)
RE	343,86	91,85
RE+7%LI	345,22	70,43
RE+9%LI	352,46	68,50
RE+12%LI	341,29	58,25

En la tabla 1 se observa la reducción de los valores de Tg cuando aumenta la proporción de líquido iónico en la matriz epoxi, lo que concuerda con el efecto plastificante de la fase fluida, sin embargo, los materiales presentan temperaturas de descomposición similares a la registrada para la resina epoxi pura, debido a la alta estabilidad térmica del líquido iónico, cuya Td se registra en 416 °C.

3.2. Efecto de LI en el curado de la resina epoxi

Se han realizado análisis de DSC a la resina sin aditivo y con un 7%, 9% y un 12% en peso de líquido iónico, con el fin de comprobar el estado del material al final del proceso de curado (2h en estufa a 60°C seguido de 24h a temperatura ambiente). Para ello, se han realizado análisis DSC, que procediendo a un barrido de tiempos, 20, 40 y 60 minutos (Fig. 2) en los que se ha medido la entalpía residual de curado de la muestra, tras haber estado sometida a un proceso isoterma de 60°C durante cada uno de los tres tiempos mencionados. Esta entalpía se mide como el área encerrada bajo la curva que aparece tras la transición vítrea del material, como se indica en la Fig. 3.

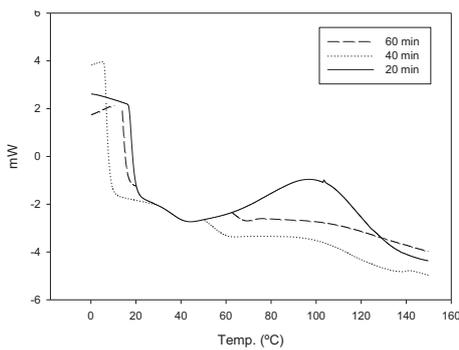


Fig. 2. Estudio DSC curado RE.

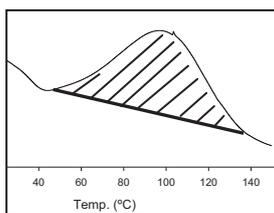


Fig. 3. Método cálculo entalpía residual de curado.

Tabla 2. Entalpía residual de curado.

Material	ΔH (J/g)		
	20 min	40 min	60 min
RE	56,7	9,3	8,5
RE+7%LI	33,3	19,3	1,6
RE+9%LI	31,4	16,8	5,5
RE+12%LI	38,8	14,4	2,0

En la tabla 2 se muestran los valores de entalpía residual de curado medidos. RE muestra un alto valor de entalpía residual tras 20 minutos de curado. El LI reduce la entalpía residual con respecto a la resina epoxi pura en esta etapa inicial de 20 minutos de curado, sin embargo, este efecto de aceleración del

endurecimiento de la matriz epoxi no se ve tan alterado por el contenido de LI en la siguiente etapa de 40 minutos de curado, donde el líquido iónico incrementa la entalpía residual de curado con respecto a los valores de resina epoxi pura. Finalmente, tras 60 minutos de curado las entalpías residuales de los nanocomposites que contienen líquido iónico son de nuevo inferiores a los registrados para la resina epoxi pura. Se puede, por tanto, concluir que el líquido iónico actúa como un endurecedor.

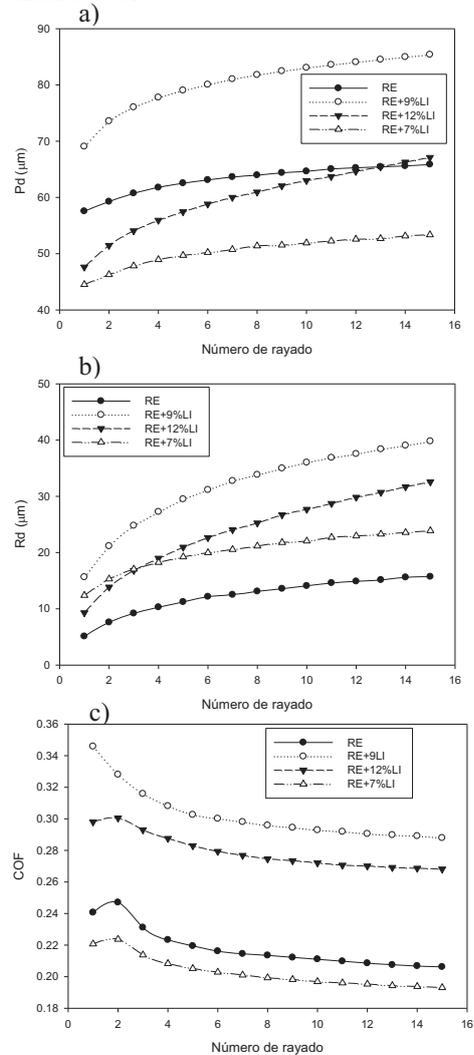


Fig. 4. Evolución con el número de rayados de: a) Pd; b) Rd; c) COF.

3.3. Ensayos de multirrayado y efecto auto-reparador

Los resultados de los ensayos de multirrayado se muestran en la fig.4, en la que el efecto lubricante del líquido iónico se observa en el material que contiene un 7% en peso de LI. Sin embargo, incrementos del contenido de LI en la matriz epoxi provocan un fuerte aumento del coeficiente de fricción, que alcanza sus valores máximos para el material con un 9% en peso de LI. Este comportamiento puede explicarse mediante la profundidad residual de los ensayos. Para los materiales que contienen LI, especialmente en

proporciones de un 9% y un 12% en peso, se dan los mayores valores de profundidad residual.

Se ha estudiado la evolución de las huellas de desgaste generadas con los ensayos de multirrayado con el tiempo.

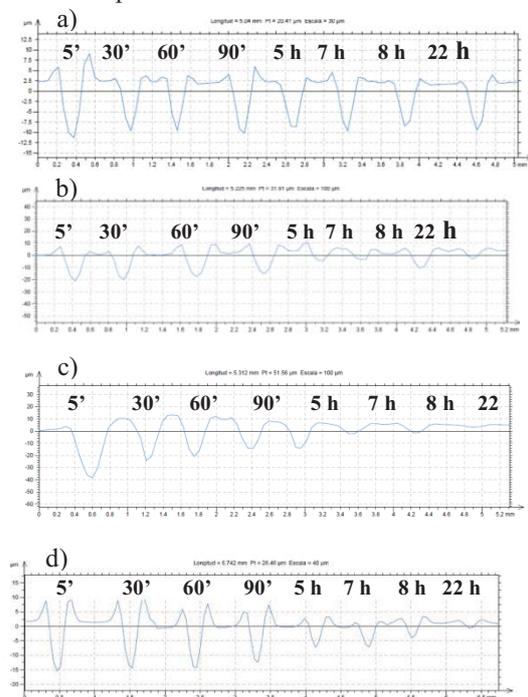


Fig. 5. Evolución con el tiempo de los perfiles transversales de las huellas generadas con los ensayos de multirrayado para: a) RE; b) RE+7%LI; c) RE+9%LI; d) RE+12%LI.

En la fig. 5 se muestra el efecto de la auto-reparación de las huellas creadas sobre los materiales que contienen LI y cómo, tras los primeros 30 minutos, no se observa cambio alguno en el perfil de la huella creada sobre RE. La tabla 3 muestra las micrografías del extremo final de las huellas en el instante final del ensayo de multirrayado y transcurridas 22 horas. En este caso se observa con claridad la mayor capacidad de auto-reparación del material que contiene un 9% en peso de LI. Esto podría deberse a la presencia de una mayor porosidad en este material con respecto a RE+12%LI, por la ausencia de vacío durante el mezclado de los productos de partida. Dicha porosidad favorecería el acceso del LI a la zona dañada.

4. Conclusiones

Se ha estudiado el efecto de la adición de un LI derivado de imidazolio a una resina epoxi convencional. El LI acelera el proceso de curado. Se ha confirmado el aumento del comportamiento dúctil del material con el contenido de LI. En los ensayos, la resistencia al rayado disminuye con el aumento del contenido de LI. Se ha estudiado la capacidad auto-reparadora de los nanocomposites, la cual aumenta con el contenido de LI hasta alcanzar valores superiores a un 90% de reparación para contenidos de 9% y 12% de LI.

Tabla 3. Micrografías de la evolución de las huellas.

Material	0 horas	22 horas
RE		
RE+7%LI		
RE+9%LI		
RE+12%LI		

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) por el Programa EU FEDER (MAT2014-55384 P), y a la Fundación Séneca Agencia de Tecnología de la Región de Murcia por la “Ayuda a las Unidades y Grupos de Excelencia Científica de la Región de Murcia (Programa Séneca 2014)” (19877/GERM/14). Noelia Saurín Serrano agradece la beca concedida por MINECO (Beca del Programa de Formación de Personal de Investigación BES-2012-056621).

Referencias

- [1] N. Hameed, N. V. Salim, T. R. Walsh, J. S. Wiggins, P. M. Ajayan and B. L. Fox, Chem. Commun. (2015) “Ductile thermoset polymers via controlling network flexibility” 51, 9903–9906.
- [2] Kowalczyk K., Spycha T. (2003) “Ionic liquids as convenient latent hardeners of epoxy resins” Polimery 48, 833–835.
- [3] Sanes J., Carrion-Vilches F. J., Bermudez M. D. (2010) “Effect of the addition of room temperature ionic liquid and ZnO nanoparticles on the wear and scratch resistance of epoxy resin”, Wear, 268, 1295–1302.
- [4] Sanes J., Carrion-Vilches F. J., Bermudez M. D. (2007) “New epoxy-ionic liquid dispersions. Room temperature ionic liquid as lubricant of epoxy resin-stainless steel contacts” e-Polym. 005.
- [5] Saurin N., Sanes J., Bermudez M. D. (2015) “Self-Healing of Abrasion Damage in Epoxy Resin-Ionic Liquid Nanocomposites”, Tribol. Lett., 58, 4.
- [6] Saurin N., Sanes J., Bermudez M. D. (2016) “New graphene/Ionic liquids nanolubricants”, Materials Today Proceedings 3, S227–S232.
- [7] Saurin N., Sanes J., Bermudez M. D. (2016) “Self-healing of abrasion damage on epoxy resin controlled by ionic liquid”, RSC Advances, 6, 37258 - 37264