

Fenómenos de relajación interfacial en compuestos epoxi/aluminio

RAMAJO, L.¹; CASTRO, M.S.¹; REBOREDO, M.M.¹;

¹ Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales – Universidad Nacional de Mar del Plata
Av. Juan. B. Justo 4302 (B7608FDQ) Mar del Plata, Argentina.
e-mail: iramajo@fi.mdp.edu.ar, mcastro@fi.mdp.edu.ar, mrebored@fi.mdp.edu.ar

RESUMEN

En este trabajo se estudiaron los fenómenos de relajación de materiales compuestos polímero/metal en función de la cantidad de partículas de metálicas incorporadas (aluminio). El concepto de módulo eléctrico fue empleado para analizar los procesos de relajación tipo Debye y Maxwell-Wagner-Sillar, debido a que presenta varias ventajas con respecto al análisis clásico de la parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad. El material compuesto se obtuvo por colada y posterior curado a 100°C por 2 horas, previa mezcla en un mezclador ultrasónico de ambos componentes. La densidad de las muestras se determinó por el método de Arquímedes, mientras que las fracciones en volumen se establecieron mediante termogravimetría. Las mediciones de propiedades dieléctricas se realizaron en el rango de frecuencias de 25Hz a 1Mhz y temperatura de 30 a 120°C. Por último, la microestructura fue observada mediante Microscopía Electrónica de Barrido. Las micrografías revelaron que la incorporación del metal no incrementó en forma significativa la cantidad de defectos o la porosidad. Los resultados del análisis dieléctrico mostraron que los materiales poseen muy buenas propiedades dieléctricas a bajas temperaturas, y que los fenómenos de relajación son propios de la resina y modificados por la influencia de las cargas metálicas debido a fenómenos de relajación interfacial tipo MWS.

Palabras Clave: Materiales compuestos, aluminio, epoxi, dieléctricos.

Interfacial relaxation phenomena in epoxy /aluminum composites

ABSTRACT

Interfacial dielectric relaxation has been studying in composite materials made with epoxy resin and aluminum. Electric modulus, which has been proposed for the description of systems with relaxation process, presents advantages in comparison to the classic approach of the real and imaginary part of dielectric permittivity. In composite polymer materials, relaxation phenomena at the low frequency region are attributed to the heterogeneity of the system. Epoxy was diluted using tetrahydrofuran as solvent in order to reduce matrix viscosity and to facilitate the mixing step. The fillers were mixed with the resin using an ultrasonic mixer during 4 minutes. The composites were prepared pouring them into suitable moulds and cured at 100°C for 2 hours. Density was measured by the Arquimedes method and real volume fraction of each composite was found by termogravimetric analysis. Dielectric measurements were performed from 25 Hz to 1 MHz and 20 °C to 120 °C. It was found that the epoxy – aluminum composites had higher permittivity and a strong dependence with filler concentration. Relaxation processes were influenced by the epoxy resin near their T_g , while metal content modified the real permittivity values. Interfacial polarisation processes known as Maxwell-Wagner-Sillar were generated by particles. This process is attributed to the accumulation of charges on the interface that helped to displace peaks to higher frequencies.

Keywords: Composites, aluminium, epoxy, dielectrics.

1 INTRODUCCIÓN

Las partículas conductoras pueden ser dispersadas en una matriz polimérica aislante con el objetivo de obtener películas conductoras [1], dieléctricas [2-3] o materiales capaces de absorber las ondas de radar [4] y proteger un metal de la corrosión [5]. En este sentido, las resinas epoxi pueden ser empleadas como matrices debido a su versatilidad, resistencia química, adhesividad y baja contracción [6-7].

Los rellenos conductores alteran la conductividad y las características dieléctricas de la matriz donde están dispersos [8] y generan fenómenos interfaciales como resultado de las diferencias de conductividad y permitividad de los constituyentes. En este sentido, su efecto más notorio es el fenómeno de

relajación interfacial tipo Maxwell-Wagner-Sillar [9], el cual se desarrolla en materiales dieléctricamente heterogéneos.

Un compuesto con cargas metálicas puede suponerse como un sistema con un número infinito de pequeños condensadores, que se forman entre las partículas metálicas y el material aislante. Esto puede resultar en un condensador con excelentes características, aunque está limitado por la fracción en volumen de partículas. La incorporación de grandes cantidades de relleno provoca efectos de percolación e impide conformar buenos materiales dieléctricos.

El objetivo del presente trabajo es analizar los fenómenos de relajación y las propiedades dieléctricas de compuestos preparados a partir de la dispersión de partículas de aluminio en una matriz epoxi. Los compuestos fueron preparados por colada en moldes de vidrio empleado una resina epoxi diluida en tetrahidrofurano para reducir su viscosidad. Las medidas dieléctricas fueron realizadas en función de la frecuencia (25Hz a 1MHz) la temperatura (30 a 120°C) y la cantidad de relleno (0 a 15% vol).

2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las partículas metálicas fueron de origen comercial (Aldrich, $D_{50} = 44\mu\text{m}$) al igual que la resina D.E.R. 325 (Dow Chemical) y el agente de curado D.E.H. 24 (Dow Chemical). Para facilitar el proceso de mezclado la resina se diluyó con 9% p/p de tetrahidrofurano (THF – Dorwin)

Las partículas fueron mezcladas con la matriz epoxi junto al agente de curado a diferentes porcentajes (0 a 15%vol) empleando un mezclador ultrasónico (Sonics vibra-cell) durante 2 minutos. El material compuesto fue procesado por colada y posterior curado a 100°C durante 2 horas. Previo al proceso de curado los compuestos permanecieron 30 minutos a temperatura ambiente bajo una presión de vacío de 100 torr para evaporar la mayor cantidad de solvente posible. Finalmente las probetas fueron maquinadas en placas de 1cm x 1cm x 0,3 cm.

Las densidades de las muestras fueron determinadas por el método de Arquímedes, mientras que el contenido de partículas fue obtenido mediante termogravimetría (Shimadzu TGA-50). El análisis dieléctrico fue llevado a cabo mediante la utilización de un impedancímetro Hewlett Packard 4284A en el intervalo de frecuencias de 25Hz a 1MHz y en el rango de temperaturas de 30 a 120°C.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se observan los valores de fracción volumétrica y densidades teóricas y experimentales, de los compuestos conformados con diferentes cantidades de partículas de aluminio. La densidad de los compuestos aumenta con el porcentaje de partículas. La diferencia entre las densidades teóricas y experimentales se debe a la presencia de poros, los cuales provienen de las burbujas de aire generadas durante el proceso de mezclado y que quedan atrapadas al no poder escapar del sistema por la alta viscosidad [3]. En este sentido, la porosidad se mantiene en valores bajos para todos los compuestos, por lo cual, se puede suponer que no influye notoriamente en las propiedades dieléctricas o en los fenómenos de relajación presentes en el material.

Tabla 1: Valores de densidad de los compuestos para diferentes concentraciones de aluminio.

Fracción Volumétrica (% v/v)	Densidad Teórica* (g/cm ³)	Densidad Experimental (g/cm ³)	Porosidad (%)
6,2	1,24	1,23	1,12
10,1	1,30	1,27	2,70
14,9	1,39	1,34	2,89

*Valores obtenidos por regla de las mezclas (THF retenido menor al 1% p/p).

A fin de obtener información sobre la microestructura de los compuestos se realizaron micrografías de las muestras con concentraciones de aluminio de 10 y 15% vol. (Figura 1). A partir del corte transversal de las mismas, se visualizan áreas sin relleno y la ausencia de porosidad en todos los sistemas. No obstante, los compuestos con mayor concentración de carga presentan aglomeraciones y una distribución de partículas no homogénea. Finalmente, se puede determinar a partir de las micrografías que la forma de las partículas de aluminio es achatada y de gran tamaño.

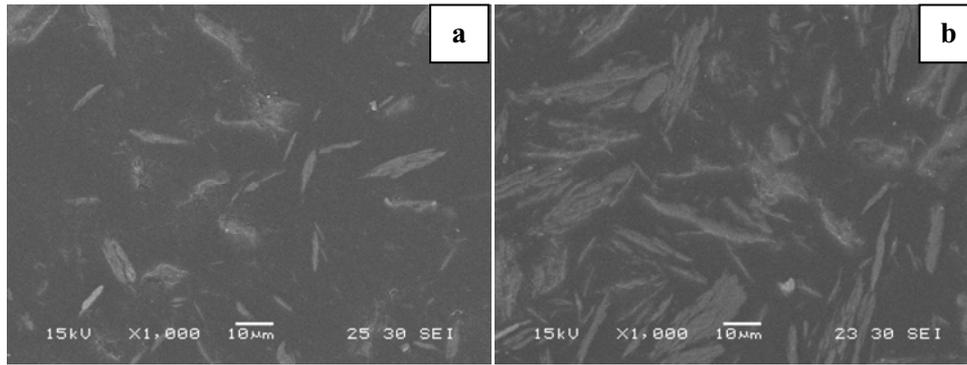


Figura 1: Microscopía electrónica de barrido de compuestos con a) 10% vol y b) 15% vol de Aluminio. Barra 10µm.

En la Figura 2 se aprecian los valores de permitividad real e imaginaria en función de la frecuencia y la temperatura para compuestos con fracciones en volumen de 5 a 15%. Tanto la permitividad real como la imaginaria son influenciadas por el contenido de partículas, la frecuencia y la temperatura. Ambas aumentan al incrementarse el contenido de aluminio, aunque la permitividad real decrece con la frecuencia. En este sentido, incrementos en la frecuencia provocan aumentos de las pérdidas (ϵ'') hasta alcanzar un máximo, luego del cual el efecto se revierte levemente. Dicho comportamiento responde a un proceso de relajación tipo Debye [10-12].

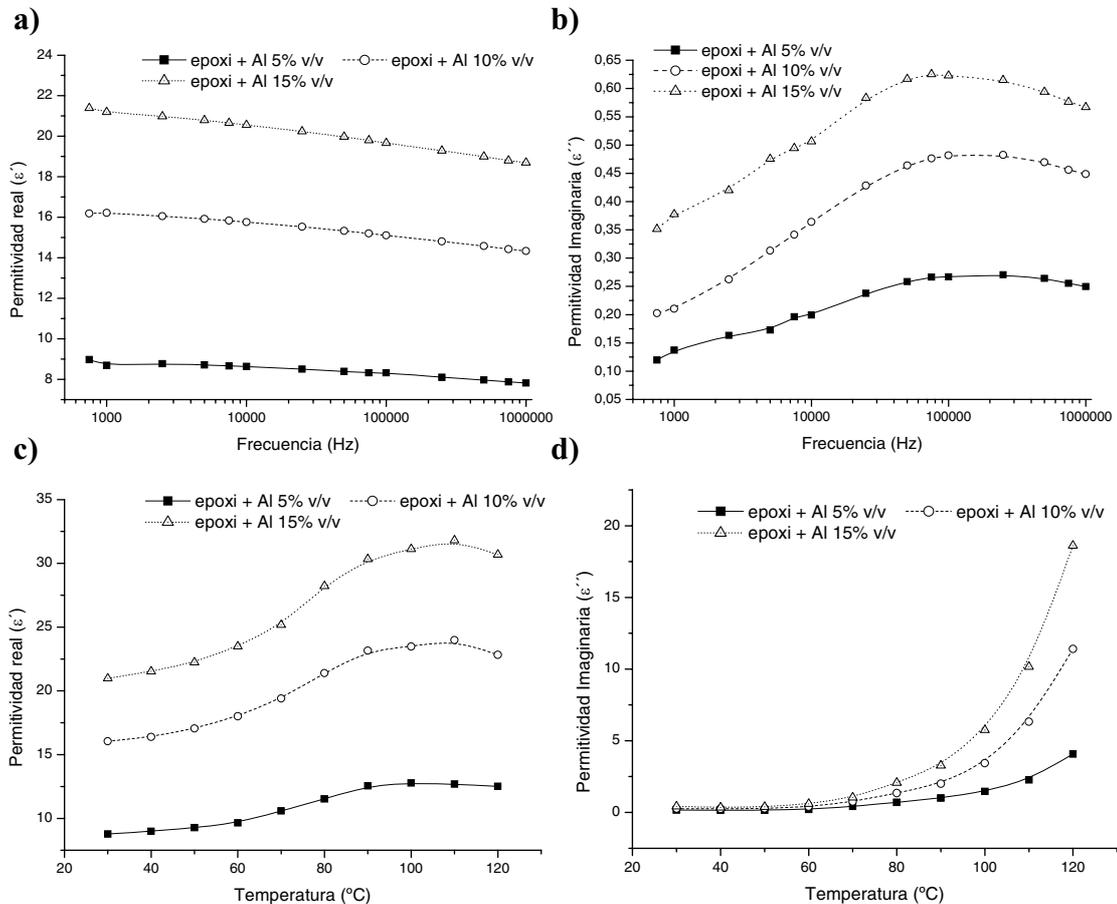


Figura 2: Curvas de permitividad real (a y c) e imaginaria (b y d) en función de la frecuencia (a y b) y temperatura (c y d) para diferentes porcentaje de partículas metálicas a 30°C y 2500Hz, respectivamente.

Al aumentar la temperatura en forma gradual la permitividad se incrementa como resultado de dos mecanismos competitivos. La temperatura aumenta la movilidad de los segmentos de las cadenas poliméricas incrementando la permitividad, mientras que las diferencias en los coeficientes de expansión térmica de los constituyentes la reducen. Sin embargo, cerca de la temperatura de transición vítrea la movilidad de las cadenas poliméricas es el factor dominante, causando un notorio incremento en la permitividad y las pérdidas.

Para facilitar el estudio de los fenómenos de relajación fue necesario emplear el formalismo del módulo eléctrico (ecuación 1). En la Figura 3 se observan los valores de módulo real (M') y módulo imaginario (M'') para compuestos con diferentes fracciones en volumen de aluminio en función de la frecuencia a 120°C. Se aprecia que M' se incrementa con la frecuencia hasta alcanzar un valor constante. A su vez en el mismo intervalo de frecuencia, se desarrolla un pico en M'' que indica la presencia de procesos de relajación. Estos picos corresponden a relajaciones α que se forman a altas temperaturas ($\approx T_g$ de la resina), cuando la movilidad de las moléculas de polímero es suficientemente alta [4].

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{1}{\varepsilon' - j\varepsilon''} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + j \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} = M' + j.M'' \quad (1)$$

Se visualiza claramente en la figura 3 que a medida que aumenta el contenido de carga metálica, los picos de relajación se desplazan a mayores frecuencias. Este comportamiento está relacionado con procesos de polarización interfacial tipo Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) [8, 12]. Los cuales aparecen en medios heterogéneos, debido a la acumulación de cargas en las interfases. La mayor magnitud de M'' presente en los sistemas con menores contenidos de carga se debe a los menores valores de permitividad (ε) de dichos sistemas.

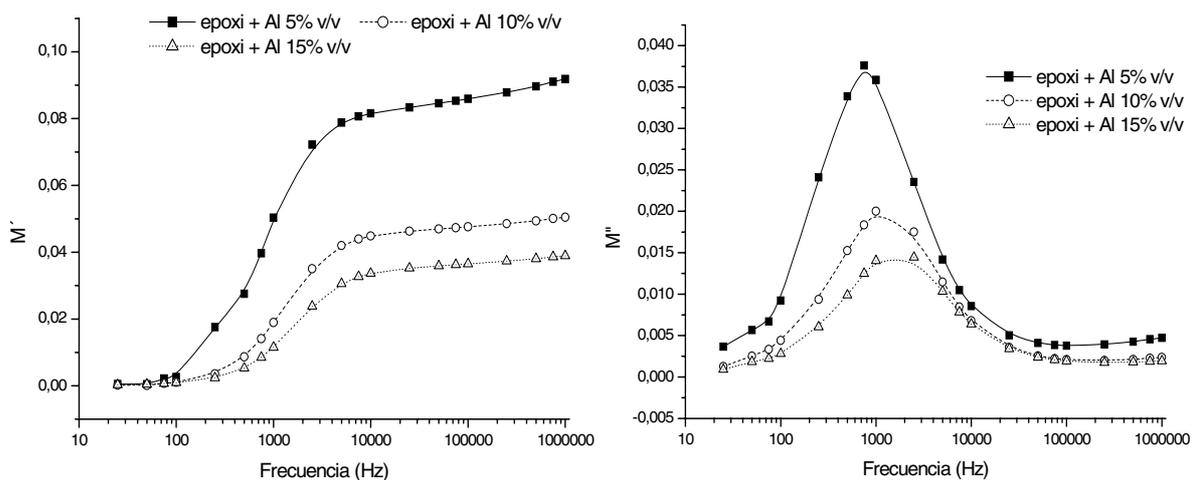


Figura 3: Módulo eléctrico real M' (a) e imaginario M'' (b) en función de la frecuencia y el contenido de partículas metálicas (a 120°C).

La distribución de pesos moleculares o el movimiento de las cadenas poliméricas pueden generar un incremento de los tiempos de relajación. La existencia de un pico a baja frecuencia es indicativo de tiempos de relajación más prolongados, que se relacionan con la composición de la macromolécula [11]. Se observó en estudios previos [2] que al incrementar la temperatura, los picos de M'' se desplazan a mayores frecuencias indicando que no se trata de un efecto aislado, sino de una relajación dieléctrica del tipo principal (i.e. α , β o δ) [12]. En este sentido, los procesos de relajación pueden ser modelados a partir de una ecuación de Arrhenius dependiente de la temperatura:

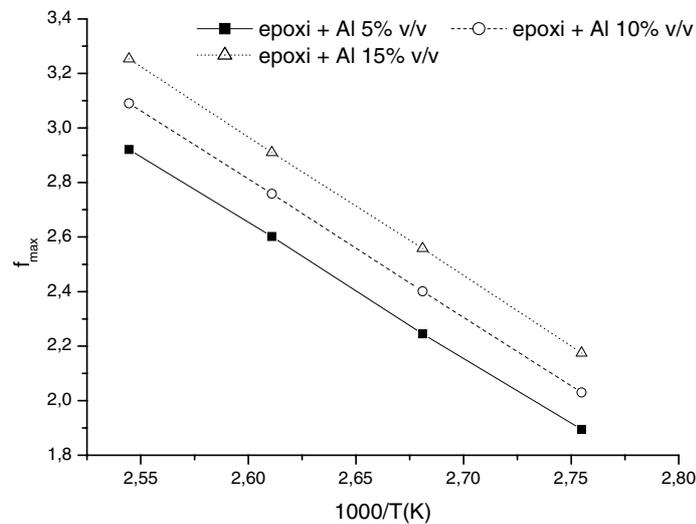
$$f_{\max} = f_0 \cdot \exp(-E_a/kT) \quad (2)$$

donde f_{\max} es la frecuencia de relajación a la cual se desarrolla el mayor valor de M'' , E_a es la barrera energética para la relajación dipolar (energía de activación) y f_0 es un parámetro constante característico del proceso de relajación.

Tabla 2: Valores de Energía de activación en función de concentraciones de aluminio.

Fracción Volumétrica (% v/v)	Energía de Activación (eV)
6,2	4,90
10,1	5,05
14,9	5,12

En la Figura 4 se muestra la dependencia de las frecuencias de relajación de los picos de M'' en función de la inversa de la temperatura y la concentración de carga. El ajuste de los puntos experimentales es graficado en forma de líneas rectas, donde la pendiente de las curvas representa de la energía de activación para el proceso de relajación. Los valores de E_a para todas las muestras son mostrados en la Tabla 2. A mayor porcentaje de aluminio mayor valor de energía de activación. Este hecho se relaciona con mayores fuerzas de unión que se oponen a la reorientación dipolar.

**Figura 4:** Curva de Arrhenius de la localización de los picos de M'' versus la inversa de la temperatura para compuestos con 5 a 15% v/v de partículas de aluminio.

La conductividad ac ($\sigma_{ac} = \epsilon_0 \cdot \omega \cdot \epsilon''$) de los materiales compuestos depende claramente de la temperatura y la frecuencia, y se incrementa al aumentar alguna de ellas. Esto se puede apreciar en la figura 5, donde a bajas frecuencias la influencia de la conducción dc (corriente continua) es muy importante y la dependencia sobre la frecuencia puede ser expresada a través de una ley de la potencia del tipo $\sigma_{ac} \sim \omega^s$ ($0 \leq s \leq 1$) [13]. A temperatura constante, la conductividad ac puede ser expresada como $\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + A \cdot \omega^s$, donde σ_{dc} es el valor límite ($\omega \rightarrow 0$) de σ_{ac} , A y s son parámetros dependientes de la temperatura y el contenido de relleno [14]. En general, la conductividad es más alta en las muestras con mayor contenido de carga, lo que sugiere que el aluminio favorece la transferencia de cargas eléctricas en la interfase. Los valores de conductividad se alternan por casi cuatro órdenes de magnitud con la temperatura, indicando la existencia de procesos activados térmicamente. En este sentido, a bajas frecuencias el fenómeno es más notorio, debido a la acción del movimiento de las moléculas cerca de la T_g .

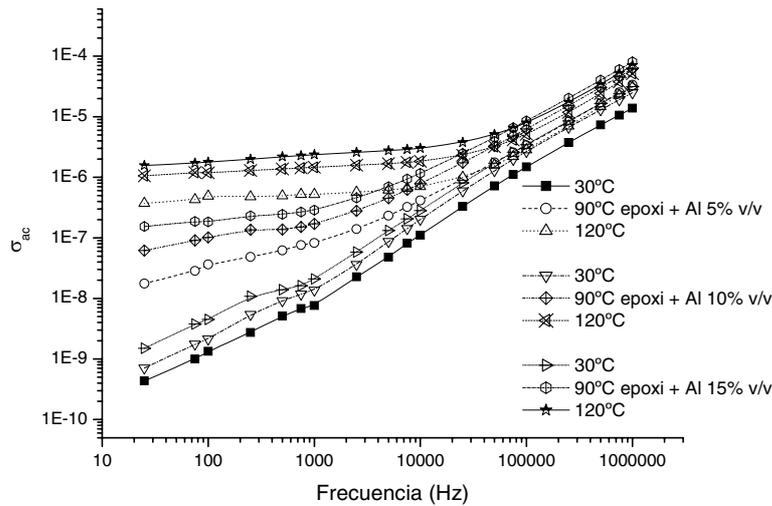


Figura 5: Conductividad ac (σ_{ac}) en función de la frecuencia de sistemas con 0 y 0.25% p/p de Z6040 a 30, 90 y 120°C. ($\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F.m y $\omega = 2\pi f$).

4 CONCLUSIONES

La incorporación de aluminio genera un incremento muy notorio en la permitividad. No obstante, éste también incrementa las pérdidas al aumentar la conductividad de material. A altas temperaturas fueron importantes los aumentos en los valores de M'' por efectos de relajación de la matriz. Estos procesos fueron influenciados por la fracción de carga metálica. Que provoca la aparición de mecanismos de polarización interfacial tipo Maxwell-Wagner-Sillar generados por la acumulación de cargas alrededor de las partículas de aluminio.

Las pérdidas dieléctricas pueden ser consideradas como la suma de las perdidas debidas a los procesos de relajación tipo Debye y el incremento de la conductividad de los compuestos. A altas frecuencias, las pérdidas debidas a la polarización interfacial son despreciables y el comportamiento dieléctrico de los compuestos es gobernado por las pérdidas de la resina.

5 AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas CONICET y a ANPCyT/FONCyT PICT 14738 (BID 1201/OC-AR). Se agradece la donación de material por parte de Dow Chemical gracias a las gestiones de Ariadna Spinelli y Alfredo Fahnle.

6 REFERENCIAS

- [1] DELMONTE J., *History of polymer composites*, Utrecht, VNU Science Press, 1987.
- [2] RAMAJO L., REBOREDO M.M., CASTRO M. S., "Dielectric response and relaxation phenomena in composites of epoxy resin with BaTiO₃ particles," *Composites Part A, Applied Science and Manufacturing*, v. 36, n. 9, pp. 1267-1274, 2005.
- [3] RAMAJO L., REBOREDO M.M., CASTRO M.S., "Characterization of epoxy/BaTiO₃ composites processed by dipping for integral capacitor films (ICF)", *Journal of Materials Science*, v. 42, pp. 3685-3691, 2007.
- [4] DAVENPORT, P.S., "Effect of bonding agents on natural rubber-aluminium powder composites", *Polymer - Plastic and Technology Engineering*, v. 17, pp. 221, 1981.

- [5] FRAME R.J., TEDFORD D.J., “Long-term electrical conduction in films of alkyd resin and graphite mixtures”, *IEEE Xplore*, v. 21, n. 1, pp. 23-29, 1986.
- [6] KOULOUMBI N., TSANGARIS G.M., SKORDOS A., KARKANAS P. KYRIOPOULOU I., “Performance of polymeric particulate composites as corrosion protective coatings of steel surfaces”, *Materials Science Forum*, v. 194, pp. 813-819, 1995.
- [7] LEE H., NEVILL K., *Handbook of Epoxy Resin*, New York, McGraw-Hill, 1967.
- [8] PSARRAS, G., MANOLAKAKI, E., TSANGARIS, G., “Electrical relaxation in polymeric particulate composite of epoxy resin and metal particles”, *Composites Part A, Applied Science and Manufacturing*, v. 33, pp.375-384, 2002.
- [9] MAXWELL, J.C., *Electricity and Magnetism*, v. 1, Oxford, Clarendon Press, 1892, p. 542.
- [10] TSANGARIS, G., PSARRAS, G., “The dielectric response of a polymeric three-component composite”, *Journal of Materials Science*, v. 34, pp. 2151-2157, 1999.
- [11] RAMAJO, L., REBOREDO, M.M., CASTRO, M.S., “Influencia del método de procesamiento en las propiedades dieléctricas de compuestos Epoxi-BaTiO₃,” *Revista Matéria*, v. 10, n. 4, pp. 556-563, 2005.
- [12] PSARRAS, G.C., “Hopping conductivity in polymer matrix–metal particles composites”, *Composites Part A, Applied Science and Manufacturing*, v. 37, pp. 1545-1553, 2006.
- [13] ZAKY, A.A, HAWLEY, R., *Dielectric Solids*, London, Routledge and Kegan Paul Ltd., 1970.
- [14] LESTRIEZ, B., MAAZOUZ, A., GERARD, J.F., SAUTEREAU, H., BOITEUX, G., SEYTRE, G., KRANBUEHL, D.E., “Is the Maxwell-sillar-Wagner model reliable for describing the dielectric properties of a core-shell particle-epoxy system?”, *Polymer*, v. 38, pp. 6733-6742, 1998.