

C. Arribas<sup>a\*</sup>, A. González-González<sup>a</sup>, M.G. Prolongo<sup>a</sup>G. Bougeard<sup>a</sup>, V. Moutsios<sup>a</sup>, S.G. Prolongo<sup>b</sup><sup>a</sup>Dpto. Materiales y Producción Aeroespacial Universidad Politécnica de Madrid. Spain.<sup>b</sup>Dpto. Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de Materiales y Tecnología Electrónica. Universidad Rey Juan Carlos, Madrid. Spain.

## Fotopolimerización catiónica y postcurado térmico de nanocompuestos epoxi/TiO<sub>2</sub> y epoxi/BN

### RESUMEN

#### Historia del artículo:

Recibido 10 de Junio de 2019

En la versión revisada 20 de Junio de 2019

Aceptado 5 de Julio de 2019

Accesible online 15 de Abril de 2021

#### Palabras clave:

Epoxi cicloalifática

Óxido de titanio

Nitruro de boro

Curado ultravioleta

Las resinas epoxídicas cicloalifáticas que contienen iniciadores catiónicos activables por radiación UV forman redes termoestables al ser expuestas a la luz UV. Por otro lado debido a sus buenas propiedades mecánicas, adhesivas, estabilidad térmica y aislamiento eléctrico las resinas epoxi se utilizan ampliamente en aplicaciones eléctricas y electrónicas. La inclusión de nanopartículas cerámicas mejora las propiedades de los termoestables epoxídicos, pero puede influir en el proceso de curado. El objetivo de este trabajo es estudiar el proceso de curado de dispersiones de nanopartículas de nitruro de boro y de óxido de titanio en una resina epoxi cicloalifática fotocurable. Este estudio se ha realizado mediante foto-calorimetría (UV-DSC) y DSC tradicional. Se ha analizado el efecto de la presencia de nanopartículas de BN y TiO<sub>2</sub> en el curado ultravioleta encontrando que el curado UV no es completo, siendo necesario una etapa posterior de postcurado térmico. Se ha encontrado que el TiO<sub>2</sub> dificulta la reacción alcanzando menores conversiones totales después de ambas etapas de curado. Finalmente con el objeto de estudiar las propiedades termo-mecánicas de los nanocompuestos se han preparado probetas gruesas aplicando las dos etapas de curado UV y térmico, la presencia de nanopartículas conduce a muestras más heterogéneas. El análisis de FTIR del curado ha puesto de manifiesto que el soporte de KBr influye en la reacción de curado.

## Cationic photopolymerization and thermal post-curing of epoxy/TiO<sub>2</sub> and epoxy/BN nanocomposites

### ABSTRACT

#### Keywords:

Cycloaliphatic epoxy

Titanium oxide

Boron nitride

UV curing

Cycloaliphatic epoxy resins containing cationic initiators which are activated by UV radiation give rise to thermoset networks when are exposed to UV light. On the other hand, due to its good mechanical properties, adhesive, thermal stability and electrical insulation epoxy resins are widely used in electrical and electronic applications. The inclusion of ceramic nanoparticles improves the properties of epoxy thermosets, but can influence the curing process. The objective of this work is to study the curing process of nanoparticle dispersions of boron nitride and titanium oxide in a cycloaliphatic epoxy curable epoxy resin. This study has been carried out using photo-calorimetry (UV-DSC) and traditional DSC. The effect of the presence of BN and TiO<sub>2</sub> nanoparticles in the ultraviolet curing has been analyzed, finding that the UV curing is not complete, and a subsequent thermal post-curing stage is necessary. It has been found that TiO<sub>2</sub> hinders the reaction reaching lower total conversions after both curing stages. Finally, in order to study the thermo-mechanical properties of the nanocomposites, thick specimens were prepared by applying the two stages of UV and thermal curing, the presence of nanoparticles leading to a more heterogeneous specimens. FTIR analysis of curing has shown that the surface of KBr support influences the curing reaction.

## 1 Introducción

En aplicaciones tecnológicas, y especialmente en las eléctricas, electrónicas y recubrimientos, las resinas epoxi cicloalifáticas son muy utilizadas ya que presentan buena resistencia a la intemperie y una larga vida útil. Las reacciones de curado de estas resinas se realizan exitosamente mediante iniciadores catiónicos, y en especial los denominados fotoiniciadores catiónicos que mediante irradiación forman cationes. El curado UV de las resinas epoxídicas por polimerización catiónica presenta como ventajas respecto al curado térmico: la ausencia de disolventes, menor gasto de energía, mayor velocidad de reacción, menor calentamiento, mayor versatilidad de aplicación, mayor resistencia química. Sin embargo como en todo curado por irradiación las capas interiores en láminas gruesas pueden quedar poco curadas, debido a la limitada penetración de la luz.

Una de las resinas cicloalifáticas más utilizadas es la 3,4-epoxiciclohexilmetil 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato (ECC), que contiene enlaces éster (ver Figura 1).

En la última década se viene estudiando la utilización de nanopartículas inorgánicas para formar nanocompuestos de matriz epoxídica con propiedades físico-químicas mejoradas. En concreto las nanopartículas de nitruro de boro (BN) son adecuadas para aumentar significativamente la conductividad térmica de la matriz polimérica [1] Y nanopartículas de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), para mejorar las propiedades mecánicas con pequeña cantidad de carga [2]

En la fabricación de nanocompuestos de matriz epoxídica es necesario conocer el proceso de curado de la matriz polimérica. La presencia de nanopartículas puede modificar no solo las propiedades finales del material sino también la cinética de curado. El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia de las nanopartículas de BN y de  $\text{TiO}_2$  en el fotocurado de la resina ECC.

## 2 Experimental

### 2.1 Materiales

La resina de epoxi ECC fue suministrada por Aldrich. Como fotocatalizador (PI) se ha utilizado la mezcla de dos sales de hexafluoroantimoniato de triarilsulfonio (disolución al 50% en peso en propileno carbonato) que fue también adquirida en Aldrich. Se utilizaron nanoláminas de BN con dimensiones: espesor ~ 60-80 nm y longitud lateral ~ 600 nm, y nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  anatasa de tamaño < 25 nm. Las dimensiones se determinaron por scanning electron microscopy. Ambas nanopartículas fueron suministradas por Sigma-Aldrich.

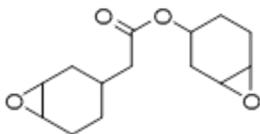


Figura 1. 3,4-epoxiciclohexilmetil 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato (ECC)

Las dispersiones de nanopartículas de BN y ZnO en ECC (5% en peso) se prepararon por sonicación con un sonicador

UP400S Hielscher (ciclos de 0,5 s con una potencia de 400 W y una amplitud del 50% durante 60 minutos). La temperatura no superó los 30°C. A las dispersiones se les añadió la cantidad apropiada de fotoiniciador (3% en peso) y se mezcló durante 5 minutos, a 22°C en la oscuridad. Las dispersiones preparadas se utilizaron para investigar la reacción de curado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y para preparar muestras para FTIR y DMTA.

### 2.2 Técnicas experimentales

Las reacciones de curado se estudian mediante un calorímetro de diferencial de barrido Mettler Toledo mod. 822e. Para estudiar las reacciones de fotopolimerización se utilizó este equipo con una lámpara de UV acoplada: Lightningcure Hamamatsu LC8. La intensidad utilizada ha sido del 20% del haz UV (~30 mW · cm<sup>-2</sup>). El fotocurado se realizó a temperatura fija siguiendo la secuencia: 2 min para estabilización + 7 min con radiación UV + 5 min para estabilización. Esta secuencia se repitió para restar la segunda a la inicial, con el fin de eliminar los efectos térmicos de la irradiación UV. El instrumento se calibró con indio y zinc y las medidas se realizaron bajo una atmósfera de nitrógeno. Se utilizaron cápsulas de aluminio abiertas de 40 µL. La masa de muestra para el estudio de los fotocurados fue 6-8.

Para las medidas termomecánicas se ha utilizado un equipo DMTA V Rheometric Scientific Instruments, las medidas se han realizado a 1 Hz en modo doble voladizo a 2°C/min.

Para la caracterización por espectroscopia infrarroja se ha utilizado un espectrofotómetro FTIR Nicolet 6700. Resultados y discusión

### 2.3 Curados en DSC

En la **Figura 2** se muestra como ejemplo algunos de los fotocurados realizados (las curvas corresponden a la resta del segundo y primer barrido en el foto DSC). En todos los casos aparece un gran pico exotérmico, que comienza inmediatamente después de iniciar la irradiación UV. La forma de los picos es similar pero el área claramente disminuye en las dispersiones con nanocargas. Aunque se mantuvo la irradiación UV 7 min, a partir de 3.5 no se detecta exotermia, es decir, la reacción se ha completado.

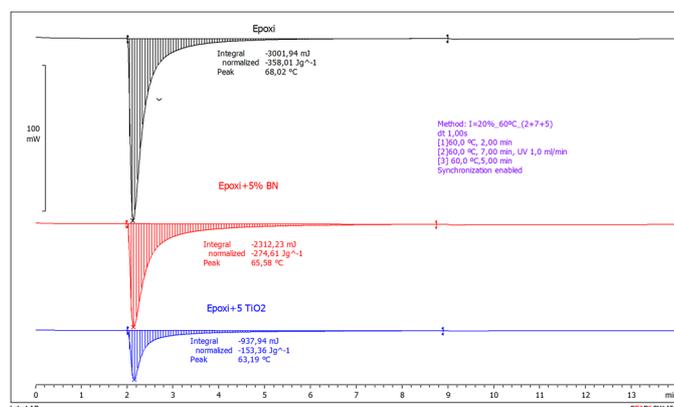
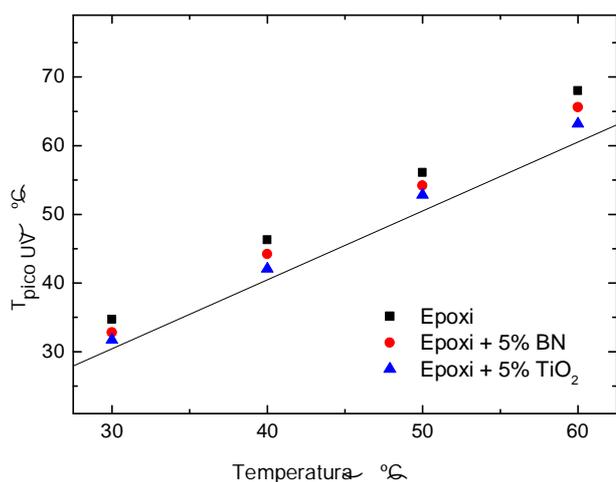


Figura 2. UV termogramas 60°C de la resina epoxi, y de las dispersiones conteniendo 5% BN y 5%  $\text{TiO}_2$

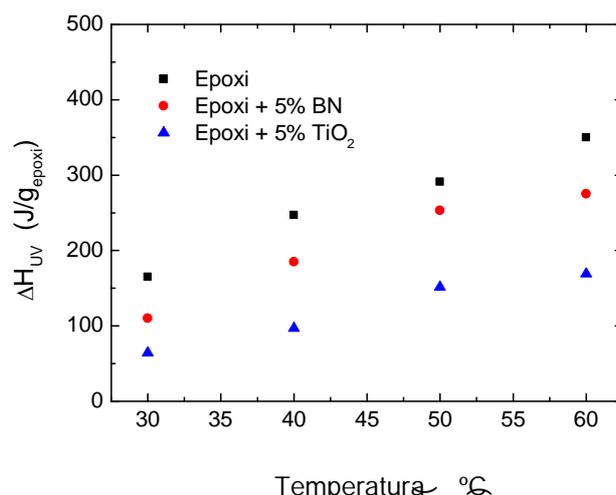


Se han realizado curados desde 30°C a 60°C y se ha encontrado que en la zona del pico la temperatura no permanece constante, produciéndose un aumento de temperatura coincidiendo con el momento en el que se libera más calor (mínimo en el termograma). En la **Figura 3** se muestra la variación de la temperatura del pico exotérmico ( $T_{picoUV}$ ) con la temperatura de curado, en esta figura se observa que  $T_{picoUV}$  es superior a la temperatura de curado y que se producen mayores desviaciones al aumentar la temperatura seleccionada para el curado UV isoterma. Esto es debido a que la reacción de curado es tan exotérmica y transcurre tan rápida que el equipo no puede mantener la temperatura constante. Además las mayores desviaciones se producen en el curado de la resina epoxi sin carga, pero al estar presente las nanopartículas cerámicas las desviaciones son menores. Esto se puede relacionar con la exotermia de curado: a mayor exotermia más desviación, y como verá a continuación esta es mayor en el orden: epoxi, dispersión de BN y la menor corresponde a las dispersiones de  $TiO_2$ . Otro efecto que puede contribuir a estas diferencias es la diferente conductividad térmica de las muestras que será menor para la resina epoxi y mayor para las dispersiones de BN.



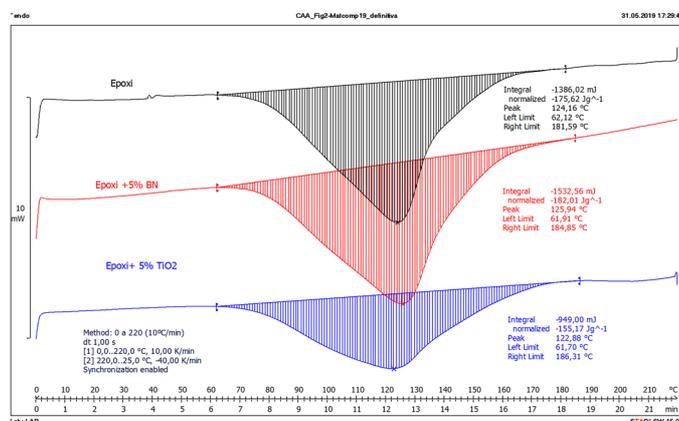
**Figura 3.** Variación de  $T_{picoUV}$  con la temperatura de curado para la resina epoxi y las dispersiones conteniendo 5% BN y 5%  $TiO_2$ .

A partir del área de los picos de curado UV se ha calculado el calor de la reacción curado UV ( $\Delta H_{UV}$ ), que se ha expresado en J/g epoxi, para descontar la masa de nanopartículas que no contribuyen a la reacción. Los resultados obtenidos para la resina epoxi, y las dispersiones conteniendo 5% ZnO y 5%  $TiO_2$  se muestran en la **Figura 4**. Se observa que al aumentar la temperatura de curado aumenta significativamente el calor desprendido. Independientemente de la temperatura del curado UV, siempre el calor desprendido por la resina epoxi sin carga es superior al desprendido en el curado de las dispersiones. Lo que se interpreta como que la presencia de las nanopartículas dificulta la reacción de curado, y este efecto es más importante para las nanopartículas de  $TiO_2$ . Es conocido que el  $TiO_2$  absorbe radiación UV, en los curados UV esta absorción hace menos eficiente el proceso.



**Figura 4.** Variación de  $-\Delta H_{UV}$  con temperatura del curado UV para la resina epoxi y las dispersiones conteniendo 5% ZnO y 5%  $TiO_2$

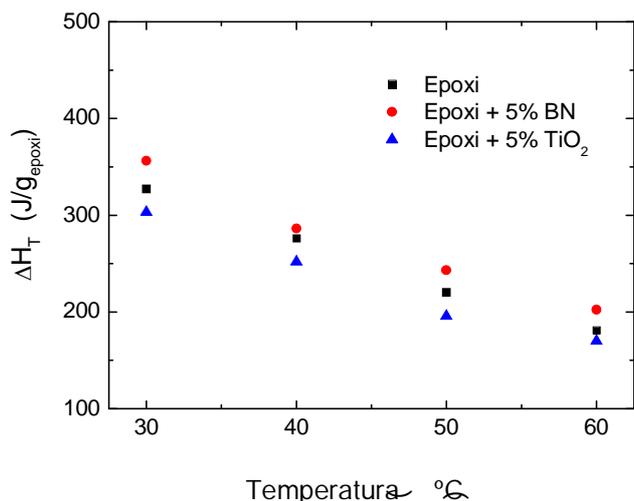
Después del curado UV para comprobar si la resina ha reaccionado totalmente se realizó un poscurado térmico en el DSC que consistió en calentar desde 0°C a 220°C a 10°C/min. La **Figura 5** muestra como ejemplo los poscurados de las muestras previamente curadas por UV a 60°C. En todas las muestras se ha producido una exotermia, que comienza a temperaturas 5-10°C superiores a la utilizada en el curado UV, indicando que el curado UV se había detenido por vitrificación de la muestra.



**Figura 5.** Termogramas del postcurado térmico de la resina epoxy, y de las dispersiones con 5% BN y 5%  $TiO_2$ .

A partir del área del pico del postcurado térmico se ha obtenido el calor de la reacción de post curado ( $\Delta H_T$ ). La variación de  $-\Delta H_T$  con la temperatura a la que se realizó el curado UV se muestra en la **Figura 6**. Comparando las figuras 4 y 6 se aprecia que cuanto mayor es  $-\Delta H_{UV}$  menor es la entalpía del postcurado ( $-\Delta H_T$ ). Como en el curado UV el calor desprendido por la resina epoxi sin carga es superior al desprendido en el curado de las dispersiones, produciendo la menor exotermia las dispersiones con  $TiO_2$ .

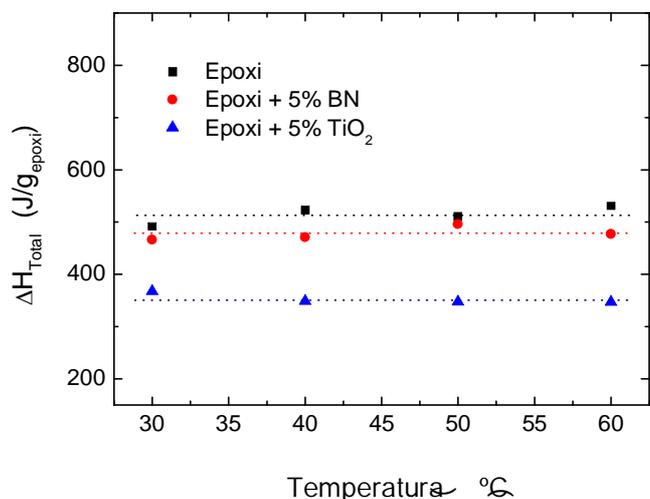




**Figura 6.** Variación de  $\Delta H_T$  con temperatura del curado UV para la resina epoxi y las dispersiones conteniendo 5% ZnO y 5% TiO<sub>2</sub>

Para evaluar la extensión del curado alcanzado después de los dos tratamientos (exposición UV isoterma + postcurado térmico) se ha calculado el calor total correspondiente a ambos procesos ( $\Delta H_{Total}$ ). En la **Figura 7** se muestran los valores obtenidos para  $-\Delta H_{Total}$  en función de la temperatura a la que se realizó el curado UV, puede apreciarse que apenas hay cambios con  $T_{UV}$ , siendo los valores medios:  $\Delta H_{Total} = -510$  J/g epoxi,  $\Delta H_{Total} = -480$  J/g epoxi,  $\Delta H_{Total} = -350$  J/g epoxi para la resina epoxi sin carga, y para las dispersiones con 5% BN y 5% TiO<sub>2</sub> respectivamente. La presencia de nanopartículas dificulta el curado total y especialmente las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, debido a la menor extensión de reacción en el curado UV (menor  $-\Delta H_{UV}$ ).

Con los valores  $\Delta H$  obtenidos y teniendo en cuenta el valor teórico para la reacción de grupos epoxi:  $\Delta H_{teórico} = -94.5$  kJ/mol grupo epoxi [3] que referida a la resina ECC utilizada es 680 J/g epoxi, se ha obtenido el grado de curado alcanzado en cada sistema resultando: 75%, 70% y 50% para la resina epoxi sin carga, y para las dispersiones con 5% BN y 5% TiO<sub>2</sub> respectivamente.

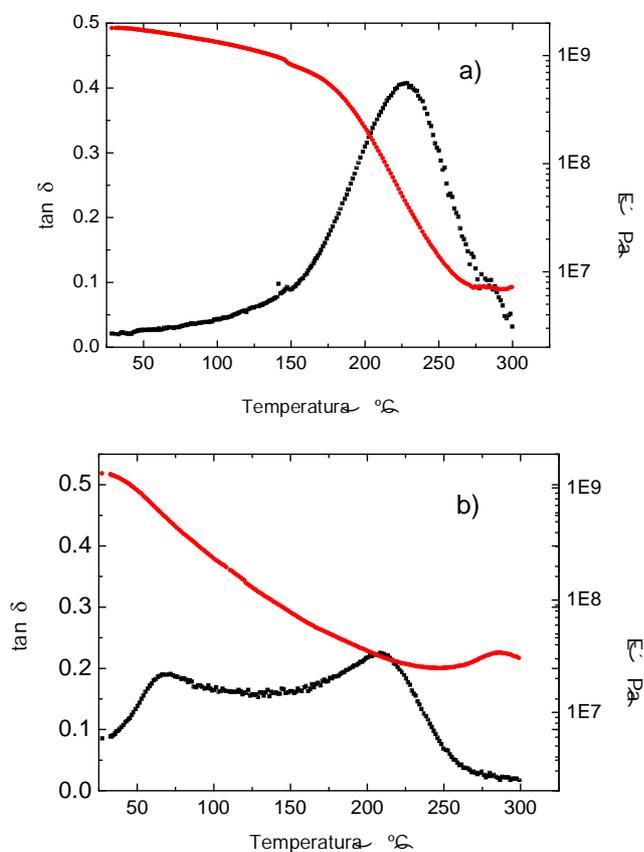


**Figura 7.** Variación de  $\Delta H_{Total}$  con temperatura del curado UV para la resina epoxi y las dispersiones conteniendo 5% ZnO y 5% TiO<sub>2</sub>

## 2.4 DMTA

Para estudiar las propiedades termo-mecánicas de los materiales curados, se prepararon probetas de epoxi sin carga y nanocompuesto con 5% BN, de dimensiones: 30x10x1 mm. Para ello en moldes de aluminio las mezclas reactivas se irradiaron con luz UV durante 20 a 25-30 mW / cm<sup>2</sup> (50% de intensidad en lámpara similar al del foto DSC). Posteriormente como en el estudio de curado se comprobó que era necesario realizar un postcurado térmico, las muestras se mantuvieron en el horno a 140°C durante 8 horas. Además, en el caso de los nanocompuestos si no se realiza esta etapa de postcurado térmico las probetas no quedan endurecidas, y presentan una capa exterior rígida (50-70 μm) y el interior líquido viscoso.

La **Figura 8** muestra la variación del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y de la tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ) para ambas muestras, las temperaturas a las que aparecen los máximos en  $\tan \delta$  se asocian con la temperatura de transición vítrea de la red epoxídica ( $T_g$ ). Se puede observar que el termoestable epoxi solo presenta un pico de  $\tan \delta$ , lo que evidencia la formación de una red polimérica homogénea ( $T_g$  alrededor de 205°C), las muestras curadas que contienen BN muestran dos picos  $\tan \delta$ , que se pueden relacionar con regiones con diferente grado de curado. El pico a temperaturas más altas se debe a las zonas más reticuladas (con mayor  $T_g$ ), el otro pico que aparece a temperatura más baja se debe a zonas con menor grado de reticulación (con una  $T_g$  baja de alrededor de 80°C). Los resultados del DMTA indican que las nanopartículas de BN evitan el curado homogéneo en toda la muestra.

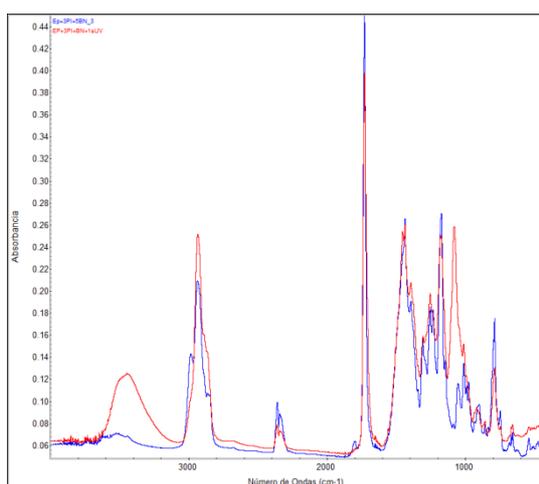
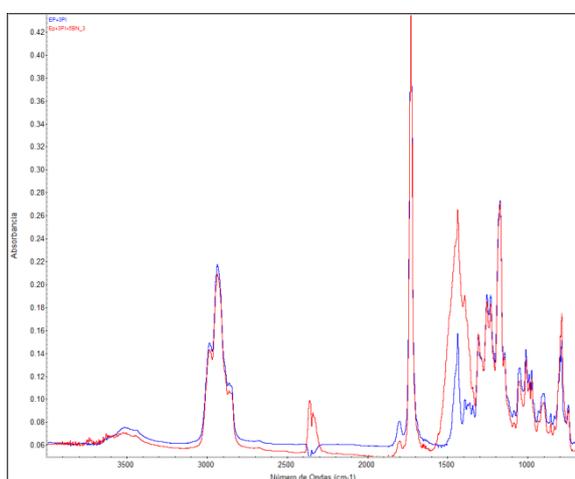


**Figura 8.** Variación de (●)  $E'$  y (■)  $\tan \delta$  con temperatura para: a) termoestable epoxi y b) nanocompuesto con 5% BN.



## 2.1 FTIR

Para caracterizar los cambios que se producen durante el curado UV se depositó una fina película sobre un cristal de KBr registrando el espectro de transmisión antes y después de la irradiación con UV durante 1s. En la **Figura 8a** se muestran los espectros de transmisión de las mezclas reactivas Epoxi y de la dispersión con 5%BN. Se observa que la banda más intensa a  $1730\text{ cm}^{-1}$  que se debe al grupo carbonilo de la resina epoxi. Las bandas correspondientes al grupo epoxi aparecen a  $2990\text{ cm}^{-1}$ ,  $905\text{ cm}^{-1}$ ,  $810\text{ cm}^{-1}$  y  $750\text{ cm}^{-1}$ . La presencia del BN en la mezcla da lugar a una banda ancha centrada en  $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$  que es característica del BN hexagonal. La Figura 8b muestra los espectros de la dispersión con 5% de BN antes y después de la exposición a UV. Se observa que después de la irradiación aumenta la banda OH ( $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ ) y como era esperado disminuyen las bandas del grupo epoxi.



**Figura 8.** Espectros de FTIR de: a) epoxy (—) y dispersión con 5%BN (—) sin curar. b) dispersión con 5%BN antes (—) y después del curado UV durante 1s (—)

Se han realizado además espectros de las probetas de DMTA por reflectancia total atenuada (ATR) y de muestras curadas sobre cristal de KBr. Encontrando que las muestras curadas sobre KBr presentan diferente compostamiento que las muestras de DMTA. En concreto la banda de OH es más intensa en las muestras curadas sobre KBr y la banda del

éter que se forma durante el curado situada a  $1080\text{ cm}^{-1}$  es más intensa en las muestras de DMTA. Concluyendo que el KBr y más probablemente el agua absorbida sobre el KBr ayuda a abrir los grupos epoxi, originado el aumento de la banda de OH. De esta forma en las muestras curadas sobre KBr el termoestable contiene menos proporción de grupos éter y mayor de grupos hibroxilo.

## 3 Conclusiones

- En el curado UV de resina ECC y de las dispersiones con 5% BN y 5%  $\text{TiO}_2$  es tan exotérmico y transcurre en tan breve tiempo que en los curados isotermos en DSC la temperatura  $T_{\text{picoUV}}$  es superior a la temperatura de curado.
- El curado UV de resina ECC y de las dispersiones con 5% BN y 5%  $\text{TiO}_2$  no es completo, siendo necesario realizar un postcurado térmico para alcanzar altas conversiones que no llegan al 100%. Para cada sistema, en el rango de temperaturas de curado UV estudiado, el calor total de reacción (UV + postcurado) permanece constante.
- El BN y el  $\text{TiO}_2$  interfieren en la reacción de curado UV de la ECC siendo el calor desprendido por la resina epoxi sin carga superior al desprendido en el curado de las dispersiones, produciendo la menor exotermia las dispersiones con  $\text{TiO}_2$ , lo que se ha atribuido a que el  $\text{TiO}_2$  absorbe radiación UV, haciendo menos eficiente el proceso.
- Para las muestras sometidas a curado UV y posterior curado térmico, el BN interfiere en la reacción de curado, mientras que el termoestable epoxi solo presenta una  $T_g$ , lo que evidencia la formación de una red polimérica homogénea, las muestras curadas que contienen BN muestran dos  $T_g$ s, que se pueden relacionar con regiones con diferente grado de curado.
- Se han evidenciado los cambios durante el curado por FTIR y se ha encontrado que el soporte KBr influye en el curado, en las muestras curadas sobre KBr el termoestable contiene menos proporción de grupos éter y mayor de grupos hibroxilo.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad de España (Proyectos: MAT2016-78825-C2).

## Referencias

- [1] Isarn, I.; Massagués, L.; Ramis, X.; Serra, À Ferrando, F. *Composites. Part A*, 103, 35-47 (2017)
- [2] M.S.Goyat, S.Rana, Sudipta Halder, P.K.Ghosh. *Ultrasonics Sonochemistry*. 40, Part A, 861-873 (2018)
- [3] B. Golaz, V. Michaud, Y.Leterrier, J.A.E. Manson. *Polymer* 53, 2038-2048 (2012)

