

# Nuevo nanocomposite de líquido iónico prótico en matriz epoxi

(Recibido: 03/05/2016; Aceptado: 01/10/2016)

Avilés González M.D.<sup>1</sup>; Carrión Vilches F.J.<sup>2</sup>; Bermúdez Olivares M.D.<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup> Grupo 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: mdolores.aviles@upct.es

**Resumen.** En el presente estudio, se ha preparado un nuevo nanocomposite de matriz epoxi modificada mediante la adición de un líquido iónico prótico. Se han determinado sus propiedades térmicas, dinámico-mecánicas y su dureza. También, se ha evaluado su comportamiento frente a fricción y desgaste mediante ensayos tribológicos en configuración de punzón sobre disco, obteniéndose mejoras sustanciales con respecto a la resina epoxi sin modificar. Además, se ha realizado un estudio superficial para determinar la distribución del líquido iónico en el interior de la matriz epoxi.

**Palabras clave.** Desgaste y lubricación; Líquidos iónicos próticos; Nanocomposites; Resina epoxi.

**Abstract.** In the present study, we have prepared a new nanocomposite of epoxy resin modified by addition of a protic ionic liquid. Its thermal and dynamic-mechanical properties have been determined, and also its hardness. Friction and wear resistance have been evaluated by pin-on-disc tribological test, and if we compare its tribological performance with that of neat epoxy resin, better results have been found. Moreover, we have done a superficial study to determinate the ionic liquid distribution in the epoxy matrix.

**Keywords.** Epoxy resin; Nanocomposite; Protic ionic liquid; Wear and lubrication

## 1. Introducción

Las resinas epoxi (RE) son polímeros termoestables que poseen una gran cantidad de aplicaciones gracias a las propiedades que presentan, como su estabilidad térmica, su facilidad de procesado, su alta resistencia eléctrica o su elevada dureza (Brostow *et al.*, 2009). Sin embargo, estos materiales también poseen una elevada fragilidad, que unida a su incapacidad de autolubricación, hacen que su comportamiento tribológico sea bastante pobre.

Los líquidos iónicos (LIs) son sales de bajo punto de fusión que en los últimos años han sido objeto de estudio de numerosas investigaciones debido a las propiedades físico-químicas que poseen, que los hacen excelentes agentes lubricantes.

Además, los LIs se pueden clasificar en dos grupos, próticos y apróticos, según la existencia o no de protones con elevada movilidad dentro de la molécula. Gracias a la presencia de estos protones se favorece la creación de una red de enlaces de hidrógeno (Miran *et al.*, 2011).

Los líquidos iónicos próticos (LIP) se obtienen a través de un proceso de síntesis sencillo, poseen un coste considerablemente bajo y además, tienen menor toxicidad que los líquidos iónicos apróticos, por lo que pueden suponer una alternativa muy interesante a éstos últimos.

En recientes publicaciones se demuestra que los líquidos iónicos son capaces de modificar la superficie de nanofases, como nanopartículas

cerámicas, nanotubos de carbono o grafeno y mejorar la compatibilidad de dichas nanofases con matrices poliméricas. De esta manera, se han logrado obtener nuevos nanocomposites con menores coeficientes de fricción y tasas de desgaste.

De hecho, los LIs han sido empleados en la preparación y modificación de resinas epoxi, lográndose nuevos nanocomposites con mejores propiedades tribológicas, tal y como demuestran Saurín *et al.*, (2014) mediante la adición de líquido iónico aprótico, 1-Octil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato y otras nanofases a una matriz epoxi. Además, este nanocomposite presenta un comportamiento de autorecuperación frente a la abrasión (Saurín *et al.*, 2015).

El objetivo del presente trabajo es determinar el efecto de la adición de un líquido iónico prótico (respetuoso con el medio ambiente, menos costoso y más fácil de obtener) a una resina epoxi. Se evaluarán las propiedades térmicas, dinámico-mecánicas y tribológicas del nuevo nanocomposite en relación a los resultados obtenidos para la resina epoxi sin modificar (RE) publicados con anterioridad (Saurín, *et al.*, 2014).

## 2. Materiales y Métodos

Se ha realizado un nanocomposite de matriz epoxi modificado con un 9% en peso de líquido iónico prótico. Dicho LI fue suministrado por el Dr. M. Iglesias (Universidad de Bahía, Brasil) y se ha utilizado en estado de recepción.

La preparación de probetas de resina epoxi sigue la norma UNE-EN ISO 3673-2. Para ello, se ha tomado una cantidad de prepolímero al que se añade el LIP. Dicha mezcla se agita durante 30s con ayuda del dispersador IKA Digital Ultra Turraxa a 1600 rpm. Posteriormente, se añade el endurecedor (28% en peso), se aplica vacío y se agita durante un minuto a una velocidad de 1000rpm. A continuación, la mezcla obtenida se vierte sobre el molde, y se procede a su curado en estufa durante dos horas a 60°C, y después, se somete a una etapa de postcurado de veinticuatro horas a temperatura ambiente.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC 822e de Mettler Toledo) se ha empleado para la obtención de la temperatura de Transición Vítea (Tg). Para ello, se prepararon muestras de 10mg, las cuales se sometieron a un programa de temperatura controlado, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de N<sub>2</sub> con un flujo de 50mL/min.

Mientras que la temperatura de degradación (Td) fue determinada mediante análisis termogravimétrico, empleando la termobalanza TGA-50 de Shimadzu, con muestras de 10mg en régimen dinámico a 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 800°C, en atmósfera de N<sub>2</sub> (50ml/min).

Los valores de dureza Shore fueron determinados con el microdurómetro TH210 Shore D.

El análisis dinamo-mecánico (DMA) se realizó bajo configuración de viga empotrada sobre probetas de dimensiones (30 x 7 x 3,5 mm), con el equipo TA Q800DMA. Los valores de temperatura de transición vítea (Tg) se determinaron con frecuencia oscilatoria de 1Hz, con una tensión del 1%, durante un rango de temperaturas desde 30°C a 120°C y una velocidad de calentamiento de 3°C/min.

Los ensayos de fricción se llevaron a cabo en el tribómetro ISC-200 PC en configuración punzón sobre disco usando probetas cuadradas (30mm de lado x 3,5mm de espesor) contra bola de acero AISI 316L (210HV de dureza) con 0,8mm de radio, en seco, es decir, sin lubricación externa. La carga normal aplicada fue de 0,49N, con velocidad de deslizamiento de 0,1m/s, radio de giro de 9mm y distancia de deslizamiento de 500m.

Las huellas de desgaste y topografía superficial de la muestra se estudiaron gracias al perfilómetro óptico de no contacto Talysurf CLI.

Se emplea el espectrofotómetro infrarrojo, (Vertex 70/70v de Bruker) acoplado a un microscopio óptico (Olympus SD3045) para determinar los grupos funcionales presentes en el líquido iónico y estudiar la distribución de la nanofase en el interior de la matriz epoxi.

### 3. Resultados y Discusión

#### 3.1. Propiedades térmicas y dureza del nanocomposite.

Como se puede observar en la Tabla 1, la temperatura de descomposición de la resina epoxi con un 9% de LIP es mayor que en la resina pura, mientras que la temperatura de transición vítea se reduce. Además, se observa que la adición del LI provoca una disminución de la dureza Shore D (Tabla 2).

Tabla 4. Propiedades Térmicas y Dureza.

	Temperatura de Descomposición (Td) (°C)	Temperatura de Transición Vítea (Tg) (°C)
RE	344	92
RE+9%LIP	372	82

Tabla 5. Dureza Shore.

	Dureza Shore D
RE	82,9 (±0,3)
RE+9%LIP	77,7 (±1,5)

#### 3.2. Propiedades dinámico-mecánicas

Se comparan las propiedades dinámico-mecánicas de la resina epoxi pura (RE) con las obtenidas para el nuevo nanocomposite.

La adición de un 9% de líquido iónico prótico a la resina epoxi supone una disminución del módulo de almacenamiento 875,0MPa (60,36°C) con respecto a la resina sin modificar 940,6 MPa (60,45°C) (Fig.1).

Como se puede observar en la figura 2, el módulo de pérdidas experimenta una disminución importante pasando de 289,6MPa (62,46°C) de la RE hasta los 187,6 MPa (62,53°C) del nuevo nanocomposite. Con respecto al resultado obtenido para la tangente  $\delta$ , se puede ver una reducción de su valor si se compara con el obtenido para la resina epoxi pura (Fig. 3).

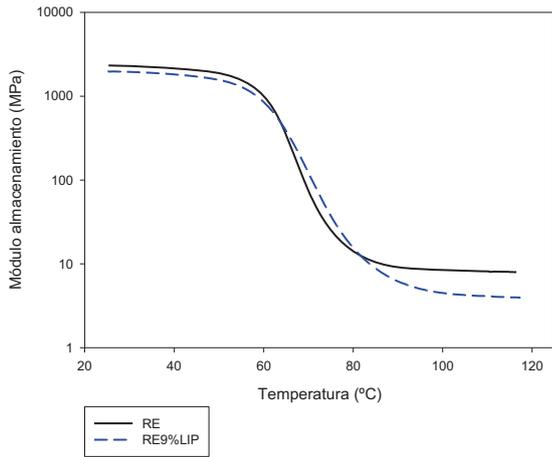


Fig. 16. Propiedades Dinámico-Mecánicas. Módulo de Almacenamiento.

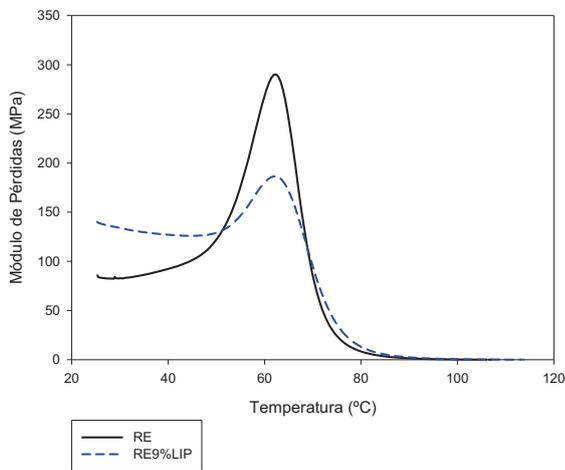


Fig. 17. Propiedades Dinámico-Mecánicas. Módulo de Pérdidas.

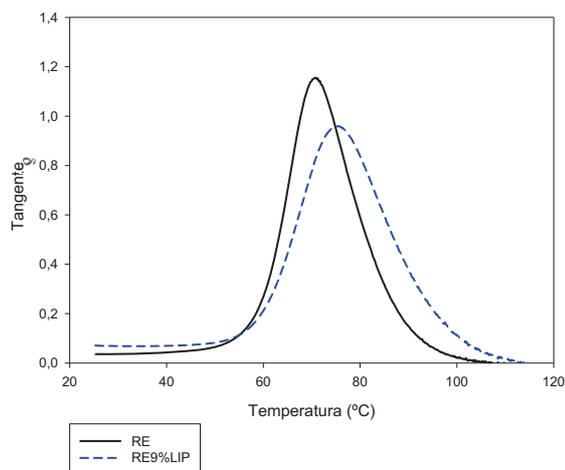


Fig. 18. Propiedades Dinámico-Mecánicas. Tangente  $\delta$ .

### 3.3. Distribución de la nanofase

Se muestra en la figura 4 la superficie del material mediante microperfilometría. Se puede observar la gran porosidad que presenta el material.

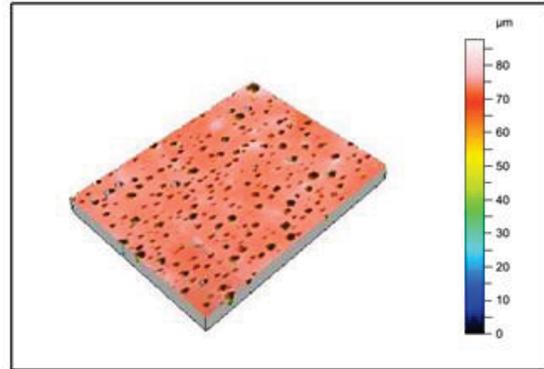


Fig. 19. Topografía superficial RE+9%LIP.

Como se puede ver en la figura 5, obtenida mediante microscopía óptica, el LI se aloja en los poros del material. Dicha afirmación queda comprobada al realizar un análisis de infrarrojo, ya que, como se puede observar en la figura 6, el espectro presenta las mismas bandas de absorción infrarroja que el líquido iónico prótico. Las bandas de absorción que aparecen a una longitud de onda de  $3200\text{cm}^{-1}$  se puede asignar a  $\nu(\text{OH})$ , mientras que los picos que corresponden al  $2960$  y  $2838\text{cm}^{-1}$  se asignan a  $\nu(\text{NH})$  y  $\nu(\text{CH})$  respectivamente. Las bandas que se observan a  $1555$  y  $1460\text{cm}^{-1}$  se corresponden con  $\nu(\text{OCO})$  asimétrico y simétrico.

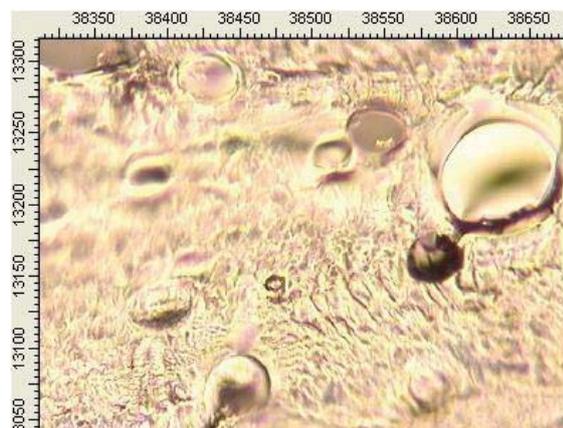


Fig. 20. Micrografía Óptica RE+9%LIP.

### 4. Conclusiones

La adición de un 9% de LI prótico a la resina epoxi provoca una mejora en el coeficiente de fricción y en la tasa de desgaste con respecto a la resina epoxi pura. Además, se produce un aumento en la temperatura de descomposición. Con respecto a las propiedades dinámico-mecánicas del nuevo nanocomposite, se aprecia la disminución de los valores de módulo de almacenamiento, módulo de pérdidas y tangente de  $\delta$ .

Debido a la baja compatibilidad del LI con la matriz polimérica, por la presencia de grupos más polares, éste se segrega de manera que el nuevo nanocomposite es mucho más poroso.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO, España), el programa EU FEDER (MAT2014-55384-P) y la Fundación Séneca Agencia de Ciencia y 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) por su apoyo financiero. María Dolores Avilés González agradece a MINECO por la beca concedida por dicho organismo (Beca del Programa de Formación de Personal de Investigación BES-2015-0035).

### Referencias

- [1] Saurín, N., Sanes, J., Bermúdez, M.D. (2014) “Effect of graphene and ionic liquid additives on the tribological performance of epoxy resin”. *Tribol. Lett.* 56, 133–142
- [2] Brostow, W., Dutta, M., Rusek, P. (2009) “Modified epoxy coatings on mild steel: tribology and surface energy”. *Eur. Polym. J.* 46, 2181–2189
- [3] Saurín, N., Sanes, J., Bermúdez, M.D. (2015) “Self-healing of abrasion damage in epoxy resin-ionic liquid nanocomposites” *Tribol. Lett.* 58, 4
- [4] Miran M.S., Kinoshita H., Yasuda T., Abu Bin M., Susanz H., Watanabe M. (2011) “Hydrogen bonds in protic ionic liquids and their correlation with physicochemical properties”, *Chemical Communications* 47 12676-12678

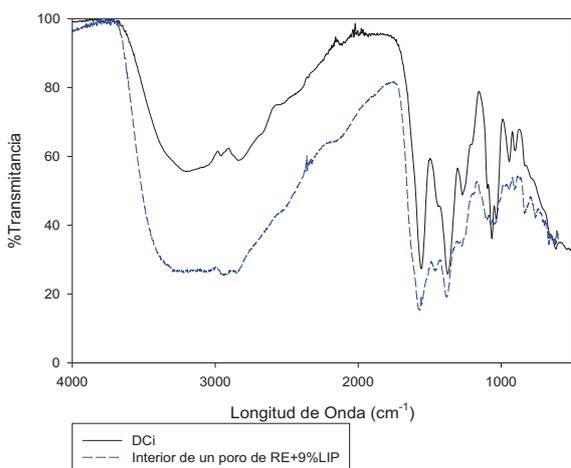


Fig. 21. Comparativa Espectro Infrarrojo.

### 3.4. Resultados tribológicos mediante de Ensayos Punzón sobre Disco.

En la Fig. 7, se observan las curvas de fricción de la resina epoxi pura y la de la resina con un 9% de LIP. Se comprueba que la adición del líquido iónico prótico provoca la disminución del coeficiente de fricción y de la tasa de desgaste (Tabla 3).

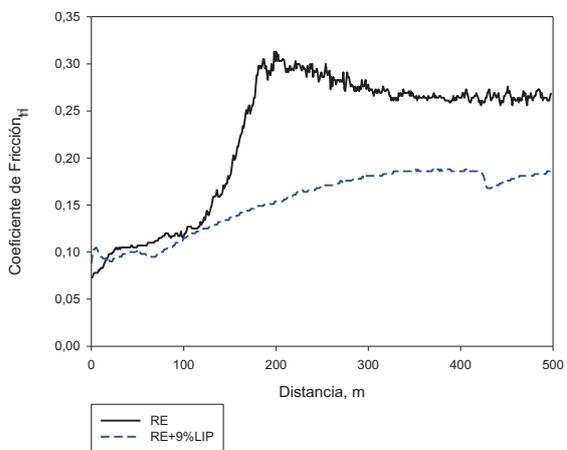


Fig. 22. Ensayos de Fricción.

Tabla 6. Coeficientes de Fricción y Tasas de Desgaste

	Coeficiente de Fricción (200m)	Tasa de Desgaste (mm <sup>3</sup> /N·m)
RE	0,313	8,09·10 <sup>-4</sup> (2,35·10 <sup>-4</sup> )
RE+9%LIP	0,154	No Apreciable