



UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA

Facultad de Ingeniería

**Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales
(INTEMA)**

“Polímeros inteligentes basados en aceite de tung”

Trabajo de tesis presentado por:

Cintia Meiorin

Para optar al grado académico de:

Doctor en Ciencia de Materiales

Directora: Dra. Mirna A. Mosiewicki

Co-directora: Dra. Mirta I. Aranguren

Mar del Plata, Febrero de 2013

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA

Facultad de Ingeniería

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales

(INTEMA)

“Polímeros inteligentes basados en aceite de tung”



Trabajo de tesis presentado por:

Cintia Meiorin

Para optar al grado académico de:

Doctor en Ciencia de Materiales

Directora: Dra. Mirna A. Mosiewicki

Co-directora: Dra. Mirta I. Aranguren

Mar del Plata, Febrero de 2013



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Agradecimientos

Especialmente a mis directoras de tesis Dra. Mirna Mosiewicki y Dra. Mirta Aranguren por su tiempo, dedicación, apoyo, paciencia y motivación. Por el valor que han tenido sus consejos y sugerencias en mi formación académica.

A mis compañeros de trabajo y amigos de la División Polímeros por el tiempo compartido durante estos años, en especial a Jose por su amistad y sus innumerables consejos.

A mis amigas de toda la vida por estar siempre presentes.

A mi novio y mi familia, en especial a mis padres, por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi educación, tanto académica, como de la vida, por su incondicional apoyo siempre.

Resumen

El objetivo general de esta Tesis ha sido el desarrollo y caracterización de materiales poliméricos con propiedades funcionales y/o estructurales a partir de recursos naturales renovables de amplia disponibilidad y bajo costo. La selección de la materia prima de origen vegetal se realizó considerando su estructura química. De esta manera se partió de un aceite de tung sin modificación química capaz de entrecruzar con diferentes comonómeros insaturados por medio de una polimerización catiónica lo que permitió obtener diferentes materiales con capacidad de amortiguación mecánica o con memoria de forma y todos ellos con alto contenido de componentes bio-derivados. Uno de los comonómeros utilizados fue sintetizado durante este trabajo de tesis a partir del mismo aceite de tung.

Se establecieron las condiciones de síntesis del monómero bioderivado y las condiciones de polimerización catiónica de los copolímeros, realizando una caracterización detallada de los productos intermedios y del producto final. Posteriormente, se realizó una caracterización térmica, mecánica, morfológica y de memoria de forma de los copolímeros obtenidos de diferente composición.

A continuación se realizó un estudio del envejecimiento de los copolímeros mediante su caracterización a distintos tiempos luego de su preparación.

Además, se realizó la síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita para luego dar lugar a la formulación de nanocompuestos funcionales con propiedades magnéticas. Para estos nanocompuestos se realizó la misma caracterización que para los copolímeros no reforzados, así como también la caracterización magnética de los mismos.

Abstract

The main goal of this Thesis has been the development and characterization of polymeric materials with functional and/or structural properties from renewable resources of wide availability and low cost.

The chemical structure of the bio-generated molecules was considered for the selection of the raw-materials. Thus, tung oil (an unsaturated triglyceride) with the ability of reacting with different insaturated co-monomers by cationic polymerization was selected. As a result, different materials were obtained, presenting damping capacity and/or shape memory behavior and all of them with high contents of bio-components. One of the used co-monomers was synthesized during this thesis work from the same tung oil.

In the first part of this work, the synthesis conditions of the bio-monomer and the conditions of the cationic polymerization were established, and a detailed characterization of the intermediate and final products was presented.

In the second part of the thesis, the thermal, mechanical, morphological and shape memory characterizations of the copolymers obtained at various different compositions were reported.

Then, a study of the copolymer aging was carried out, by following the evolution of the properties of the composites with time.

Besides, the synthesis and characterization of magnetite nanoparticles was presented. These particles were further incorporated in the formulation of nanocomposites with magnetic properties. The characterization of these materials included the same series of tests than that of the copolymers, with addition of the measurement and analysis of their magnetic properties.

ÍNDICE

ÍNDICE

CAPÍTULO I: Introducción y objetivos	1
I.1. Objetivo y resumen de metas alcanzadas	3
I.2. Biopolímeros	4
I.2.1. Aceites vegetales: Características	6
I.2.2. Aceite de Tung	7
I.2.3. Materiales poliméricos a partir de aceites vegetales	8
I.2.4. Polimerización catiónica del aceite de tung. Nuevos monómeros derivados de aceites vegetales	10
I.2.5. Envejecimiento de Polímeros	12
I.2.5.1. Envejecimiento físico	13
I.2.5.2. Envejecimiento químico	14
I.3. Polímeros con memoria de forma	16
I.4. Materiales magnéticos	18
I.4.1. Ferrofluidos	21
I.4.2. Superparamagnetismo. Ciclos de histéresis y curvas de magnetización	23
I.4.3. Curvas Zero Field Cooling (ZFC) – Field Cooling (FC)	26
I.5. Nanopartículas en materiales poliméricos	27

ÍNDICE

CAPÍTULO II: Reactivos	29
II.1. Reactivos utilizados	31
II.1.1. Reactivos utilizados en la síntesis del metil ester de aceite de tung (ME)	31
II.1.2. Reactivos utilizados en la copolimerización catiónica entre el aceite de tung y el monómero elegido	31
II.1.3. Reactivos utilizados para la síntesis de magnetita	32
II.2. Caracterización de los reactivos	32
II.2.1. Aceite de tung (AT)	32
II.2.1.1. Cromatografía de exclusión de tamaños (SEC)	33
II.2.1.2. Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)	33
II.2.1.3. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (^1H NMR)	34
II.2.1.4. Valor ácido y de saponificación	36
II.2.2. Metil ester de aceite de tung (ME)	37
II.2.2.1. Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)	38
II.2.2.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (^1H NMR)	39
II.2.2.3. Valor ácido y de saponificación	41
II.2.3. Aceite de soja epoxidado acrilatado (AESO)	42
II.2.3.1. Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)	42

ÍNDICE

II.2.3.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (^1H NMR)	43
II.2.3.3. Valor ácido y de saponificación	45
II.3. Conclusiones	45
CAPÍTULO III: Materiales a partir de la copolimerización catiónica de aceite de tung y estireno / divinilbenceno	47
III.1. Copolímeros de AT/E	49
III.1.1. Caracterización de las sustancias solubles aisladas por extracción Soxhlet	50
III.1.2. Caracterización química de los materiales	54
III.1.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)	55
III.1.4. Ensayos dinámicos-mecánicos (DMA)	57
III.1.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	61
III.1.6. Propiedades mecánicas y de memoria de forma	63
III.1.7. Morfología de los copolímeros de AT/E	69
III.2. Copolímeros de AT/DVB	70
III.2. 1. Ensayos dinámicos-mecánicos (DMA)	71
III.2. 2. Propiedades mecánicas y de memoria de forma	73
III.3. Copolímeros de AT/E/DVB	76
III.3.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)	77
III.3.2. Ensayos dinámicos-mecánicos (DMA)	78

ÍNDICE

III.3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	80
III.3.4. Propiedades mecánicas y de memoria de forma	83
III.3.5. Morfología de los copolímeros de AT/E/DVB	86
III.4. Conclusiones	87
CAPÍTULO IV: Envejecimiento de copolímeros basados en aceite de tung	89
IV.1. Análisis dinámico-mecánico (DMA)	91
IV.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	93
IV.3. Caracterización química de los materiales	94
IV.4. Propiedades mecánicas y de memoria de forma	96
IV.5. Conclusiones	110
CAPÍTULO V: Materiales obtenidos a partir de la modificación/copolimerización catiónica de aceite de tung con monómeros biogenerados	113
V. Copolímeros de AT y monómeros basados en aceites vegetales	115
V.1. Copolímeros de AT/ME y [AT/ME]/DVB	116
V.1.1. Comparación de la estructura química entre un copolímero preparado con E y uno preparado con ME como comonómero.	116
V.1.2. Ensayos dinámicos-mecánicos (DMA)	118
V.1.3. Propiedades mecánicas y de memoria de forma	121
V.1.4. Morfología de los copolímeros de AT/ME y [AT/ME]/DVB	123
V.2. Polímeros de AT/AESO y [AT/AESO]/DVB	124

ÍNDICE

V.2.1. Comparación de la estructura química entre un polímero basado en AT y copolimerizado con E y otro modificado con AESO.	124
V.2.2. Ensayos dinámicos-mecánicos (DMA)	125
V.2.3. Propiedades mecánicas y de memoria de forma	131
V.3. Conclusiones	133
CAPÍTULO VI: Nanocompuestos funcionales basados en aceite de tung y magnetita	135
VI. Nanocompuestos preparados con magnetita.	137
VI.1. Síntesis y caracterización de las nanopartículas de magnetita	138
VI.1.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	138
VI.1.2. Difractometría de Rayos X (DRX)	140
VI.1.3. Espectroscopia FT-IR	141
VI.1.4. Análisis Termogravimétrico (TGA)	142
VI.1.5. Ferrofluidos	145
VI. 2. Caracterización de los nanocompuestos	145
VI.2.1. Nanocompuestos de AT/E	145
VI.2.1.1. Análisis termogravimétrico (TGA)	146
VI.2.1.2. Ensayos dinámicos-mecánicos (DMA)	147
VI.2.1.3. Propiedades mecánica y memoria de forma	151
VI.2.1.4. Caracterización magnética de los nanocompuestos	153

ÍNDICE

VI.2.1.5. Morfología de los copolímeros de AT/E con agregados de 1 y 9% de MNP.	162
VI.2.2. Nanocompuestos basados en AT y comonomero biogenerado	164
VI.2.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA)	165
VI.2.2.2. Ensayos dinámicos-mecánicos (DMA)	166
VI.2.2.3. Propiedades mecánicas y memoria de forma	169
VI.2.2.4. Caracterización magnética de los nanocompuestos	170
VI.3. Conclusiones	175
CAPÍTULO VII: Conclusiones finales	177
VII.1. Materiales a partir de la copolimerización catiónica de aceite de tung y estireno / divinilbenceno	179
VII.2. Materiales obtenidos a partir de la copolimerización catiónica de aceite de tung y comonómeros biogenerados	180
VII.3. Nanocompuestos funcionales basados en aceite de tung y magnetita	181
VII.4. Trabajo futuro	181
ANEXO: Técnicas y equipos	183
A. 1. Métodos	185
A.1.1. Preparación de los copolímeros de aceite de tung	185
A.1.3. Preparación de las nanopartículas de magnetita	185
A.1.3. Preparación de los nanocompuestos	186
A.2. Técnicas	187

ÍNDICE

A.2.1.Extracción Soxhlet	187
A.2.2. Determinación del Valor Ácido	187
A.2.3. Determinación del Valor de Saponificación	188
A.2.4. Cromatografía de Exclusión de Tamaños (SEC)	189
A.2.5. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	189
A.2.6. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (^1H NMR)	189
A.2.7. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	190
A.2.8. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	190
A.2.9. Difractometría de rayos X (DRX)	190
A.2.10. Análisis Termogravimétrico (TGA)	191
A.2.11. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	191
A.2.12. Análisis Dinámico Mecánico (DMA)	191
A.2.13. Ensayos de tracción	192
A.2.14. Análisis de las propiedades magnéticas	194
Referencias bibliográficas	197

CAPÍTULO I

Introducción y objetivos

CAPÍTULO I

Introducción y objetivos

En este capítulo introductorio, se presentan los objetivos generales del trabajo de tesis y una revisión crítica de artículos publicados en revistas y libros de libre circulación, que permiten apreciar el estado actual del conocimiento en el tema.

I.1. Objetivo y resumen de metas alcanzadas

El objetivo de esta tesis ha sido la síntesis y caracterización de materiales poliméricos con propiedades funcionales y/o estructurales a partir de recursos naturales renovables. Para ello se partió de un aceite de tung no modificado capaz de entrecruzar con diferentes comonómeros insaturados por medio de la polimerización catiónica, lo que permitió obtener diferentes materiales con capacidad de amortiguación mecánica o con memoria de forma y todos ellos con alto contenido de componentes bio-derivados. Uno de los comonómeros utilizados fue obtenido durante este trabajo a partir de aceite de tung modificado químicamente. Además, se consideró la formulación de nanocompuestos a partir de estos polímeros y nanomagnetita para obtener materiales funcionales con propiedades magnéticas. Se trabajó para contribuir a la comprensión de los fenómenos y variables que controlan las características fisicoquímicas, morfológicas, térmicas y mecánicas que influyen, en mayor medida, las propiedades finales de estos nanocompuestos.

I.2. Biopolímeros

El estudio de alternativas para una mejor y mayor utilización industrial de los recursos renovables disponibles, constituye una creciente necesidad para el desarrollo de nuevos materiales poliméricos que son comercialmente interesantes debido al bajo costo y amplia disponibilidad de las materias primas, su potencial biodegradabilidad y su consecuente aporte al desarrollo sustentable (Lligadas y col., 2006a; Lligadas y col., 2006b; Liu y col., 2009; Xia y Larock, 2010; Liu y col., 2012).

Los recursos renovables constituyen un conjunto extremadamente rico y variado de moléculas y macromoléculas producidas por actividades biológicas naturales gracias a la energía solar. Su explotación por parte de la humanidad ha estado siempre en el corazón de su supervivencia como fuentes de alimentos, remedios, ropa, vivienda, energía, etc. y de su tiempo libre como fuentes de flores, tintas y fragancias. En el contexto específicamente de los materiales, su uso se refiere a productos de algodón, papel, almidón, lana, seda, gelatina, cuero, aceites vegetales y terpenos, entre otros, a través de tecnologías cada vez más sofisticadas (Gandini, 2010).

Durante todo el siglo XX se produjo un aumento extraordinario de una amplia variedad de macromoléculas originales derivadas de la gran diversidad de monómeros disponibles a través de diversas rutas sintéticas novedosas. Esta revolución técnica todavía sigue evolucionando, pero la disminución de los recursos petroquímicos y las oscilaciones de precios impredecibles está generando una creciente preocupación por encontrar fuentes alternativas de productos químicos, para la producción de materiales y fuentes de energía más competitivas y ecológicas.

Dentro del contexto específico de esta tesis, los recursos renovables representan una posible respuesta a la búsqueda de nuevos materiales con mayor proporción de materias primas de recursos naturales. En la última década, se ha observado a nivel mundial un aumento en el número de publicaciones, reseñas, libros, simposios científicos

y, al mismo tiempo, una creciente participación de los sectores público e industrial con respecto al fomento y financiación de la investigación pura y aplicada en este campo.

Los recursos renovables más utilizados incluyen aceites vegetales, polisacáridos (principalmente celulosa y almidón) y proteínas (Baumann y col., 1998; Biermann y col., 2000; Hill, 2000; Nayak, 2000; Metzger, 2001; Warwel y col., 2001; Rabetafika y col., 2006). En la búsqueda de materias primas naturales, se tienen en cuenta los grupos reactivos que puedan reaccionar directamente en reacciones de polimerización o que ofrezcan la posibilidad de ser modificados para dar lugar a precursores poliméricos de interés industrial.

En este sentido, los aceites vegetales son considerados como una de las fuentes más importantes de materias primas renovables para la producción de bio-materiales poliméricos (Li y Larock, 2000; Li y Larock, 2001; Xia y Larock, 2010).

Durante siglos los aceites de origen vegetal y animal se han utilizado en la producción de recubrimientos, tintas, plastificantes, lubricantes y productos agroquímicos (Wool y Sun, 2005; Sharma y Kundu, 2006). La producción total mundial de estos materiales renovables fue de más de 150 millones de toneladas en el año 2010. Los aceites vegetales constituyen la fracción principal de ésta producción, es decir el 80% y el restante 20% corresponde a grasas animales. Sólo 20% de estas materias primas se usan en la síntesis de productos químicos y materiales nuevos. El resto se utiliza en alimentos de animales (5%) y para consumo humano (75%) (Gandini, 2010). En los últimos años se ha comenzado a realizar estudios básicos sobre las condiciones de síntesis de precursores poliméricos a partir de aceites vegetales, su caracterización fisicoquímica y la determinación de las características térmicas y mecánicas de los materiales finales a que dan lugar (Li y Larock, 2000; Andjelkovic y col., 2005; Campanella y col., 2009; Lu y Larock, 2009; Quirino y col., 2012).

I.2.1. Aceites vegetales: Características

Los aceites vegetales son triglicéridos constituidos por tres ácidos grasos unidos a un fragmento glicerol (Lu y Larock, 2007) (Figura I.1). La mayoría de los aceites comunes contienen ácidos grasos con longitudes de cadena que varían desde 14 hasta 22 carbonos y con 0 a 3 dobles enlaces carbono-carbono por ácido graso (ej.: ácidos mirístico, esteárico, oleico, linoleico, linolénico, palmítico, entre otros)

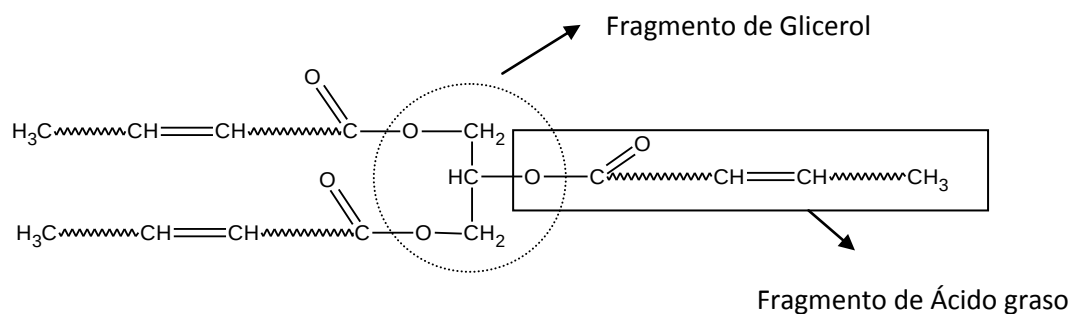


Figura I.1. Molécula de triglicérido.

Los triglicéridos contienen varias posiciones reactivas que pueden actuar como puntos de partida en diferentes reacciones: grupos éster (a en la Figura I.2), C=C enlaces dobles (b), las posiciones alílicas (c) y la posición α -de grupos éster (d).

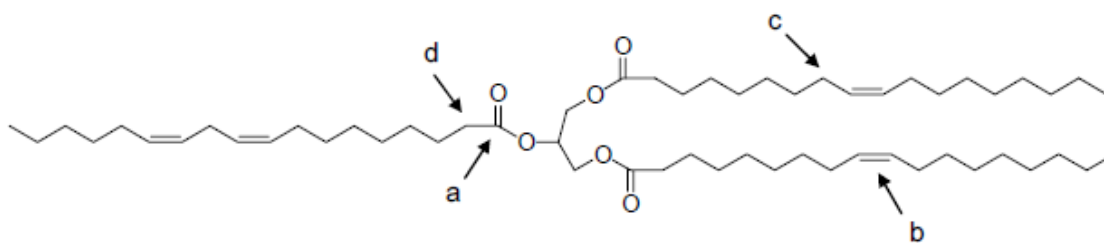


Figura I.2. Posiciones reactivas en los triglicéridos: grupos éster (a), enlaces dobles C=C (b), posiciones alílicas (c) y posiciones α de los grupos éster (d).

Si bien la modificación química de aceites vegetales no es algo reciente, si lo es la importancia que se le ha dado en última década a su uso en la síntesis de monómeros potencialmente polimerizables. La modificación química de compuestos de ácidos grasos ofrece la posibilidad de obtener una amplia variedad de productos con aplicaciones de interés comercial con materias primas de carácter renovable y disponibles, en general, con alta calidad y pureza (Xia y Larock, 2010).

I.2.2. Aceite de Tung

El aceite de tung se extrae de las semillas del árbol del mismo nombre y está compuesto principalmente por triglicéridos con alto contenido de ácido elaeosteárico que tiene una estructura de trieno conjugada (Petrović y col., 2005). Esta característica (alto contenido de insaturaciones conjugadas) es responsable de las excelentes propiedades de secado que son aprovechadas ampliamente en la industria de pinturas y barnices y también como material aislante en los equipos informáticos (Quirino y Larock, 2011). La composición del aceite de tung es aproximadamente: 84% de ácido elaeosteárico, 4% de ácidos saturados, 8% de ácido oleico y 4% de ácido linoleico (Li y Larock, 2000). En la Figura I.3 se observa un esquema del ácido elaeosteárico.

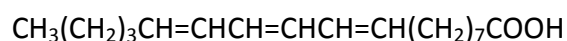


Figura I.3. Esquema del ácido elaeosteárico (componente principal del aceite de tung).

El aceite de tung es considerado un cultivo exótico, ya que sólo es cultivado en tres países en el mundo. Argentina es el tercer productor, detrás de China (concentra el 90%) y Paraguay.

En Argentina, el producto es industrializado por la Cooperativa Agrícola Limitada Picada Libertad, de la localidad misionera de Alem. El destino principal de la producción de tung es el aceite, aunque se obtienen como subproductos fertilizantes orgánicos y parte de la cáscara se utiliza como combustible. El aceite se exporta en un 95 % al exterior, principalmente a los Estados Unidos y Holanda (Szmandiuk, 2010).

I.2.3. Materiales poliméricos a partir de aceites vegetales

En los últimos años, diferentes grupos han publicado contribuciones científicas relacionadas con la obtención de resinas/precursores poliméricos obtenidos con aceites y ácidos grasos vegetales y los materiales derivados de su polimerización. Varios autores (Wool y col., 2000; Eren y col., 2003; Lu y col., 2005a; Mosiewicki y col., 2005; Can y col., 2006; Lu y Larock, 2007) estudiaron diferentes maneras de obtener precursores poliméricos a partir de aceites vegetales; entre ellas sintetizaron precursores a partir de aceite de soja y aceite de lino, glicerina y anhídrido maleico con el objetivo de introducir las insaturaciones provenientes de los grupos reactivos maleato-fumarato en su estructura química, aumentando de esta manera la funcionalidad (número de insaturaciones reactivas por molécula) y la reactividad frente al comonómero estireno. La copolimerización a temperatura ambiente de estos precursores con estireno en concentraciones del 40-50 % p/p, catalizada por iniciadores peróxidos, y en presencia de un promotor como el octoato de cobalto conduce a la formación de materiales poliméricos de características vítreas (Mosiewicki y col., 2005; Can y col., 2006). Ésta técnica de funcionalizar aceites vegetales fue adoptada por otros autores (Liu y col., 2012). Algunos de ellos (Lu y col., 2005a; Colak y Küseföglu, 2007; Fu y col., 2010) prepararon polímeros termorrígidos basados en aceite de soja epoxidado acrilatado; otros (Sen y Cayli, 2010) sintetizaron nanocompuestos poliméricos con montmorillonita a partir de polímeros basados en aceite de soja funcionalizada y reaccionada mediante polimerización por radicales libres.

Por su parte, Yan Hong Hu y col. (Hu y col., 2002) sintetizaron un poliol a partir de un aceite vegetal mediante la hidroxilación con un peroxi-ácido de los dobles enlaces existentes en las cadenas hidrocarbonadas, seguida por la alcoholisis del aceite hidroxilado con trietanolamina para incrementar la cantidad de grupos hidroxilos en el producto final. El poliol obtenido a partir del aceite modificado se utilizó en la formulación de espumas rígidas.

Por otro lado, varios autores también han planteado la búsqueda de monómeros amigables con el medio ambiente y basados en aceites vegetales, con el objeto de reemplazar los monómeros basados en petróleo como el estireno y el divinilbenceno (Khot y col., 2001; Hu y col., 2002; La Scala y col., 2004; Can y col., 2006; Quirino y col., 2012). A modo de ejemplo, La Scala y col. (La Scala y col., 2004) sintetizaron monómeros insaturados a partir de ácidos grasos y glicidil metacrilato como posibles reemplazos de estireno y divinilbenceno, los cuales fueron polimerizados por radicales libres con una resina vinil éster.

Sin embargo, en la mayoría de los trabajos, la mayor parte de los materiales han sido formulados con la incorporación de algún precursor de origen petroquímico. Además, hasta ahora la mayor parte de los trabajos enfocados a la obtención de polímeros a partir de materias primas de origen natural, se han concentrado en el desarrollo e investigación de materiales con propiedades estructurales, mientras que el campo de los materiales funcionales esta aún poco desarrollado. Una de las pocas excepciones a esta última afirmación la constituyen los trabajos de Larock y col. (Lu y col., 2005b; Lu y Larock, 2008), quienes estudiaron la copolimerización catiónica de aceites vegetales con insaturaciones conjugadas (ej. aceite de soja conjugado, entre otros) con estireno y divinilbenceno. Los materiales obtenidos presentaron una amplia variedad de propiedades, desde elastómeros hasta polímeros rígidos, y algunos de ellos presentaron buenas propiedades de memoria de forma, dependiendo del aceite y la estequiometría usados (Li y Larock, 2003). Por otro lado, se encuentran los trabajos de Del Río y col. quienes desarrollaron poliuretanos a partir de polioles basados en aceites vegetales (en particular de aceite de

ricino) con buenas propiedades de memoria de forma (Del Río y col., 2011a; Del Río y col., 2011b).

I.2.4. Polimerización catiónica del aceite de tung. Nuevos monómeros derivados de aceites vegetales

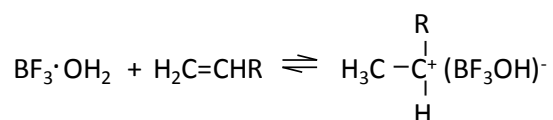
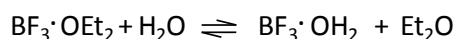
Las publicaciones sobre la copolimerización por radicales libres de aceites vegetales y estireno indican que no es viable para la preparación de materiales (A. R. Ingram, 1967; Fernandez y Conde, 1983). Esto se debe a que las insaturaciones carbono-carbono en los aceites vegetales no son suficientemente reactivas en reacciones de polimerización radicalaria. Sin embargo, los aceites vegetales y comonómeros reactivos en presencia de un iniciador catiónico como el trifluoruro de boro/ dietil eterato, no sólo pueden dar lugar a materiales con buenas propiedades mecánicas, sino también a materiales que pueden exhibir propiedades de memoria de forma, dependiendo principalmente de la mezcla reactiva inicial y de las condiciones de polimerización (Lu y col., 2005c).

Entre los aceites que pueden ser utilizados en la copolimerización catiónica, el aceite de tung es particularmente atractivo debido a su estructura altamente insaturada (gran cantidad de funcionalidades reactivas) con dobles enlaces carbono-carbono conjugados (mayor reactividad hacia la copolimerización catiónica).

Entre los iniciadores más utilizados en la copolimerización catiónica de aceites vegetales se encuentran los ácidos de Lewis como por ejemplo: AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , ZnCl_2 y $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. Según los estudios realizados por Larock y colaboradores (Xia y Larock, 2010), el trifluoruro de boro/dietil eterato ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) es el iniciador más eficiente utilizado en este tipo de polimerizaciones. La Figura I.4 muestra el esquema general para este tipo de reacciones (Li y Larock, 2002b). Excepto para el aceite de tung y aceite de lino conjugado, la homopolimerización catiónica de los aceites vegetales iniciados por $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ da lugar a oligómeros viscosos de bajo peso molecular de utilidad muy limitada. Es por esta razón

que se utilizan co-monómeros alquenos, como el estireno, divinilbenceno, norbondieno, entre otros, para ser copolimerizados con aceites. Esto también permite ampliar la gama de propiedades en los materiales obtenidos.

Iniciación:



Propagación:

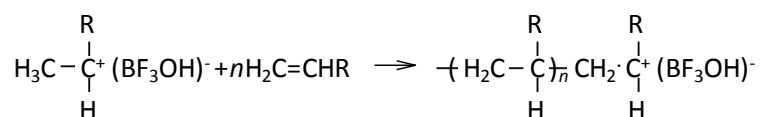


Figura I.4. Esquema de la iniciación y propagación de la polimerización catiónica con $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

Con el objetivo de aumentar la cantidad de materias primas de carácter renovable en este tipo de copolímeros, la búsqueda de co-monómeros derivados de aceites o ácidos grasos que pudieran, en este caso reemplazar al monómero sintético, también ha sido planteada en varios trabajos por Wool y col. (Bunker y Wool, 2002).

Los ésteres grasos obtenidos a partir de la reacción de transesterificación del aceite de tung con metanol dan lugar a un precursor polimérico con insaturaciones conjugadas reactivas en polimerizaciones catiónicas. En general, la reacción de transesterificación de un aceite vegetal es aquella en la cual, un triglicérido reacciona con un alcohol en presencia de un ácido fuerte o una base, produciendo una mezcla de ésteres de ácidos grasos y glicerina. El proceso global consiste de una secuencia de tres reacciones

reversibles consecutivas. El primer paso es la conversión de triglicéridos a diglicéridos, seguido por la conversión de diglicéridos a monoglicéridos y, finalmente, monoglicéridos a glicerina, produciéndose una molécula de éster por cada glicérido en cada paso. La reacción estequiométrica requiere 1 mol de un triglicérido y 3 moles del alcohol. Sin embargo, se utiliza un exceso del alcohol para desplazar el equilibrio hacia una mayor formación de ésteres de alquilo y para facilitar la separación de fases con respecto al glicerol formado (Sombatsompop y Kumnuantip, 2003).

A su vez, una manera de incorporar insaturaciones más reactivas que aquellas presentes originalmente en los aceites vegetales, es la funcionalización del triglicérido a través de la reacción de los dobles enlaces carbono-carbono para incorporar moléculas con grupos acrilatos de gran reactividad en reacciones de polimerización catiónica y radicalaria. La síntesis de este tipo de precursor es posible mediante la epoxidación de las insaturaciones seguida por la reacción con ácidos acrílicos que incorporan al triglicérido insaturaciones terminales reactivas (Lu y Larock, 2007).

I.2.5. Envejecimiento de Polímeros

El término “envejecimiento” es un término usado en muchas ramas de la ciencia de polímeros e ingeniería y se refiere al cambio que sufren las propiedades de un material a lo largo del tiempo. Los cambios pueden observarse en propiedades tales como resistencia y tenacidad y/o en las características físicas como la densidad, o en características químicas tales como la reactividad frente a productos químicos agresivos. Los orígenes de los cambios pueden ser independientes del entorno que los rodea y pueden ser químicos, como en el caso del curado progresivo de un material termorrígido, o físicos, como en el caso de un polímero enfriado rápidamente y que sufre una relajación volumétrica. En otros casos los cambios pueden ser el resultado de la interacción con el medio ambiente, por ejemplo, cuando la oxidación conduce a la ruptura o polimerización

de cadenas. A veces, ocurren varios fenómenos relacionados con el envejecimiento simultáneamente, o bien de forma interactiva (White, 2006).

I.2.5.1. Envejecimiento físico

El envejecimiento físico es la forma más común de envejecimiento. A menudo se produce junto a las otras formas de envejecimiento y por esa razón es conveniente analizar su efecto primero (White, 2006).

Los mecanismos de envejecimiento físico incluyen cambios en el volumen libre y en la configuración molecular. En general, cuando un polímero amorfo se encuentra a temperaturas levemente más bajas que su T_g por periodos prolongados de tiempo, se produce un aumento en la densidad del polímero (relajación volumétrica) y/o una disminución en la energía configuracional (relajación entálpica).

Cuando la muestra no está envejecida, la curva de DSC muestra un cambio en la capacidad calorífica típica en la región cercana a la transición vítrea. Este aumento se debe a la energía requerida para iniciar los movimientos moleculares en la fase de goma. Cuando el material está envejecido físicamente se necesita más energía para iniciar los movimientos moleculares lo cual resulta en picos endotérmicos por encima de T_g (Claire y col., 1997; Mahajan y col., 2010; Odegard y Bandyopadhyay, 2011).

Un gráfico esquemático de las curvas de DSC se muestra en la Figura I.5. La relajación entálpica se puede determinar a partir de la forma y posición de este pico. Este pico se genera por un aumento en la entalpía del polímero al calentarse, en este proceso, las cadenas poliméricas absorben calor para alcanzar la movilidad suficiente que permite lograr la configuración amorfa de equilibrio (Struik, 1976; Struik, 1977).

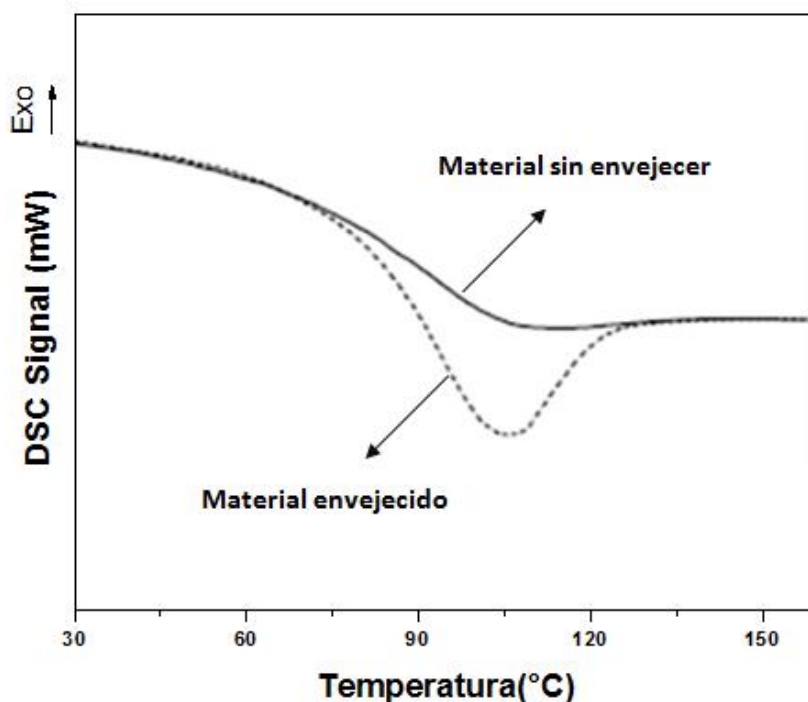


Figura I.5. Esquema de las curvas de DSC para un material que presenta signos de envejecimiento físico.

I.2.5.2. Envejecimiento químico

El envejecimiento químico, cuando se origina por interacción con agentes externos, está relacionado con el cambio que ocurre en un material por agentes químicos como oxígeno, ozono, ácidos y agua. Los procesos que producen, en general, cambios más importantes en materiales poliméricos son la degradación oxidativa, la degradación térmica y la hidrólisis (Allara, 1975).

Es ampliamente conocido el hecho que los grupos químicos más susceptibles a oxidación en los aceites vegetales son las insaturaciones (Lazzari y Chiantore, 1999; Schönemann y Edwards, 2011). Por lo tanto, en este capítulo solo se va a mencionar este tipo de mecanismo de degradación por ocuparse esta tesis de materiales basados en aceites vegetales.

Las insaturaciones carbono-carbono presentes en los aceites vegetales funcionan como sitios activos para muchas reacciones, incluyendo la oxidación (Adhvaryu y col., 2000; Fox y Stachowiak, 2007). Cuanto mayor es el nivel de insaturación, es decir, mayor cantidad de enlaces dobles, la oxidación de los aceites se ve favorecida (Sherwin, 1978). El oxígeno puede difundir en una dada muestra y con el tiempo suficiente, puede originar reacciones químicas que producen cambios en las propiedades de estos materiales (Mosiewicki y col., 2007; Meiorin y col., 2012). La polimerización oxidativa ocurre después de un período de inducción donde los antioxidantes naturales se consumen (Formo y col., 1985; Lazzari y Chiantore, 1999). Luego, la concentración de oxígeno en la muestra se vuelve importante y se produce la deshidrogenación de un grupo metileno situado entre dos dobles enlaces de la cadena de ácido graso mediante el oxígeno. Se forma un radical, que inicia una reacción en cadena, lo que conduce a la formación de un hidroperóxido (Ioakimoglou y col., 1999; Lazzari y Chiantore, 1999; Mallégo y col., 2000). Los hidroperóxidos son inestables y se descomponen para formar nuevos radicales libres que conducen a estructuras entrecruzadas (Ioakimoglou y col., 1999; Lazzari y Chiantore, 1999). Las cadenas de ácidos grasos que actuaron inicialmente como plastificantes pasan a formar parte de la red después de esta reacción, y el módulo de los materiales aumenta notablemente. En contraste, la degradación oxidativa es también posible y pueden conducir a escisiones de cadena y a la formación de productos volátiles. Estos procesos con efectos opuestos sobre las propiedades del material pueden ocurrir simultáneamente, lo que complica el análisis de los resultados (Gulmine y Akcelrud, 2006).

I.3. Polímeros con memoria de forma

Los polímeros con memoria de forma son materiales que se distinguen por la capacidad de recuperarse de grandes deformaciones impuestas por cargas mecánicas mediante la aplicación de un estímulo externo (temperatura, pH, luz, campo eléctrico, campo magnético, entre otros) sin sufrir deterioro en el material (Li y Larock, 2002a; Lu y

col., 2005c; Luo y Mather, 2009; Meng y Hu, 2009; Lendlein, 2010; Hu y col., 2012). La forma temporal se obtiene por deformación mecánica de la probeta o pieza y la subsiguiente fijación de esa deformación. Luego de la aplicación de un estímulo externo, estos materiales son capaces de recuperar su forma inicial por sí mismos. En general, se pueden repetir ciclos de deformación-recuperación numerosas veces (Lundin y col., 2004; Razzaq y col., 2007). La Figura I.6. muestra un esquema del proceso.

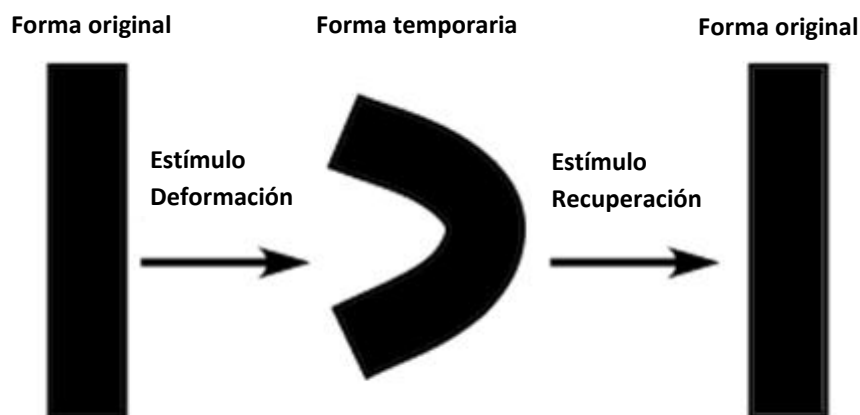


Figura I.6. Esquema del proceso de memoria de forma.

Los polímeros con memoria de forma se caracterizan por presentar grandes porcentajes de deformación (del orden del 100%) y altos porcentajes de recuperación (del orden del 80-90%). Éste comportamiento es único para polímeros por su especial estructura y morfología. En comparación con las aleaciones metálicas, las ventajas de los polímeros con memoria de forma son (Li y col., 1997; Auad y col., 2008; Hu y col., 2012):

- que se pueden utilizar diversos estímulos externos: además de la temperatura (como se mencionó previamente) y pueden coexistir, dando lugar a materiales multi-sensibles;
- que permiten la obtención de geometrías (y por tanto, de actuadores) más complejas;

- que están bien adaptados para las aplicaciones biomédicas con potencial biodegradabilidad: estas propiedades son importantes para el diseño de dispositivos médicos y biológicos inteligentes;
- que pueden ser muy livianos y ocupar un gran volumen (espuma): estas propiedades son muy importantes para las aplicaciones, tales como dispositivos aeroespaciales, así como elementos y componentes destinados a la aviación;
- que se pueden emplear aditivos para modificar sus propiedades.

Estos materiales fueron patentados por primera vez por la compañía japonesa NITTO ELECTRIC. IND. CO. en 1984 (Adhesive Sheet for reinforcement, 1984, Japón) y desde entonces se han desarrollado y patentado numerosos tipos de polímeros con memoria de forma. En la actualidad, se están desarrollando nanomateriales con memoria de forma y polímeros con más de un estado memorizado con aplicación en músculos artificiales.

Entre sus aplicaciones, se pueden mencionar usos en películas para envases (Charlesby, 1960), tejidos inteligentes (Hu y col., 2002; Mondal, 2009), dispositivos médicos inteligentes (Lendlein, 2010; Small y col., 2010) e implantes para cirugía mínimamente invasivas (Metcalf y col., 2003).

El proceso que conduce a cambios de la forma permanente a la forma temporal requiere que los materiales tengan al menos dos regiones estructuralmente independientes o sinérgicas (Ratna y Karger, 2008). Una de estas regiones cambia sus propiedades respondiendo a variaciones de temperatura y es responsable de la fijación de la forma transitoria y una región "fija" que es responsable de la recuperación de la forma original (Auad y col., 2008). Las regiones que tienen la "memoria" de la forma original pueden consistir en una fase cristalina, una fase vítrea, o corresponder a los puntos de entrecruzamiento en una red, entre otras.

Una gran variedad de polímeros exhiben comportamiento de memoria de forma (Liu y col., 2007), desde polímeros termoplásticos hasta polímeros termorrígidos. Los mecanismos de activación térmica dependen esencialmente de la fase reversible en los polímeros con memoria de forma. La fase reversible puede ser amorfa o cristalina. En consecuencia, la temperatura de actuación debe ser superior a la temperatura de transición vítrea (T_g) de la fase amorfa reversible en polímeros termorrígidos o bien, a la temperatura de fusión (T_m) de la fase cristalina reversible en polímeros termoplásticos (Saroop y Sarkar, 2006; Ratna y Karger-Kocsis, 2008; Mondal, 2009). Cuando los polímeros con memoria de forma se calientan por encima de estas temperaturas (T_m o T_g) se puede aplicar fácilmente una gran deformación debido al bajo valor del módulo. La deformación puede fijarse en un proceso de enfriamiento posterior, debido al aumento del módulo de la fase térmicamente reversible. Posteriormente, la forma original puede ser recuperada por calentamiento por encima de la temperatura de actuación debido a la energía elástica almacenada por la fase congelada (Aquad y col., 2008).

I.4. Materiales magnéticos

Los materiales magnéticos son aquellos en los que sus átomos o iones se comportan como si fuesen pequeños imanes que interactúan entre sí (Fisher y col., 1988). En estos casos se dice que los átomos tienen un momento magnético diferente de cero, el cual se caracteriza por su magnitud y la dirección en la que está orientado. A estos pequeños imanes se los denomina espines magnéticos o simplemente espines.

En general hay dos tipos principales: materiales magnéticos blandos y magnéticos duros. Los blandos se utilizan en aplicaciones en las cuales el material debe imanarse y desimanarse fácilmente, como en núcleos de transformadores para la distribución de energía eléctrica y como materiales para estatores y rotores de motores y generadores. Por otra parte, los materiales magnéticos duros se utilizan para aplicaciones que requieran imanes que no se desimanen fácilmente, como en los imanes permanentes de los

altavoces, receptores telefónicos, motores síncronos sin escobillas y motores de arranque para automóviles.

Las corrientes eléctricas crean campo magnético. Además, existen materiales naturales o sintéticos que crean campo magnético. Los campos creados por los materiales magnéticos surgen de dos fuentes: los momentos angulares orbitales y los momentos de espín de los electrones, que al estar en movimiento continuo en el material experimentan fuerzas ante un campo magnético aplicado. Las características magnéticas de un material pueden cambiar por aleación con otros elementos, debido a las modificaciones causadas por las interacciones atómicas.

Todo material está compuesto por átomos que contienen electrones móviles. Un campo magnético aplicado actúa siempre sobre los electrones considerados individualmente. Esto da origen al efecto universal llamado diamagnetismo. Este es un efecto clásico y depende solamente del movimiento de los electrones.

A nivel atómico, la superposición de los momentos magnéticos (orbital, debido al movimiento del electrón alrededor del núcleo, e intrínseco o de espín) aportados por los electrones al átomo o molécula del cual forman parte, da un momento magnético resultante o neto al átomo o molécula. Cuando hay un momento neto atómico o molecular los momentos magnéticos tienden a alinearse con el campo aplicado (o con los campos creados por momentos magnéticos vecinos), dando lugar al efecto del paramagnetismo. Simultáneamente, la energía térmica presente tiende a orientar al azar a los momentos magnéticos, de manera que la intensidad relativa de todos estos efectos determinará en definitiva el comportamiento del material. En la Figura 1.7 se esquematiza un material no magnetizado: los momentos magnéticos están orientados al azar.



Figura I.7. Material no magnetizado

Según sus propiedades magnéticas los materiales se clasifican de la siguiente manera (Tipler y Mosca, 2005; Thidé, 2010):

1. **Diamagnéticos:** son aquellos en los cuales los momentos magnéticos de todos los electrones de cada átomo se compensan, de modo que cada átomo posee un momento magnético cero en ausencia de un campo externo. Al aplicar un campo externo, se induce un pequeño momento magnético que tiende a debilitar el campo. Este efecto es independiente de la temperatura y ocurre en todos los materiales.
2. **Paramagnéticos:** son aquellos que poseen momentos magnéticos atómicos permanentes con direcciones aleatorias en ausencia de un campo magnético externo. En un campo externo, algunos de estos dipolos se alinean produciendo una pequeña contribución al campo total que se suma al campo externo. El grado de alineamiento es pequeño excepto en campos muy intensos a muy bajas temperaturas. El efecto paramagnético en los materiales desaparece cuando se elimina el campo magnético aplicado. Puesto que la agitación térmica distribuye aleatoriamente la dirección de los dipolos magnéticos, un incremento en la temperatura disminuye el efecto paramagnético.
3. **Ferromagnéticos:** en estos materiales las interacciones entre los espines son tales, que éstos tienden a alinearse paralelamente. Los materiales ferromagnéticos se magnetizan fuertemente en el mismo sentido que el campo magnético aplicado y aparece una fuerza de atracción sobre el cuerpo respecto del campo aplicado. Los materiales ferromagnéticos producen campos magnéticos que pueden mantenerse o eliminarse a voluntad.

4. Antiferromagnéticos: en estos materiales, las interacciones entre los espines tienden a alinearlos antiparalelamente. Como resultado, a bajas temperaturas y en ausencia de un campo magnético externo, el material no exhibe magnetismo a nivel macroscópico.

5. Ferrimagnéticos: son similares a los antiferromagnéticos, salvo que las especies de átomos alternados son diferentes (por ejemplo, por la existencia de dos subredes cristalinas entrelazadas) y tienen momentos magnéticos diferentes. Existe entonces una magnetización neta, que en algunos casos puede ser muy intensa. La magnetita se conoce como imán desde la antigüedad. Es uno de los óxidos comunes del hierro (Fe_3O_4). Otros ejemplos de materiales ferrimagnéticos son las ferritas.

En la Figura I.8 se resumen algunos de estos comportamientos:

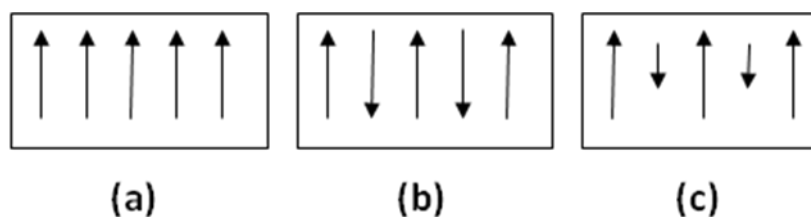


Figura I.8. Alineamiento de los dipolos magnéticos para diferentes tipos de magnetismo:

(a) ferromagnetismo, (b) antiferromagnetismo y (c) ferrimagnetismo

I.4.1. Ferrofluidos

Los ferrofluidos tienen gran importancia tecnológica debido a que forman parte de una nueva clase de materiales magnéticos consistentes en nanopartículas magnéticas coloidales dispersas y estabilizadas en un líquido portador y que presentan ambas propiedades: de fluido y magnéticas. Estos sistemas son de gran importancia actual por su variedad de aplicaciones entre las que se encuentran su uso en sensores, sellos de vacío, almacenamiento de información y son muy estudiados para aplicaciones en el campo biológico y clínico. La magnetita es el material más empleado en la preparación de los fluidos magnéticos y la estabilidad de estas suspensiones coloidales se logra mediante el

recubrimiento de las partículas de magnetita con moléculas de un surfactante de cadena larga, como el ácido láurico, ácido oleico, polivinilamina y surfactantes de doble capa (Bica, 1999). El surfactante produce la repulsión entrópica necesaria para vencer la intensa atracción de Van der Waals de corto alcance que de otra forma resulta en la agregación de partículas y la consecuente inestabilidad coloidal que da lugar a la precipitación (Iannone y col., 1991; Philipse y col., 1994). La síntesis de nanopartículas de magnetita ha recibido gran atención en las últimas décadas debido a sus extensivas aplicaciones en el campo de biotecnología y medicina, ya que posee baja toxicidad y es bien tolerada en el cuerpo humano (Sánchez y col., 2002). Existen varios métodos sintéticos para su obtención, pero los más empleados por su costo y confiabilidad son los métodos a partir de soluciones acuosas, especialmente los métodos de coprecipitación de sales de Fe^{3+} y Fe^{2+} en un medio altamente alcalino. El método de precipitación alcalina para obtener magnetita fue desarrollado por Massart y Cabuil (Massart y Cabuil, 1987) (Mishra y col., 2007) y ha sido ampliamente utilizado posteriormente por varios autores para preparar micro y nanopartículas magnéticas con distintos recubrimientos y funcionalizaciones (Flesch y col., 2004; Hamoudeh y Fessi, 2006; Yang y col., 2006b).

El tratamiento de partículas de magnetita estabilizadas mediante el recubrimiento superficial de las mismas con un ácido graso es un método que ha sido usado ampliamente (Hamoudeh y Fessi, 2006; Yang y col., 2006a; Hernandez y col., 2008). Por otro lado, el uso de aceite comestible como líquido portador ha sido mencionado por García-Cerda y colaboradores (García-Cerda y col., 2003). Entre los escasos ejemplos de trabajos que combinan el uso de polímeros total o parcialmente biodegradables y partículas de magnetita, se encuentran los de Schmidt, quien incorporó nanopartículas de magnetita funcionalizadas con policaprolactona en una matriz de oligo(ϵ -caprolactona)dimetacrilato/butil acrilato (Schmidt, 2005b; Schmidt, 2005a; Schmidt, 2006).

I.4.2. Superparamagnetismo. Ciclos de histéresis y curvas de magnetización

El superparamagnetismo es un fenómeno que presentan algunos materiales magnéticos, los cuales muestran propiedades paramagnéticas aún debajo de determinadas temperaturas críticas. Es un fenómeno de pequeña escala, en el cual la energía requerida para cambiar la dirección del momento magnético de una partícula es comparable a la energía térmica ambiente. De ese modo, el grado de partículas que invierten su dirección aleatoriamente es significativo.

El comportamiento superparamagnético comparte algunas características del ferromagnetismo y el paramagnetismo: se comportan como sustancias paramagnéticas de momento magnético muy grande, y a semejanza de los ferromagnéticos, pueden exhibir ciclos de histéresis magnéticos.

Una forma de comparar los diferentes comportamientos de un material superparamagnético, uno diamagnético y uno paramagnético, es mediante la curva de magnetización (M) versus campo magnético inducido (H) (Figura I.9). Se observa que el gráfico para ferromagnetismo es una curva doble, debido a un efecto de histéresis (al magnetizar una sustancia ferromagnética ésta mantiene o “recuerda” la señal magnética tras retirar el campo magnético que la ha inducido). Se puede observar que tanto el material ferromagnético como el superparamagnético alcanzan los mismos niveles de magnetización, pero éste último no presenta el efecto de histéresis magnética.

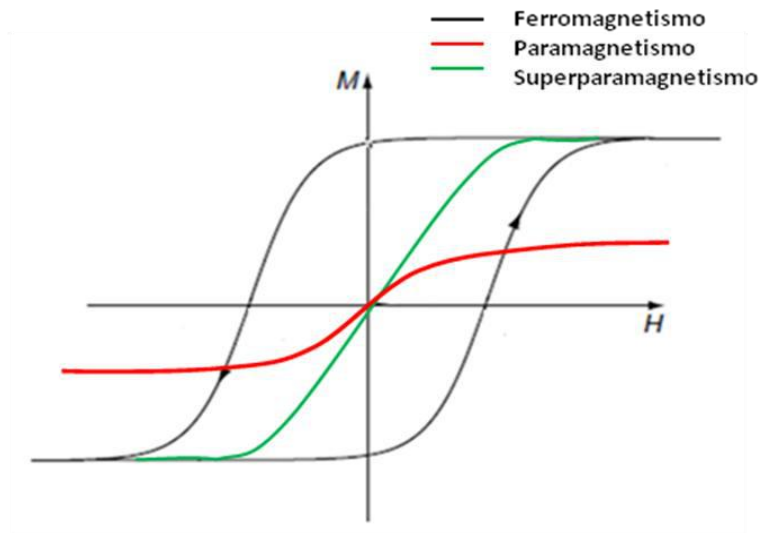


Figura I.9. Comportamiento de un material superparamagnético, de uno diamagnético y de uno paramagnético

En la Figura I.10 se observa una curva de histéresis magnética típica para un material ferromagnético.

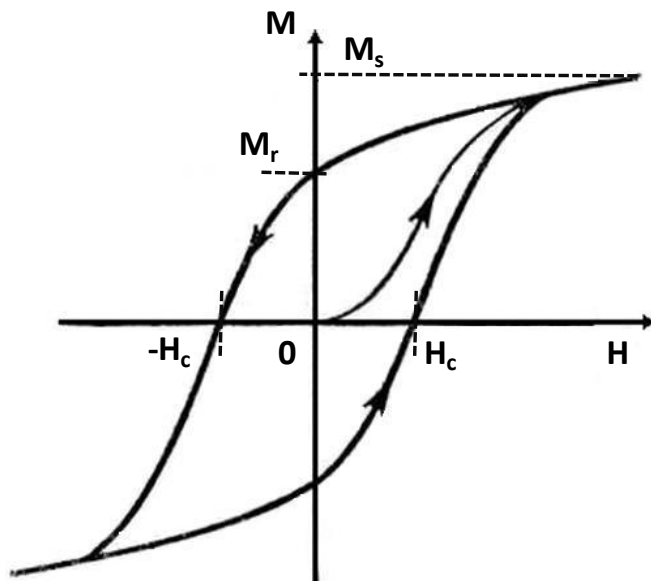


Figura I.10. Ciclo de histéresis magnético.

Cuando se comienza a aumentar el campo magnético aplicado H sobre una muestra ferromagnética (inicialmente no magnetizada) se observa un aumento de la magnetización M . Este aumento es inicialmente lento porque se debe al movimiento reversible de paredes de los dominios, luego se acelera (movimiento irreversible de paredes de dominios) siguiendo una línea recta cuya pendiente es la permeabilidad magnética del material μ_r (capacidad de una sustancia o medio para atraer y hacer pasar a través de ella campos magnéticos). En ambos casos de movimientos de paredes, los dominios crecen favorablemente orientados en la dirección del campo aplicado. Este proceso continúa hasta alcanzar un valor de saturación, único dominio con magnetización en la dirección del campo aplicado. Este valor constante de magnetización se denomina magnetización de saturación M_s . Si ahora se reduce el valor del campo magnético, la magnetización no sigue el mismo camino sino que decrece más lentamente hasta alcanzar un valor de magnetización remanente M_r , a campo magnético aplicado nulo. Este valor corresponde a la magnetización que permanece en el material al eliminar el campo y está asociada al movimiento irreversible de paredes al quedar éstas enganchadas en imperfecciones que impiden el retorno a su posición original. Es necesario aplicar un campo magnético coercitivo (esfuerzo que debe hacer el campo H para contrarrestar el magnetismo remanente dentro del núcleo) en sentido opuesto al primero y de valor H_c para anular esta magnetización remanente. La reducción de este campo magnético y su posterior inversión en el mismo sentido que el campo previamente aplicado cierran el ciclo de histéresis magnético.

En particular, las curvas de histéresis de materiales magnéticos blandos son estrechas (se necesitan H_c bajos) y anchas para los materiales magnéticos duros (se requieren H_c altos).

I.4.3. Curvas Zero Field Cooling (ZFC) – Field Cooling (FC)

Las propiedades magnéticas de los materiales se pueden determinar por medio de la magnetización en el rango de temperaturas de interés (generalmente 5-300K) con un campo magnético. En la medida ZFC (Zero Field Cooling) la muestra se enfría hasta bajas temperaturas en ausencia de campo magnético, luego se aplica un campo magnético y se va aumentando la temperatura mientras se realiza la medida, mientras que en la medida FC (Field Cooling) el sistema se enfría en presencia de un campo aplicado.

En la Figura I.11 se observa una curva típica de las medidas ZFC-FC para una muestra de partículas superparamagnéticas donde podemos distinguir tres temperaturas características:

- la temperatura de bloqueo (T_B): la temperatura del máximo de la curva ZFC. A $T > T_B$: la partícula es superparamagnética. A $T < T_B$: la partícula está bloqueada y su magnetización se orienta de forma que se minimiza la energía libre,
- la temperatura de irreversibilidad (T_{irr}): la temperatura para la cual la curva de magnetización ZFC se separa de la de FC. Por encima de la temperatura de irreversibilidad el proceso es reversible mientras que por debajo de la misma el proceso es irreversible,
- la temperatura del máximo de $d(M_{FC} - M_{ZFC})/dT$ vs T . La curva $d(M_{FC} - M_{ZFC})/dT$ vs T da información sobre el perfil de la distribución de tamaños partículas.

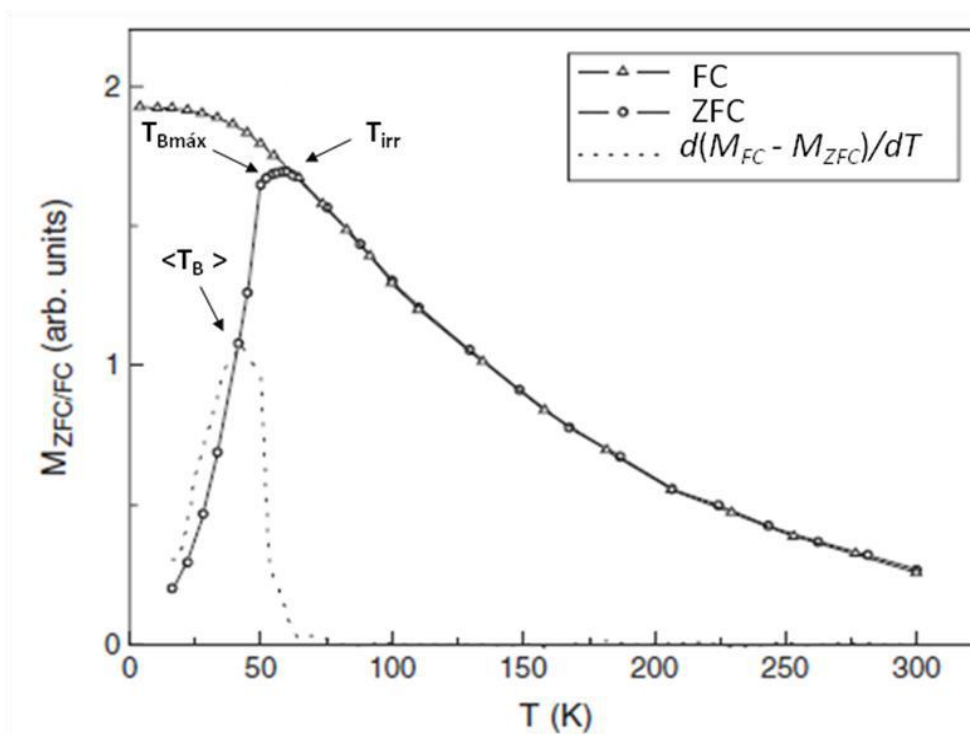


Figura I.11. Magnetización en función de la temperatura

I.5. Nanopartículas en materiales poliméricos

Durante los últimos años se han observado crecientes esfuerzos dedicados a la optimización de propiedades a nivel de las micro y nanoestructuras (Szycher, 1999; Sun y Ni, 2004; Tamami y col., 2004; Srebrenkoska y col., 2009). El uso de pequeños porcentajes de nanopartículas o de nanofibras permite cambiar ventajosamente algunas propiedades de los materiales poliméricos, como por ejemplo aumentar el módulo elástico o la conductividad eléctrica de un material sin perjudicar otras características favorables de las matrices poliméricas como su baja densidad, resistencia al impacto y propiedades de memoria de forma (Parulekar y Mohanty, 2006; Mauldin y col., 2008; Thulasiraman y col., 2009). Si bien la inclusión de nanopartículas en matrices poliméricas ofrece vastas oportunidades para el desarrollo de materiales compuestos con propiedades diferentes de aquellas que presentan los polímeros no reforzados. Sin embargo, el primer desafío a la

hora de su incorporación de dichas matrices es lograr la dispersión estable de las mismas sin producir agregados(Thulasiraman y col., 2009).

En particular, las nanopartículas inorgánicas presentan propiedades físicoquímicas convenientes para ampliar la gama de aplicaciones de los polímeros en los que se incluyen. Estos nanocompuestos derivados tienen aplicaciones potenciales de importancia tecnológica en dispositivos para almacenamiento de información, diseño de sensores, catalizadores, dispositivos electroópticos y numerosas herramientas para el diagnóstico y tratamiento médico (Valverde y col., 2008).

Las partículas de magnetita pueden ser utilizadas como refuerzo de polímeros con memoria de forma, con la ventaja adicional que los materiales tienen respuesta magnética.

CAPÍTULO II

Reactivos

CAPÍTULO II

Reactivos

En éste Capítulo se presenta una caracterización detallada de los reactivos que se utilizaron durante el desarrollo de ésta tesis.

II.1. Reactivos utilizados

II.1.1. Reactivos utilizados en la síntesis del metil éster de aceite de tung (ME)

- Aceite de tung (Cooperativa Agrícola Limitada de Picada Libertad, Argentina)
- Metanol (Biopack, 99.98% de pureza)
- Hidróxido de sodio (Anedra, 97% de pureza)
- Ácido sulfúrico (Anedra, 98.5% de pureza)

II.1.2. Reactivos utilizados en la copolimerización catiónica entre el aceite de tung y el co-monómero elegido

- Aceite de tung (Cooperativa Agrícola Limitada de Picada Libertad, Argentina)
- Trifluoruro de boro/ dietil eterato ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) (Sigma-Aldrich, con 46-51% de BF_3)

- Tetrahidrofurano (Cicarelli, Argentina, 99% de pureza)

Co-monómeros:

- Estireno (Cicarelli, Argentina, 99.5% de pureza)
- Divinilbenceno (Cicarelli, Argentina, 80% de pureza)
- Metil éster de aceite de tung sintetizado en nuestro laboratorio
- Aceite de soja epoxidado acrilatado comercial (Sigma-Aldrich)

II.1.3. Reactivos utilizados en la síntesis de magnetita

- Cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Sigma Aldrich, 98% de pureza)
- Cloruro ferroso tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Sigma Aldrich, 99% de pureza)
- Hidróxido de amonio (Cicarelli, Argentina, 28-30%)
- Ácido oleico (Matsol, Química MATERIA Hnos)
- Alcohol etílico absoluto (Anedra)
- N-heptano (Cicarelli, Argentina, 95% de pureza)

II.2. Caracterización de los reactivos

II.2.1. Aceite de tung (AT)

El aceite de tung es un producto comercial que se usó sin purificaciones posteriores. A continuación se detalla su caracterización.

II.2.1.1. Cromatografía de exclusión de tamaños (SEC)

La Figura II.1 ilustra claramente que el aceite de tung tiene un componente mayoritario y que no contiene dímeros u oligómeros o moléculas de menor peso molecular.

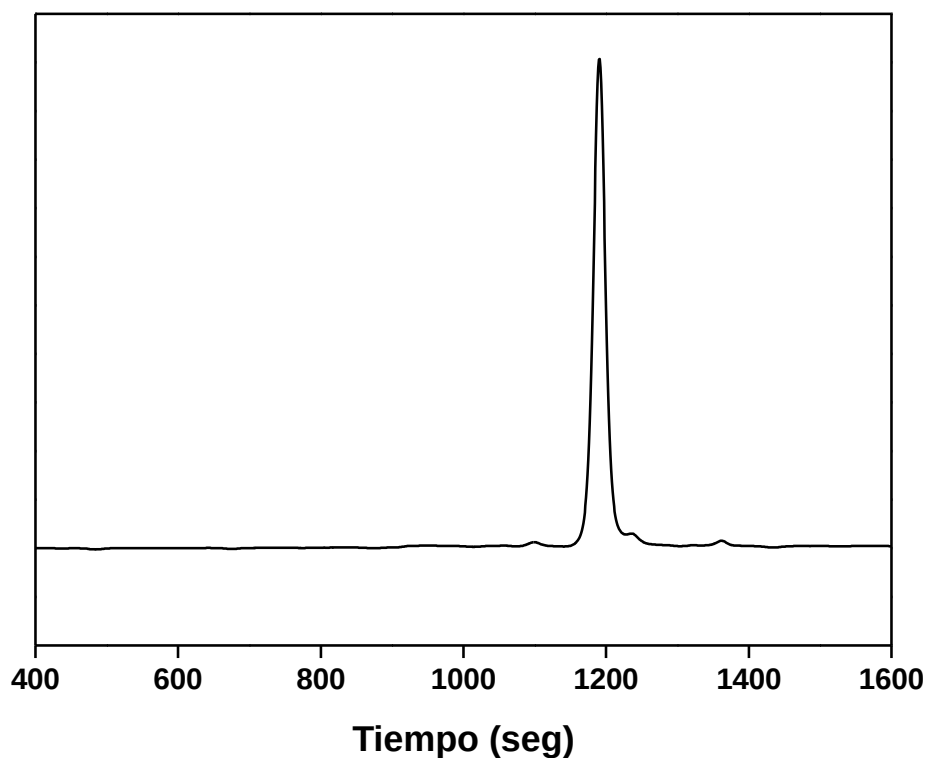


Figura I.1. Cromatografía de exclusión de tamaños del aceite de tung.

II.2.1.2. Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

La Figura II.2 muestra el espectro obtenido por FT-IR del aceite de tung, el cual coincide con los espectros del mismo aceite en la literatura consultada (Mosiewicki y col., 2009; Liu y col., 2012).

La estructura del aceite de tung se caracteriza por las moléculas de trieno conjugada que se ven reflejadas en los picos a 3010, 991 y 964 cm^{-1} como así también por

los fuertes picos asociados a los grupos carbonilos de los ésteres de los glicéridos a 1744, 1050-1290 cm^{-1} . Los grupos metileno y metilo de los glicéridos del aceite de tung se observan en el estiramiento a 2925 y 2854 cm^{-1} y la flexión a 1459 y 1376 cm^{-1} (Liu y col., 2012).

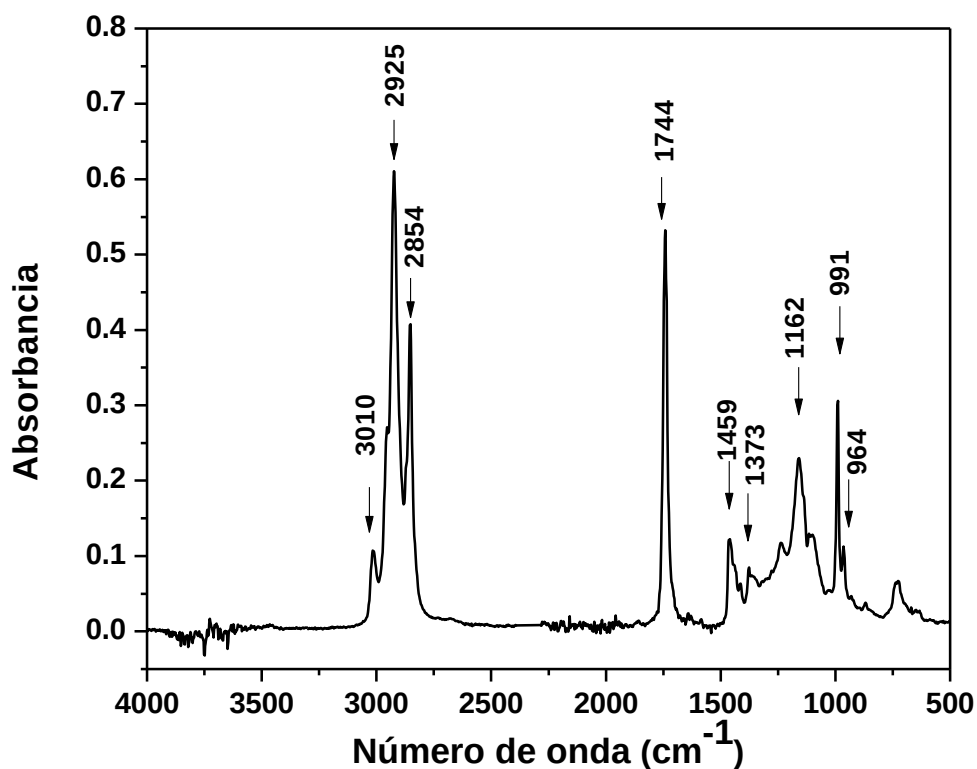


Figura II.2. Espectro infrarrojo del aceite de tung.

II.2.1.3. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (^1H NMR)

La Figura II.3 muestra el espectro ^1H NMR del aceite de tung. El análisis se realizó teniendo en cuenta de manera simplificada que los ácidos grasos presentes en el aceite de tung son el elaeosteárico y el oleico. Los dos multipletes a 4.4 y 4.1 ppm corresponden a los cuatro protones metileno de la estructura del glicerol en la molécula de triglicérido, mientras que el multiplete a 5.3 ppm corresponde al protón central en la estructura

glicerol. El pico a 2.3 ppm es producido por los seis átomos de hidrógeno de los grupos metilenos alfa a los grupos carbonilo.

Los picos entre 1.43 y 1.16 ppm corresponden a los protones oleofínicos separados por al menos dos carbonos del grupo éter y al menos uno de las insaturaciones. De esta manera, en estos picos hay contribuciones de los ácidos oleico y elaeosteárico considerados en la estructura. El área del pico presente a 0.9 ppm, correspondiente a los nueve hidrógenos de los metilos terminales en las tres cadenas de ácidos grasos, fue tomada como base para el cálculo de las contribuciones de los demás hidrógenos. La contribución de cada ácido fue calculada y los resultados mostraron que el aceite de tung está compuesto por 83.6% (molar) de ácido elaeosteárico y 16.4% (molar) de ácido oleico (este último ciertamente sobre valuado por la suposición de partida que sólo incluye los dos ácidos insaturados). El contenido de ácido elaeosteárico calculado está en muy buen acuerdo con datos que pueden encontrarse en bibliografía (Li y Larock, 2000).

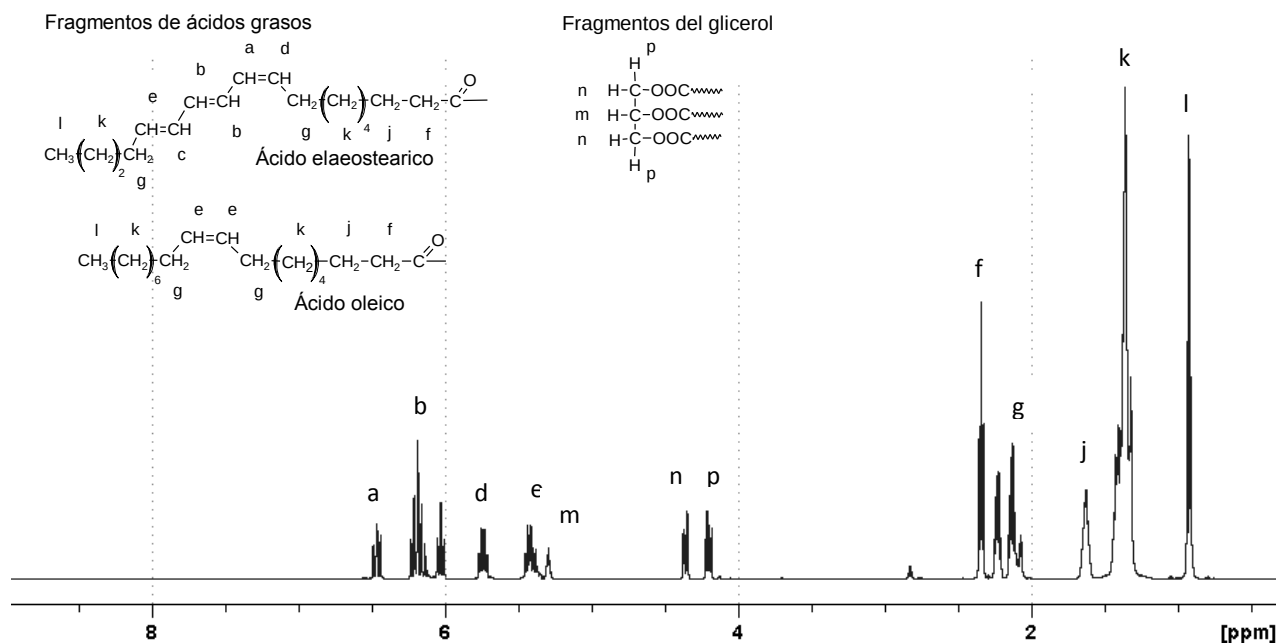


Figura II.3. Espectro ^1H NMR del aceite de tung

	ppm	H del oleico teórico	H del elaeosteárico teórico	H del Triglicérido teórico	H del Triglicérido experimental
Fragmentos de ácidos grasos					
a	6.45	--	1	2.508	2.229
b	6.17		2	5.016	4.732
c	6.0		1	2.508	2.345
d	5.7		1	2.508	2.364
e	5.4	2	1	3.492	3.388
f	2.3	2	2	6	5.823
g	2.05	4	4	12	11.542
j	1.6	2	2	6	5.967
k	1.43-1.16	20	12	39.936	39.936 *
l	0.9	3	3	9	9 **
Fragmento glicerol					
m	5.29			1	0.938
n	4.34			2	1.871
p	4.15			2	1.878
Protones totales:					
				93.968	92.006

* El valor de este pico fue usado para estimar la proporción de ácidos oleico y elaeosteárico en el triglicérido.

** Pico de referencia.

Tabla II.1. Hidrógenos medidos y calculados en el espectro de ^1H NMR del aceite de tung.

Se puede observar una diferencia de aproximadamente un 2% entre los hidrógenos calculados teórica y experimentalmente debido a la simplificación efectuada para los cálculos.

II.2.1.4. Valor ácido y de saponificación

	Número ácido (mg KOH/g de muestra)	Valor de saponificación (mg KOH/g de muestra)
Aceite de tung	3.79	229

Tabla II.2. Número ácido y valor de saponificación del aceite de tung.

A partir del ^1H NMR se calculó el valor de la masa molar promedio para el AT. Este valor fue de 874.2 g/mol, un 17% mayor que el calculado a partir de los datos de la Tabla II.2 (valor de saponificación); estas diferencias están relacionadas con la simplificación realizada para el análisis del espectro de ^1H NMR.

II.2.2. Metil éster de aceite de tung (ME)

La reacción de transesterificación de un aceite vegetal es aquella en la cual, una molécula de triglicérido, componente mayoritario en un aceite, reacciona con un alcohol, bajo la acción de un catalizador, para producir una mezcla de ésteres de ácidos grasos y glicerina (Schuchardt y col., 1998; Meher y col., 2006; Lu y col., 2009). Si el alcohol utilizado es metanol, los productos de reacción son metil éster y glicerina (Campanella y col., 2009).

La Figura II.4 muestra el esquema general de la transesterificación para obtener el metil éster:

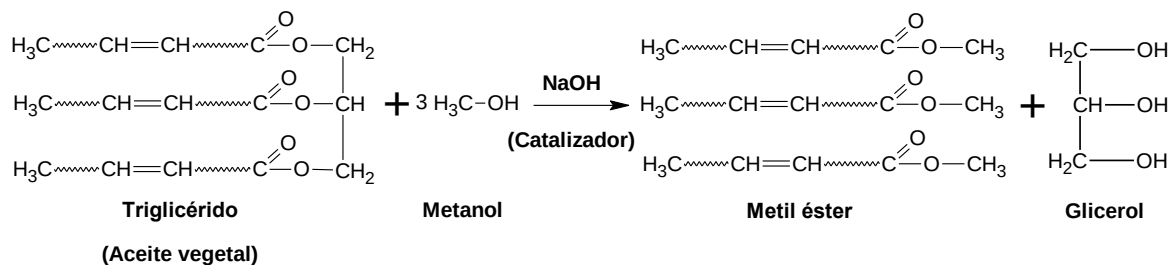


Figura II.4. Esquema de reacción de obtención del metil éster.

Según la estequiometría de la reacción, por cada mol de triglicérido transesterificado se necesitan tres moles de metanol y se obtienen tres moles de ésteres metílicos y un mol de glicerina. Como la reacción es reversible, se necesita un exceso de

alcohol para desplazar el equilibrio de la reacción hacia los productos y de esta manera obtener un mayor rendimiento (Meng y col., 2008).

Para la síntesis se mezclaron 300 ml de AT, 90 ml de metanol y 1.8 g de hidróxido de sodio en un reactor de vidrio con agitación mecánica durante 45 minutos a 50°C. Se obtuvieron dos fases (ME y glicerol) que fueron separadas en una ampolla de decantación. El ME se purificó mediante un lavado con una solución 0.015 N de ácido sulfúrico y posteriores lavados con agua destilada hasta pH neutro. Por último, el ME se secó usando un evaporador rotatorio en vacío por 2 horas a 50°C.

La caracterización del producto obtenido se detalla a continuación.

II.2.2.1. Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

La Figura II.5 muestra el espectro obtenido por FT-IR del ME de aceite de tung. El pico a 3010 cm^{-1} , que corresponde a las insaturaciones carbono-carbono, también es observado en el espectro del aceite de tung, al igual que el pequeño pico a 991 cm^{-1} que es debido a la absorción de las insaturaciones conjugadas de las cadenas del ácido elaeosteárico. Esto es una clara indicación de la preservación de los dobles enlaces carbono-carbono durante la reacción de transesterificación que van a participar posteriormente en las reacciones de copolimerización. La intensidad de los picos a 1459 y 1430 cm^{-1} debido a las vibraciones asimétricas y simétricas de los enlaces C-H en el grupo metil éster ($-\text{COOCH}_3$) se incrementa sugiriendo el éxito de la reacción de transesterificación.

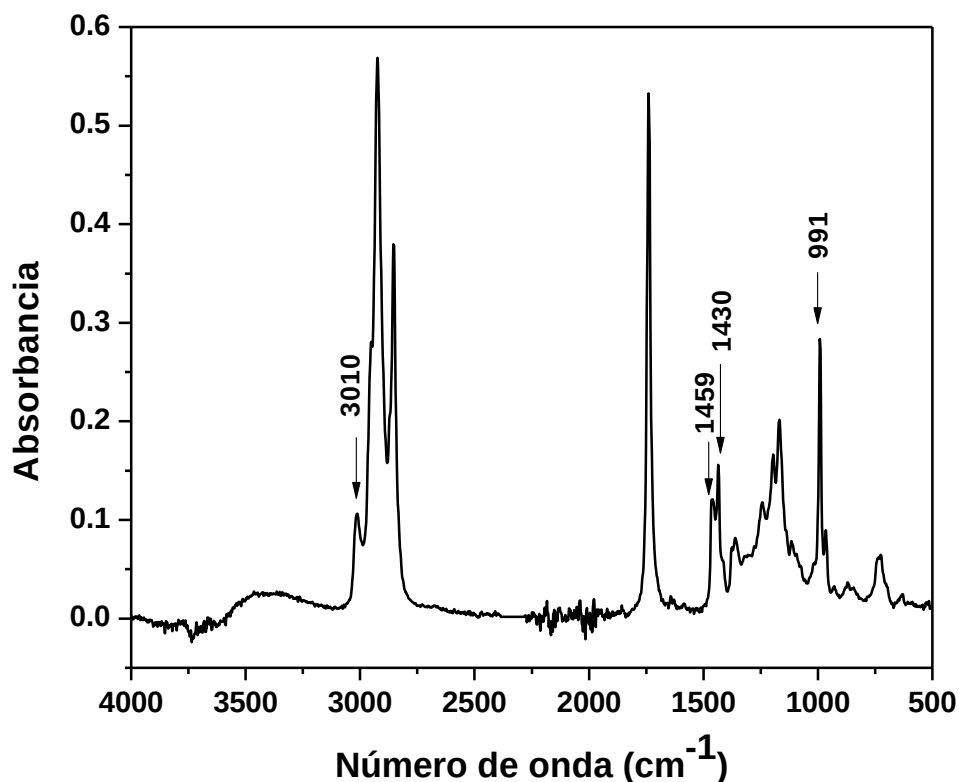


Figura II.5. Espectro infrarrojo del metil éster de aceite de tung.

II.2.2.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (¹H NMR)

La Figura II.6 muestra el espectro ¹H NMR del metil éster de aceite de tung. Manteniendo la analogía con el estudio del aceite de tung, se consideró para el análisis de este espectro que el metil éster obtenido en la reacción de transesterificación estaba compuesto mayoritariamente por metil éster de ácido elaeostearico y de ácido oleico. Como diferencia significativa en comparación con el espectro del aceite de tung, se observa que los picos asociados a la estructura glicerol son prácticamente despreciables en el espectro del metil éster. Este resultado es esperado si el producto obtenido ha sido correctamente separado de triglicéridos y glicerol (subproductos de la reacción). Por otro lado, los picos asociados a los protones de las insaturaciones se mantienen luego de la reacción. Un nuevo pico a 3.7 ppm se observa en el metil éster que corresponde a los

protones del grupo metilo. La contribución de cada ácido calculada a partir del espectro de la Figura II.5 da como resultado que el metil éster de aceite de tung está compuesto por 82.2% (molar) de ácido elaeosteárico y 17.8% (molar) de ácido oleico. Este resultado es coincidente (dentro del error experimental) con los cálculos realizados para el aceite de tung en la sección II.2.1.2. En la Tabla II.3 no se consideran las áreas marcadas en el espectro de la Figura II.5 como A y B como fuentes de hidrógenos porque son despreciables frente a las otras que fueron tenidas en cuenta para el cálculo de las áreas. Sin embargo, indicarían la presencia de cantidades mínimas de ácidos grasos y triglicéridos no reaccionados, lo que explicaría que el número de hidrógenos experimentalmente determinado para el pico ubicado en 3.7 ppm, sea menor que el esperado teóricamente si todos los fragmentos de ácidos grasos presentes estuviesen esterificados con metanol.

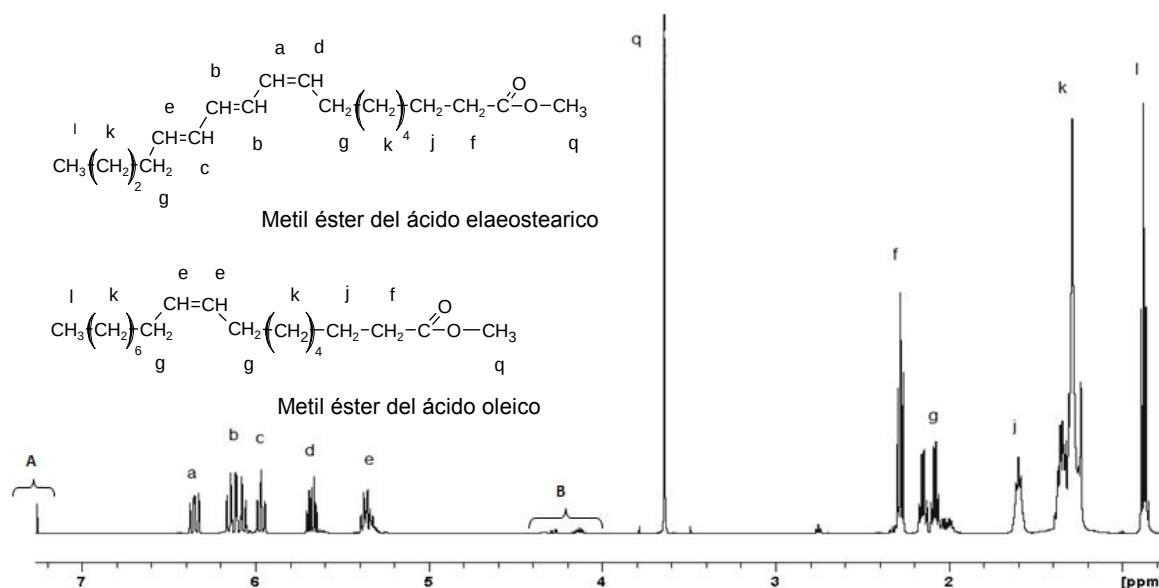


Figura II.6. Espectro ^1H NMR del metil éster de aceite de tung

	ppm	H del oleico teórico	H del elaeosteárico teórico	H del ME teórico	H del ME experimental
Fragmentos de ácidos grasos					
a	6.45	--	1	0.822	0.658
b	6.17		2	1.644	1.490
c	6.0		1	0.822	0.727
d	5.7		1	0.822	0.700
e	5.4	2	1	1.178	1.080
f	2.3	2	2	2	1.980
g	2.05	4	4	4	2.900
j	1.6	2	2	2	2.180
k	1.37-1.25	20	12	13.420	13.420 *
l	0.9	3	3	3	3 **
q	3.7	-	-	3	2.667
Protones totales:					
				32.708	30.802

* El valor de este pico fue usado para estimar la proporción de ácidos oleico y elaeosteárico en el ME.

** Pico de referencia.

Tabla II.3. Hidrógenos medidos y calculados en el espectro de ^1H NMR del metil éster de aceite de tung.

Se puede observar una diferencia de casi un 6% del valor de hidrógenos calculados experimentalmente respecto a los teóricos, ya que se realizó la misma simplificación que para el análisis del aceite de tung y además se agregan los errores propios de la síntesis y purificación del ME obtenido.

II.2.2.3. Valor ácido y de saponificación

	Número ácido (mg KOH/g de muestra)	Valor de saponificación (mg KOH/g de muestra)
Metil éster de aceite de tung	2.39	218.98

Tabla II.4. Número ácido y valor de saponificación del metil éster de aceite de tung.

Como era esperado, los valores ácido y de saponificación del metil éster de aceite de tung (Tabla II.2) son comparables con los correspondientes a los de aceite de tung (Tabla II.2).

Nuevamente la masa molar promedio calculada a partir del ^1H NMR (292.8 g/mol) es mayor que la calculada a partir de esta tabla (12%), ya que se realizaron las mismas suposiciones que en el análisis del espectro ^1H NMR del aceite de tung.

II.2.3. Aceite de soja epoxidado acrilatado (AESO)

Como se mencionó anteriormente el aceite de soja epoxidado acrilatado es un producto comercial que se usó sin purificación adicional. A continuación se presenta su caracterización.

II.2.3.1. Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

La Figura II.7 muestra el espectro obtenido por FT-IR del aceite de soja epoxidado acrilatado comercial. El espectro obtenido está en muy buen acuerdo con los encontrados en la literatura consultada (Habid y Bajpai, 2011; Pimchanok Saithai, 2011).

La estructura del aceite de soja epoxidado acrilatado tiene como picos característicos el correspondiente al grupo hidroxilo derivado de la apertura del anillo epoxi a 3477 cm^{-1} , el pico a 1619 cm^{-1} que representa el doble enlace ($\text{C}=\text{C}$) del grupo acrilato, el pico a 1722 cm^{-1} correspondiente a la absorción del grupo carbonilo del acrilato y de los grupos ésteres de los glicéridos ($\text{C}=\text{O}$). Los picos entre $824\text{--}843\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a los grupos epoxi no son observados en el espectro FT-IR como consecuencia de la efectiva acrilatación, hecho que es verificado en el espectro de ^1H NMR (Pimchanok Saithai, 2011).

Los grupos metileno y metilo de los glicéridos del aceite de soja epoxidado acrilatado se observan en el estiramiento a 2925 y 2854 cm^{-1} . La presencia de las funcionalidades vinílicas ($-\text{CH}=\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CO})-\text{O}-$) se ve reflejada en los picos de 1633 cm^{-1} y 985 cm^{-1} . Los picos del espectro a 1187 y 1268 cm^{-1} son atribuibles a los estiramientos de los enlaces (C-O-C) y (C-O) del grupo éster.

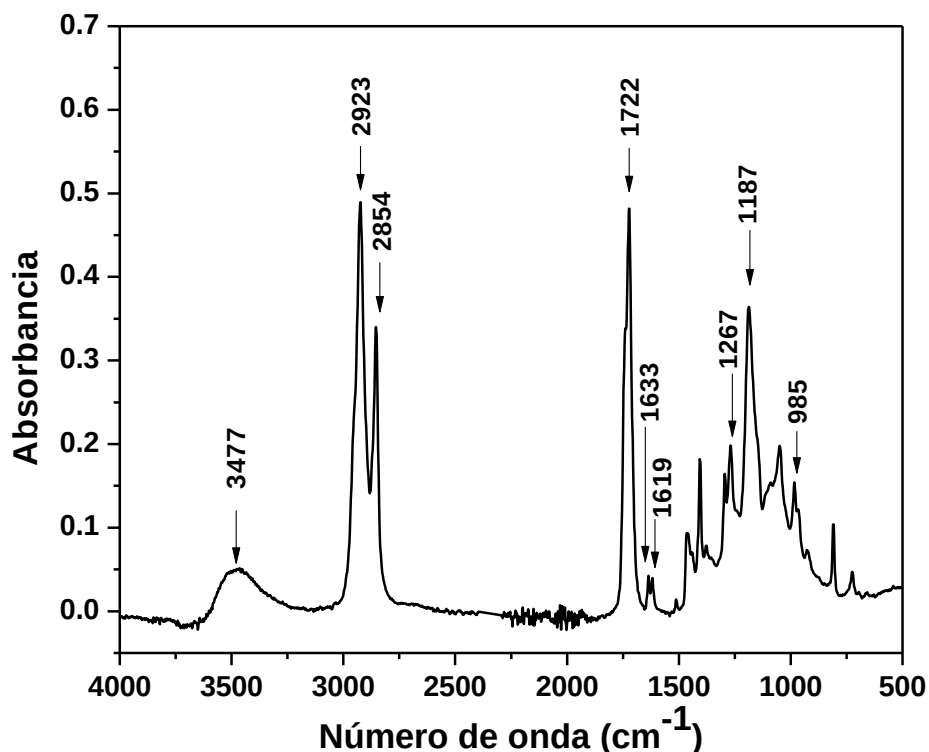


Figura II.7. Espectro infrarrojo del aceite de soja epoxidado acrilatado.

II.2.3.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (^1H NMR)

La Figura II.8 muestra el espectro ^1H NMR del aceite de soja epoxidado acrilatado (AESO) comercial. En el espectro, la señal correspondiente a los hidrógenos asociados a carbonos de grupos epoxi que aparece aproximadamente a 3 ppm no está presente, lo que estaría indicando una efectiva acrilatación del aceite de soja epoxidado (ESO) acorde a lo publicado por Habid y Bajpai (2011) (Habid y Bajpai, 2011).

Como picos específicos del AESO, a 3.8 ppm se observa la aparición de una señal atribuible al hidrogeno del carbono “u” generado en la apertura del anillo epoxi (La Scala y Wool, 2002). Sumado a ello, los tres picos en el rango de 5.8-6.5 ppm representan los tres protones del grupo acrilato (Khot y col., 2001). Con respecto a las demás bandas, el pico que aparece a 2.3 ppm (f) corresponde a los seis hidrógenos de los metilenos que se hallan en posición alfa al grupo carbonilo. Por otra parte, los dos multipletes a 4.4 y 4.1 ppm (n y p) corresponden a los cuatro protones metileno del glicerol en la molécula de triglicérido. El multiplete a 5.3 ppm (m) corresponde al protón central en la estructura glicerol (Khot y col., 2001; John La Scala, 2002; Campanella y col., 2009). El pico a 0.9 ppm es atribuido a los nueve átomos de hidrogeno del carbono del metilo terminal (l). El área de este último pico fue tomado como base para el cálculo de los grupos acrilato promedio en la estructura del AESO. El valor calculado es de 2.8 grupos por molécula de AESO, en coincidencia el valor aproximado de 3.0 que se informa en literatura (Khot y col., 2001; Habid y Bajpai, 2011).

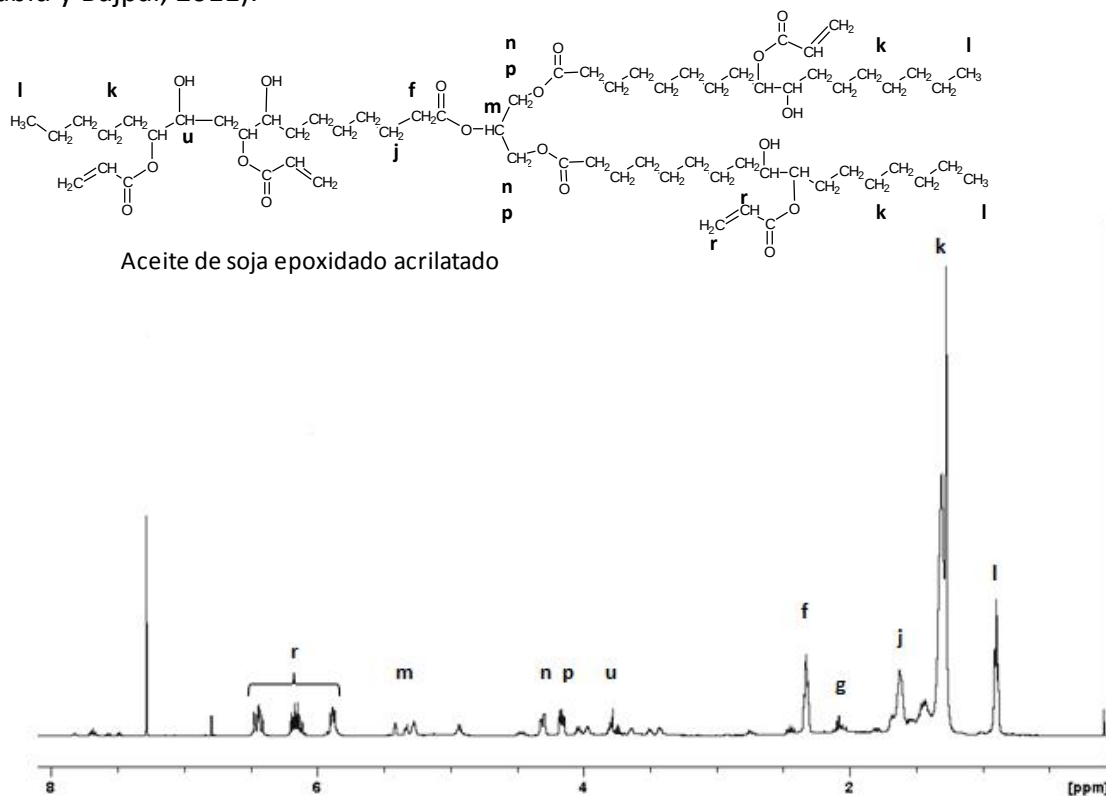


Figura II.8. Espectro ^1H NMR del aceite de soja epoxidado acrilatado.

II.2.3.3. Valor ácido y de saponificación

	Número ácido (mg KOH/g de muestra)	Valor de saponificación (mg KOH/g de muestra)
Aceite de soja epoxidado acrilatado	7.47	323.15

Tabla II.5. Número ácido y valor de saponificación del aceite de soja epoxidado acrilatado.

Dado que el producto es comercial, la composición en fragmentos de ácidos grasos del aceite de soja original, la modificación que puede haber causado la epoxidación/acrilatación y los pasos de purificación sobre el producto obtenido no son conocidos.

Es razonable que el valor de saponificación sea más alto que los anteriormente obtenidos para el AT y el ME de aceite de tung debido a que en este caso la técnica no solo está contabilizando los ésteres originales del triglicérido y los de los ácidos grasos libres, sino también aquellos correspondientes a los de los grupos acrilato.

II.3. Conclusiones

- ✓ La caracterización de los reactivos utilizados coincidió con resultados consultados en bibliografía.
- ✓ Se sintetizó satisfactoriamente un ME a partir del AT. Mediante espectroscopia FT-IR y ^1H NMR se evidenció la preservación de los dobles enlaces carbono-carbono durante la reacción de transesterificación que luego van a participar en las reacciones de copolimerización. Se observó que el componente principal del ME es el ácido elaeosteárico.

CAPÍTULO III

**Materiales a partir de la copolimerización
catiónica de aceite de tung y estireno /
divinilbenceno**

CAPÍTULO III

Materiales a partir de la copolimerización catiónica de aceite de tung y estireno / divinilbenceno

En este capítulo se presenta la caracterización de los copolímeros obtenidos mediante la copolimerización catiónica de aceite de tung y estireno (E) y / o divinilbenceno (DVB).

Se incluye el análisis de las propiedades dinámico-mecánicas, el comportamiento mecánico, las propiedades de memoria de forma y las propiedades de amortiguación de copolímeros preparados con diferentes relaciones peso en peso de los comonómeros. También se presenta la evaluación de su morfología observada mediante micrografías SEM.

III.1. Copolímeros de AT/E

Se prepararon copolímeros de AT y E con las siguientes relaciones en peso: 100AT/0E, 90AT/10E, 70AT/30E, 60AT/40E, 50AT/50E, 40AT/60E, 30AT/70E, en la forma mencionada en el Anexo.

El esquema general de la copolimerización se muestra en la Figura III.1:

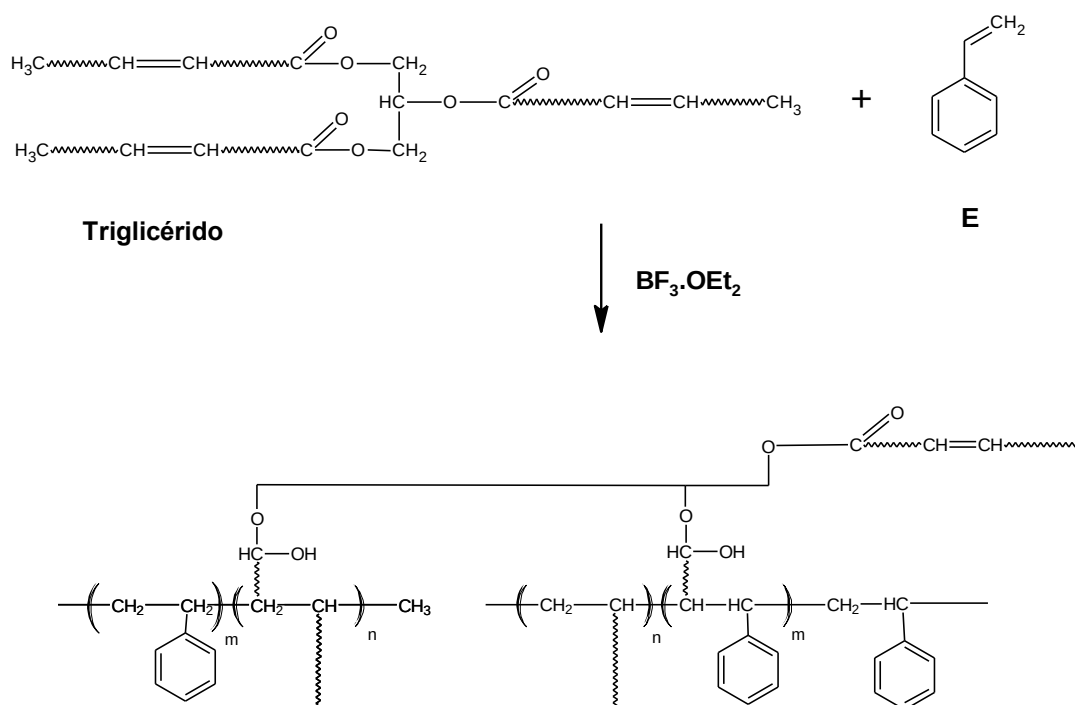


Figura III.1. Esquema general de la reacción de copolimerización del aceite con estireno.

III.1.1. Caracterización de las sustancias solubles aisladas por extracción Soxhlet

Se utilizó un equipo de extracción Soxhlet con el objetivo de cuantificar el material soluble retenido en la muestra de 70AT/30E.

Con el objetivo de completar la caracterización de la extracción se realizó espectroscopia infrarroja FT-IR mediante el método de reflexión total atenuada (ATR) sobre la fase gel y la soluble. También se realizó ^1H NMR, con CDCl_3 como solvente para determinar el contenido de las fases extraídas.

Después de la síntesis de los copolímeros de AT/E, las muestras se colocaron en un equipo Soxhlet para medir la fracción insoluble y analizar el material soluble. Los sólidos insolubles se secaron al vacío hasta peso constante antes de obtener un pesaje final. La fracción insoluble de esta red se compone de las cadenas entrecruzadas de estireno-

triglicéridos, mientras que la fracción sol contiene estructuras no enlazadas químicamente a la red, así como fragmentos de iniciador (Li y Larock, 2000). Después de la extracción Soxhlet, el porcentaje de material soluble medido para la muestra preparada con un 70% en peso de AT fue de aproximadamente 10%, un valor comparable a los valores encontrados por Larock y colaboradores (Li y Larock, 2000) para copolímeros obtenidos por polimerización catiónica de aceite de soja con estireno, divinilbenceno y norbonadieno (Li y Larock, 2000; Li y Larock, 2001a; Li y Larock, 2001b).

La Figura III.2 muestra el espectro FT-IR de la fracción soluble después de la extracción con triclorometano de la muestra con composición 70AT/30E. En la misma figura se incluyeron el espectro del AT y del ácido oleico para su comparación. Mediante el estudio de la composición simplificada del AT por ^1H NMR se determinó que las cadenas de ácidos grasos presentes en mayor proporción corresponden al ácido elaeosteárico (83.6 % molar), seguido en una concentración mucho menor (16.4 % molar) por el ácido oleico (Capítulo II). El espectro correspondiente a las sustancias solubles sugiere que los componentes extraídos son principalmente derivados del aceite no incorporados a la red. El pico a 1710 cm^{-1} , que pertenece al estiramiento $\nu(\text{C=O})$ de los ácidos carboxílicos, indica que se generan ácidos libres durante el curado o durante la extracción Soxhlet. Un análisis más cuidadoso del espectro sugiere que la fracción soluble contiene mayoritariamente ácido oleico, que es menos reactivo que el ácido elaeosteárico.

Por otro lado, el pico a 991 cm^{-1} correspondiente a las insaturaciones conjugadas de las cadenas de ácido elaeosteárico en el AT no se encuentra presente en el espectro de la fracción soluble.

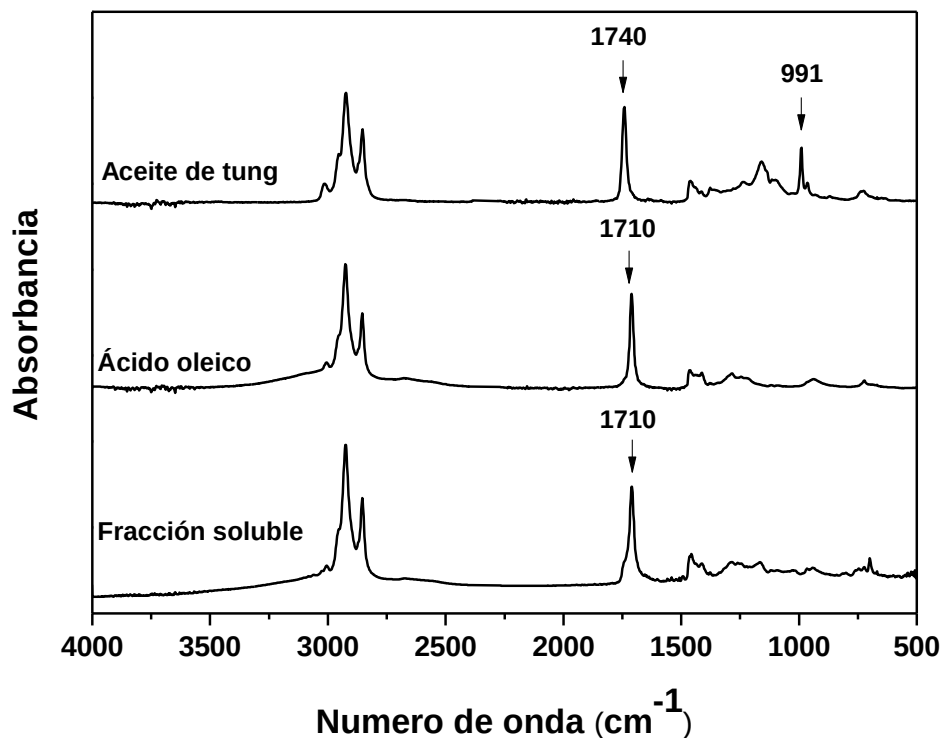


Figura III.2. Espectros FT-IR de la fracción soluble del copolímero luego de la extracción con triclorometano, del aceite de tung original y del ácido oleico.

La Figura III.3 muestra los espectros de ^1H NMR de la fracción soluble y la asignación de los picos se muestra en la Tabla III.1.

El espectro confirma la afirmación anterior de que la fracción soluble contiene restos mayormente de ácido oleico, aunque este no es el único componente. La ausencia de picos de 5.7, 6, 6.17 y 6.45 ppm, que corresponden a los hidrógenos de los dobles enlaces conjugados en las cadenas de elaeosteárico (Mosiewicki y col., 2009) apoya la idea de que estas cadenas con más insaturaciones y más reactivas (que las de ácido oleico) están en su mayoría conectadas a la red.

Para la estimación de la posible estructura del componente principal de la fracción soluble, se realizó un simple cálculo tomando como base el pico a 0.98 ppm y teniendo en

cuenta su área igual a 3 H. La Tabla III.1 incluye la comparación entre la estructura calculada (experimental) y el número teórico de H en una cadena de ácido oleico y muestra que las diferencias son inferiores al 25%. Se debe considerar que la adquisición de datos se realizó utilizando los parámetros por defecto del software de adquisición, por lo que la comparación indicaría que la muestra extraída es sobre todo ácido oleico, con otros componentes menores, tales como fracciones de glicerol o fragmentos no enlazados a la red.

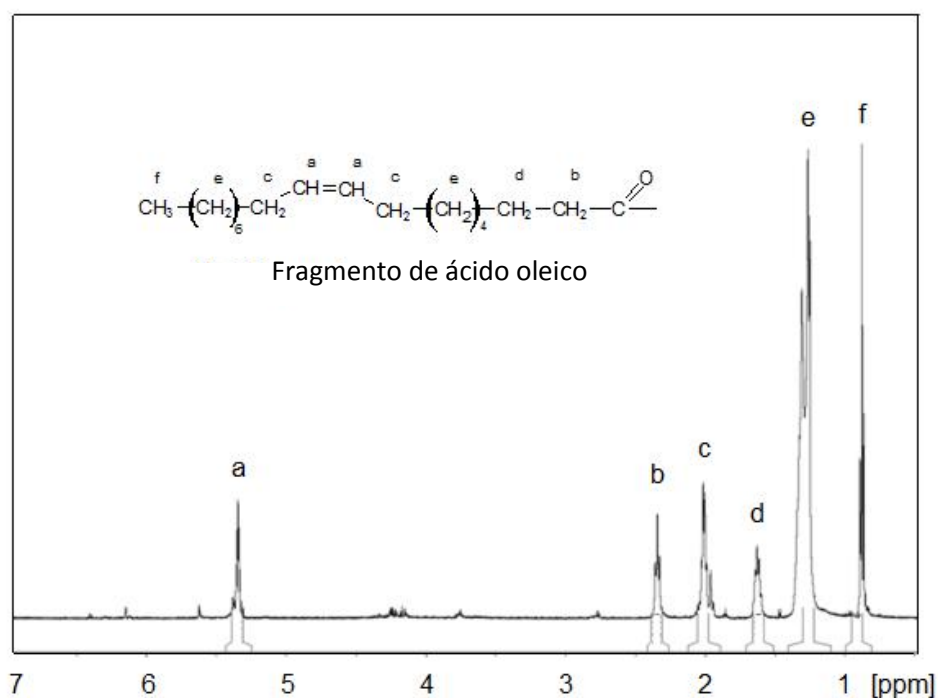


Figura III.3. Espectro ^1H NMR de la fracción soluble.

	ppm	H del Oleico Teóricos	H Experimentales
a	5.30	2	1.49
b	2.30	2	1.70
c	2.05-1.95	4	3.27
d	1.64	2	1.73
e	1.35-1.20	20	19.19
f *	0.98	3	3

* Pico de referencia.

Tabla III.1. Hidrógenos medidos (experimental) y calculados (teóricos) a partir del espectro ^1H NMR de la fracción soluble (extracción Soxhlet).

III.1.2. Caracterización química de los materiales

Se realizó espectroscopia FT-IR de las muestras antes y después del curado mediante el método de reflexión total atenuada (ATR).

La Figura III.4 muestra los espectros FT-IR correspondientes a la muestra de 50AT/50E antes y después de la reacción de curado (las curvas A y B, respectivamente), junto con los espectros de E y de AT. Las curvas A y B están normalizados por el pico a 698 cm^{-1} correspondiente a la deformación del enlace C-H en el anillo aromático del E. El espectro FT-IR de la muestra no curada es un resultado de la combinación de las bandas correspondientes principalmente a los reactivos AT y E. Los picos a 3081, 3058 y 3025 cm^{-1} correspondientes al anillo aromático del E, debido a las vibraciones del estiramiento = C-H están presentes en ambos espectros.

El pico a 3010 cm^{-1} correspondiente a los enlaces C-H en las insaturaciones del AT y E se observa claramente en la mezcla sin reaccionar (curva A). Los picos en 2921 y 2852 cm^{-1} se atribuyen a enlaces C-H de los enlaces simples C-C presentes en la estructura del AT. El pico a 1740 cm^{-1} corresponde a los grupos ésteres de las moléculas de triglicéridos. El pico en 991 cm^{-1} que aparece en el espectro de los dos monómeros (curva A) se corresponde con la absorción de las insaturaciones conjugadas de las cadenas elaeosteárico y a la absorción de los dobles enlaces de los grupos vinílicos del E.

Las diferencias más importantes entre las curvas A y B son la disminución significativa de las bandas a 3010 y 991 cm^{-1} correspondiente a los dobles enlaces carbono-carbono del AT y del E que confirman la participación de las insaturaciones de ambos monómeros en la reacción de polimerización catiónica. Las bandas de absorción de los grupos de vinilo en el E a 906 y 774 cm^{-1} también disminuyen considerablemente durante la reacción.

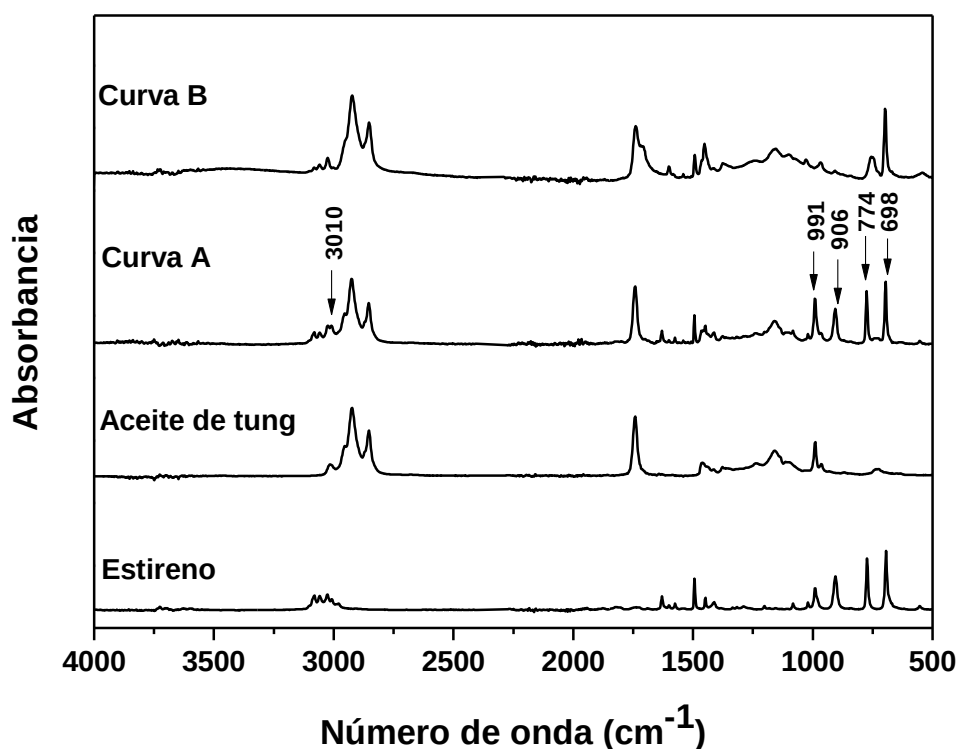


Figura III.4. Comparación del espectro FT-IR correspondiente a la muestra 50AT/50E antes y después del curado (curvas A y B respectivamente).

III.1.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)

La Figura III.5 muestra la descomposición térmica de los copolímeros AT/E en atmósfera de aire. Al igual que fue observado para otros polímeros obtenidos con aceites

naturales, aparecen en todas las curvas tres regiones de degradación bien diferenciadas (Li y Larock, 2000; Li y col., 2000; Li y col., 2001), en este caso, a temperaturas entre 150-300, 300-520 y 520-800°C. La primera región puede atribuirse a la evaporación y descomposición de aceite libre y fragmentos no entrecruzados. Es de notar que el porcentaje de peso perdido en esta etapa es del mismo orden de magnitud que el porcentaje de material soluble determinado mediante la técnica de Soxhlet, lo que reforzaría la asignación de sucesos de degradación indicada para esta etapa (sección III.1.a) La segunda región se debe a la conversión de la estructura del polímero entrecruzado a carbono. Por último, la tercera región por encima de 520°C se debe a la oxidación del carbono en atmósfera de aire. Los resultados obtenidos sugieren que la primera etapa no muestra diferencias significativas entre las diferentes formulaciones. Por otro lado, la segunda etapa muestra que la estabilidad térmica aumenta con el contenido de AT lo cual está de acuerdo con una estructura más entrecruzada. Para todas las composiciones el residuo carbonoso resulta despreciable a temperaturas superiores a 600°C. Las curvas que se muestran corresponden a muestras envejecidas y ensayadas a 3 años desde su preparación.

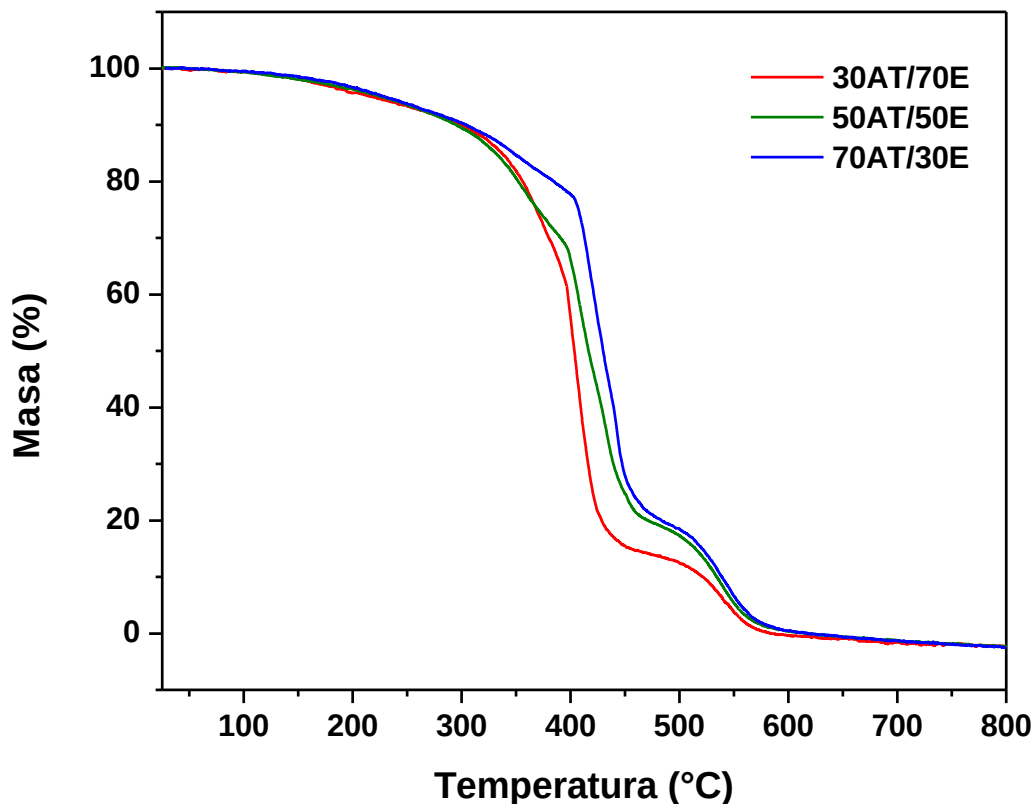


Figura III.5. Curvas termogravimétricas para los copolímeros de AT/E en atmósfera de aire.

III.1.4. Ensayos dinámicos-mecánicos (DMA)

La Figura III.6 muestra la variación de $\tan \delta$ en función de la temperatura para los copolímeros con diferentes relaciones en peso de AT/E. Las transiciones son anchas y comienzan a bajas temperaturas (por debajo de la temperatura ambiente). El máximo en la curva $\tan \delta$ (tomada como la temperatura de transición vítrea, T_g , de las muestras) se desplaza a temperaturas más altas con el aumento en la concentración de E (para concentraciones de E > 30 % en peso) y los picos aumentan en altura. A pesar de los diferentes factores que pueden contribuir a modificar la transición vidrio-goma en estos copolímeros, la acción plastificante de las cadenas de ácidos grasos y fragmentos de cadenas de ácidos grasos de gran movilidad en la estructura es el efecto dominante sobre

esta propiedad. Los porcentajes más altos de E disminuyen la presencia de cadenas pendientes (Li y Larock, 2001b; Meiorin y col., 2009) y se obtiene una red más homogénea (en concentraciones por encima del 30% de E).

El homopolímero de AT y el copolímero que contiene un 10% en peso de E presentan una Tg mayor que la del copolímero con 30% en peso de E, debido al importante efecto de la densidad de entrecruzamiento. A muy altas concentraciones de AT la estructura de este monómero con gran cantidad de grupos reactivos (8.0 moles C=C/mol) calculado a partir de los resultados obtenidos mediante ^1H NMR) hace que el efecto del entrecruzamiento resulte más importante que la acción de las cadenas que plastifican la matriz y esto se ve reflejado en un aumento de la Tg.

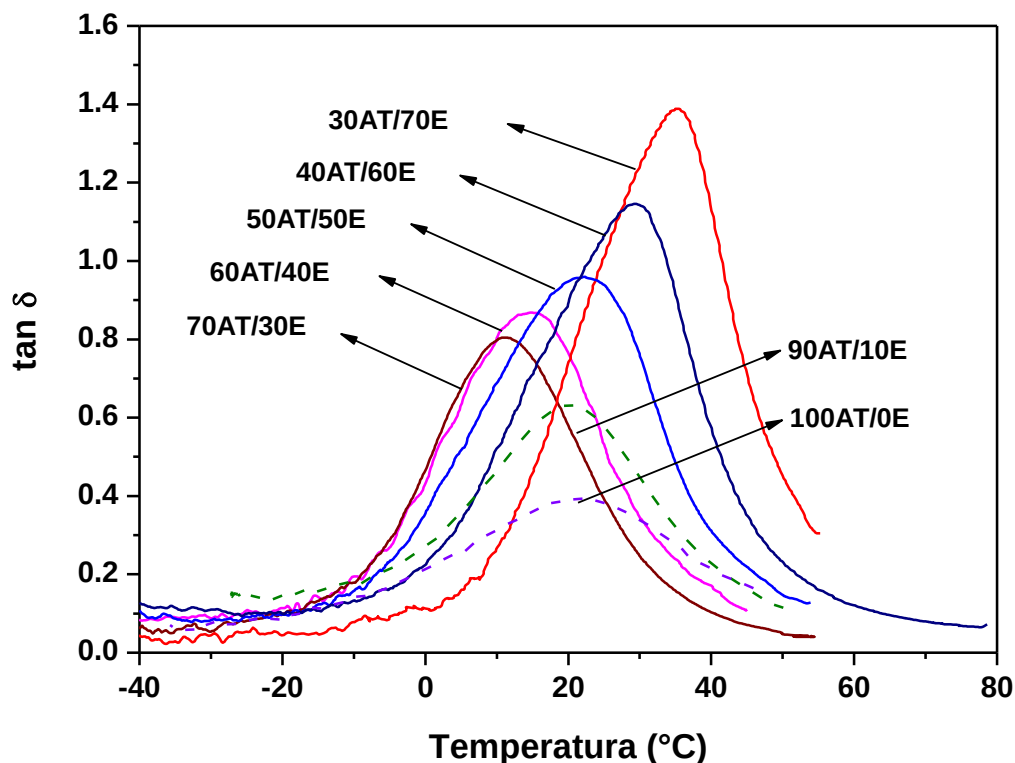


Figura III.6. Curvas de $\tan \delta$ vs temperatura de los copolímeros basados en AT/E.

En la Figura III.7 se observa el comportamiento del módulo de almacenamiento de los copolímeros de AT/E en función de la temperatura.

Las curvas de la Figura III.7 muestran el comportamiento típico de un polímero termorrígido: el módulo de almacenamiento inicialmente permanece casi constante a bajas temperaturas, y a medida que aumenta la temperatura, el módulo de almacenamiento muestra una fuerte caída, seguida por una meseta (plateau de goma) a altas temperaturas. La disminución del módulo puede asociarse con el inicio de la movilidad segmentaria en la red de polímero entrecruzado, mientras que el valor constante del módulo a alta temperatura es el resultado de la estructura entrecruzada del copolímero.

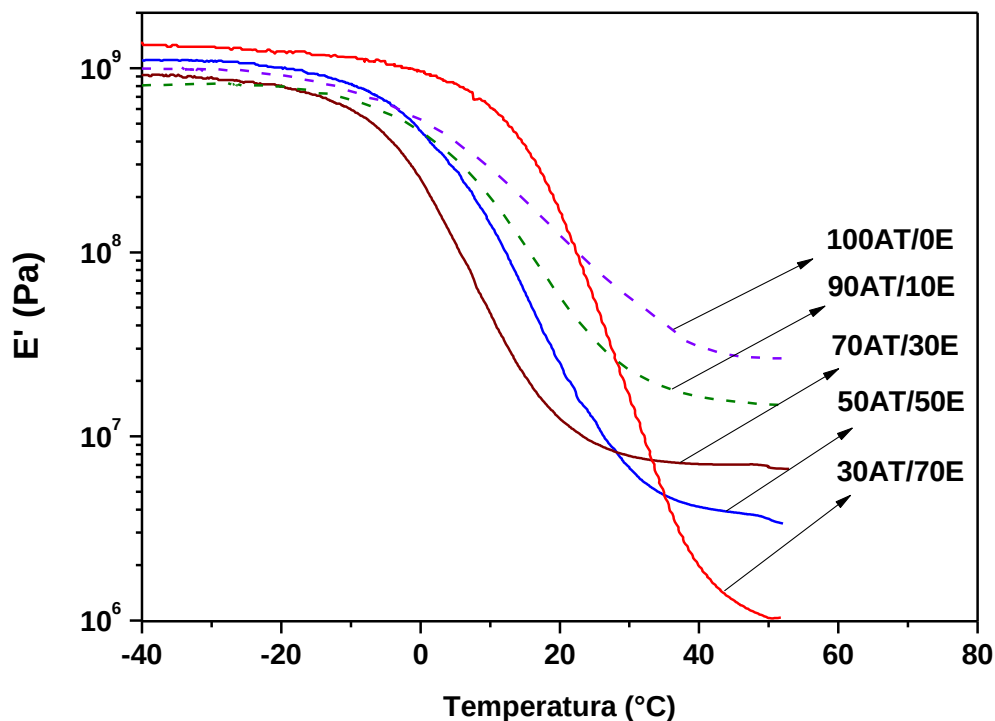


Figura III.7. Módulo de almacenamiento vs temperatura de los copolímeros basados en AT/E.

La Figura III.8 muestra el promedio del módulo de almacenamiento a -20°C (en el estado vítreo) como una función del contenido de E. El módulo vítreo depende de la cohesión del material y las mayores concentraciones de AT conducen a un mayor volumen libre debido al efecto de las cadenas pendientes, mientras que el aumentar la concentración de E permite un mejor empaquetamiento de las moléculas en la red, una característica que también controla la tendencia observada en la T_g de los materiales. Por lo tanto, se desprende de los datos experimentales, que el módulo (a baja temperatura) es directamente proporcional al porcentaje en peso de E, que contribuye también con su carácter aromático para aumentar la rigidez del polímero y para disminuir las concentraciones de cadenas pendientes y fracciones solubles del AT.

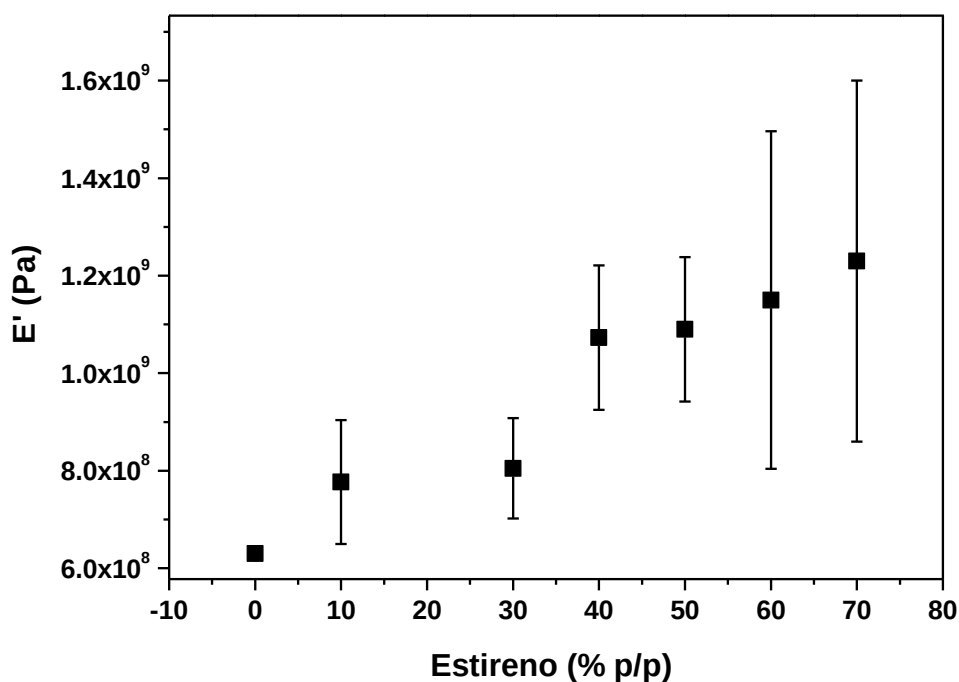


Figura III.8. Módulo de almacenamiento a -20°C como función de la concentración de estireno en el copolímero.

III.1.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La Figura III.9 muestra las temperaturas de transición vítrea (T_g) obtenidas por DMA y DSC en función de la concentración de E para los copolímeros de AT/E.

La T_g (DMA) aumenta casi linealmente con el contenido de E para porcentajes superiores a 30 % p/p. La tendencia obtenida por DSC está de acuerdo con los valores de T_g obtenidos por DMA, aunque los valores absolutos son aproximadamente 10°C menores que los obtenidos a partir de los picos de $\tan \delta$.

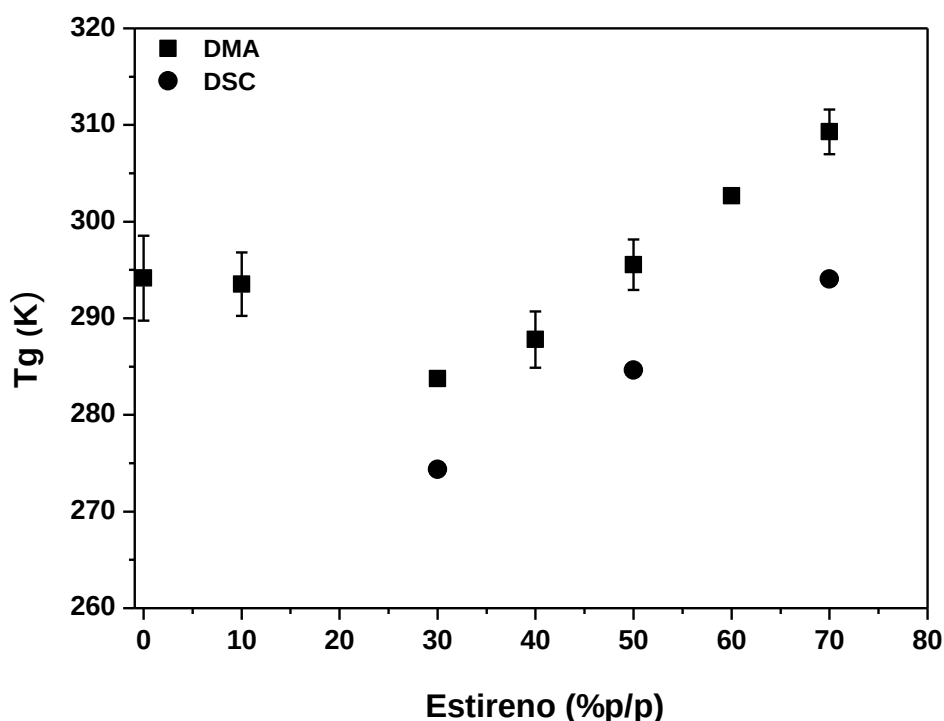


Figura III.9. Temperaturas de transición vítrea (T_g) medidas por DMA y DSC.

Todas las muestras presentan un módulo de goma a altas temperaturas, lo que denota la presencia de entrecruzamientos estables en las estructuras de los polímeros (Figura III.7). La magnitud de esta propiedad es proporcional a la cantidad de AT en las composiciones de las muestras y también proporcional a la densidad

de entrecruzamiento calculada utilizando la teoría de la elasticidad de las gomas a partir de los valores experimentales según se detalla en el Anexo (Li y Larock, 2001a) (Tabla III.2). Mayor cantidad de AT en el copolímero se correlaciona con una mayor densidad de entrecruzamiento del material y con una mayor rigidez de los puntos de entrecruzamiento, debido a la alta funcionalidad de las moléculas de triglicéridos. A medida que se incorpora más estireno en el copolímero, el efecto diluyente de este es el dominante, ya que más (y/o más largas) secuencias de estireno-estireno son incorporadas entre los puntos de entrecruzamiento del polímero. Por lo tanto, la densidad de entrecruzamiento del material disminuye, y como consecuencia también lo hace el valor del módulo de goma, como fue comprobado experimentalmente (Tabla III.2).

La Tabla III.2 muestra que el máximo en el factor de pérdida aumenta con el contenido de E y que en todos los casos dichos valores son considerablemente mayores que 0.3. Los intervalos de temperatura (ΔT) para los cuales el valor de $\tan \delta$ es mayor a 0.3 van desde 28.9 a 43.3°C y se ubican cerca de la temperatura ambiente, lo cual es aceptable para aplicaciones que requieren la absorción de energía en condiciones ambientales. De esta manera, es importante destacar que los copolímeros presentan buenas propiedades de amortiguación que mejoran a medida que aumenta el porcentaje de E en el copolímero.

Muestra	E'(Pa) (en el plateau de goma)	Densidad de entrecruzamiento, v_e (mol/m ³)	($\tan \delta$) _{max}	ΔT^* (°C)
100AT/0E	2.68E+07	3633.0	0.40	28.9 (6.0 a 34.9)
90AT/10E	1.32E+07	1802.8	0.61	32.9 (2.8 a 35.7)
70AT/30E	7.00E+06	908.7	0.80	31.9 (-4.3 a 27.6)
60AT/40E	4.90E+06	627.9	0.86	37.1 (-4.2 a 32.9)
50AT/50E	3.30E+06	413.7	0.96	41.8 (-1.8 a 40.0)
40AT/60E	1.95E+06	238.5	1.14	42.5 (3.9 a 46.4)
30AT/70E	1.30E+06	156.1	1.38	43.3 (11.2 a 54.6)

ΔT^* , intervalo de temperatura con altura de $\tan \delta > 0.3$

Tabla III.2. Propiedades de los copolímeros de AT y E.

III.1.6. Propiedades mecánicas y de memoria de forma

Las propiedades mecánicas obtenidas en ensayos de tracción uniaxial se presentan en la Tabla III.3.

Se puede observar que a medida que aumenta el contenido de E (o disminuye el AT) en el copolímero el módulo disminuye (hasta 60% E).

El AT puede contribuir con dos efectos opuestos a las características de estos copolímeros: por un lado aporta fragmentos de cadenas de ácidos grasos entre puntos de entrecruzamiento y cadenas pendientes de gran movilidad que le confieren flexibilidad a la estructura, por el otro, cada molécula de triglicérido presenta un gran número de grupos funcionales (mayor al correspondiente al estireno) y, capaces de participar en el entrecruzamiento del material. Este último factor es el de mayor peso en el comportamiento que presenta el módulo en tracción hasta 60 % en peso de E.

Para un porcentaje más alto de E (70% p/p), se observa que el módulo aumenta. La razón de éste comportamiento está relacionada con el hecho de que a la temperatura del ensayo (temperatura ambiente de 18°C aprox.) este copolímero se encuentra en una zona de transición entre el comportamiento de vidrio y goma, mientras que los otros copolímeros con menor porcentaje de E se encuentran en el final de la transición y más cerca de la zona de goma.

Con respecto a la resistencia a la tracción, el valor relativamente pequeño de la muestra con 30% de E se puede atribuir a la mayor heterogeneidad de la estructura presente en este elastómero altamente entrecruzado.

La deformación a rotura aumenta a medida que aumenta la concentración de E (hasta 60% p/p), de acuerdo con el hecho de que las cadenas de E-E aumentan la flexibilidad del copolímero a temperatura ambiente (disminución de la densidad de entrecruzamiento). La movilidad de los segmentos y la flexibilidad de las cadenas del

copolímero se incrementan (Li y Larock, 2001a). En cambio, para la muestra con 70% de E la deformación a rotura disminuye mostrando un comportamiento más frágil en comparación con los otros copolímeros a la temperatura del ensayo. Esto se relaciona con su mayor cercanía al estado vítreo, según fue observado por DMA.

Muestra	E (MPa)	σ_u (MPa)	ϵ_u (%)
70AT/30E	4.89 ± 0.55	0.52 ± 0.24	10.55 ± 3.55
60AT/40E	3.76 ± 0.20	1.31 ± 0.20	42.77 ± 6.16
50AT/50E	3.30 ± 0.36	1.36 ± 0.41	45.88 ± 10.49
40AT/60E	1.74 ± 0.09	1.21 ± 0.07	65.74 ± 5.86
30AT/70E	15.46 ± 3.23	1.10 ± 0.05	14.27 ± 7.15

Tabla III.3. Propiedades mecánicas en ensayos de tracción uniaxial para los copolímeros de AT/E.

Se evaluaron las propiedades de memoria de forma de los copolímeros con diferentes composiciones. La Figura III.10 muestra a modo de ejemplo un gráfico tensión-deformación durante los ciclos de calentamiento-enfriamiento realizados para cuantificar esta propiedad (ver detalles del ensayo en el Anexo). En este caso particular, se observa el ciclo térmico del copolímero de 50AT/50E tomando como deformación máxima (ϵ_m) 60%. La deformación a rotura de este material determinada en ensayos de tracción uniaxial es de 70% (a 25°C). En este como en los demás casos, a 25°C se observó comportamiento elástico de goma, fenómeno que se debe al movimiento micro-Browniano de los segmentos móviles y a la movilidad restringida de la estructura causada por los entrecruzamientos estables. Luego de la deformación a 25°C y el subsiguiente enfriamiento por debajo de la T_g , la deformación se mantiene debido al movimiento micro-Browniano restringido. Cuando las muestras se calientan a 25°C, la forma original se recupera substancialmente debido a la fuerza elástica almacenada durante el proceso de deformación. La respuesta observada en el gráfico de tensión-deformación muestra una región elástica lineal seguida de una deformación no lineal. Durante la descarga a baja temperatura ocurre una pequeña recuperación debido a que el material no puede

mantener la máxima deformación impuesta. Luego del calentamiento, la longitud original se recuperó casi completamente, dejando una deformación residual (ϵ_p). En todos los casos se observa que el comportamiento del primer ciclo es levemente diferente de los demás ciclos (Luo y col., 1997; Auad y col., 2008), que es el comportamiento típico de los polímeros con memoria de forma. En el caso de los polímeros termorrígidos el primer ciclo es similar a los siguientes a diferencia de lo que ocurre en los ciclos de memoria de forma de materiales termoplásticos donde la diferencia del primer ciclo con los siguientes es muy marcada (Tobushi y col., 1996; Boyce y col., 2001; Auad y col., 2008). En los termoplásticos durante el primer ciclo hay un reacomodamiento espacial irreversible de cadenas y cristales de forma que durante el calentamiento no se recupera exactamente la forma inicial. En los termorrígidos existe un reacomodamiento menos significativo debido a la estabilidad térmica de los puntos de entrecruzamiento.

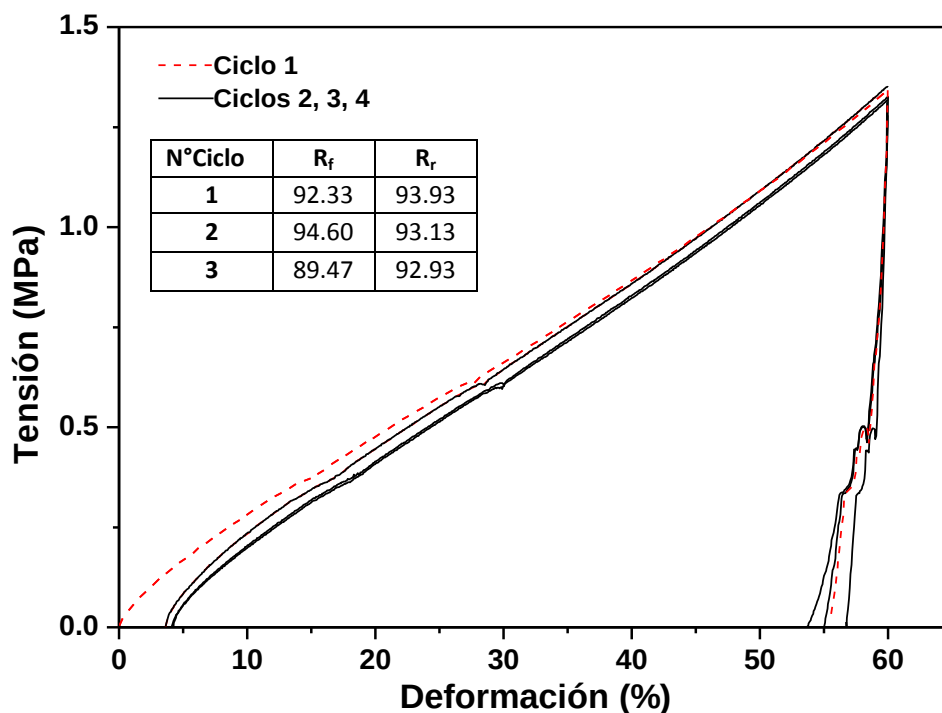


Figura III.10. Ciclo térmico de tracción del copolímero de 50AT/50E tomando como deformación máxima 60%.

La Tabla III.4 muestra las propiedades de memoria de forma de los copolímeros AT/E. Se utilizaron varios valores de carga máxima para la caracterización de cada composición, si bien algunos ensayos quedaron limitados por la deformación a rotura mostrada por los diferentes copolímeros. Se observa que a medida que aumenta el contenido de E la deformación máxima que puede utilizarse en los ensayos aumenta para la misma temperatura de calentamiento (20% de deformación máxima para 60AT/40E y 100% de deformación máxima para 30AT/70E).

En general, cuando la muestra se enfría (bajo carga aplicada), la forma se conserva por el congelamiento de la conformación molecular por debajo de la temperatura de transición vítrea. Sin embargo, una cierta fracción de los segmentos de cadena mantiene su movilidad y por consiguiente la deformación máxima fijada, ϵ_m no puede ser perfectamente mantenida luego de la remoción de la carga. Lin y Chen informaron que la reducción de la densidad de entrecruzamiento puede conducir a la recuperación incompleta de la muestra deformada (Lin y Chen, 1998).

En el presente caso, se puede notar que, para las muestras que contienen 60 y 70% de estireno, el coeficiente relacionado con la fijación (R_f) alcanza valores del 100% en todos los porcentajes de deformación aplicados, indicando una perfecta fijación de la forma temporal (Li y Larock, 2002). En este caso, el hecho de que su T_g sea mayor que la del resto de los copolímeros explica los mayores coeficientes de fijación, R_f . El mayor valor de T_g está relacionado con la estructura de los polímeros: menos concentración de las cadenas pendientes, secuencias más largas E-E que favorecen el empaquetamiento y la mayor uniformidad de la red. Los copolímeros muestran una alta recuperación de la forma original al recalentar a 25° C, lo que indica que la densidad de entrecruzamiento es lo suficientemente alta para permitir almacenar y liberar la energía elástica en el proceso de recuperación de la forma inicial.

La fuerza de recuperación medida durante el calentamiento mientras se mantiene la máxima deformación fijada, se presenta también en la Tabla III.4. El aumento de

temperatura provoca que las cadenas amorfas tiendan a volver a su configuración original aleatoria de mayor entropía, lo que genera la fuerza medida.

En los materiales estudiados, al utilizar una mayor deformación máxima, se incrementa la energía elástica que estos almacenan y por tanto existe una mayor fuerza impulsora para que el material recupere su forma original, lo que resulta en un mayor valor de fuerza de recuperación.

La comparación de las fuerzas de recuperación para las muestras con diferentes porcentajes de AT y la misma deformación máxima muestra que un mayor contenido de AT aumenta la fuerza de recuperación. Este comportamiento está relacionado con el hecho de que el AT genera puntos de entrecruzamiento multifuncionales durante el curado. Los resultados de ensayos de tracción y dinámico-mecánicos demostraron que al aumentar el contenido de AT, el módulo de elasticidad en el estado gomoso aumenta debido al aumento de la densidad de entrecruzamiento. Cuanto mayor es la densidad de entrecruzamiento, mayor es la energía almacenada que genera la fuerza de recuperación ejercida.

Muestra	T _{actuación} (°C)	Deformación (%)	N° Ciclo	R _f (%)	R _r (%)	F _r (N)*
60AT/40E	25	20	1	93.74	94.40	3.42
			2	86.80	89.60	3.60
			3	87.40	91.40	3.61
50AT/50E	25	40	1	84.70	94.70	5.25
			2	95.70	93.10	6.04
			3	96.30	96.10	6.09
		50	1	89.68	95.52	7.39
			2	92.56	94.80	7.65
			3	91.44	94.40	7.55
		60	1	92.33	93.93	9.45
			2	94.60	93.13	9.63
			3	89.47	92.93	9.00
40AT/60E	25	40	1	100.00	92.70	3.77
			2	100.00	90.50	3.75
			3	100.00	90.80	3.74
		50	1	100.00	93.28	4.00
			2	100.00	92.08	4.07
			3	100.00	92.00	4.10
		60	1	100.00	98.53	5.34
			2	100.00	98.07	5.09
			3	100.00	93.60	5.09
		70	1	100.00	100.00	5.82
			2	100.00	99.99	5.54
			3	100.00	99.83	5.62
30AT/70E	25	40	1	100.00	99.90	1.43
			2	100.00	91.40	1.30
			3	100.00	95.10	1.38
		50	1	100.00	95.04	1.80
			2	100.00	98.88	1.78
			3	100.00	91.36	1.62
		60	1	100.00	94.47	2.62
			2	100.00	94.27	2.53
			3	100.00	91.40	2.45
		70	1	100.00	87.49	3.27
			2	100.00	88.74	3.18
			3	100.00	87.20	3.11
		80	1	100.00	74.10	3.16
			2	100.00	65.90	3.02
			3	100.00	86.10	3.00

		90	1	100.00	89.78	2.69
			2	100.00	100.00	2.72
			3	100.00	99.78	2.69
		100	1	100.00	90.28	3.22
			2	100.00	87.48	3.12
			3	100.00	84.68	3.09

*F_r= Fuerza de recuperación

Tabla III.4. Propiedades de memoria de forma en los ciclos térmicos de tracción.

III.1.7. Morfología de los copolímeros de AT/E

Se utilizó Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para obtener micrografías de las superficies de fractura frágil de los materiales de AT/E. En la Figura III.11 se muestran las imágenes con una magnificación de 2000X.

La opacidad (falta de transparencia) macroscópica de todas las muestras curadas denota que existe separación de fases durante el curado. Sin embargo, es importante remarcar que todas las mezclas reactivas antes del curado son homogéneas y muestran transparencia.

La Figura III.11.a correspondiente a la micrografía del copolímero 30AT/70E, muestra una superficie de fractura lisa en comparación con las otras muestras. Por otro lado, esta figura denota separación de fases con la distribución de una segunda fase dispersa. Esta fase puede ser atribuida a microgeles que se forman durante el curado con diferente estequiometría que la fase continua lo que estaría relacionado con un diferente grado de entrecruzamiento (Mehta y col., 2004; Das y col., 2011).

Esta separación de fases sugiere que los constituyentes no están homogéneamente mezclados a nivel molecular debido a diferentes solubilidades del estireno, el aceite de tung y el iniciador así como también a distintas reactividades de los componentes. Los copolímeros con mayores contenidos de AT (Figuras III.11.b y c) presentan un cambio en la morfología con un aumento en la rugosidad de la estructura

como fue observado por otros autores (Liu y col., 2013). La existencia de un avance de fractura más tortuoso genera mayor disipación de energía (Miyagawa y col., 2006).

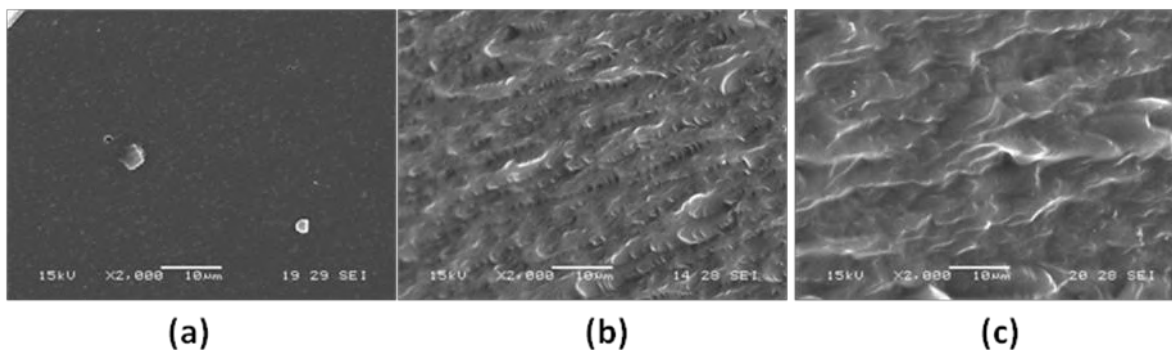


Figura III.11. Morfologías SEM de los copolímeros de 30AT/70E (a), 50AT/50E (b) y 70AT/30E (c).

III.2. Copolímeros de AT/DVB

Con el objetivo de aumentar el valor de la Tg se prepararon copolímeros de AT y DVB en reemplazo del E. El DVB es un mejor agente entrecruzante que el E debido a su mayor cantidad de funcionalidades reactivas. Se realizaron los mismos ensayos que los efectuados en copolímeros de AT/E.

Se prepararon copolímeros de AT y DVB con las siguientes relaciones en peso: 90AT/10DVB, 80AT/20DVB, 70AT/30DVB, 60AT/40DVB, 50AT/50DVB, 40AT/60DVB, 30AT/70DVB, en la forma mencionada en Anexo.

El esquema general de la copolimerización se muestra en la Figura III.12:

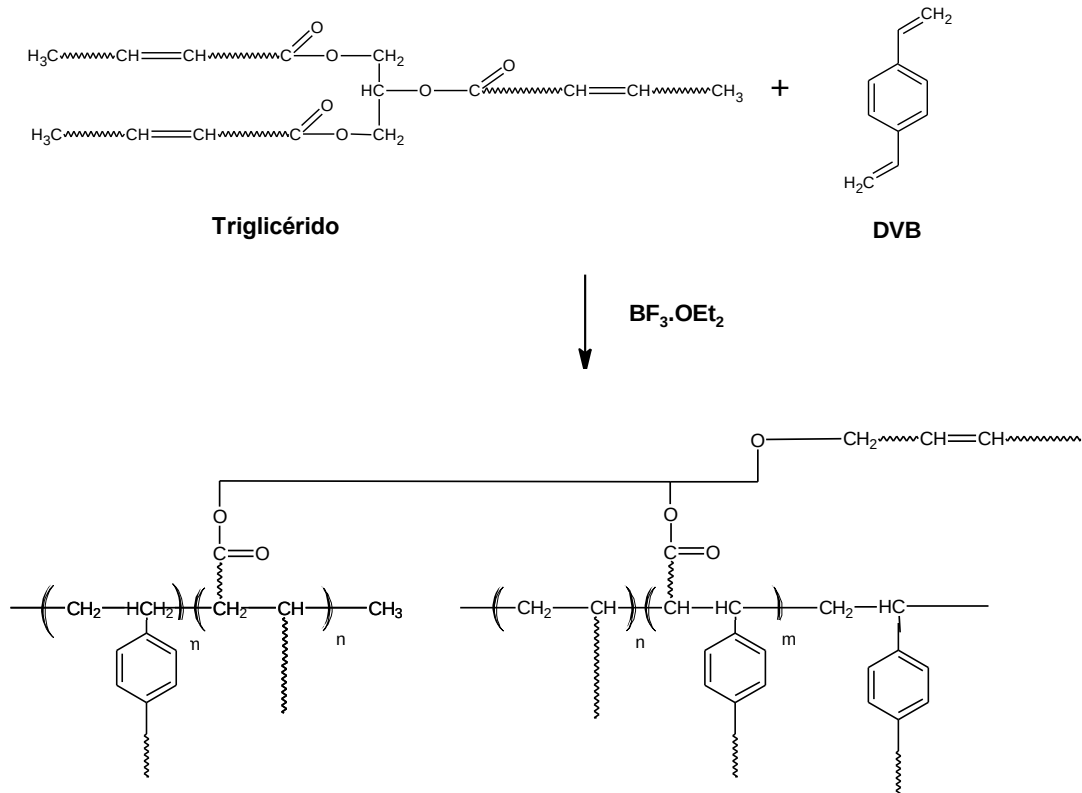


Figura III.12. Esquema general de la reacción de copolimerización del aceite con divinilbenceno.

III.2.1. Ensayos dinámicos-mecánicos (DMA)

En las Figuras III.13 y III.14 se muestran las propiedades dinámico-mecánicas de los copolímeros AT/DVB ($\tan \delta$ y módulo de almacenamiento versus temperatura, respectivamente). Como se puede apreciar en la Figura III.13, cuanto mayor es el contenido de DVB mayor es el valor de la T_g (tomada como el máximo en la curva de $\tan \delta$ versus temperatura), los picos de $\tan \delta$ son más bajos y las curvas se vuelven más anchas (desde 10 a 40% en peso de DVB) (Li y Larock, 2002; Li y Larock, 2003). El AT al igual que el DVB puede cumplir la función de agente de entrecruzamiento debido a sus múltiples funcionalidades. Sin embargo, la rigidez de la estructura aromática del DVB hace que su mayor contenido en el copolímero AT/DVB provoque el corrimiento de las temperaturas

de relajación a mayores valores. A su vez, la mayor rigidez de la estructura dificulta la disipación de energía durante la relajación y los picos de $\tan \delta$ disminuyen en intensidad. Para porcentajes mayores a 40% de DVB los copolímeros resultantes tienen una muy alta densidad de entrecruzamiento y muy alta rigidez, de modo que la curva de $\tan \delta$ no presenta un máximo en el intervalo de temperaturas analizado (-40°C a 160°C) (Li y col., 2003).

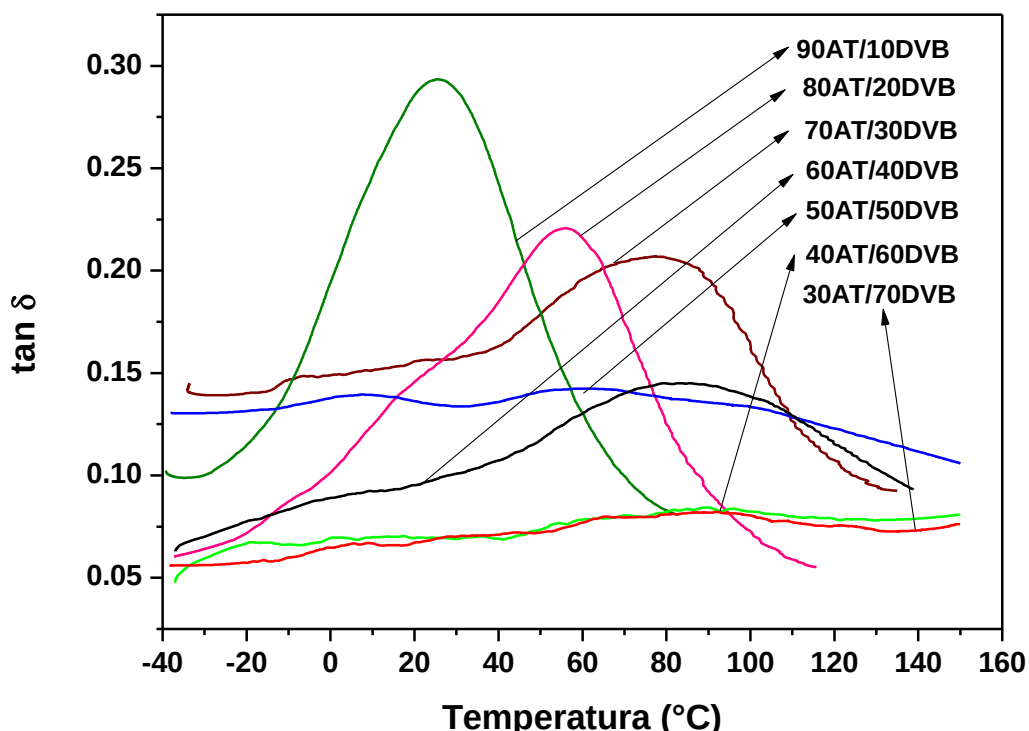


Figura III.13. Curvas de $\tan \delta$ vs temperatura de los copolímeros basados en AT/DVB.

En la Figura III.14 se observa que la tendencia general del módulo es a aumentar con el contenido de DVB, siendo las diferencias más notorias a temperaturas por encima de la transición vítrea (Figura III.13). Se ha informado que el AT y DVB tienen reactividades comparables en la polimerización catiónica y que, tanto el DVB como el AT, presentan múltiples funcionalidades (AT: 8.0 moles $\text{C}=\text{C}/1$ mol y DVB: 2 moles $\text{C}=\text{C}/1$ mol) (Bhuyan y col., 2007). Con el aumento del contenido de DVB, la densidad de entrecruzamiento

aumenta (Tabla III.5) y por lo tanto, también lo hace el módulo elástico, como se esperaba a partir de la teoría de elasticidad de gomas (Li y Larock, 2003; Yeganeh y Mehdizadeh, 2004). Además de este efecto, la movilidad molecular se restringe debido al aumento en la rigidez del copolímero debido a la estructura aromática del DVB. Siguiendo esta tendencia, los copolímeros con el más alto contenido de DVB muestran una reducción muy pequeña en el módulo con la temperatura que da lugar a transiciones vítreas por encima del rango de temperatura medido y, eventualmente, a materiales que podrían degradar térmicamente antes de llegar a tal transición.

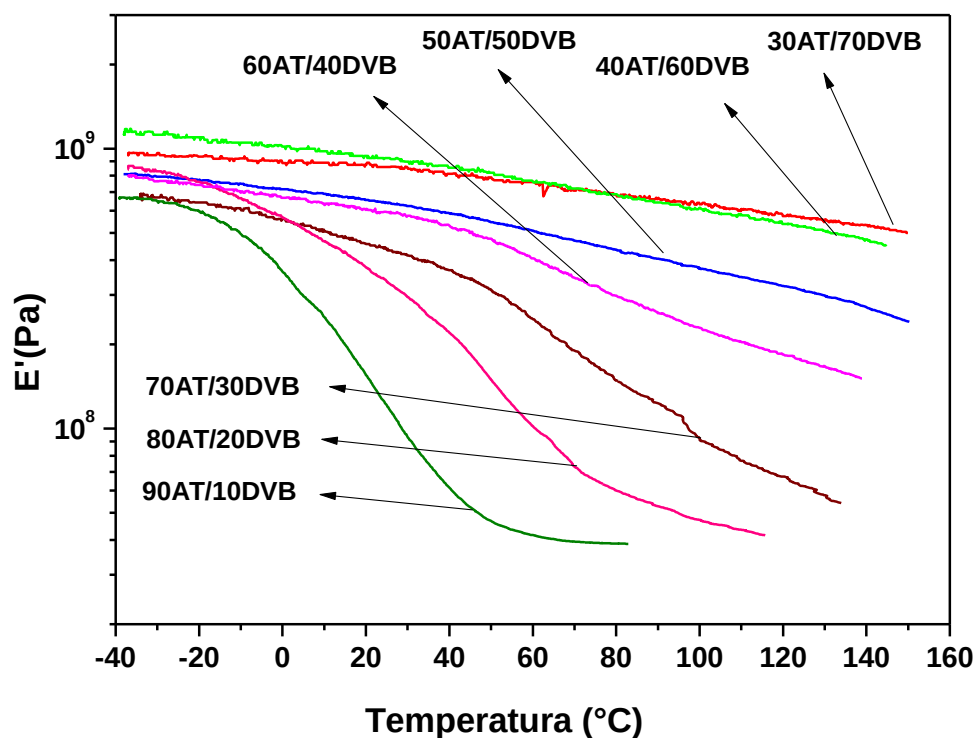


Figura III.14. Módulo de almacenamiento (E') vs temperatura de los copolímeros basados en AT/DVB.

III.2.2. Propiedades mecánicas y de memoria de forma

La Tabla III.5 muestra las propiedades mecánicas de los copolímeros de AT/DVB medidas a temperatura ambiente (18°C). Los valores del módulo de Young (E) de estos

materiales se ven afectados por el aumento en el contenido de DVB debido a la contribución de dos efectos: (1) el aumento en la densidad de entrecruzamiento y (2) el aumento en la rigidez de la estructura química de la red debido al aumento del contenido de anillos aromáticos. Estos efectos conducen al aumento de la Tg de la red, lo que es particularmente importante a bajos contenidos de DVB.

El copolímero de AT/DVB con 10% en peso de DVB se encuentra en estado de goma a temperatura ambiente, y por lo tanto, muestra un módulo relativamente bajo. En general, para contenidos de DVB relativamente bajos, los valores del módulo muestran una fuerte funcionalidad con el contenido de DVB, pero mucho más débil para concentraciones de DVB superiores a 30-40% en peso. Por debajo de 30% en peso de DVB, el aumento del módulo se debe a la creciente densidad de entrecruzamiento y rigidez, que cambia el material desde un elastómero a un vidrio en este rango de composiciones (Li y col., 2001). Por encima de 40% en peso de DVB, todos los materiales están en la región vítrea a temperatura ambiente, por lo que los cambios en Tg ya no afectan en forma importante el comportamiento de temperatura ambiente. En cambio, todavía están activas las contribuciones del aumento en la densidad de entrecruzamiento y de la rigidez de la red por la mayor incorporación de estructuras bencénicas (Figura III.15).

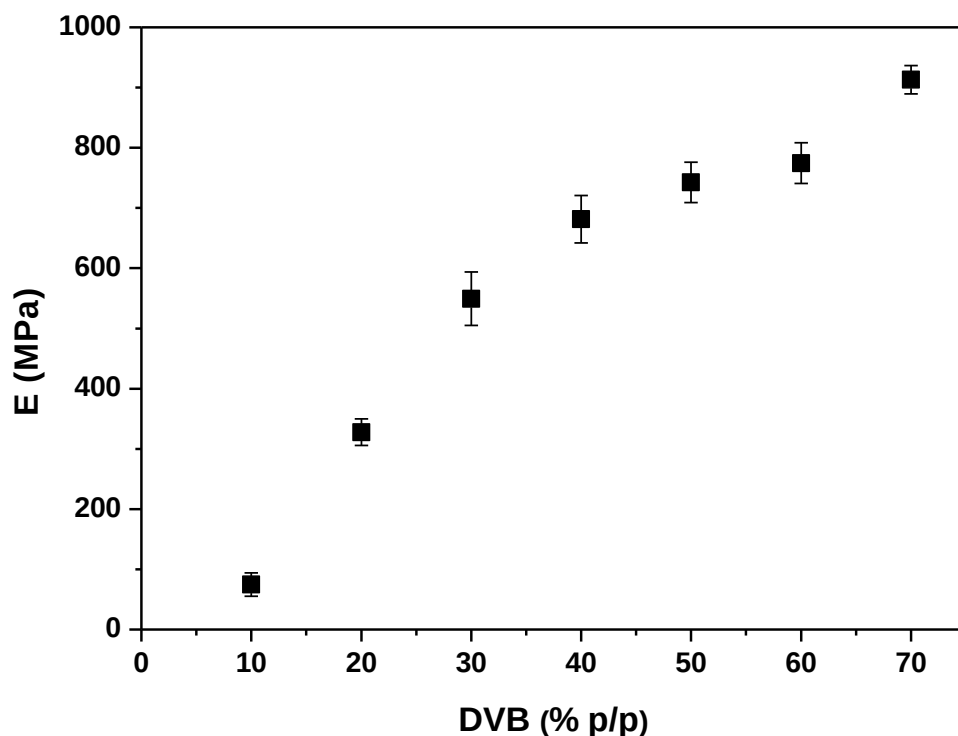


Figura III.15. Módulo de almacenamiento a -20°C en función de la concentración de DVB en los copolímeros de AT/DVB.

El copolímero con un 10% en peso de DVB presenta la menor densidad de entrecruzamiento de esta serie, por lo tanto su resistencia a rotura en tracción es baja. El aumento de la resistencia con la densidad de entrecruzamiento (en el rango de bajo contenido de DVB) se debe a la mayor densidad de cohesión de la red, pero para contenidos de DVB mayores a 20% en peso, la resistencia disminuye de nuevo debido a la mayor rigidez de la estructura. La deformación a rotura (ϵ_u) disminuye con el aumento del porcentaje de DVB debido a la menor extensibilidad del material cada vez más entrecruzado.

Muestra	E (MPa)	σ_u (MPa)	ϵ_u (%)	v_e (mol/m ³)
90AT/10DVB	74.5 ± 19.3	4.27 ± 0.92	8.18 ± 1.43	5.83E+03
80AT/20DVB	327.7 ± 22.0	12.25 ± 0.70	8.32 ± 1.25	7.30E+03
70AT/30DVB	549.2 ± 44.4	11.27 ± 4.58	2.98 ± 0.96	1.07E+04
60AT/40DVB	681.3 ± 39.6	10.13 ± 2.66	2.16 ± 0.46	^a
50AT/50DVB	742.3 ± 33.5	8.39 ± 1.37	1.38 ± 0.27	^a
40AT/60DVB	774.4 ± 33.7	8.36 ± 1.78	1.44 ± 0.28	^a
30AT/70DVB	913.1 ± 23.6	5.31 ± 1.63	1.05 ± 0.14	^a

^a No fue posible medir el módulo de goma para calcular v_e .

Tabla III.5. Propiedades mecánicas en ensayos de tracción uniaxial para los copolímeros de AT/DVB.

Estos copolímeros no presentan propiedades de memoria de forma por su rigidez que resulta de estar altamente entrecruzados. Sin embargo, sus propiedades mecánicas son aptas para aplicaciones estructurales.

III.3. Copolímeros de AT/E/DVB

Con las mezclas de AT/DVB se logró aumentar significativamente la temperatura de transición vítrea de los copolímeros de aceite de tung, obteniéndose buenas propiedades mecánicas para aplicaciones estructurales, sin embargo, ninguno de ellos presentó memoria de forma. Con el objetivo de aumentar la Tg de los copolímeros preparados con E manteniendo las propiedades de memoria de forma, se prepararon copolímeros con AT y mezclas de E y DVB como comonómeros con las siguientes relaciones en peso: 50AT/48E/2DVB, 50AT/45E/5DVB, 50AT/40E/10DVB, 50AT/30E/20DVB Y 50AT/20E/30DVB en la forma mencionada en Anexo.

El esquema general de la copolimerización es el de la Figura III.16:

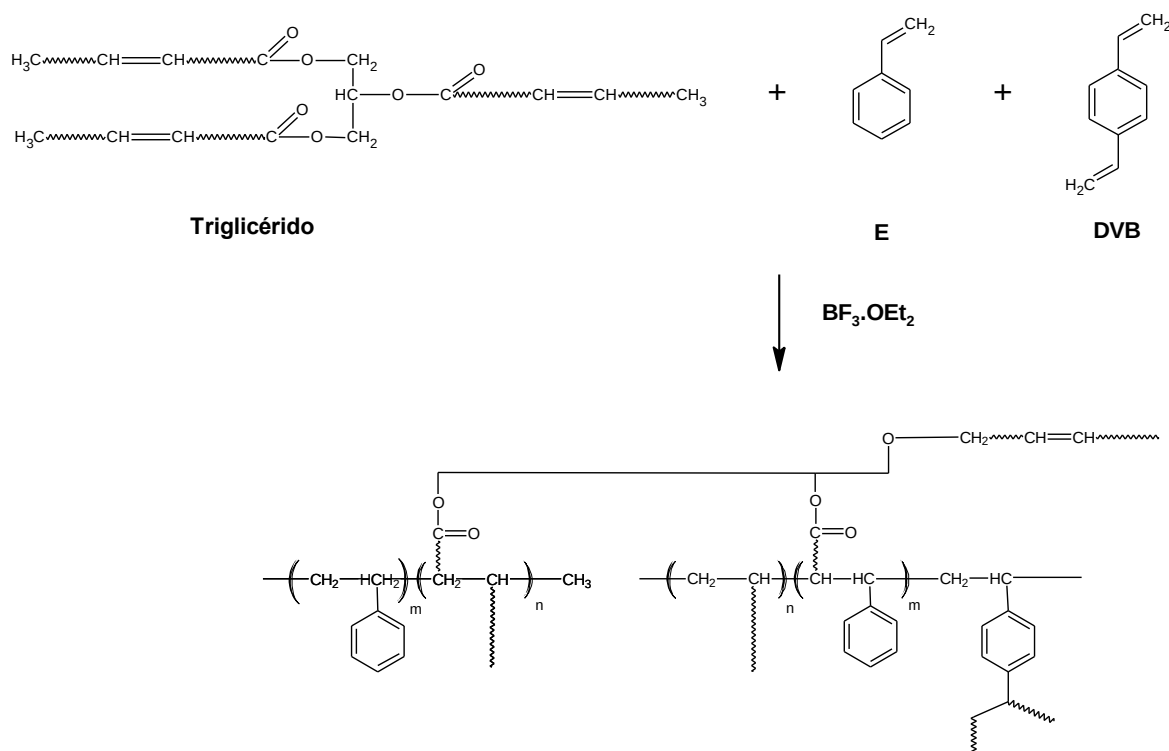


Figura III.16. Esquema general de la reacción de copolimerización del aceite con estireno y divinilbenceno.

III.3.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

La Figura III.17 muestra las curvas de pérdida de peso de copolímeros con igual contenido en peso de AT (50 %). Al igual que fue observado y mencionado anteriormente para los copolímeros de AT/E, estas curvas muestran tres etapas durante la degradación térmica del material. Nuevamente, la segunda etapa entre 300 y 520°C muestra diferencias significativas para las diferentes composiciones. La degradación térmica se observa retrasada por el efecto de entrecruzamiento que aumenta cuando se sustituye el estireno por el divinilbenceno.

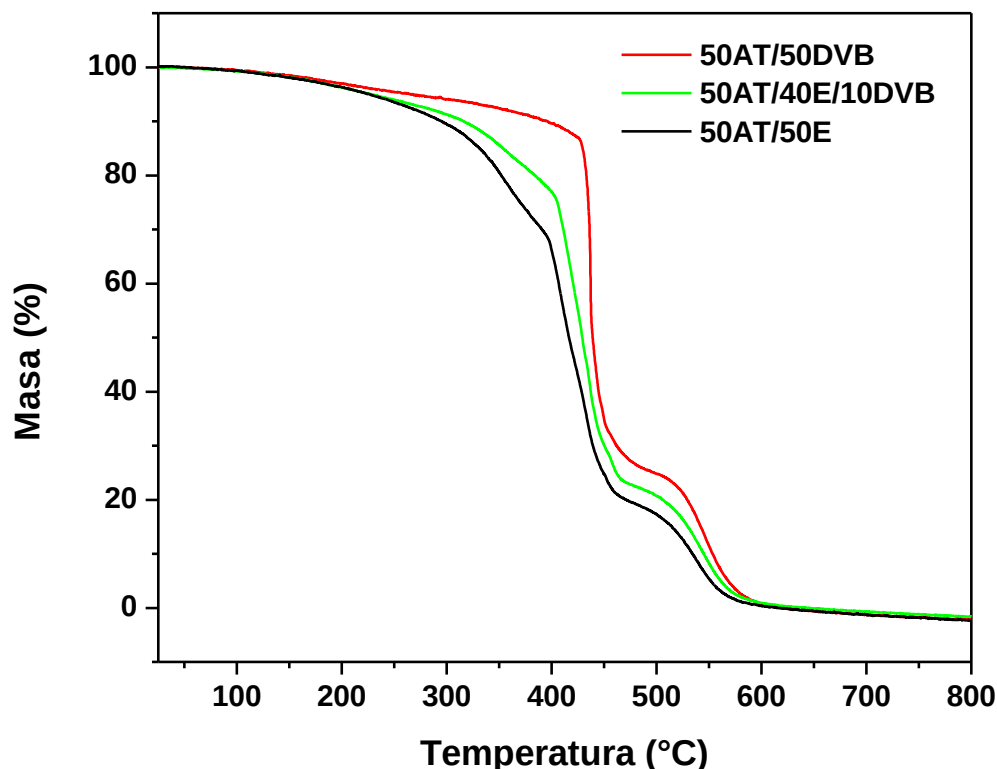


Figura III.17. Curvas termogravimétricas para los copolímeros de 50 % en peso de AT en atmósfera de aire.

III.3.2. Ensayos dinámicos-mecánicos (DMA)

En la Figura III.18 podemos observar las curvas de $\tan \delta$ en función de la temperatura para los copolímeros de AT/E/DVB. A mayor porcentaje de DVB con respecto al E se incorporan más puntos de entrecruzamientos a la red lo cual disminuye la movilidad de la estructura y la T_g se corre hacia mayores temperaturas. Se obtienen T_g entre 30°C y 92°C, siendo este último valor el correspondiente a la muestra con mayor contenido de DVB. El aumento de la rigidez de la red genera una reducción en la altura de pico, mientras que el ancho del pico de $\tan \delta$ aumenta, lo que está relacionado con una estructura más heterogénea de la red (diferentes longitudes de cadenas elásticamente

activas y puntos de entrecruzamiento de distinta naturaleza correspondientes a los segmentos de AT y DVB).

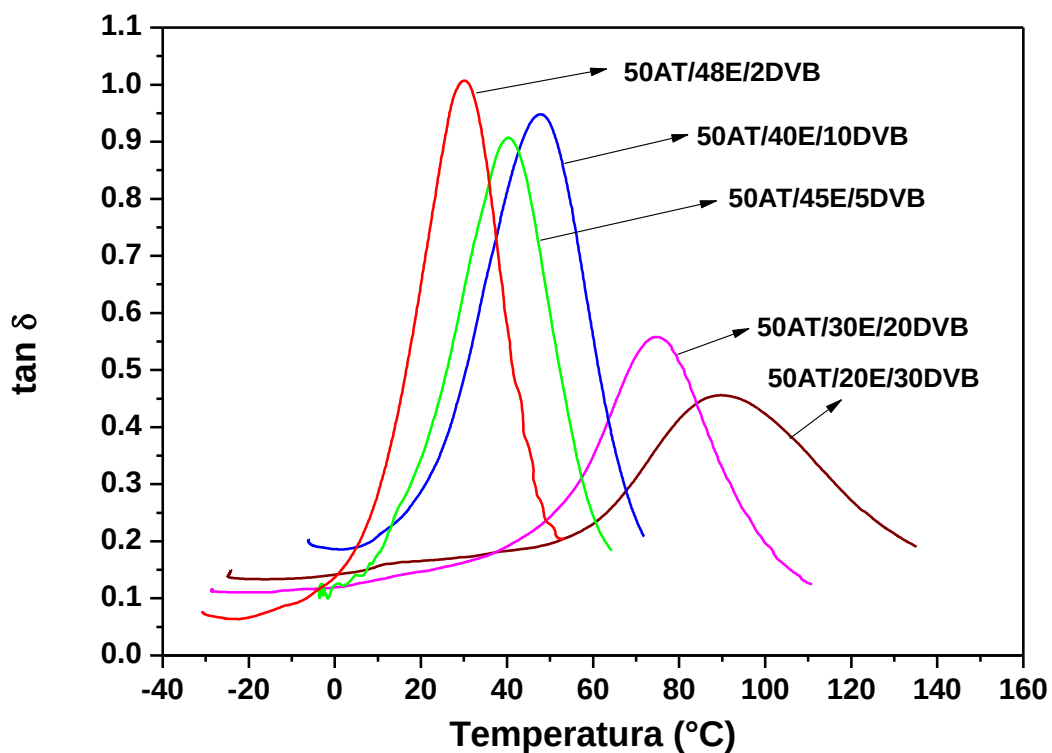


Figura III.18. Curvas de $\tan \delta$ vs temperatura de los copolímeros basados en AT/E/DVB.

El módulo de almacenamiento (Figura III.19) no muestra una diferencia significativa en la zona vítrea para los copolímeros con diferentes relaciones en peso de E y DVB. Sin embargo, a temperaturas por arriba de la T_g , el módulo de almacenamiento aumenta con el contenido de DVB de acuerdo a lo esperado en una estructura más entrecruzada.

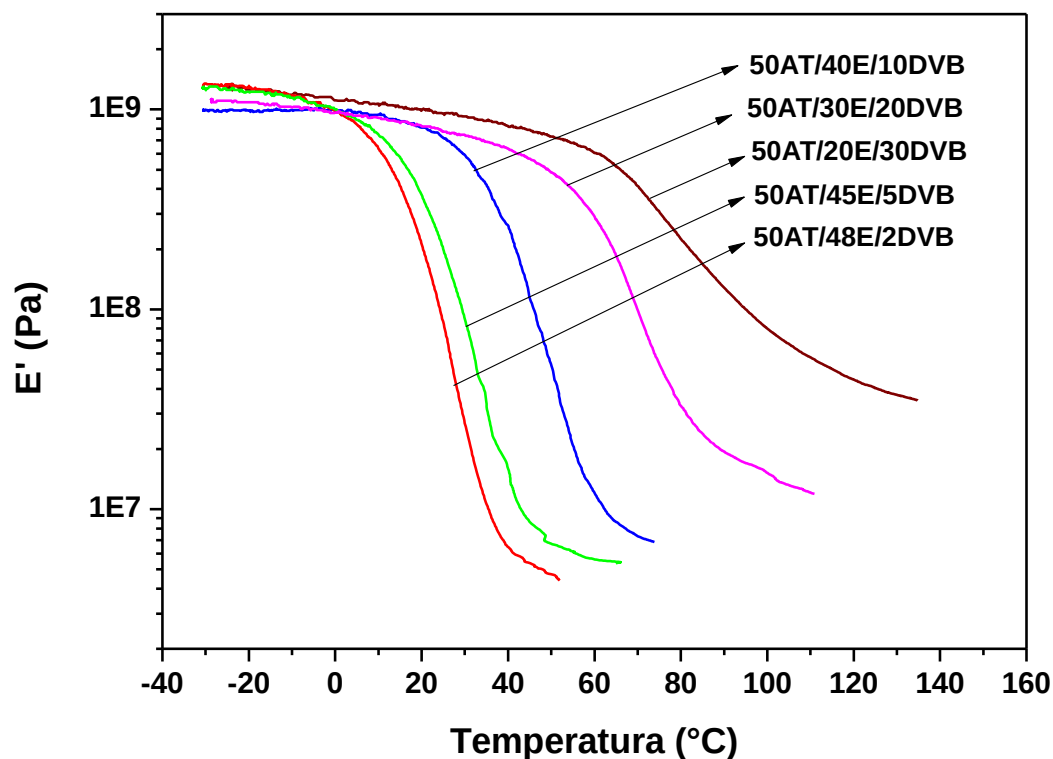


Figura III.19. Módulo de almacenamiento (E') vs temperatura de los copolímeros basados en AT/E/DVB.

III.3.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La Figura III.20 muestra las curvas de DSC correspondientes a las muestras que contienen 50 % p/p de AT y diferentes relaciones en peso de E/DVB. La temperatura de transición vítrea de cada muestra se determinó a partir del punto medio del cambio de inflexión en la curva de flujo de calor versus la temperatura.

En general, las trazas de DSC de los copolímeros muestran una variación en el flujo de calor a partir de la temperatura ambiente, lo que corresponde a la temperatura de transición vítrea (T_g). El aumento en el contenido de DVB en el copolímero produce un cambio de la transición a temperaturas más altas (Figura III.20). El aumento de la densidad de entrecruzamiento con el contenido de DVB y la contribución de los anillos aromáticos

resulta en temperaturas de transición vítrea más altas. Las muestras con alto grado de entrecruzamiento muestran cambios graduales en los termogramas y transiciones anchas, lo que dificulta la determinación de la transición vítrea a partir de las curvas de DSC.

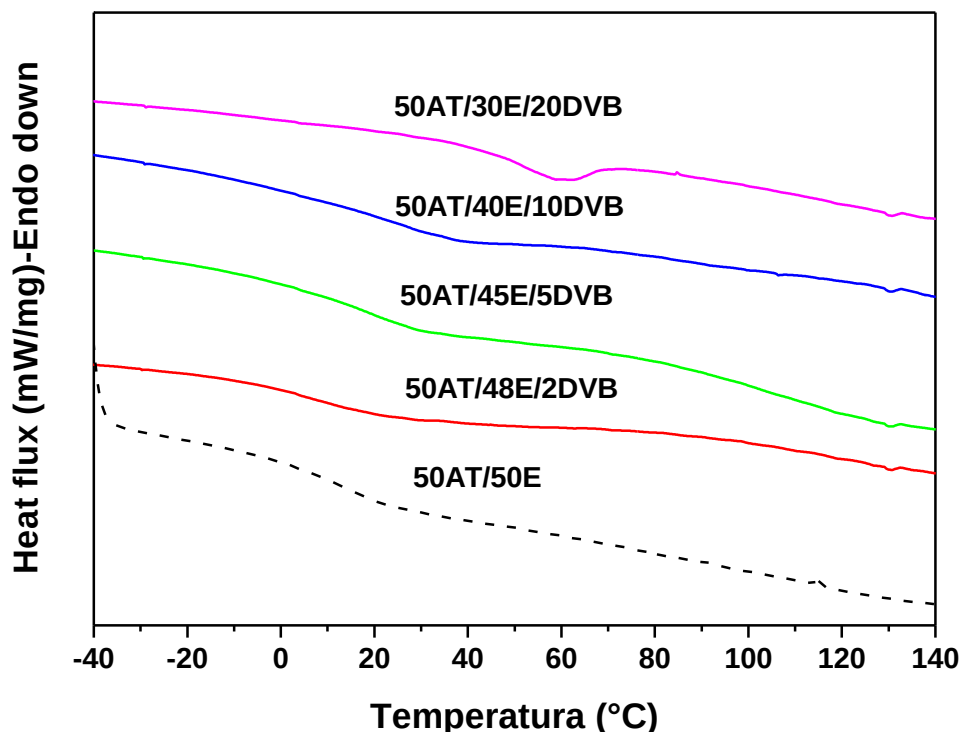


Figura III.20. Curvas de DSC correspondientes a las muestras que contienen 50% en peso de AT y diferentes relaciones en peso de E/DVB.

La Tabla III.6 resume las temperaturas de transición vítrea obtenidas por DSC y DMA y las propiedades de amortiguación de las muestras de 50AT/E/DVB. Se observa que el máximo en el factor de pérdida se incrementa con el contenido de E y todos los valores son considerablemente superiores a 0.3. Los intervalos de temperatura en los cuales $\delta > 0.3$ corresponden a ΔT entre 35 y 47 °C, y para algunas de las formulaciones esta transición ocurre alrededor de (o cercana a) la temperatura ambiente, lo cual es aceptable para aplicaciones que requieren la absorción de energía en condiciones cercanas a la

ambiente (como fue mencionado previamente). A medida que aumenta el contenido de E en la formulación del copolímero, la densidad de entrecruzamiento disminuye. La densidad de entrecruzamiento restringe la movilidad segmentaria del polímero y por lo tanto reduce la capacidad de disipación de energía, que es la razón de los picos bajos para concentraciones bajas de E.

Cuando la aplicación de los polímeros requiere un alto valor del factor de pérdida, como por ejemplo, los utilizados para el control de las vibraciones, estos deben exhibir altos valores de $\tan \delta$ alrededor de la temperatura de aplicación (lo que generalmente coincide con la disipación mecánica observada alrededor de la T_g del material), de modo que la energía pueda ser absorbida eficientemente (Lu y Jenekhe, 2001).

En polímeros termorrígidos el efecto de amortiguación es fuertemente dependiente de la densidad de entrecruzamiento debido a que estos puntos restringen la movilidad de cadenas y, por lo tanto la energía que podría ser disipada disminuye. En consecuencia, existe una relación inversa entre la disipación de energía y la densidad de entrecruzamiento. Así, el mejor comportamiento para una potencial aplicación en amortiguación se muestra para los copolímeros de 50AT/E/DVB con contenidos de DVB desde 0 a 10 % en peso.

Muestra	T _g (°C) DSC	T _g (°C) DMA	Resultados Amortiguación	
			($\tan \delta$) _{max}	$\Delta T^*(^{\circ}\text{C})$
50AT/50E	11.5	22.4	0.96	42.3 (1.8 a 40.5)
50AT/48E/2DVB	14.7	30.2	1.02	35.9(10.6 a 46.5)
50AT/45E/5DVB	15.6	39.8	0.91	40.3(17.4 a 57.7)
50AT/40E/10DVB	23.0	47.7	0.95	47.6(20.6 a 68.2)
50AT/30E/20DVB	49.0	74.2	0.58	34.9(56.4 a 91.3)
50AT/20E/30DVB		91.2	0.46	47.2(70.0 a 117.2)
50AT/50DVB		^a	-	-

* intervalo de temperatura con altura de $\tan \delta > 0.3$

^a No muestran un máximo en la curva de $\tan \delta$ en el rango de temperatura ensayado.

Tabla III.6. Temperaturas de transición vítrea y propiedades de amortiguación para los copolímeros de AT/E/DVB.

III.3.4. Propiedades mecánicas y de memoria de forma

En la Tabla III.7 podemos observar las propiedades mecánicas en ensayos de tracción. En este caso, al aumentar el contenido de DVB (y disminuir el de E) en el copolímero, la densidad de entrecruzamiento del material aumenta y en consecuencia el módulo y la resistencia también lo hacen a expensas de una disminución en la deformación a la rotura. Esta disminución en ϵ_u se debe a que el material se vuelve más rígido y frágil al mismo tiempo a medida que la relación E/DVB disminuye.

Muestra	E (MPa)	σ_u (MPa)	ϵ_u (%)
50AT/48E/2DVB	3.10±0.58	0.50±0.15	20.46±4.30
50AT/45E/5DVB	6.48±0.20	1.46±0.17	32.81±4.15
50AT/40E/10DVB	38.50±6.66	3.34±0.56	26.16±5.14
50AT/30E/20DVB	476.22±28.88	12.36±1.22	6.92±1.56
50AT/20E/30DVB	650.20±38.27	16.07±3.25	4.17±1.63

Tabla III.7. Propiedades mecánicas en ensayos de tracción uniaxial de los copolímeros de AT/E/DVB

Se realizaron ciclos térmicos de tracción para evaluar las propiedades de memoria de forma de los copolímeros obtenidos y sus propiedades.

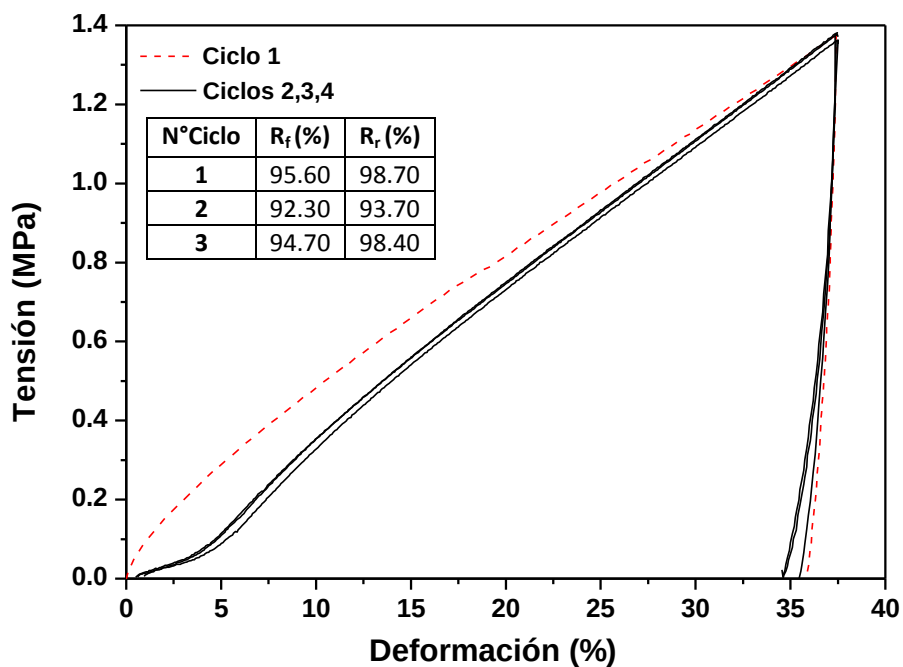


Figura III.21. Ciclo térmico de tracción del copolímero de 50AT/40E/10DVB tomando como deformación máxima 35% a 40°C.

La Figura III.21 muestra las curvas de tensión-deformación para los ciclos térmicos del copolímero de 50AT/40E/10DVB con una deformación máxima aplicada del 35% (este valor es elegido en base a ensayos de tracción realizados a 40°C, a partir de los cuales se determinó que la deformación de rotura a esa temperatura fue de 50%). El resumen de los resultados obtenidos por los copolímeros con 50% en peso de AT y diferente relación en peso de E/DVB se muestra en la Tabla III.8.

Una comparación entre los resultados para las deformaciones máximas de 20 y 30% para la muestra de 50AT/40E/10DVB muestra que la fuerza de recuperación aumenta con la deformación debido a que el material se encuentra más alejado de su configuración de equilibrio.

Los copolímeros con mayores contenidos de DVB (50AT/20E/30DVB y 50AT/30E/20DVB) no presentaron propiedades de memoria de forma. El reemplazo de

10% de E por DVB en la muestra con 50% en peso de AT produjo un aumento en la temperatura de transición vítrea y en el rango de temperaturas de trabajo (temperaturas de actuación de 25 y 40°C), manteniendo propiedades de memoria de forma aunque en un rango más acotado de deformación máxima (hasta 35%). Por otro lado, los copolímeros con 2 y 5% en peso de DVB, presentaron memoria de forma pero con una deformación máxima relativamente baja (20%) aunque todavía aceptable para polímeros termorrígidos (Baer y col., 2007). El aumento en el número de ciclos parece no afectar significativamente el factor de fijación y de recuperación de la forma.

Al igual que los copolímeros de AT/E, estos materiales muestran una fijación alta de la forma luego del enfriamiento. El factor de fijación es proporcional a la deformación mantenida luego de la descarga, que depende de los entrecruzamientos que permiten fijar la forma programada. Por lo tanto, la comparación de las muestras 50AT/48E/2DVB, 50AT/45E/5DVB y 50AT/40E/10DVB con la misma temperatura de actuación (25°C) y la misma deformación máxima (20%) muestra que a mayor contenido de DVB, mayor es el factor de fijación debido a la mayor densidad de entrecruzamiento del material. La fuerza de recuperación se ve afectada negativamente por el contenido de DVB debido a la mayor densidad de entrecruzamiento, se obtiene una estructura más rígida, y, en consecuencia, la muestra es menos capaz de recuperar su forma original debido a esta flexibilidad reducida.

El factor de recuperación de la forma depende del módulo del material a la temperatura más baja del ciclo y la flexibilidad de la red. A mayor módulo y mayor densidad de entrecruzamiento, mayor es el número de conexiones en la red, la estructura es más rígida y en consecuencia es menos capaz de recuperar la forma original.

Muestra	T _{actuación} (°C)	Deformación (%)	N° Ciclo	R _f (%)	R _r (%)	F _r (N)*
50AT/48E/2DVB	25	20	1	89.20	92.00	3.64
			2	89.40	90.60	3.61
			3	88.18	87.98	3.48
50AT/45E/5DVB	25	20	1	87.80	94.40	4.63
			2	90.00	92.20	4.59
			3	90.00	91.00	4.55
50AT/40E/10DVB	25	20	1	96.80	76.00	10.70
			2	97.19	60.52	10.77
			3	96.99	56.31	10.72
		30	1	97.06	89.05	15.45
			2	96.75	77.60	15.01
			3	96.93	73.47	14.50
	40	30	1	95.59	98.66	10.79
			2	92.27	98.67	10.29
			3	94.66	98.40	10.56

*F_r=Fuerza de recuperación

Tabla III.8. Propiedades de memoria de forma en los ciclos térmicos de tracción de los copolímeros de AT/E/DVB.

III.3.5. Morfología de los copolímeros de AT/E/DVB

La Figura III.22 muestra la morfología de los copolímeros preparados con 50% en peso de AT y variando el porcentaje de E y DVB.

Las Figuras III.22 (a) y (b) correspondientes a las muestras de 50AT/20E/30DVB y 50AT/30E/20DVB, respectivamente, son lisas y con pequeños agregados. A medida que se incrementa el porcentaje de E respecto al de DVB, aumenta la rugosidad de la estructura (Figuras III.22 (c) y (d)). Nuevamente estos sistemas se encuentran separados en fases. La segunda fase parece presentarse en forma de microgeles lo cual ha sido observado por otros autores en sistemas donde se utilizan monómeros derivados de aceites, siendo todas las muestras oscuras y opacas (Mehta y col., 2004; Das y col., 2011).

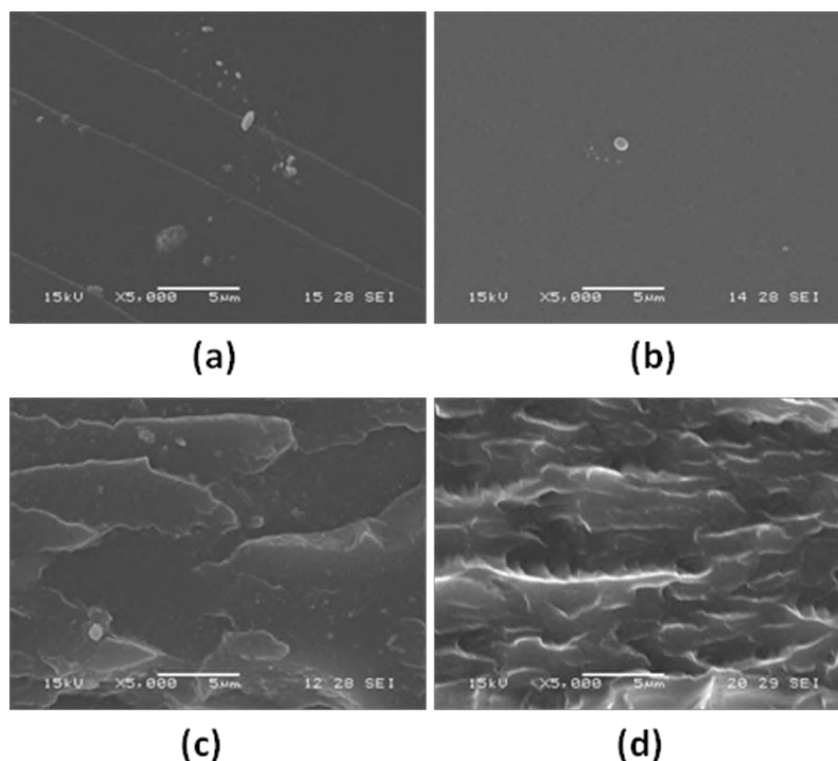


Figura III.22. Morfologías SEM de los copolímeros de 50AT/20E/30DVB (a), 50AT/30E/20DVB (b), 50AT/40E/10DVB (c) y 50AT/45E/5DVB (d).

III.4. Conclusiones

- ✓ Se obtuvieron de manera satisfactoria copolímeros de AT/E, AT/DVB y AT/E/DVB con diferente composición mediante copolimerización catiónica.
- ✓ Mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR) se confirmó la reacción de copolimerización de los dobles enlaces carbono-carbono de aceite de tung y estireno.
- ✓ La temperatura de transición vítrea (T_g) de los copolímeros aumentó con el contenido de E para porcentajes mayores al 30% para los copolímeros AT/E. Para los copolímeros AT/DVB y AT/E/DVB, la T_g aumentó con el incremento del contenido de DVB. Se comprobó que la T_g y las propiedades mecánicas están estrechamente relacionadas con la densidad de entrecruzamiento y la cantidad de cadenas pendientes en los materiales.

- ✓ Solo se observaron propiedades de memoria de forma en los copolímeros de AT/E y algunas de las formulaciones AT/E/DVB.
- ✓ Los copolímeros con AT/E presentaron propiedades de memoria de forma a temperaturas menores a 25°C. La adición de DVB a estos copolímeros permitió aumentar la temperatura de transición vítrea y correr la temperatura de actuación de la memoria de forma a 40°C.
- ✓ Las estructuras químicas complejas de los copolímeros entrecruzados son responsables de las buenas propiedades de amortiguación observadas en un amplio intervalo de temperaturas alrededor de Tg para los copolímeros AT/E.

CAPÍTULO IV

Envejecimiento de copolímeros basados en aceite de tung

CAPÍTULO IV

Envejecimiento de copolímeros basados en aceite de tung

En este capítulo se presenta el estudio del envejecimiento de los copolímeros de AT/E, AT/DVB Y AT/E/DVB.

Se incluye el estudio de los cambios en las propiedades de los copolímeros obtenidos por copolimerización catiónica en función del tiempo. En particular, se discuten las propiedades mecánicas y dinámico-mecánicas, como así también el comportamiento de memoria de forma de los diferentes copolímeros envejecidos.

IV.1. Análisis dinámico-mecánico (DMA)

La Figura IV.1 muestra una comparación entre las temperaturas de transición vítrea (obtenidas mediante DMA como la temperatura en la que se encuentra el máximo en el pico principal de $\tan \delta$) de las muestras recién preparadas y de las mismas muestras almacenadas en desecador a temperatura ambiente durante 2 años. Se puede observar un aumento significativo de la Tg para las muestras envejecidas, lo cual podría atribuirse a cambios químicos y/o físicos en la red.

Por otro lado, se observa que el efecto del tiempo es más importante con el aumento en el contenido de AT (21°C para la muestra con 70% p/p de AT y 8°C para la muestra con 30% p/p de AT). A medida que aumenta el contenido de AT en el copolímero, aumenta la presencia de enlaces C=C del aceite de tung que quedan sin reaccionar

durante el curado y que pueden reaccionar con el oxígeno, dado el tiempo suficiente para su difusión en las muestras.

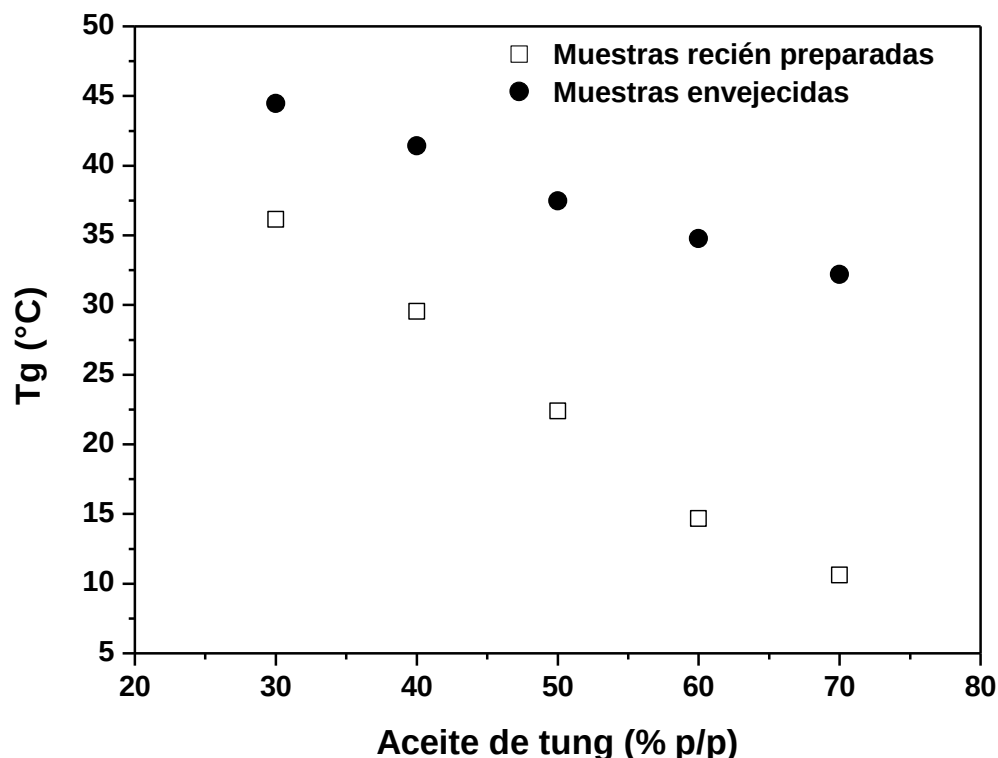


Figura IV.1. Tg vs contenido de AT para los copolímeros de AT/E ensayados inmediatamente luego de su preparación y ensayados 2 años después de su preparación.

La Figura IV.2 muestra la Tg de los copolímeros preparados con AT y DVB en las siguientes relaciones en peso: 90/10, 80/20 y 70/30, respectivamente.

Se observa la misma tendencia que para los copolímeros de AT/E: tanto para las muestras recién preparadas como para las envejecidas, la Tg disminuye con el aumento del contenido de AT y aumenta considerablemente con el tiempo transcurrido desde la preparación. Sin embargo, la diferencia entre los valores de Tg obtenidos para las muestras envejecidas y recién preparadas no parece depender de la composición, como ocurre con los copolímeros de AT/E. El DVB es un agente entrecruzante muy eficaz, lo que reduce la movilidad de las cadenas incluso para bajas concentraciones como 10% en peso.

Algunos autores (Mallégol y col.) han encontrado que el aumento en la densidad de entrecruzamiento reduce la permeabilidad al oxígeno en las capas externas de la muestras, lo que resulta en una reducción de la velocidad de las reacciones generadas por este agente (Mallégol y col., 2000; Mosiewicki y col., 2007).

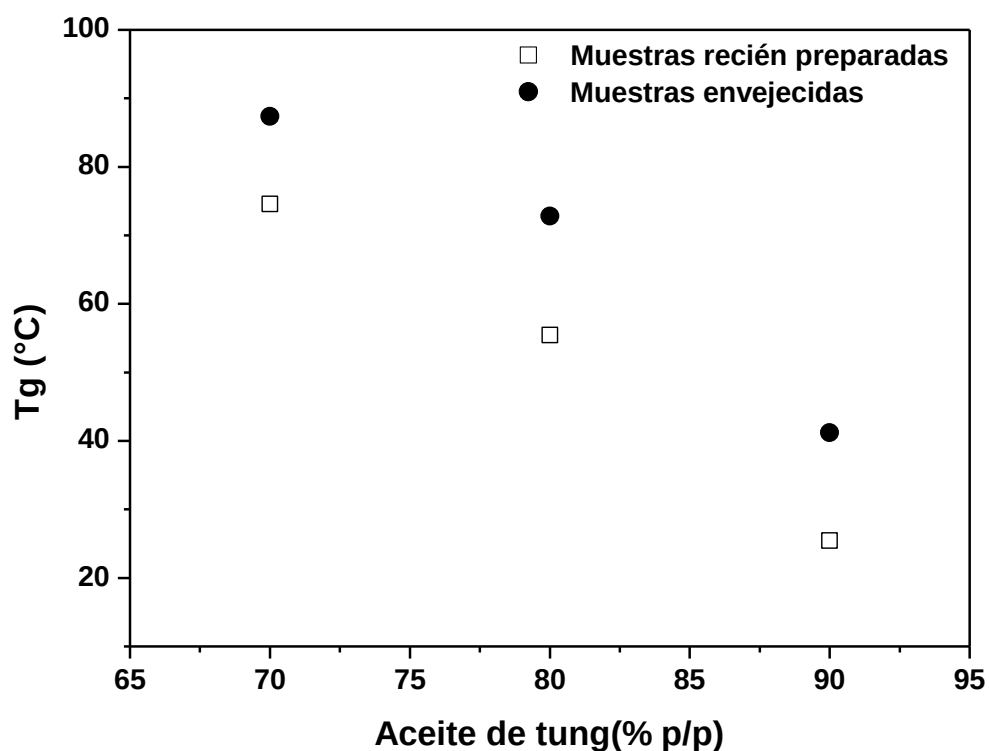


Figura IV.2. Tg vs contenido de AT para los copolímeros de AT/DVB ensayados inmediatamente luego de su preparación y ensayados 2 años después de su preparación.

IV.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se realizaron ensayos de DSC para las muestras recién preparadas y envejecidas con el objetivo de evaluar que tipo de causas (físicas o químicas) provocaron el envejecimiento de los copolímeros de AT/E.

Es ampliamente conocido el hecho de que las muestras ensayadas en DSC que presentan envejecimiento físico muestran un pico endotérmico inmediatamente después

de la T_g (relajación entálpica) (Odegard y Bandyopadhyay, 2011). En la Figura IV.3 se pueden observar las curvas de DSC del copolímero con 40% en peso de AT, recientemente preparada y envejecida. A pesar de que también se observa que la T_g está corrida a mayores temperaturas (como se observó por DMA), no se observa el pico endotérmico mencionado anteriormente lo cual estaría indicando que el envejecimiento físico no es el mecanismo principal por el cual las muestras cambian sus propiedades con el tiempo (Montserrat y col., 2006).

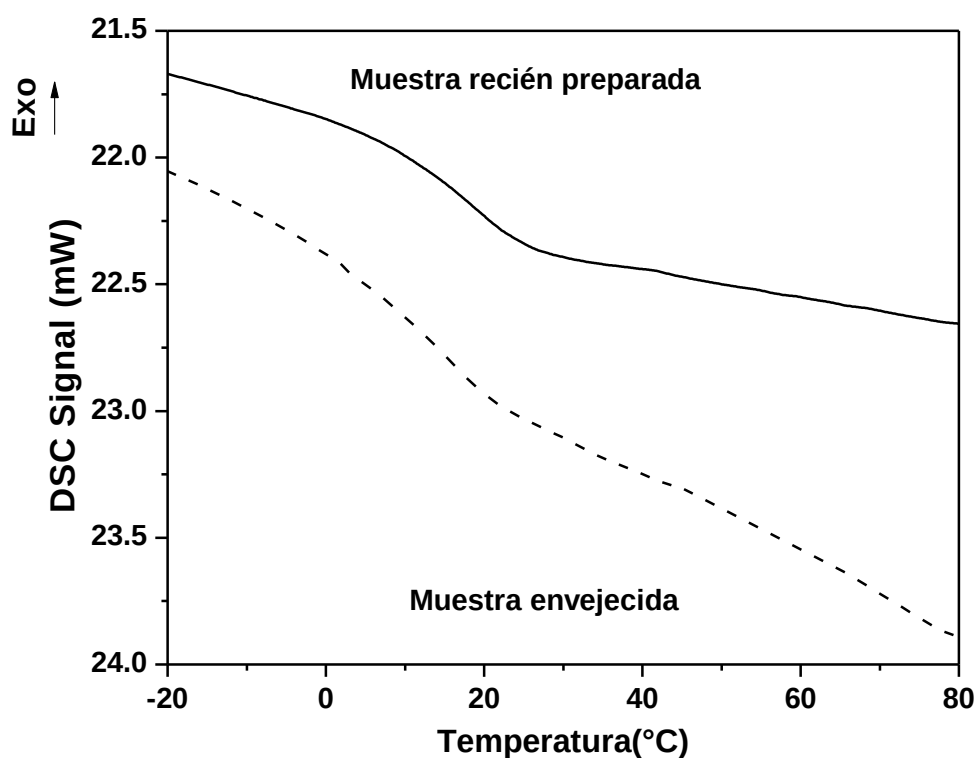


Figura IV.3. Curvas de DSC para muestras recién preparadas y envejecidas del copolímero 40AT/60E.

IV.3. Caracterización química de los materiales

Con el objetivo de analizar posibles cambios químicos en la estructura de las muestras envejecidas, se utilizó espectroscopia FT-IR.

La Figura IV.4 muestra una comparación de los espectros de la muestra de 50AT/50E a diferentes tiempos de preparación (recién preparada y envejecida). Las curvas son normalizadas por el pico a 698 cm^{-1} correspondiente a la deformación del enlace C-H en el anillo aromático del estireno. La diferencia más importante entre los espectros es la presencia de una banda ancha con un máximo en 3400 cm^{-1} en la muestra envejecida, atribuida a la absorción de los grupos oxidrilos como resultado de la formación de productos de oxidación durante el almacenamiento.

Otra diferencia que se puede mencionar es el cambio en el ancho de la banda del grupo carbonilo a 1740 cm^{-1} (un hombro a 1710 cm^{-1}), probablemente debido a la formación de aldehídos y ácidos en la muestra envejecida, como fue reportado en la literatura por otros autores en estudios de polimerización oxidativa de aceites insaturados (Ioakimoglou y col., 1999; Mallégol y col., 2000; Schönemann y Edwards, 2011).

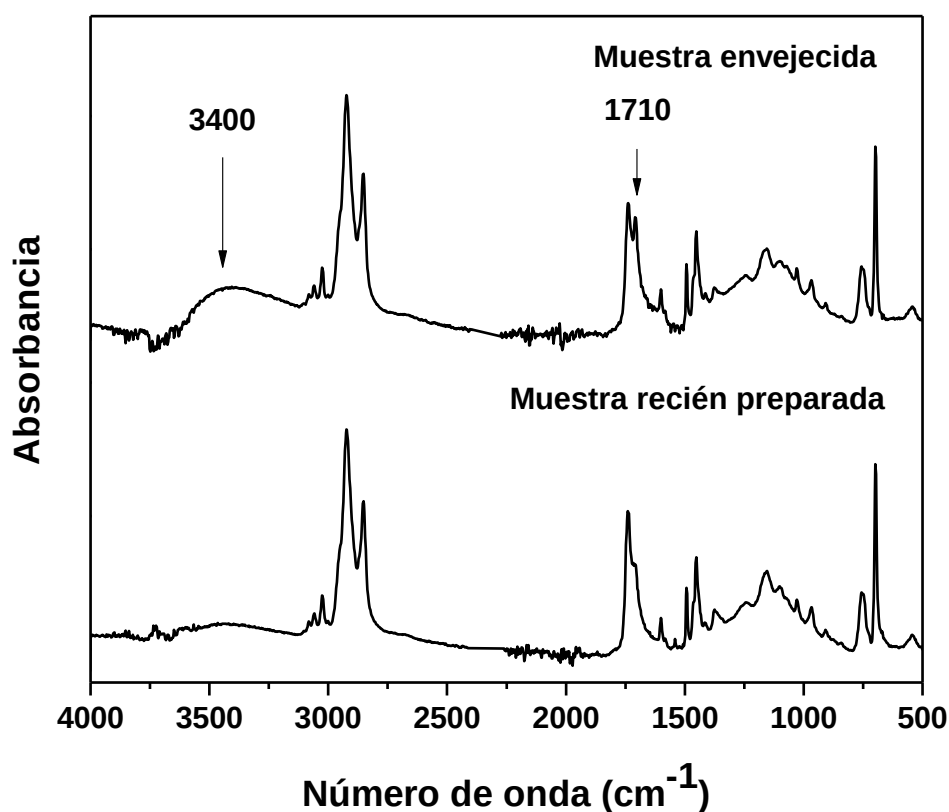


Figura IV.4. Comparación de los espectros de la muestra de 50AT/50E recién preparada y envejecida.

IV.4. Propiedades mecánicas y de memoria de forma

La Tabla IV.1 muestra las propiedades mecánicas evaluadas en ensayos de tracción para las muestras recién preparadas y las muestras envejecidas de los copolímeros de AT/E. Para un mejor análisis la tensión a rotura fue graficada en la Figura IV.5.

El módulo elástico y la tensión a rotura aumentan para todas las muestras envejecidas (a excepción de la muestra con 70 % en peso de AT). La densidad de entrecruzamiento aumenta con el envejecimiento debido a que las cadenas de AT pierden movilidad y la rigidez de los copolímeros aumenta. La exposición a la atmósfera produce varios cambios en estos materiales como polimerización, oxidación y ruptura de cadenas, entre otros. Estos cambios provocan efectos opuestos sobre las propiedades mecánicas. El aumento en el módulo puede ser explicado por el efecto predominante de las reacciones de polimerización que conducen a la formación de una red más entrecruzada.

Las muestras se encuentran cerca de la transición vidrio – goma a la temperatura del ensayo y esto puede estar relacionado con el hecho de que la tendencia en algunas propiedades de las muestras recién preparadas y envejecidas sea diferente. Como fue explicado en el Capítulo III, el módulo de las muestras recién preparadas disminuye con el aumento del contenido de estireno con excepción de la muestra con 70% en peso de E. Este comportamiento se atribuyó al hecho de que cuanto mayor sea el contenido de E en el copolímero, se incorporan secuencias más largas de E-E entre los puntos de entrecruzamiento, la densidad de entrecruzamiento del material disminuye y, en consecuencia, el módulo también debería hacerlo. Sin embargo, la muestra con 70 % en peso de E presenta la mayor Tg de la serie. A la temperatura de ensayo, la muestra está en la zona de transición de vidrio - goma, mientras que los otros copolímeros están más cerca del estado de goma (ver Figura IV.1). Esta última característica es la que mayor influencia tiene sobre el comportamiento de la muestra, de modo que la misma presenta un módulo mucho más alto que el resto de la serie.

Los módulos de las muestras envejecidas presentan una tendencia diferente, siempre creciente con el contenido E en el copolímero. Como resultado del envejecimiento, los valores de Tg están por encima de la temperatura ambiente (temperatura de ensayo) para todas las muestras envejecidas. En esta condición, el módulo está directamente relacionado con la cohesión del material, por lo tanto la menor concentración de extremos de cadena de AT a medida que aumenta la concentración de E conduce a un menor volumen libre, mayor cohesión y mayor módulo de la muestra.

Por su parte, la deformación a rotura (ϵ_u) disminuye a medida que aumenta la concentración de AT para las muestras recién preparadas y envejecidas (Tabla IV.1). Esto está relacionado con el hecho de que la densidad de entrecruzamiento y el número de extremos de cadena aumenta lo que puede generar defectos en la red e iniciar microgrietas durante el ensayo mecánico (Li y Larock, 2001; Meiorin y col., 2012b).

Por otro lado, los valores de esta propiedad son más altos para las muestras envejecidas, lo que estaría de acuerdo con una mayor densidad de entrecruzamiento y una menor concentración de cadenas pendientes a causa de la polimerización oxidativa que mejora la cohesión de la muestra sin llegar a fragilizarla.

Muestra	E (MPa)	σ_u (%)	ϵ_u (%)
30AT/70E			
Recién preparada	15.20 ± 2.33	1.10 ± 0.05	14.27 ± 7.15
Envejecida	74.93 ± 29.29	1.92 ± 0.20	94.36 ± 4.27
40AT/60E			
Recién preparada	1.74 ± 0.09	1.21 ± 0.07	65.7 ± 5.90
Envejecida	37.47 ± 11.45	2.05 ± 0.11	93.48 ± 6.50
50AT/50E			
Recién preparada	3.30 ± 0.36	1.36 ± 0.41	45.9 ± 10.50
Envejecida	20.56 ± 4.21	2.01 ± 0.26	88.07 ± 5.99
60AT/40E			
Recién preparada	3.76 ± 0.20	1.31 ± 0.20	42.77 ± 6.16
Envejecida	6.65 ± 1.09	1.32 ± 0.15	74.47 ± 5.52
70AT/30E			
Recién preparada	4.89 ± 0.55	0.52 ± 0.24	10.55 ± 3.55
Envejecida	2.40 ± 0.38	0.99 ± 0.04	47.27 ± 7.35

Tabla IV.1. Propiedades mecánicas de los copolímeros de AT/E recién preparados y envejecidos.

La Figura IV.5 muestra la tensión última para las muestras recién preparadas y envejecidas (2 años) de AT/E. Las curvas muestran un máximo como resultado de los mecanismos de competencia ya mencionados. A bajas concentraciones de AT, la densidad de entrecruzamiento es baja y el material muestra un valor bajo de la resistencia que luego se incrementa con la concentración de AT. Sin embargo, a altas concentraciones de AT la estructura de la red entrecruzada es heterogénea, con regiones de densidad de entrecruzamiento altas y bajas, debido al impedimento estérico producido por la reacción directa de AT-AT. También hay una mayor concentración de extremos de cadenas que no contribuyen a la cohesión del material. Como resultado, la resistencia es baja y la curva de resistencia muestra un máximo a concentraciones intermedias, en el intervalo de 50-60 % en peso de AT.

Las muestras envejecidas muestran un aumento de la resistencia en tracción con respecto a los valores de las muestras iniciales para todas las composiciones consideradas. Esto se relaciona con una mayor cohesión del material como ya se discutió para el caso del módulo de Young.

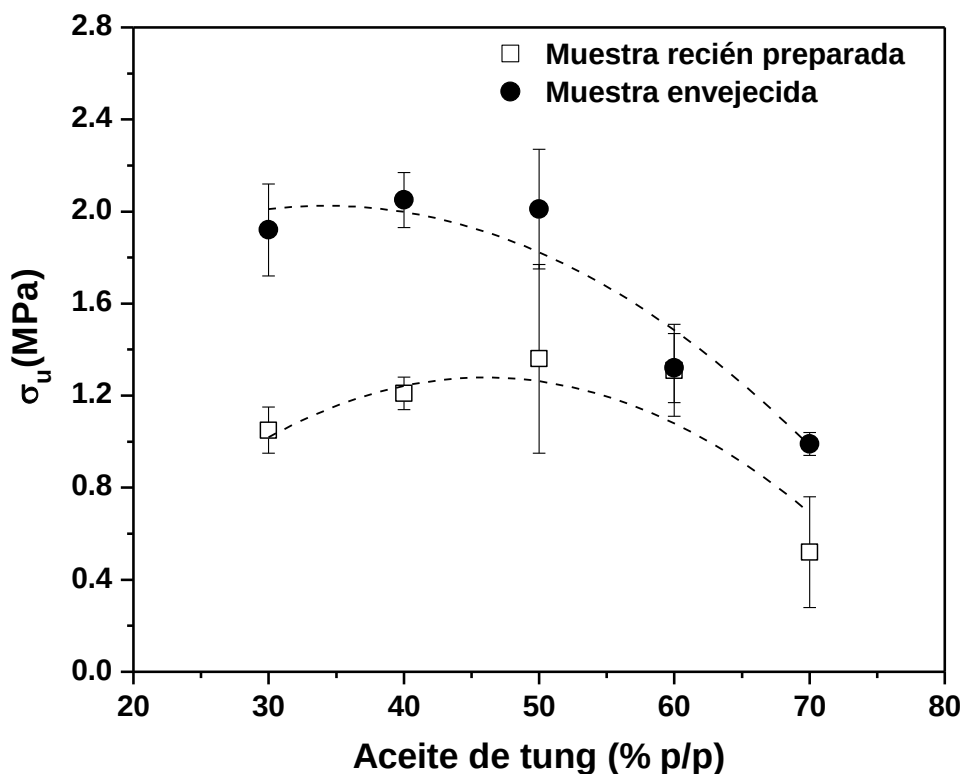


Figura IV.5. Variación de la tensión a rotura en función del contenido de AT en los copolímeros de AT/E para las muestras recién preparadas y envejecidas.

La Tabla IV.2 presenta las propiedades mecánicas de los copolímeros de AT/DVB. El módulo de los las muestras recién preparadas aumenta con el contenido de DVB sobre todo para bajos contenidos de DVB. En general, la deformación a rotura disminuye con la concentración de DVB y resulta del incremento de T_g y la disminución de la flexibilidad de las muestras.

El envejecimiento produce un aumento en el módulo de los materiales (Tabla IV.2, Figura IV.6). Se observa que la muestra con 10% de DVB presenta un valor de módulo relativamente bajo con respecto a los demás copolímeros aún después del envejecimiento. Esto se debe a que se trata de un material inicialmente poco entrecruzado y la polimerización oxidativa durante el envejecimiento no es suficiente para que se alcancen los altos valores del módulo del resto de la serie. Por otro lado, las

muestras con mayor porcentaje de DVB deberían ser menos afectadas por el envejecimiento oxidativo de los fragmentos de ácidos grasos. De hecho, la Figura IV.6 y la Tabla IV.2 muestran un máximo en el valor de módulo de las muestras envejecidas alrededor 50% en peso de DVB.

La deformación a rotura se ve afectada por el envejecimiento, especialmente para altos contenidos de AT y la polimerización oxidativa tiene poco efecto sobre las muestras altamente entrecruzadas para concentraciones de DVB mayores al 30-40 % en peso (Tabla IV.2).

Muestra	E (MPa)	σ_u (%)	ϵ_u (%)
30AT/70DVB			
Recién preparada	913.09 $\pm$ 23.57	5.31 $\pm$ 1.62	1.05 $\pm$ 0.14
Envejecida	1175.43 $\pm$ 258.76	5.13 $\pm$ 0.47	0.91 $\pm$ 0.10
40AT/60DVB			
Recién preparada	774.37 $\pm$ 33.74	8.36 $\pm$ 1.79	1.44 $\pm$ 0.28
Envejecida	1235.19 $\pm$ 122.26	10.08 $\pm$ 0.11	1.32 $\pm$ 0.17
50AT/50DVB			
Recién preparada	742.29 $\pm$ 33.51	8.39 $\pm$ 1.37	1.38 $\pm$ 0.27
Envejecida	1419.17 $\pm$ 33.55	14.51 $\pm$ 1.86	1.98 $\pm$ 0.20
60AT/40DVB			
Recién preparada	681.29 $\pm$ 39.58	10.13 $\pm$ 2.66	2.16 $\pm$ 0.46
Envejecida	908.15 $\pm$ 94.69	13.16 $\pm$ 2.66	2.64 $\pm$ 0.23
70AT/30DVB			
Recién preparada	549.20 $\pm$ 44.44	11.27 $\pm$ 4.58	2.98 $\pm$ 0.96
Envejecida	899.72 $\pm$ 77.35	18.61 $\pm$ 2.37	3.84 $\pm$ 0.42
80AT/20DVB			
Recién preparada	327.76 $\pm$ 21.98	12.25 $\pm$ 0.71	8.32 $\pm$ 1.25
Envejecida	665.41 $\pm$ 122.87	16.28 $\pm$ 3.55	4.99 $\pm$ 1.59
90AT/10DVB			
Recién preparada	74.5 $\pm$ 19.28	4.28 $\pm$ 0.92	8.18 $\pm$ 1.43
Envejecida	109.230 $\pm$ 10.37	8.60 $\pm$ 0.36	21.29 $\pm$ 3.44

Tabla IV.2. Propiedades mecánicas de los copolímeros de AT/DVB recién preparados y envejecidos.

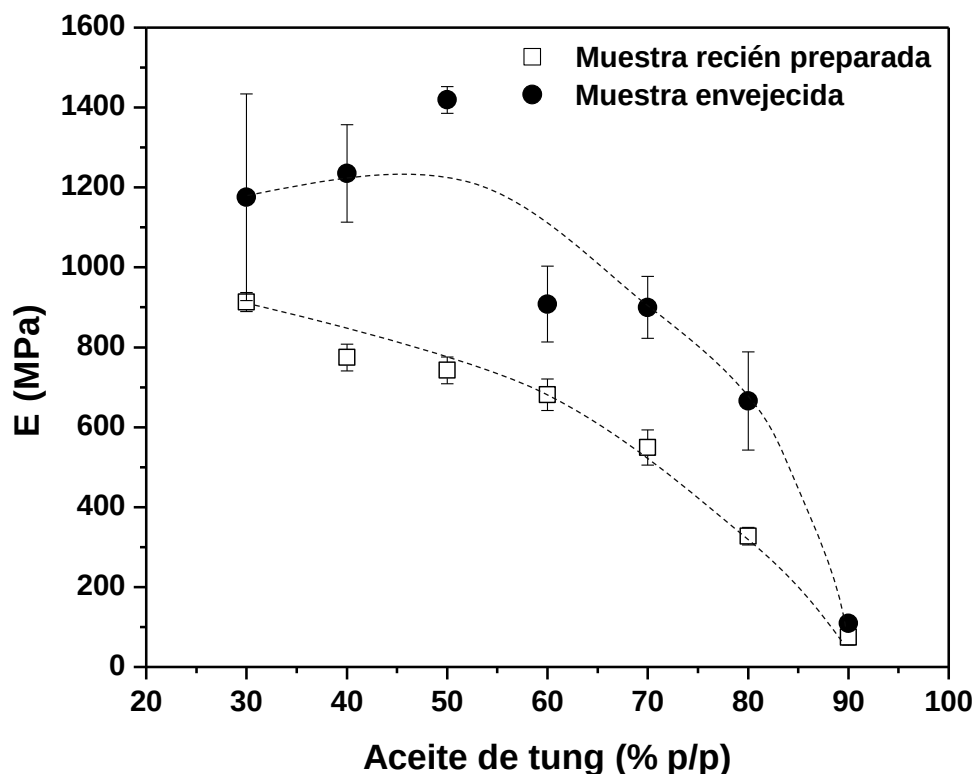


Figura IV.6. Variación del módulo de Young en función del contenido de AT en los copolímeros de AT/DVB para las muestras recién preparadas y envejecidas. Las curvas de líneas punteadas son sólo una ayuda visual para facilitar la discusión.

En la Figura IV.7 puede observarse que la resistencia aumenta como resultado del efecto de envejecimiento. Esta propiedad aumenta debido a un aumento del entrecruzamiento de la red por polimerización oxidativa como efecto predominante dentro de las reacciones de oxidación. Al igual que fue observado en la tendencia de la resistencia para los materiales de AT/E aparece un máximo en la curva, cuyas causas fueron ya discutidas para dichos materiales.

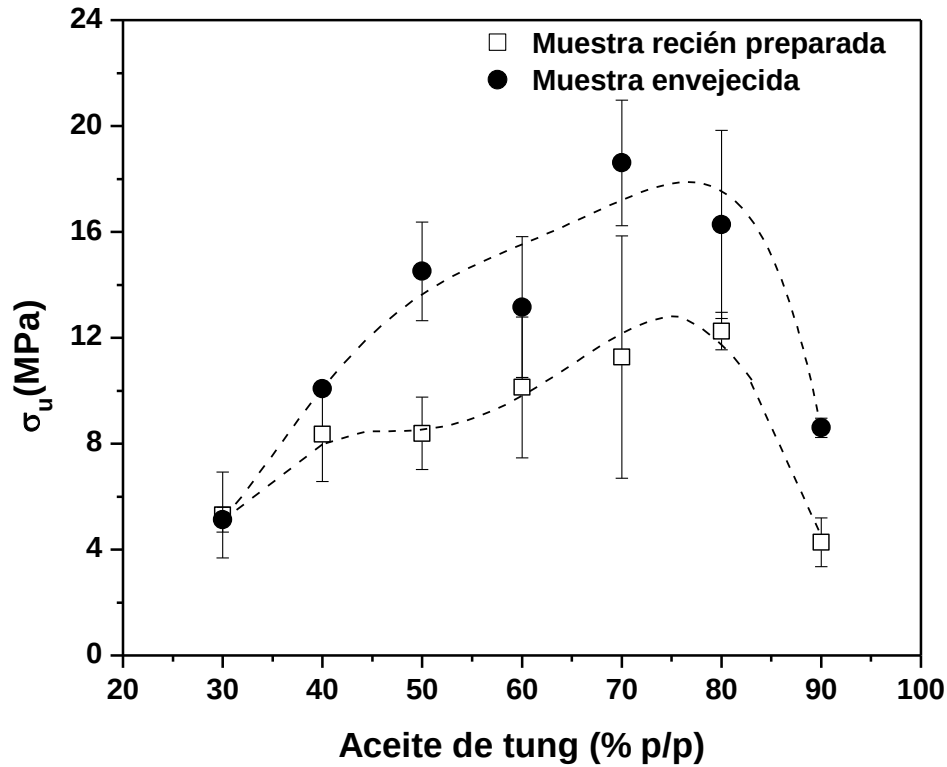


Figura IV.7. Variación de la tensión a rotura en función del contenido de AT en los copolímeros de AT/DVB para las muestras recién preparadas y envejecidas.

La Tabla IV.3 muestra las propiedades de tracción de los copolímeros 50AT/E/DVB. En este caso, cuando aumenta el contenido de DVB (y el contenido E disminuye) en el copolímero, la concentración de puntos de entrecruzamiento aumenta y, por consiguiente, el módulo y la resistencia también lo hacen. La deformación a rotura disminuye con el incremento del porcentaje de DVB, ya que el material se vuelve más rígido y más frágil al mismo tiempo. Las muestras envejecidas presentan la misma tendencia para todas las propiedades, pero con valores más altos en todos los casos.

Muestra	E (MPa)	σ_u (%)	ϵ_u (%)
50AT/48E/2DVB			
Recién preparada	3.10 ± 0.58	0.50 ± 0.15	20.46 ± 4.30
Envejecida	85.42 ± 24.03	5.21 ± 0.28	79.79 ± 3.73
50AT/45E/5DVB			
Recién preparada	6.48 ± 0.20	1.46 ± 0.17	32.81 ± 4.15
Envejecida	215.27 ± 21.58	9.00 ± 0.53	52.78 ± 1.89
50AT/40E/10DVB			
Recién preparada	38.50 ± 6.67	3.34 ± 0.56	26.16 ± 5.14
Envejecida	550.59 ± 32.89	14.41 ± 0.44	29.81 ± 5.99
50AT/30E/20DVB			
Recién preparada	476.22 ± 28.88	12.36 ± 1.22	6.92 ± 1.56
Envejecida	935.30 ± 63.53	32.99 ± 1.31	7.04 ± 0.36
50AT/20E/30DVB			
Recién preparada	650.20 ± 38.27	16.07 ± 3.25	4.17 ± 1.63
Envejecida	1035.25 ± 16.60	33.63 ± 3.87	4.57 ± 0.79

Tabla IV.3. Propiedades mecánicas de los copolímeros de AT/E/DVB recién preparados y envejecidos.

Como se mencionó previamente, el envejecimiento produce cambios en la temperatura de transición vítrea y las propiedades mecánicas de los copolímeros analizados. Como consecuencia, el comportamiento de memoria de forma también se modifica. Las Tablas IV.4 y IV.5 muestran las propiedades de memoria de forma de las muestras recién preparadas y envejecidas (2 años después de la preparación) de los copolímeros AT/E, respectivamente. En el Capítulo III se informó que los materiales recién preparados y ensayados ofrecían una temperatura de actuación demasiado cercana a la temperatura ambiente (Meiorin y col., 2012b). El cambio en la temperatura de transición vítrea de los copolímeros con el tiempo (envejecimiento) permite el aumento de la temperatura de actuación de memoria de forma desde 25 a 40°C para los copolímeros de 50AT/50E, 40AT/60E y 30AT/70E.

Para las muestras recién preparadas, las propiedades de memoria de forma se midieron a una temperatura de actuación de 25°C. Las temperaturas más altas daban lugar a la rotura prematura de las muestras debido a un reblandecimiento excesivo. Por

otro lado, las muestras envejecidas no pueden analizarse a una temperatura de activación de 25°C debido a que el proceso de envejecimiento produce un aumento en la rigidez de los materiales a temperatura ambiente y, en consecuencia, no se pueden lograr grandes deformaciones (que se prefieren para probar el comportamiento de memoria de forma de los elastómeros).

Se realizaron los ensayos de memoria de forma para la muestra de 50AT/50E a una temperatura de actuación de 40°C, con deformaciones de 40, 50 y 60% respecto del largo inicial de la probeta. Se realizaron varios ciclos a fin de corroborar que el comportamiento de memoria de forma se mantuviera. Se observó que para la muestra envejecida, al aplicar una deformación del 60% la muestra se rompió durante la corrida del tercer ciclo.

Los coeficientes relacionados con la fijación y recuperación aumentan para las muestras envejecidas (con respecto a las muestras recién preparadas). Durante el envejecimiento, la densidad de entrecruzamiento y la rigidez de las muestras aumenta, por lo que el movimiento Browniano de los segmentos móviles puede ser congelado más eficientemente y el coeficiente de fijación es alto. Análogamente, la mayor densidad de entrecruzamiento del material envejecido favorece la recuperación de la muestra cuando se vuelve a calentar a la temperatura de actuación.

Es importante destacar que la muestra de 40AT/60E envejecida, ensayada a 40°C y con una deformación del 40%, muestra valores de coeficiente de fijación y recuperación del 100%, indicando la perfecta fijación y recuperación del material.

Para porcentajes de deformación más altos, las propiedades de memoria de forma de las muestras envejecidas son buenas con coeficientes de fijación superiores a 99.4% y coeficientes de recuperación superiores a 84.4% en todos los casos.

Las Tablas IV.4 y IV.5 también muestran las fuerzas de recuperación medidas en la máxima deformación a diferentes temperaturas.

Para un material dado, a medida que aumenta la deformación máxima, la energía almacenada se incrementa, existe una fuerza impulsora más grande para que el material recupere su forma original, lo que se refleja en un valor de fuerza de recuperación mayor.

La comparación de las fuerzas de recuperación para las muestras recién preparadas y envejecidas con diferentes porcentajes de AT y la misma deformación máxima muestra que a mayores contenidos de AT, la fuerza de recuperación aumenta. Este comportamiento está relacionado con el hecho de que el AT genera puntos de entrecruzamiento multifuncionales durante el curado. Los resultados de ensayos mecánicos y dinámico-mecánicos demostraron que al aumentar el contenido de AT aumenta el módulo de elasticidad en el estado gomoso debido al aumento de la densidad de entrecruzamiento (Meiorin y col., 2012b). Cuanto mayor sea la densidad de entrecruzamiento, mayor es la energía almacenada que genera la fuerza de recuperación ejercida.

Sin embargo, las diferentes temperaturas de ensayo no permiten una comparación adicional, por ejemplo la fuerza de recuperación es menor para las muestras envejecidas ya que se ensayaron a 40°C en lugar de 25°C. Dado que las muestras envejecidas fueron ensayadas a temperaturas más altas que las muestras recién preparadas, la fuerza de recuperación fue menor para los ensayos de temperaturas más altas, a pesar de la contribución de la polimerización oxidativa al entrecruzamiento de la red.

Muestra	Deformación (%)	N° Ciclo	R _f (%)	R _r (%)	F _r (N)*
50AT/50E	40	1	84.70	94.70	5.25
		2	95.70	93.10	6.04
		3	96.30	96.10	6.09
	50	1	89.68	95.52	7.39
		2	92.56	94.80	7.65
		3	91.44	94.40	7.55
	60	1	92.33	93.93	9.45
		2	94.60	93.13	9.63
		3	89.47	92.93	9.00
40AT/60E	40	1	100.00	92.70	3.77
		2	100.00	90.50	3.75
		3	100.00	90.80	3.74
	50	1	100.00	93.28	4.00
		2	100.00	92.08	4.07
		3	100.00	92.00	4.10
	60	1	100.00	98.53	5.34
		2	100.00	98.07	5.09
		3	100.00	93.60	5.09
30AT/70E	40	1	100.00	99.90	1.43
		2	100.00	91.40	1.30
		3	100.00	95.10	1.38
	50	1	100.00	95.04	1.80
		2	100.00	98.88	1.78
		3	100.00	91.36	1.62
	60	1	100.00	94.47	2.62
		2	100.00	94.27	2.53
		3	100.00	91.40	2.45

*F_r=Fuerza de recuperación

Tabla IV.4. Propiedades de memoria de forma de los copolímeros de AT/E recién preparados. (Temperatura de actuación = 25°C).

Muestra	Deformación (%)	N° Ciclo	R _f (%)	R _r (%)	F _r (N)*
50AT/50E	40	1	98.50	97.00	2.31
		2	98.50	92.70	2.28
		3	99.00	91.70	2.28
	50	1	98.72	99.12	2.90
		2	97.52	96.00	2.98
		3	98.72	99.84	3.01
	60	1	99.47	84.47	3.02
		2	96.60	100.00	2.77
		3	-	-	-
40AT/60E	40	1	100.00	100.00	1.23
		2	100.00	100.00	1.30
		3	100.00	100.00	1.32
	50	1	99.64	84.64	1.46
		2	99.76	84.48	1.49
		3	99.76	84.48	1.51
	60	1	99.67	90.20	1.73
		2	99.73	94.53	1.77
		3	99.47	90.47	1.78
30AT/70E	40	1	99.70	80.30	0.68
		2	99.70	69.60	0.67
		3	99.70	59.90	0.57
	50	1	100.00	63.28	0.71
		2	100.00	59.28	0.69
		3	100.00	60.72	0.65
	60	1	99.80	83.07	0.75
		2	99.80	77.80	0.70
		3	99.80	60.33	0.66

*Fr=Fuerza de recuperación

Tabla IV.5. Propiedades de memoria de forma de los copolímeros de AT/E envejecidos. (Temperatura de actuación = 40°C).

Las Tablas IV.6 y IV.7 muestran las propiedades de memoria de forma de los copolímeros 50AT/E/DVB. En el Capítulo III se mencionaron las propiedades de memoria de forma de estos copolímeros recién preparados (Meiorin y col., 2012a). Los materiales envejecidos con 2 y 5 % en peso de DVB se evaluaron no sólo a 25 °C como temperatura de actuación en los ciclos de memoria de forma (como las muestras recién preparadas), sino también a 40°C y con un aumento de la deformación de 20 a 35% . Los coeficientes

relacionados con la fijación y la recuperación presentan valores mucho más altos que las muestras recién preparadas.

Los copolímeros envejecidos con 10% en peso de DVB pudieron ser ensayados con una temperatura de actuación de 40 y 50°C en los ciclos de carga-descarga y con 35% de deformación en ambos casos. Para el ensayo a 40°C, la deformación máxima de trabajo fue del 50%.

La comparación entre el comportamiento de memoria de forma del copolímero 50AT/40E/10DVB usando 40 y 50°C como temperaturas de actuación y 35% de deformación muestra que el coeficiente relacionado con la fijación y el de recuperación, así como también la fuerza de recuperación disminuyen al aumentar la temperatura.

La tendencia en el coeficiente relacionado con la recuperación está de acuerdo con la ganancia en la movilidad de las cadenas elásticamente activas a temperaturas más altas, lo que conduce a una mejor respuesta del material. El aumento de la temperatura de actuación de 25 y 40°C para el mismo copolímero a una deformación fija (35%) resulta en una fuerza de recuperación inferior (Tabla IV.6), que está relacionada con el reblandecimiento del material con el incremento de la temperatura.

Además, para la muestra 50AT/40E/10DVB, la comparación entre los resultados para las deformaciones máximas de 20 y 30% (muestras recién preparadas) o 35 y 50% (muestras envejecidas) muestra que en ambos casos la fuerza de recuperación aumenta con la deformación, ya que el material se encuentra más alejado de la configuración de equilibrio.

La comparación de la fuerza de recuperación para los diferentes copolímeros (recién preparados o envejecidos) muestra que ésta aumenta con el contenido de DVB a una temperatura fija (25 o 40°C) y deformación (20 o 35%), debido al aumento de la densidad de entrecruzamiento del material y, en consecuencia, su mayor rigidez.

Muestra	**T (°C)	Deformación (%)	N° Ciclo	R _f (%)	R _r (%)	F _r (N)*
50AT/48E/2DVB	25	20	1	89.20	92.00	3.64
			2	89.40	90.60	3.61
			3	88.18	87.98	3.48
50AT/45E/5DVB	25	20	1	87.80	94.40	4.63
			2	90.00	92.20	4.59
			3	90.00	91.00	4.55
50AT/40E/10DVB	25	20	1	96.80	76.00	10.70
			2	97.19	60.52	10.77
			3	96.99	56.31	10.72
		35	1	97.06	89.05	15.45
			2	96.75	77.60	15.01
			3	96.93	73.47	14.50
	40	35	1	95.59	98.66	10.79
			2	92.27	98.67	10.29
			3	94.66	98.40	10.56

*Fr=Fuerza de recuperación

** T=Temperatura de actuación

Tabla IV.6. Propiedades de memoria de forma de los copolímeros de AT/E/DVB recién preparados.

Muestra	**T (°C)	Deformación (%)	Nº Ciclo	R _f (%)	R _r (%)	F _r (N)*
50AT/48E/2DVB	25	35	1	99.87	75.60	2.25
			2	99.07	65.87	2.87
			3	99.20	60.48	3.03
	40		1	99.70	73.83	1.88
			2	99.83	55.95	1.63
			3	98.87	48.33	1.33
50AT/45E/5DVB	25	35	1	98.30	100.00	6.71
			2	98.43	99.33	6.53
			3	98.30	99.33	6.36
	40		1	97.73	92.53	7.34
			2	96.80	88.53	7.26
			3	98.13	86.80	7.35
50AT/40E/10DVB	40	35	1	97.50	100.00	7.69
			2	98.27	100.00	7.61
			3	98.03	100.00	7.02
		50	1	98.20	86.72	9.88
			2	97.70	82.88	10.62
			3	97.60	80.80	10.02
	50	35	1	96.57	85.20	6.37
			2	96.00	83.60	5.99
			3	96.83	80.93	5.78

*Fr=Fuerza de recuperación

** T=Temperatura de actuación

Tabla IV.7. Propiedades de memoria de forma de los copolímeros de AT/E/DVB envejecidos.

IV.5. Conclusiones

✓ Se constató que existe un efecto de envejecimiento de los copolímeros de AT. Diferentes ensayos (dinámico-mecánicos (DMA), ensayos de tracción uniaxial y de memoria de forma y caracterización mediante espectroscopia infrarroja (FTIR)) permitieron inferir que existe un cambio químico en las redes entrecruzadas relacionado con la polimerización oxidativa de insaturaciones remanentes en los fragmentos del triglicérido.

- ✓ El efecto del envejecimiento en las muestras de AT/E cambia las temperaturas de transición vítrea lo cual se relacionó con los cambios químicos que sufre el material a lo largo del tiempo.
- ✓ Los cambios afectan directamente las propiedades mecánicas. El módulo en general aumenta con el tiempo para las composiciones analizadas lo que denota que los materiales se vuelven más rígidos. La tensión de rotura (σ_u) y la deformación última (ϵ_u) también aumentan, en general, en las muestras envejecidas, como resultado de las reacciones de polimerización oxidativa que conducen a la formación de una red más entrecruzada, con menos cadenas pendientes que aumentan la cohesión del material.
- ✓ El aumento observado de las temperaturas de transición vítrea de estos materiales permitió la posibilidad de aumentar la temperatura de actuación del comportamiento de memoria de forma, manteniéndose altos valores de los coeficientes relacionados con la fijación y recuperación a deformaciones similares.

CAPÍTULO V

Materiales obtenidos a partir de la modificación/copolimerización catiónica de aceite de tung con monómeros biogenerados

CAPÍTULO V

Materiales obtenidos a partir de la modificación/copolimerización catiónica de aceite de tung con monómeros biogenerados

En este capítulo se discute la caracterización de los materiales obtenidos mediante la copolimerización catiónica de aceite de tung y un comonómero biogenerado (metil ester de aceite de tung sintetizado en nuestros laboratorios, ME) o su modificación con aceite de soja epoxidado acrilatado comercial, AESO.

Se presenta el análisis de los espectros infrarrojos de los materiales curados, las propiedades dinámico-mecánicas, el comportamiento mecánico y las propiedades de memoria de forma que exhibieron algunas de las formulaciones. También se discute la morfología de los materiales observada a partir de micrografías SEM.

V. Copolímeros de AT y monómeros basados en aceites vegetales

Con el objetivo de reemplazar (total o parcialmente) los monómeros derivados de la industria del petróleo de carácter no renovable (estireno y divinilbenceno), se trabajó en la síntesis de un monómero altamente insaturado basado en aceite de tung. Tanto el comonómero sintetizado, como un modificador comercial basado en aceite de soja (aceite de soja epoxidado acrilatado) fueron utilizados en la formulación de nuevos polímeros con mayor porcentaje de materias primas provenientes de recursos renovables.

V.1. Copolímeros de AT/ME y [AT/ME]/DVB

Las composiciones de los copolímeros con AT y SE ME seleccionaron teniendo en cuenta la “facilidad” de preparación. La alta reactividad del ME limita su uso en concentraciones mayores al 30%.

Se prepararon copolímeros de AT, ME y pequeños agregados de divinilbenceno (DVB); la relación en peso AT a ME se mantuvo en todos los casos en 70:30 y el porcentaje de DVB (5 y 10 %) se calculó con respecto al de la mezcla total de AT/ME ([70AT/30ME]/5DVB y [70AT/30ME]/10DVB). La preparación y curado de los materiales se realizó en la forma mencionada en el Anexo.

V.1.1. Comparación de la estructura química entre un copolímero preparado con E y uno preparado con ME como comonómero.

Se realizó espectroscopia FT-IR de las muestras preparadas con relación 70:30 de AT y E o ME, mediante el método de reflexión total atenuada (ATR). La Figura V.1 muestra los espectros FT-IR correspondientes a la muestra de 70AT/30E y 70AT/30ME.

El pico a 3010 cm^{-1} que corresponde a las insaturaciones carbono-carbono de AT no aparece en el espectro de los materiales curados, lo cual es una indicación de la participación de estos enlaces en la reacción de copolimerización en los dos materiales comparados.

Comparando las curvas de las muestras de 70AT/30ME y 70AT/30E, se pueden observar algunas zonas de absorción comunes a ambos espectros. Por ejemplo, se encuentran presentes los picos en 2921 y 2852 cm^{-1} atribuibles a enlaces C-H de los

enlaces simples C-C presentes en la estructura del AT (como se mencionó previamente en la sección II.2.1.1. del Capítulo II).

La diferencia más importante entre los espectros es la diferente intensidad relativa en la zona de absorción $1710 - 1740 \text{ cm}^{-1}$. El pico a 1740 cm^{-1} , correspondiente a los grupos éster de las moléculas de triglicéridos, es más intenso en el copolímero de 70AT/30ME debido al aporte de grupos ésteres que se incorporan con el ME.

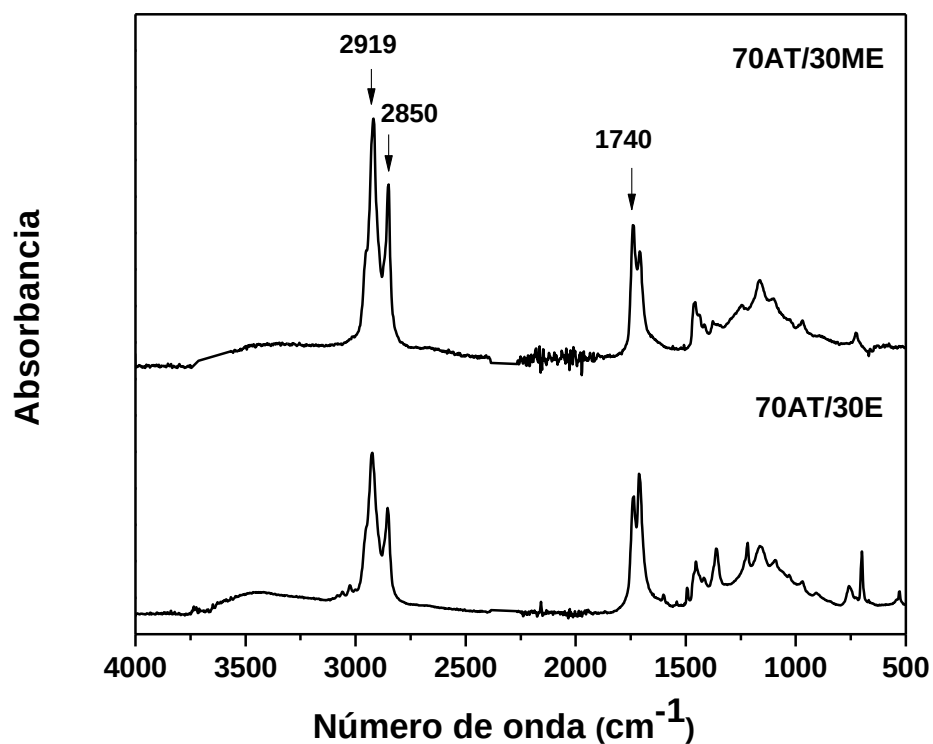


Figura V.1. Comparación de los espectros FT-IR de los copolímeros 70AT/30ME y 70AT/30E.

V.1.2. Ensayos dinámicos-mecánicos (DMA)

La Figura V.2 muestra la variación de $\tan \delta$ en función de la temperatura para los copolímeros de 70AT/30ME, 70AT/30E y el copolímero de AT/ME con el agregado de 5% y 10% en peso de DVB (respecto de la mezcla reactiva de 70AT/30ME). El máximo en la curva de $\tan \delta$ aparece en un valor similar en temperatura para las muestras de AT/ME y AT/E. Por su parte, la altura del pico es menor y con una transición más ancha para el copolímero con ME. Este resultado está relacionado con una red más heterogénea, debido a que este nuevo monómero aporta gran cantidad de cadenas pendientes. Como era esperado, el agregado de un pequeño porcentaje de DVB aumenta la rigidez del copolímero y la T_g se corre hacia mayores temperaturas. Se obtienen valores de T_g entre 10°C y 45°C, siendo este último el valor correspondiente a la muestra con mayor contenido de DVB.

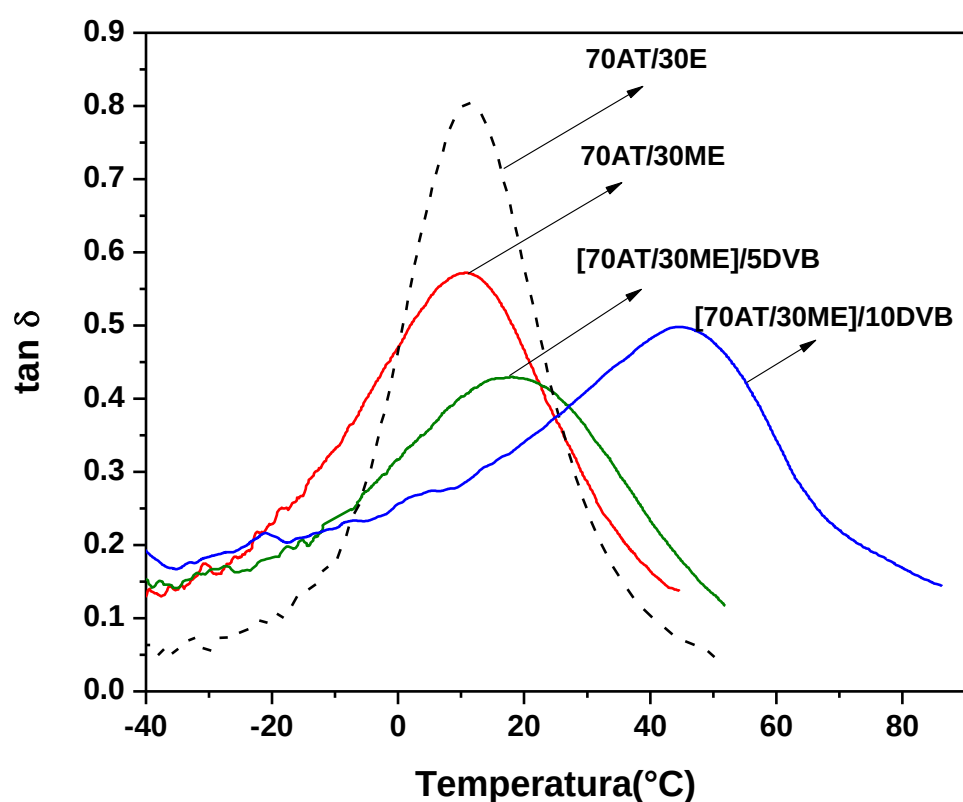


Figura V.2. Curvas de $\tan \delta$ vs temperatura de los copolímeros basados en AT/ME y [AT/ME]/DVB.

La Figura V.3 muestra el módulo de almacenamiento en función de la temperatura. Puede observarse que el módulo de goma del material formulado con ME tiene un valor mayor que el preparado con 30% en peso de E. Esto está relacionado con un material más entrecruzado debido a la mayor funcionalidad de la molécula del ME (Estireno: 1 mol C=C/mol y ME: 2.644 moles C=C/mol a partir de los resultados de $^1\text{H NMR}$) y la mayor probabilidad de la molécula de E de formar secuencias de homopolímero.

El agregado de DVB (5%) a la muestra de 70AT/30ME genera un importante aumento en el módulo de goma. Por otro lado, el material con mayor contenido de DVB presenta el módulo de almacenamiento más alto en todo el rango de temperatura analizado lo cual está relacionado con la alta rigidez que aporta el DVB a la estructura del copolímero.

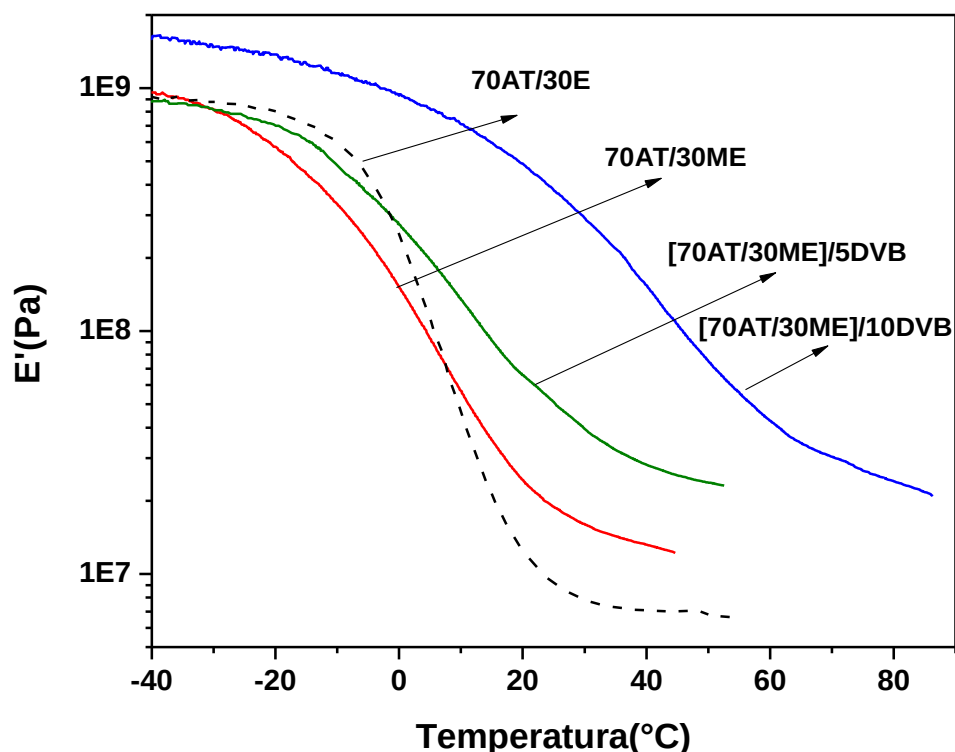


Figura V.3. Módulo de almacenamiento (E') vs temperatura de los copolímeros basados en AT/ME y [AT/ME]/DVB.

En la Tabla V.1 se pueden observar las propiedades de los copolímeros obtenidos a partir de los ensayos de DMA. Todas las muestras presentan un módulo gomoso a altas temperaturas, hecho que permite demostrar la presencia de entrecruzamientos estables en las estructuras de los polímeros. La densidad de entrecruzamiento fue calculada utilizando la teoría de la elasticidad de las gomas a partir de los valores experimentales (ver Anexo) (Li y Larock, 2001).

Como fue mencionado anteriormente, la muestra que contiene 30% en peso de ME tiene un módulo de goma mayor a la muestra que contiene E relacionado con un material más entrecruzado como también puede verse reflejado en los valores de densidad de entrecruzamiento en la Tabla V.1. Con el agregado de DVB, el módulo de goma aumenta así como también la densidad de entrecruzamiento como resultado de un aumento en la rigidez de la estructura. La muestra con 10% en peso de DVB no alcanzó el plateau en el módulo de goma debido a la rotura de las muestras.

El factor $\tan \delta$, que relaciona el módulo de pérdida (disipación de energía mecánica) y el módulo de almacenamiento (almacenamiento de energía), indica la capacidad de amortiguación del material. Como ha sido mencionado previamente en el Capítulo III, una buena capacidad de amortiguación se correlaciona con $\tan \delta > 0.3$ en un amplio rango de temperaturas (Li y Larock, 2002; Li y col., 2003).

La Tabla V.1 muestra que el máximo en el factor de pérdida es el correspondiente a la muestra con 30% en peso de E y todos los valores son superiores a 0.3. Los intervalos de temperatura en los cuales $\tan \delta > 0.3$ para las muestras con ME se encuentran para todas las muestras cercanos a la temperatura ambiente.

Muestra	E'(Pa) (en el plateau de goma)	Densidad de entrecruzamiento v_e (mol/m ³)	(tan δ) _{max}	ΔT^* (°C)
70AT/30E	7.00E+06	908.7	0.80	31.9 (-4.3 a 27.6)
70AT/30ME	1.27E+07	1781.85	0.57	42.1 (-13.1 a 29.0)
[70AT/30ME]/5DVB	2.38E+07	3269.98	0.43	36.5 (-1.6 a 34.9)
[70AT/30ME]/10DVB	-	-	0.50	49.6 (12.9 a 62.5)

ΔT^* , intervalo de temperatura con altura de tan $\delta > 0.3$

Tabla V.1. Propiedades de los copolímeros basados en AT/ME y [AT/ME]/DVB.

V.1.3. Propiedades mecánicas y de memoria de forma

En la Tabla V.2 se puede observar las propiedades mecánicas determinadas en ensayos de tracción. La muestra de 70AT/30ME tiene propiedades mecánicas comparables a las obtenidas para el copolímero de 70AT/30E. El módulo elástico a la temperatura del ensayo es mayor cuando se sustituye el ME por el E en el copolímero. El ME es un monómero con mayor cantidad de dobles enlaces carbono-carbono que pueden participar de la reacción de copolimerización y eso hace que el material resultante tenga una mayor rigidez. A su vez, el agregado de DVB genera un aumento considerable del módulo en tracción. Estos resultados confirman los resultados obtenidos en los ensayos dinámicos-mecánicos (sección V.1.b.).

Con respecto a la resistencia a la tracción, la muestra 70AT/30E y la de 70AT/30ME no muestran diferencias significativas en su valor, mientras que el agregado de 5 y 10% de DVB mejora notablemente el valor de esta propiedad, lo cual está relacionado con mejoras en la cohesión del material debido al aumento de la densidad de entrecruzamiento. La deformación última disminuye levemente para el copolímero con ME en comparación con el que presenta E debido a la naturaleza más entrecruzada del

copolímero con el monómero biogenerado y consecuentemente más frágil. Con el agregado de 5% de DVB la deformación última aumenta de 8 a 13% posiblemente debido a mejoras en la cohesión del material, sin embargo, no se notan cambios significativos al comparar las deformaciones a rotura de las muestras con 5% y 10% de DVB.

Muestra	E (MPa)	σ_u (MPa)	ϵ_u (%)
70AT/30E	4.89 ± 0.55	0.52 ± 0.24	10.55 ± 3.55
70AT/30ME	5.87 ± 0.31	0.49 ± 0.09	8.04 ± 1.41
[70AT/30ME]/5DVB	32.46 ± 1.87	2.86 ± 0.56	13.00 ± 2.17
[70AT/30ME]/10DVB	65.57 ± 16.34	5.54 ± 0.95	13.65 ± 3.02

Tabla V.2. Propiedades mecánicas en ensayos de tracción uniaxial de los copolímeros de AT/ME y [AT/ME]/DVB

Se realizaron ciclos térmicos de tracción para evaluar las propiedades de memoria de forma de los copolímeros obtenidos y las propiedades se resumen en la Tabla V.3. Como era de esperar, el copolímero con ME en esta composición no presentó memoria de forma al igual que el copolímero 70AT/30E (ver Capítulo III). Sólo presentó memoria de forma el copolímero [70AT/30ME]/10DVB con 20% de deformación a 25°C como temperatura de actuación (Tabla V.3). El agregado de 10% de DVB en la muestra con 30% de ME produjo un aumento en la temperatura de transición vítrea (Figura V.2) y en el rango de temperaturas de trabajo, proporcionando al material propiedades de memoria de forma.

Se puede notar que, para la muestra de [70AT/30ME]/10DVB, el aumento con el número de ciclos parece no afectar significativamente el factor de fijación (en los tres ciclos el valor supera el 90%). Éste material tiene la máxima recuperación de la forma fijada luego del calentamiento.

Muestra	T _{actuación} (°C)	% Deformación	NºCiclo	R _f (%)	R _r (%)	F _r (N)*
[70AT/30ME]/10DVB	25	20	1	91.20	100	11.75
			2	93.00	100	11.61
			3	90.60	100	9.96

*F_r=Fuerza de recuperación

Tabla V.3. Propiedades de memoria de forma en los ciclos térmicos de tracción.

V.1.4. Morfología de los copolímeros de AT/ME y [AT/ME]/DVB

La Figura V.4 muestra las superficies de fractura frágil (material enfriado con nitrógeno líquido) para los copolímeros AT/ME (Figura V.4.a) y [AT/ME]/DVB (Figura V.4.b y c). Todas las figuras muestran una superficie de fractura lisa pero con la presencia de agregados propios de la separación de fases.

Al igual que los copolímeros a partir de AT/E y/o DVB (Capítulo III) estos materiales también presentan opacidad macroscópica. En comparación con la micrografía obtenida mediante SEM para el copolímero 70AT/30E (sección III.1.g. Capítulo III), el copolímero 70AT/30ME presenta una superficie más lisa producto de la mayor rigidez estructural.

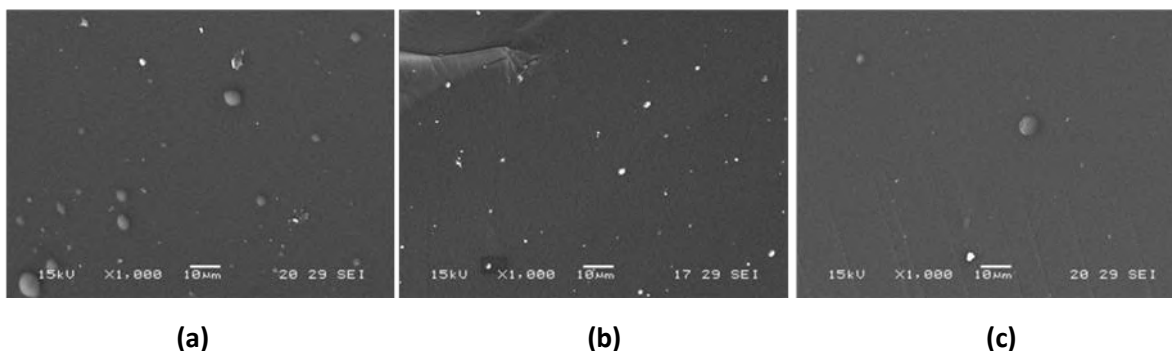


Figura V.4. Morfologías SEM de los copolímeros de 70AT/30ME (a), [70AT/30ME]/5DVB (b) y [70AT/30ME]/10DVB (c)

V.2. Polímeros de AT/AESO y [AT/AESO]/DVB

Se prepararon polímeros de AT modificados con AESO con las siguientes relaciones en peso: 90AT/10AESO, 80AT/20AESO, 70AT/30AESO, 50AT/50AESO. A su vez, manteniendo la relación en peso de AT/AESO en 90:10, se realizaron agregados de 5 y 10% de DVB donde el porcentaje de este último fue calculado con respecto a la mezcla total de AT/AESO. La nomenclatura para estos copolímeros es la siguiente: [90AT/10AESO]/5DVB y [90AT/10AESO]/10DVB. La preparación y curado de los materiales se realizó en la forma mencionada en el Anexo.

V.2.1. Comparación de la estructura química entre un polímero basado en AT y copolimerizado con E y otro modificado con AESO.

Se utilizó espectroscopia FT-IR para caracterizar a las muestras preparadas con relación 90:10 de AT y E o AESO. La Figura V.5 muestra los espectros FT-IR correspondientes a la muestra de 90AT/10E y 90AT/10AESO.

Una diferencia importante entre las curvas es la aparición de una banda ancha en la zona de 3500 cm^{-1} en la muestra con AESO que puede atribuirse a la absorción del grupo hidroxilo derivado de la apertura del anillo epoxi. Por otro lado, la comparación de las intensidades relativas de la banda de absorción de ésteres a 1740 cm^{-1} y la correspondiente a C-H (región $2840\text{--}2930\text{ cm}^{-1}$) indica que existe una mayor concentración de grupos éster en la muestra 90AT/10AESO, lo cual era esperable por la naturaleza del biomodificador utilizado.

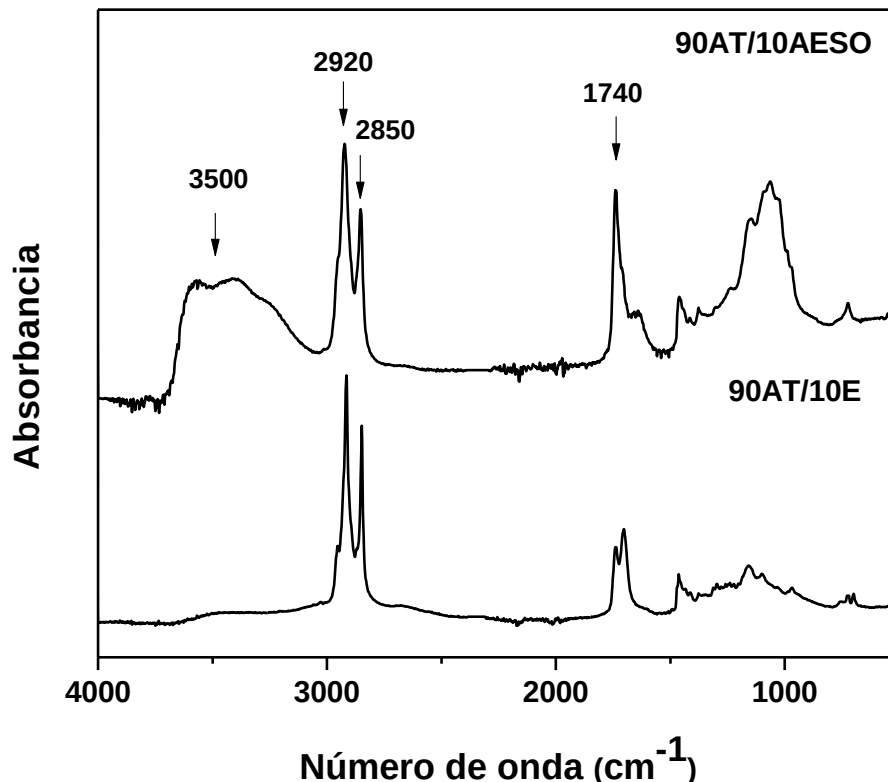


Figura V.5. Comparación de los espectros FT-IR de los polímeros 90AT/10AESO y 90AT/10E.

V.2.2. Ensayos dinámicos-mecánicos (DMA)

La Figura V.6 muestra la variación de $\tan \delta$ en función de la temperatura para los polímeros con diferentes relaciones de peso de AT/AESO. El máximo en la curva $\tan \delta$ se desplaza a temperaturas más altas con la disminución en la concentración de AESO (o aumento en el contenido de AT). A pesar de que tanto el AT como el AESO aportan a la red cadenas pendientes que confieren movilidad a la estructura, el AESO tiene un efecto mayor en este sentido. Por otro lado, la cantidad de grupos funcionales (dobles enlaces carbono-carbono) del AT son reactivos en la polimerización catiónica, mientras que no

resulta así para el AESO (AT: 8.0 moles C=C/mol y AESO: 2.8 moles C=C/mol). De esta manera, la mayor concentración de AESO aumenta la movilidad en la matriz debido a la presencia de cadenas de ácidos grasos y fragmentos de cadenas de ácidos grasos flexibles, a la vez que disminuye la densidad de entrecruzamiento de la estructura. Por otro lado, la altura del pico es menor y con una transición más ancha para el copolímero con menor contenido de AESO, relacionado con una estructura más entrecruzada a medida que aumenta el contenido de aceite de tung en la composición del material.

Si se comparan las curvas de 90AT/10AESO y 90AT/10E, se observa que el máximo en la curva de $\tan \delta$ aparece en un valor levemente mayor para el polímero con AESO. Por su parte, la forma de la curva denota que la altura del pico es menor y con una transición más ancha para el polímero modificado con AESO, todas estas características propias de la heterogénea estructura resultante de la polimerización catiónica del AT. A pesar del pequeño porcentaje de AESO en el material, esta molécula actúa como lubricante y confiere movilidad a la estructura, lo que se observa con el aumento de la concentración de AESO.

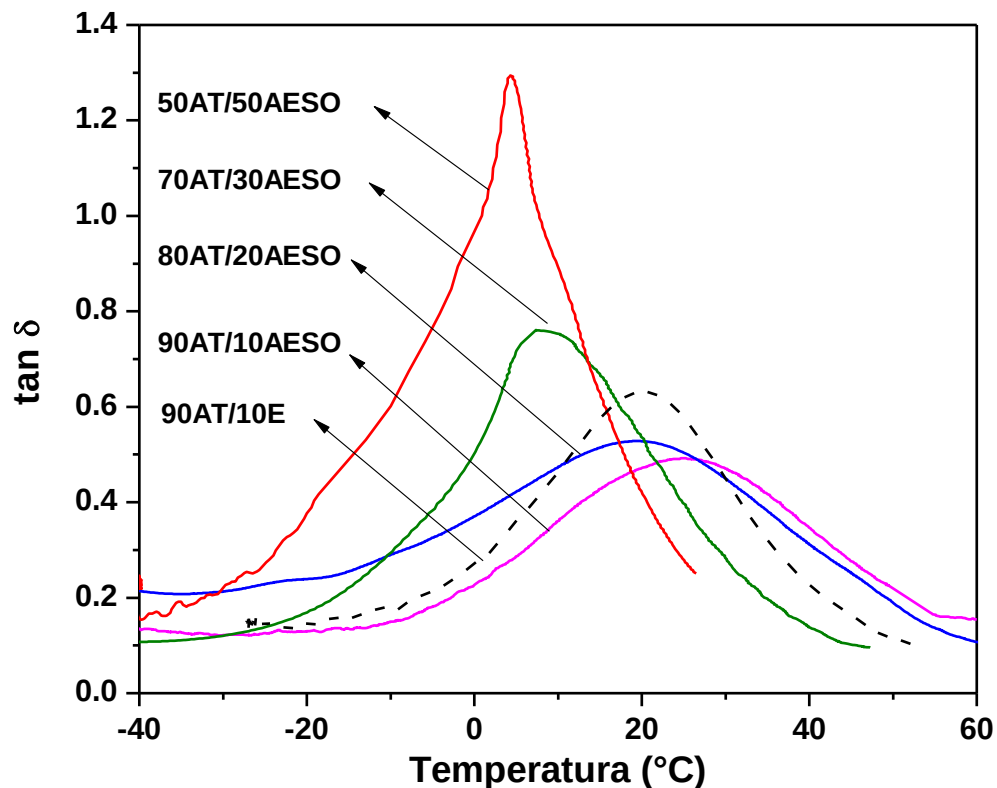


Figura V.6. Curvas de $\tan \delta$ vs temperatura de los copolímeros basados en AT/AESO.

La Figura V.7 muestra el módulo de almacenamiento en función de la temperatura para los copolímeros con AT y AESO. El módulo en la zona vítrea muestra en general, un aumento con el contenido de AT. Esto está relacionado con un material más entrecruzado debido a la gran cantidad de insaturaciones reactivas presentes en el AT. El efecto de la densidad de entrecruzamiento también se observa sobre el módulo de almacenamiento en la zona de goma hasta un 80 % en peso de AT. Las curvas de los copolímeros con 80 y 90% en peso de AT no muestran significativas diferencias.

Puede observarse que el módulo del material formulado con AESO tiene un valor mayor que el del preparado con 10% en peso de E en todo el rango de temperatura

analizado, relacionado con un material más entrecruzado. Probablemente, el efecto lubricante del modificador permite que las cadenas de AT tengan mayor movilidad y los dobles enlaces de AT tengan mayor probabilidad estérica de acercarse y reaccionar. Mayores concentraciones muestran el efecto lubricante y de dilución que se espera en estos sistemas.

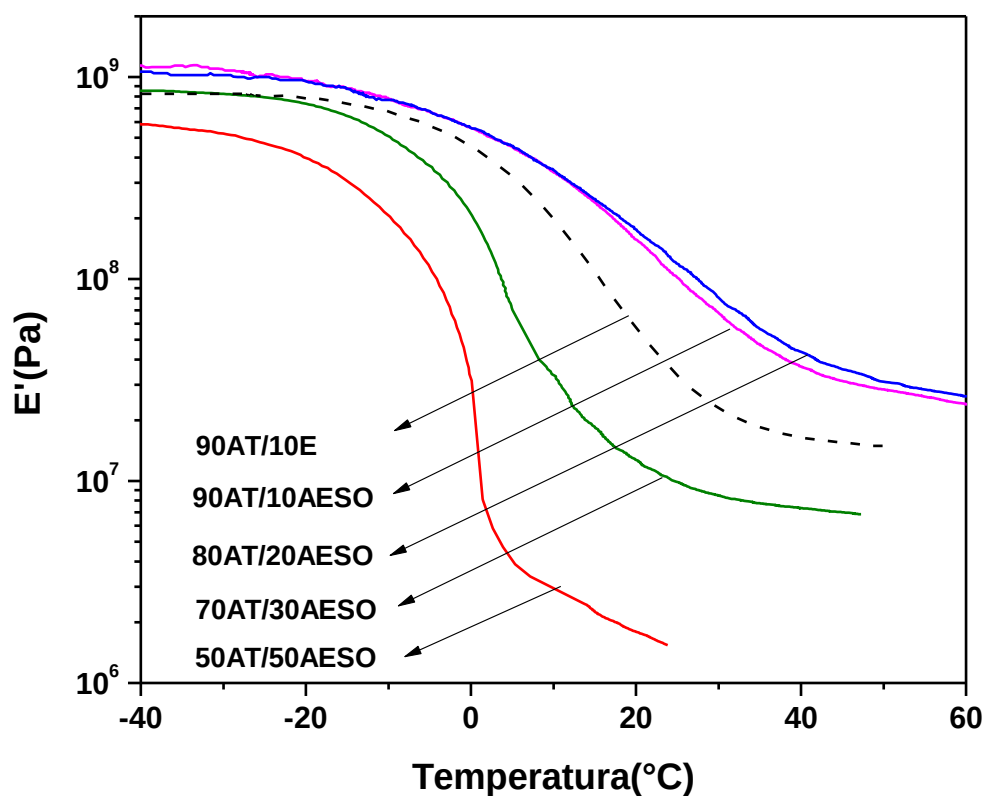


Figura V.7. Módulo de almacenamiento (E') vs temperatura de los copolímeros basados en AT/AESO.

Las Figura V.8 y V.9 muestran la variación de $\tan \delta$ y el módulo de almacenamiento (respectivamente) en función de la temperatura para los copolímeros de AT/AESO con el agregado de 5% y 10% en peso de DVB (respecto de la mezcla reactiva de 90AT/10AESO).

El máximo en la curva $\tan \delta$ se desplaza a mayores temperaturas con el aumento en la concentración de DVB ya que se incorporan más puntos de entrecruzamientos a la red, si bien el DVB tienen 2 insaturaciones por molécula, como es una molécula más pequeña y más rígida, los puntos de entrecruzamiento son de menor movilidad, lo cual disminuye la posibilidad de movimiento de la estructura y la T_g se corre hacia mayores temperaturas. Este efecto es más importante para el agregado de 10% en peso de DVB.

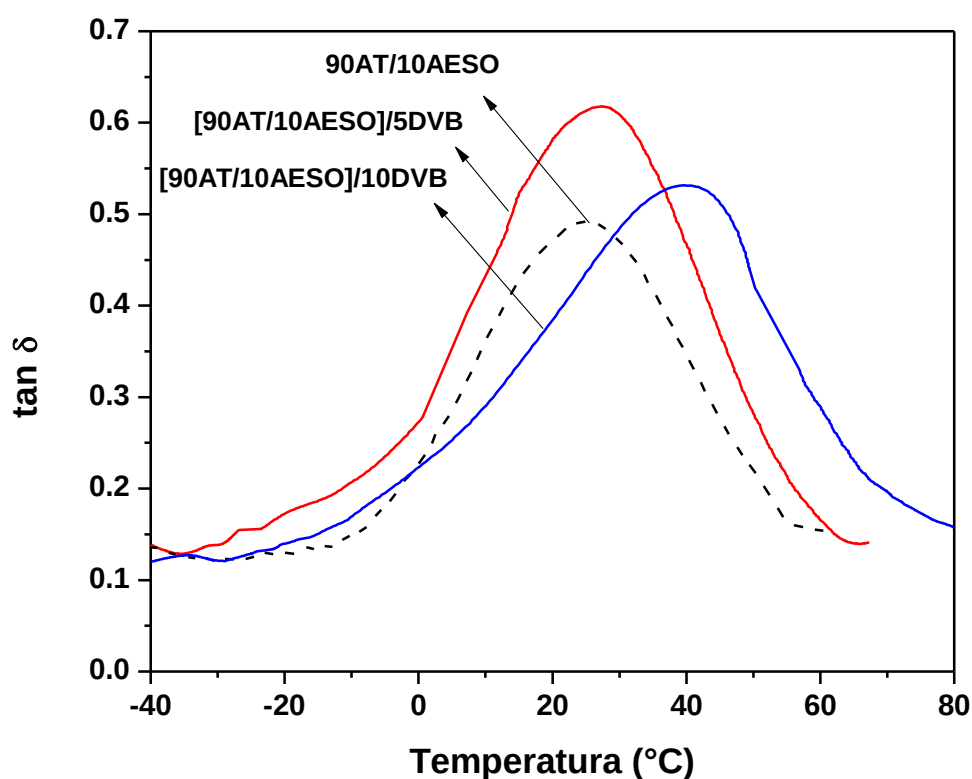


Figura V.8. Curva de $\tan \delta$ vs temperatura de los copolímeros basados en AT/AESO y [AT/AESO]/DVB.

Con respecto al módulo de almacenamiento, aumenta en todo el rango de temperatura analizado con la adición de 10% de DVB. Las variaciones en el módulo no son muy importantes con el agregado de 5% de DVB.

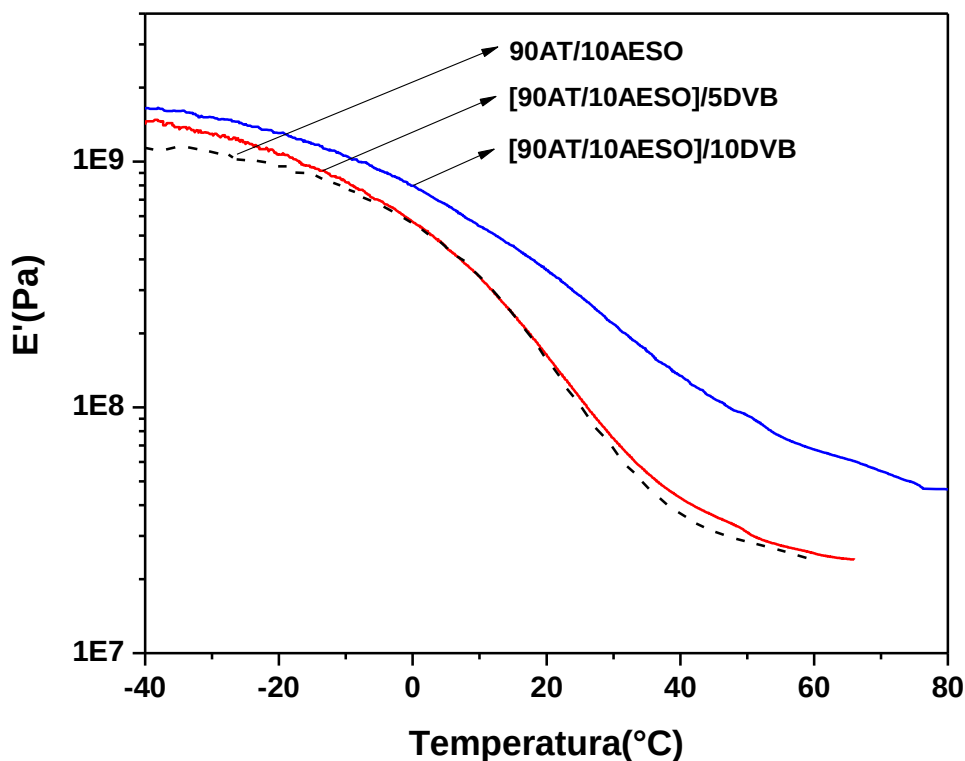


Figura V.9. Módulo de almacenamiento (E') vs temperatura de los copolímeros basados en AT/AESO y [AT/AESO]/DVB.

En la Tabla V.4 se resumen las propiedades dinámico-mecánicas de los copolímeros con AT/AESO/DVB.

Para los polímeros que contienen AT/AESO se puede observar que el módulo de goma aumenta con el contenido de AT, en consecuencia un valor de densidad de entrecruzamiento mayor relacionado con un material más entrecruzado, como fue mencionado previamente. El máximo en el factor de pérdida se incrementa con el contenido de AESO (o la disminución de AT) y todos los valores son ampliamente superiores a 0.3. La mayor movilidad de la estructura a medida que aumente el porcentaje de AESO hace que la disipación de energía también aumente.

Con el agregado de DVB, el módulo de goma aumenta como resultado de un aumento en la rigidez de la estructura.

Todos los materiales presentaron buenas propiedades de amortiguación con valores de máximos en el factor de pérdida superiores al 0.3 con un rango de aplicación similar a los copolímeros de AT/E (30 a 50°C).

Muestra	E'(Pa) (en el plateau de goma)	Densidad de entrecruzamiento v_e (mol/m ³)	(tan δ) _{max}	ΔT^* (°C)
50AT/50AESO	-	-	1.29	47.80 (-23.69 a 24.17)
70AT/30AESO	6.93E+06	998.98	0.76	39.04 (-9.80 a 29.24)
80AT/20AESO	2.63E+07	3601.13	0.53	48.87 (-8.31 a 40.56)
90AT/10AESO	2.43E+07	3269.22	0.49	37.32 (6.12 a 44.08)
90AT/10E	1.32E+07	1802.80	0.61	32.90 (2.80 a 35.70)
[90AT/10AESO]/5DVB	2.40E+07	3208.19	0.62	46.90 (2.07 a 48.97)
[90A/10AESO]/10DVB	4.67E+07	5980.02	0.53	46.73 (12.19 a 58.92)

ΔT^* , intervalo de temperatura con altura de tan $\delta > 0.3$

Tabla V.4. Propiedades de los copolímeros basados en AT/AESO y [AT/AESO]/DVB.

V.2.3. Propiedades mecánicas y de memoria de forma

En la Tabla V.5 se resumen las propiedades mecánicas en ensayos de tracción. Se puede observar que al aumentar el contenido de AT aumenta el módulo y la tensión última ya que el AT incorpora más puntos de entrecruzamiento a la red y como consecuencia el material está más entrecruzado (como fue mencionado previamente). El valor de deformación última no parece modificarse significativamente con el contenido de AT.

A muy altos contenidos de AT (90%) el módulo y la resistencia disminuyen. Esto puede atribuirse a que empieza a tener más importancia la heterogeneidad de la red y la posibilidad de que queden sin reaccionar insaturaciones del AT debido a impedimento estérico. Se hace notar que los resultados de DMA mostraban una ligera disminución en el módulo de goma de la muestra 90AT/10AESO en comparación con la muestra 80AT/20AESO, lo que apoya el análisis anterior.

Al agregar 5 y 10% en peso de DVB, se puede advertir que tanto el módulo como la tensión a rotura aumentan como consecuencia de un aumento en la densidad de entrecruzamiento del material debido a la rigidez que aporta el DVB. En cuanto a la deformación a rotura, esta propiedad aumenta con el agregado de DVB, si bien no se notan cambios significativos al variar la concentración de 5 a 10%.

Muestra	E (MPa)	σ_u (MPa)	ϵ_u (%)
50AT/50AESO	0.69 ± 0.07	0.04 ± 0.00	7.66 ± 1.60
70AT/30AESO	4.91 ± 0.65	0.34 ± 0.13	9.08 ± 3.39
80AT/20AESO	15.88 ± 2.21	0.93 ± 0.68	9.02 ± 1.33
90AT/10AESO	10.28 ± 2.74	0.54 ± 0.10	8.90 ± 1.16
[90AT/10AESO]/5DVB	30.92 ± 8.77	3.52 ± 0.68	15.14 ± 1.73
[90AT/10AESO]/10DVB	81.05 ± 12.93	6.33 ± 0.50	13.67 ± 1.67

Tabla V.5. Propiedades mecánicas en ensayos de tracción uniaxial de los copolímeros de AT/AESO y [AT/AESO]/DVB.

Se realizaron ciclos térmicos de tracción para evaluar las propiedades de memoria de forma de los copolímeros obtenidos y ninguno de los materiales presentó memoria de forma.

V.3. Conclusiones

- ✓ El monómero sintetizado durante este trabajo (ME) resultó un co-monómero eficiente en la copolimerización catiónica con aceite de tung. El monómero comercial basado en aceite de soja epoxidado acrilatado (AESO) permitió modificar en forma controlada las propiedades del polímero de AT de acuerdo a la concentración utilizada.
- ✓ El análisis de los resultados mostró que las propiedades de los materiales copolimerizados/modificados con monómeros bioderivados, son comparables con las obtenidas mediante copolimerización con estireno.
- ✓ El agregado de un porcentaje de DVB entre 5-10% en peso permitió aumentar la Tg de los materiales, incrementar el valor obtenido del módulo y la tensión a rotura lo que permite ampliar el rango de aplicación de los mismos aumentando la rigidez del material a temperatura ambiente.
- ✓ Sólo presentaron memoria de forma los copolímeros de [70AT/30ME]/10DVB con altos coeficientes relacionados con la fijación y recuperación del material.

CAPÍTULO VI

Nanocompuestos funcionales basados en aceite de tung y magnetita

CAPÍTULO VI

Nanocompuestos funcionales basados en aceite de tung y magnetita

En este capítulo se presenta la caracterización de las nanopartículas de magnetita obtenidas por coprecipitación alcalina, así como la de los nanocompuestos obtenidos a partir de la incorporación de dichas nanopartículas en redes preparadas mediante la copolimerización catiónica de aceite de tung y un comonomero (estireno, metil ester de aceite de tung sintetizado y aceite de soja epoxidado acrilatado comercial).

Para caracterizar las nanopartículas se realizaron ensayos de difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja y termogravimetría; además se determinó la distribución de tamaños de partículas mediante microscopía electrónica de transmisión.

En cuanto a la caracterización de los nanocompuestos, se analizaron las propiedades dinámico-mecánicas, el comportamiento mecánico y el comportamiento magnético de los mismos. Además, algunas de las composiciones mostraron propiedades de memoria de forma por lo que también se evaluó esta característica. Las morfologías de las muestras fueron analizadas a partir de micrografías SEM.

VI. Nanocompuestos preparados con magnetita

VI.1. Síntesis y caracterización de las nanopartículas de magnetita

Las nanopartículas de magnetita (MNP) fueron preparadas mediante coprecipitación química detallada en el Anexo. A continuación se hará un resumen de la caracterización efectuada.

VI.1.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Debido al recubrimiento de ácido oleico, las partículas de magnetita presentan carácter hidrófobo, lo que promueve su estabilidad en disolventes orgánicos y aumenta su compatibilidad con la matriz polimérica. (Zhang y col., 2006). La Figura VI.1 muestra las imágenes de TEM de las partículas de magnetita con y sin recubrimiento de ácido oleico que permitieron determinar su distribución y tamaño promedio.

Si bien la Figura VI.1.a denota la presencia de la aglomeración de las nanopartículas, la Figura VI.1.b muestra cada partícula separada de las vecinas como consecuencia de la cadena orgánica (ácido oleico) adsorbida en la superficie de las mismas.

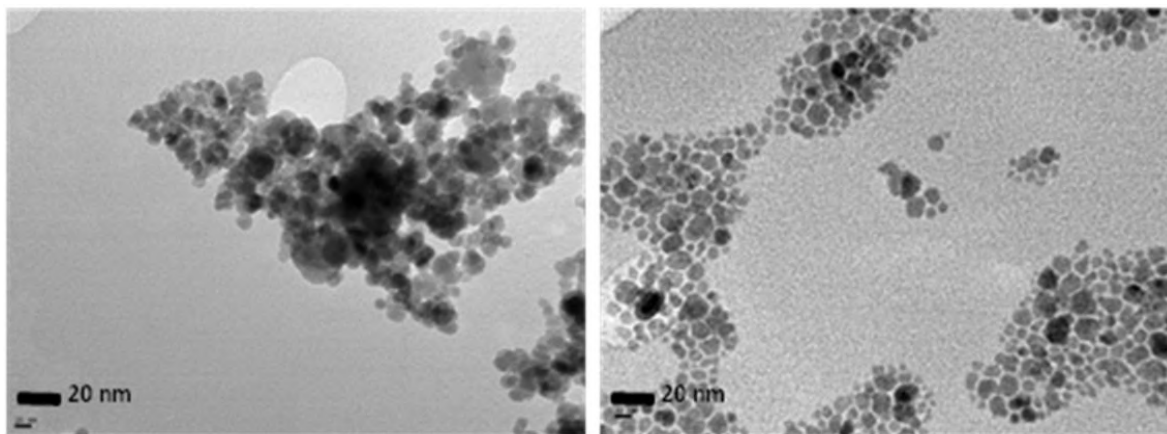


Figura VI.1.a

Figura VI.1.b

Figura VI.1. Micrografías TEM de las nanopartículas de magnetita sin recubrimiento (a) y con recubrimiento de ácido oleico (b).

A partir de las imágenes TEM se calcularon las distribuciones estadísticas de tamaño que se presentan como histogramas en la Figura VI.2 y que permitieron calcular el diámetro promedio de partícula.

Las moléculas de surfactante (también llamado agente estabilizante) se unen a la superficie de las nanopartículas, previniendo la coagulación y proporcionando la solubilidad y propiedades superficiales deseadas. El tamaño y forma de las nanopartículas de magnetita puede variar dependiendo de la naturaleza y la concentración del agente estabilizante. Se puede observar que las nanopartículas sin recubrimiento tienen un tamaño levemente superior a las nanopartículas recubiertas con ácido oleico (diámetro promedio: 11.1 nm y 9.8 nm, respectivamente). Esto está relacionado con el hecho de que el cálculo del diámetro promedio de partículas de magnetita sin recubrimiento puede estar afectado por el tamaño de pequeños agregados que aparecen como partículas en las imágenes TEM. Probablemente, esta es la razón por la cual el histograma de las partículas sin recubrimiento es muy asimétrico y con una desviación importante hacia grandes tamaños de partículas (24-30 nm). Esta contribución es mucho menos marcada en el histograma correspondiente a la magnetita recubierta con ácido oleico.

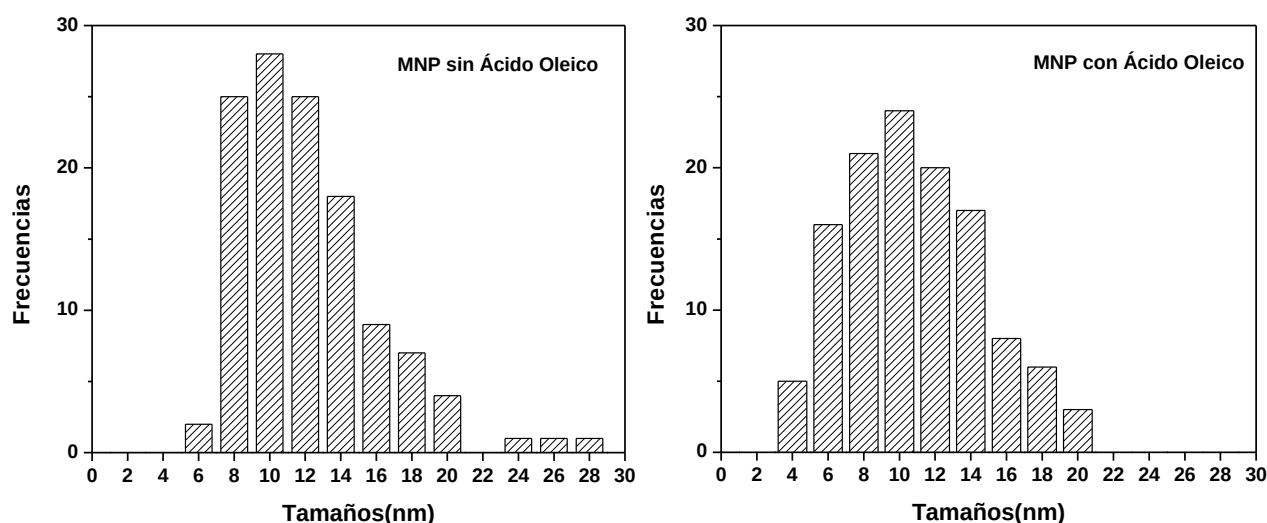


Figura VI.2. Distribuciones estadísticas de tamaño.

VI.1.2. Difractometría de Rayos X (DRX)

En la Figura VI.3 se muestra el espectro de difracción de las partículas de magnetita con y sin recubrimiento de ácido oleico. Los resultados muestran que las nanopartículas de magnetita en ambas curvas tienen seis picos de difracción: $2\theta=30.15^\circ$, 35.47° , 43.15° , 53.73° , 57.19° y 62.81° que se corresponden perfectamente con los picos del cristal estándar de Fe_3O_4 (sistema cristalino isométrico hexaoctaédrico) (Schmid, 2005; Ling y col., 2006; Yeganeh y Hojati-Talemi, 2007; Puig y col., 2012).

Comparando los espectros de las curvas con y sin recubrimiento se observa que la forma cristalina no sufre cambios aunque los picos se reducen en intensidad para la muestra de MNP, probablemente como resultado del recubrimiento de ácido oleico.

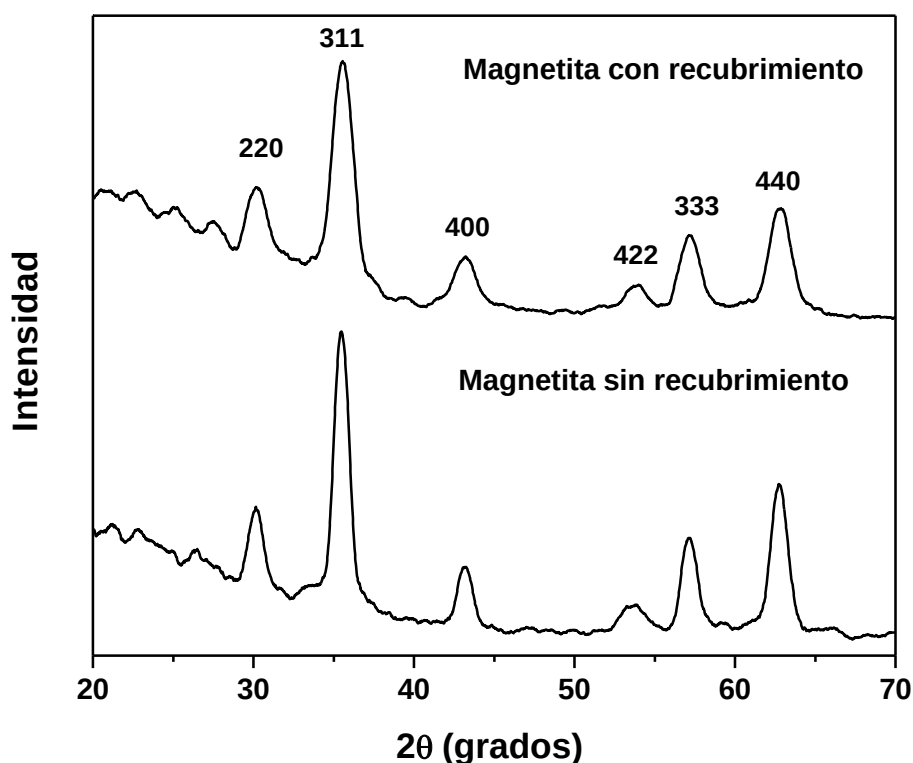


Figura VI.3. Espectro de difracción de rayos X de magnetita con y sin recubrimiento orgánico.

El tamaño promedio de las partículas puede ser estimado por medio de la ecuación de Scherrer (Scherrer, 1918; Patterson, 1939; Klug y Alexander, 1974):

$$D = \kappa \cdot \lambda / \beta \cdot \cos(\theta)$$

Donde:

D= Tamaño promedio de partícula (nm)

κ = Constante de Scherrer (0.9) (González y col., 2012)

λ =Longitud de onda de la radiación (Cu K $_{\alpha}$ =0.1546nm)

β = Ancho del pico seleccionado a altura media expresada en radianes

θ = Ángulo de difracción del pico seleccionado

El tamaño de partícula fue obtenido usando para el cálculo el pico de reflexión más intenso (plano 311). El valor promedio obtenido para las MNP fue de 8.8 nm lo cual está en el orden de los valores de tamaño obtenidos mediante TEM. Estos valores también están en el orden de los valores encontrados por otros autores que sintetizaron magnetita recubierta con ácido oleico (Yang y col., 2006; Zhang y col., 2006; Puig y col., 2012)).

VI.1.3. Espectroscopia FT-IR

En la figura VI.4 se encuentra la comparación de los espectros del ácido oleico (A) y de la magnetita recubierta por ácido oleico (B). En la curva A se puede observar un pico intenso en 1710 cm⁻¹ característico del estiramiento del enlace C=O del grupo COOH. Las dos bandas a 2920 y 2850 cm⁻¹ se atribuyen a los estiramientos asimétricos y simétricos respectivamente de los enlaces C-H en los grupos metilenos. El pico a 1710 cm⁻¹ aparece con baja intensidad en la curva de las nanopartículas (curva B). A su vez en la curva B aparece una banda débil en 1070 cm⁻¹ que se atribuye al estiramiento del enlace simple C-O que se origina luego de la adsorción del ácido oleico sobre la superficie de las partículas.

Un pequeño hombro a 1540 cm^{-1} podría deberse a un enlace covalente del carboxilato con la estructura de la magnetita (Maity y col., 2009; Wang y col., 2010). La banda a 1440 cm^{-1} puede atribuirse a la deformación en el plano de grupos hidroxilos coordinados del COOH del ácido oleico fisisorbido sobre la superficie de las partículas (González y col., 2012). De esta manera, los resultados sugieren que el ácido oleico es fisi y quimisorbido sobre la superficie de las partículas como carboxilato (Zhang y col., 2006; Machunsky y col., 2009).

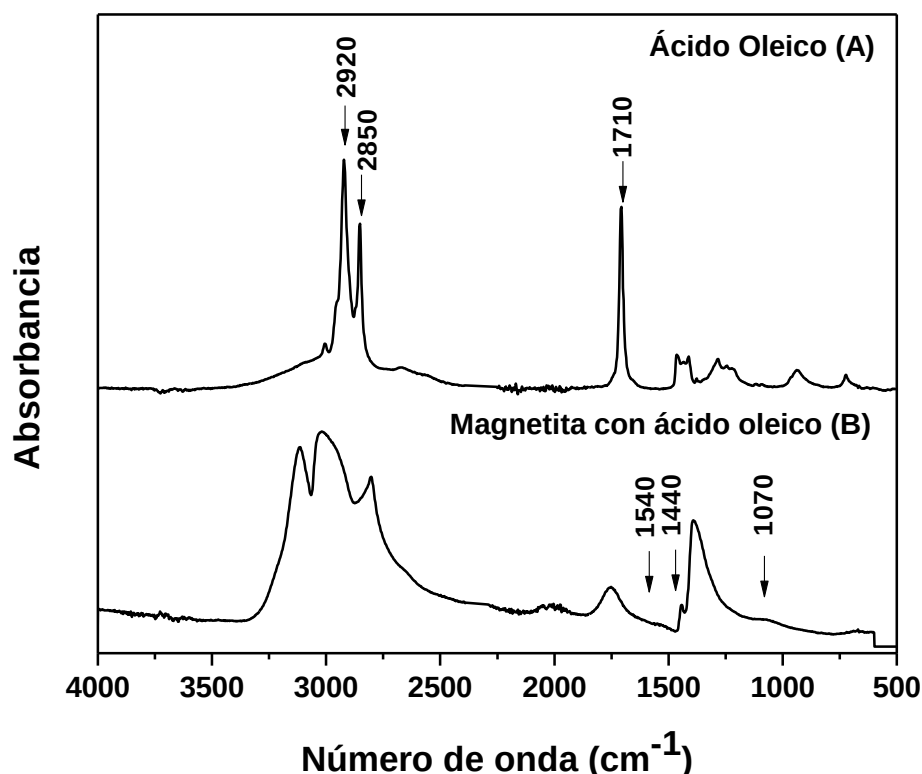


Figura VI.4. Espectro FT-IR del ácido oleico y magnetita con ácido oleico.

VI.1.4. Análisis Termogravimétrico (TGA)

La Figura VI.5 muestra las curvas termogravimétricas (TGA) para la magnetita con y sin ácido oleico en atmósfera de aire. Las muestras fueron previamente secadas en estufa de vacío hasta peso constante. A pesar de ello, la curva de pérdida de peso en función de la temperatura para la magnetita muestra una pequeña pérdida de masa inicial alrededor

de 100 °C atribuida a evaporación de agua debido a la alta hidrofiliidad de las muestras. La curva correspondiente a la degradación térmica de la magnetita recubierta con ácido oleico no muestra una pérdida de agua inicial significativa. La etapa de descomposición térmica más importante se observa en el rango de temperaturas de 150 a 400 °C donde se produce la descomposición del surfactante orgánico. La cantidad relativa de ácido oleico en la magnetita se determinó como 19.5%, calculado a partir de la masa residual después de la degradación del recubrimiento orgánico. El aumento de masa que se observa en las curvas de ambas muestras a altas temperaturas está relacionado con el hecho de que la degradación térmica en atmósfera de aire produce la reacción de oxidación de magnetita (Fe_3O_4) a óxido de hierro (III), Fe_2O_3 . Esto significa que para una misma cantidad de Fe inicialmente presente, la cantidad de oxígeno aumenta debido a la reacción y esto se ve reflejado en un aumento de la masa.

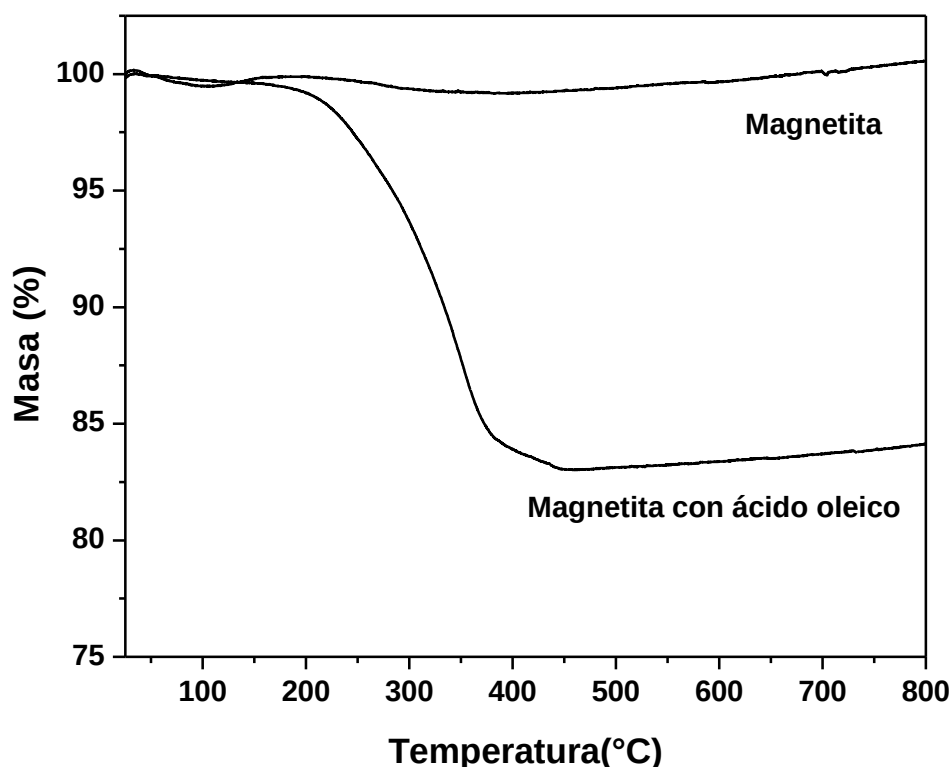


Figura VI.5. Curvas termogravimétricas para magnetita con y sin ácido oleico en atmósfera de aire.

En la Figura VI.6 se observan las curvas termogravimétricas (TGA) para la magnetita con y sin ácido oleico en atmósfera de nitrógeno. Nuevamente al igual que en la curva de TGA en aire, la magnetita muestra una pérdida de agua inicial en temperaturas cercanas a 100°C. Con respecto a la curva correspondiente a la magnetita recubierta con ácido oleico, la pérdida de agua es casi despreciable. La pérdida de peso en la región de temperaturas entre 250-450°C podría atribuirse a la pérdida de ácido oleico adsorbido físicamente sobre la superficie de la magnetita. Por último, la etapa a temperaturas entre 450-750°C estaría relacionada con la pérdida de ácido oleico quimisorbido como oleato. Estas etapas de degradación térmica de la magnetita con ácido oleico fisi y quimisorbido fueron informadas por González y colaboradores (González y col., 2012) y están de acuerdo con los resultados anteriormente discutidos de FT-IR.

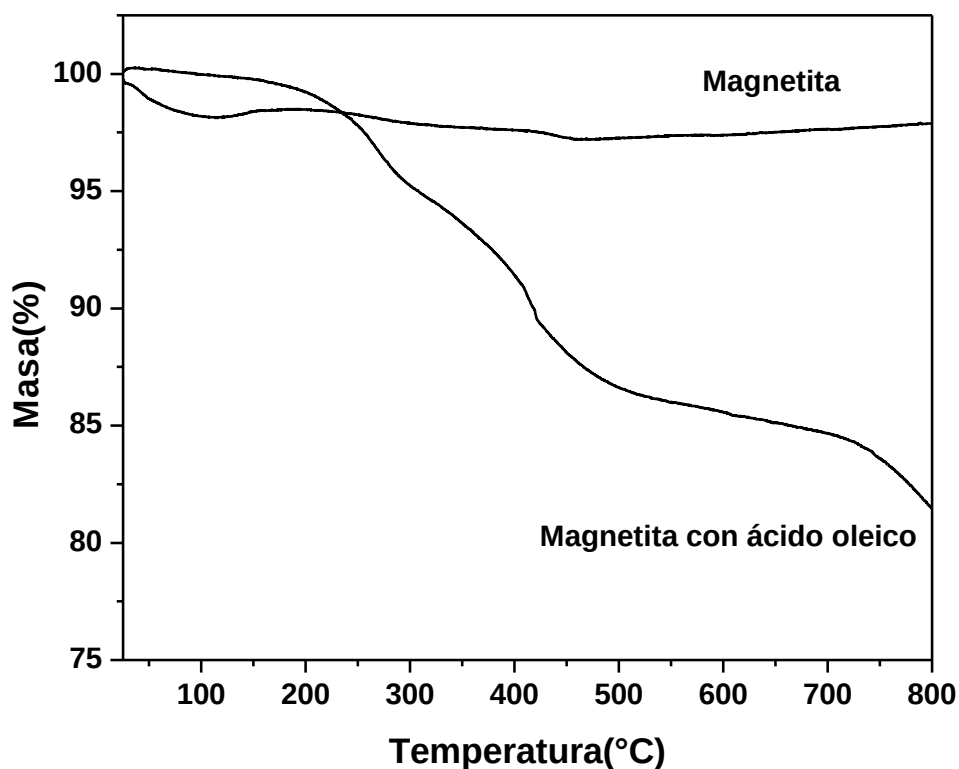


Figura VI.6. Curvas termogravimétricas para magnetita con y sin ácido oleico en atmósfera de nitrógeno.

VI.1.5. Ferrofluidos

La Figura VI.7 (a y b) muestra un ejemplo de los ferrofluidos (magnetita en n-heptano) obtenidos. En la Figura VI.7.a se observa una de las suspensiones obtenidas, mientras que la Figura VI.7.b ilustra la respuesta de esa misma suspensión a un campo magnético aplicado desde el exterior mediante el acercamiento de un imán. Al retirar el mismo, la muestra vuelve a su estado original.

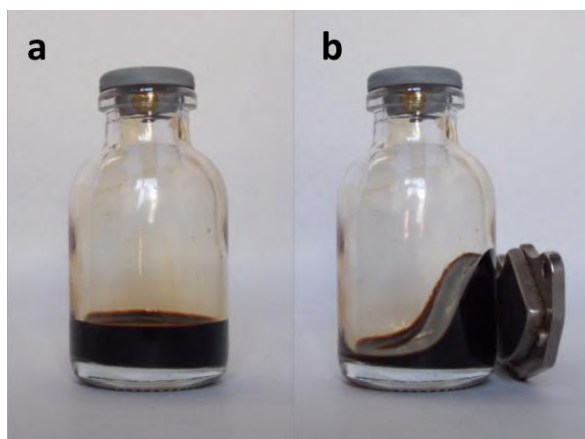


Figura VI.7. Ferrofluido (magnetita en n-heptano) en su estado original (a) y en presencia de un imán (b).

VI. 2. Caracterización de los nanocompuestos

VI.2.1. Nanocompuestos de AT/E

Se prepararon copolímeros de AT, E y nanopartículas de magnetita (MNP) (Anexo) con la siguiente relación peso: 50AT/50E-1MNP, 50AT/50E-9MNP y 70AT/30E-1MNP.

VI.2.1.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

Se realizaron los ensayos termogravimétricos de las matrices de AT/E para evaluar el efecto de la adición de nanopartículas sobre la degradación térmica de los materiales compuestos.

La Figura VI.8 muestra las curvas termogravimétricas (TGA) para la muestra de 50AT/50E con 0, 1% y 9% de nanopartículas de magnetita en atmósfera de aire. La masa residual a 800°C permitió confirmar el relativamente alto porcentaje de nanopartículas contenido en la muestra 50AT/50E-9MNP. Las curvas con 1 y 9 % en peso de MNP muestran una pérdida de peso mayor entre 150 y 400°C que la matriz sin nanopartículas. Esto se debe en parte a que en este rango de temperatura se produce la degradación térmica del ácido oleico que recubre la superficie de las partículas de magnetita como fue observado y discutido anteriormente. Por otro lado, la presencia de nanopartículas parece provocar cambios en la estructura de la matriz, lo que a su vez conduce a cambios en los mecanismos de degradación.

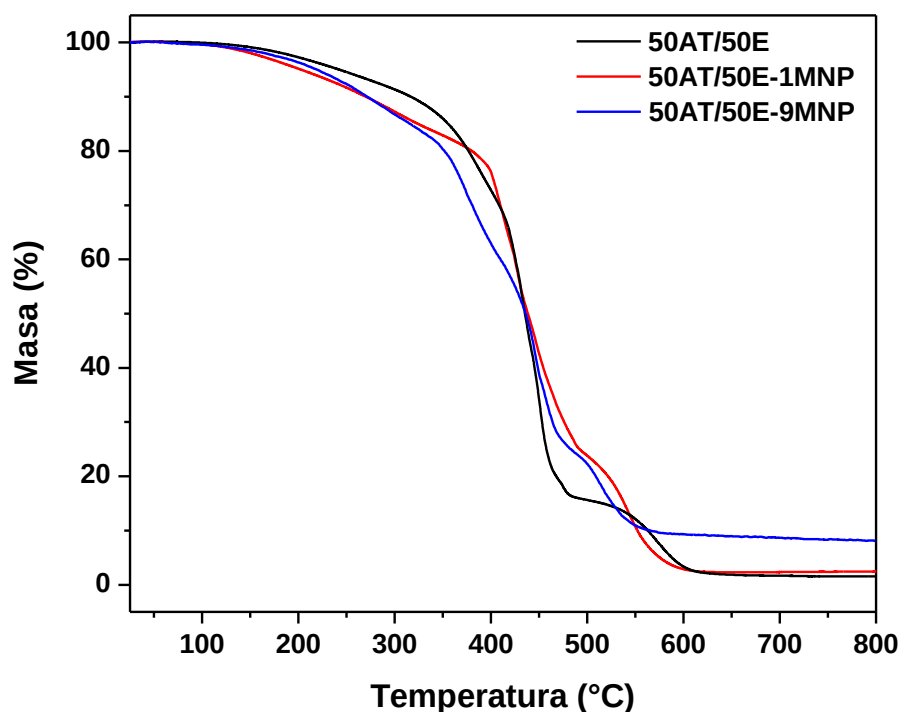


Figura VI.8. Curvas termogravimétricas para la muestra de 50AT/50E con 0, 1 y 9% de MNP.

La Figura VI.9 muestra las curvas de la muestra de 70AT/30E con 0 y 1% de MNP. En este caso no puede calcularse el porcentaje de MNPs en la matriz, esto puede atribuirse a que el valor agregado de MNPs es bajo (del orden del 1%) y la sensibilidad de la medición en el equipo no permite detectar cambios significativos entre ambas muestras, similar a lo observado para la muestra 50AT/50E con 1% de MNP. La curva con 1% de MNP presenta una pérdida de peso similar que la matriz original en el rango de temperaturas 150-350°C.

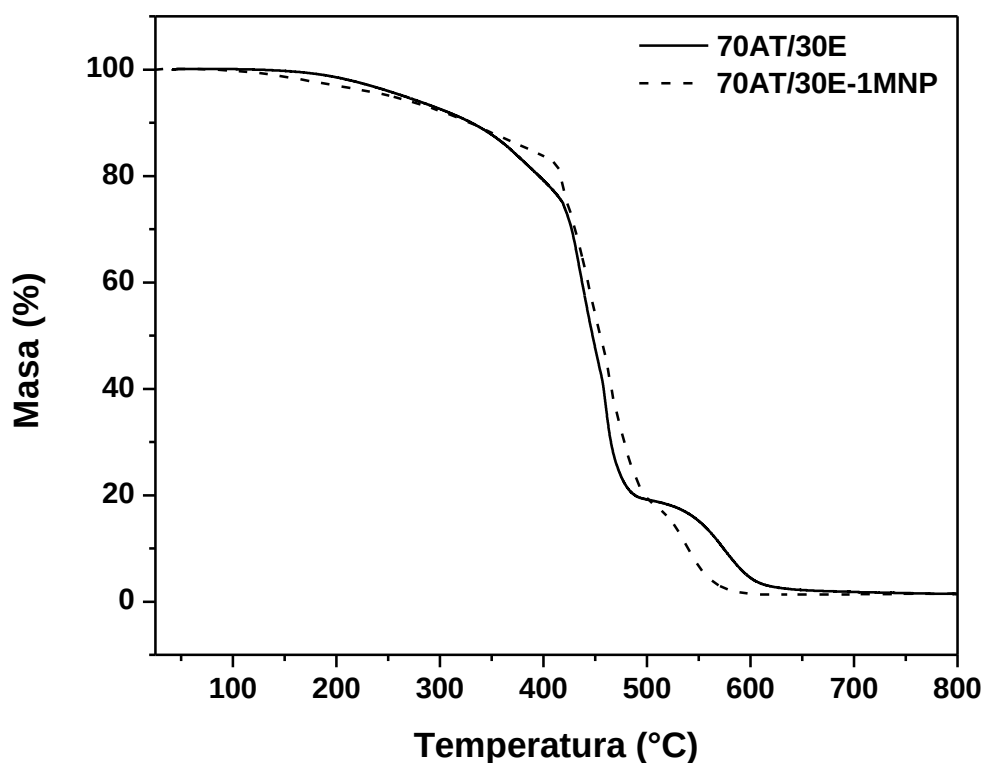


Figura VI.9. Curvas termogravimétricas para la muestra de 70AT/30E con 0 y 1% de MNP.

VI.2.1.2. Ensayos dinámicos-mecánicos (DMA)

La Figura VI.10 muestra la variación de $\tan \delta$ como función de la temperatura para los copolímeros de 50AT/50E con y sin agregado de MNP.

Para la muestra con 1% de MNP, se observa que el máximo en la curva de $\tan \delta$ se desplaza a temperaturas más altas debido a la incorporación de las MNP, mientras que la forma de las curvas cambia significativamente apareciendo como la suma de dos picos. Uno de ellos coincide con la temperatura de transición vítrea de la matriz (alrededor de 20°C) mientras que el segundo aparece centrado entre los 43 y los 50°C. Esto puede atribuirse a la heterogeneidad del sistema, algunas regiones en el polímero corresponden al polímero sin modificar y algunas regiones son afectadas por la interacción con las nanopartículas. Con la adición de las MNP aparecen diferentes mecanismos de relajación y heterogeneidades en el material. Para el copolímero con 9% de MNP no se observan dos picos, sino solamente un pico alrededor de 43°C.

La comparación de las curvas de 50AT/50E con el agregado de 1 y 9% de MNP y sin MNP también muestra que la altura del pico es menor para las muestras con MNP y con una transición más ancha. Este resultado está relacionado con una red más heterogénea como fue mencionado previamente. Todos los copolímeros de 50AT/50E con MNP mantuvieron las buenas propiedades de amortiguación que presentaba la matriz original (Tabla III.2 del Capítulo III) ya que presentan valores de máximos en el factor de pérdida superiores a 0.3 en un amplio rango de temperaturas y cercanos a la temperatura ambiente. Como se mencionó previamente esta condición es buscada para aplicaciones que requieren alta absorción de energía.

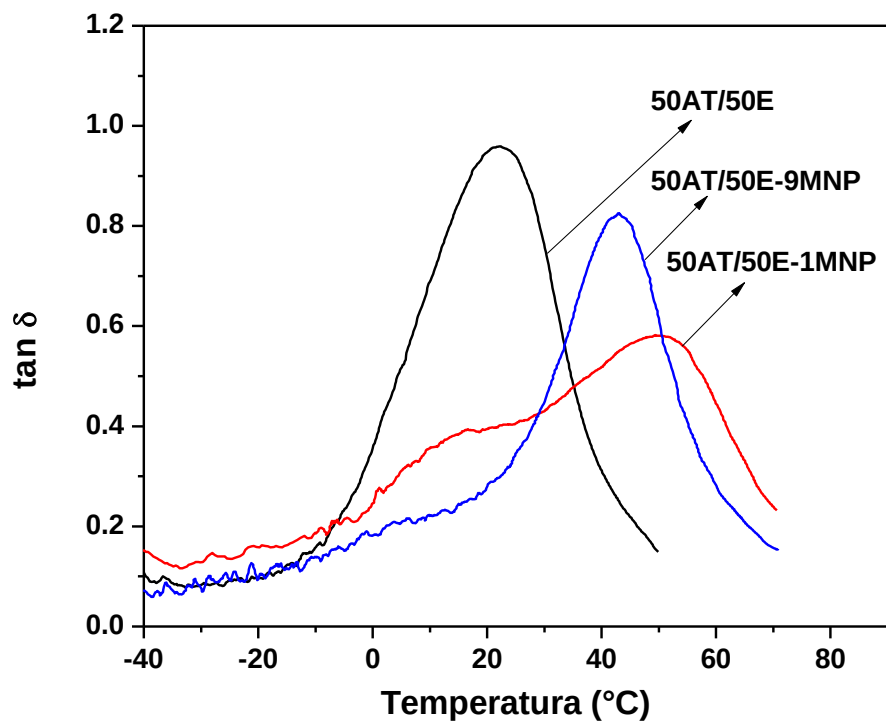


Figura VI.10. Curvas de $\tan \delta$ vs temperatura para el copolímero 50AT/50E con el agregado de 1 y 9% en peso de MNP.

Con respecto al módulo de almacenamiento (Figura VI.11), la adición de las MNP aumenta esta propiedad con respecto a la matriz en todo el rango de temperaturas analizado. Las diferencias entre las curvas correspondientes a los nanocompuestos no muestra diferencias significativas.

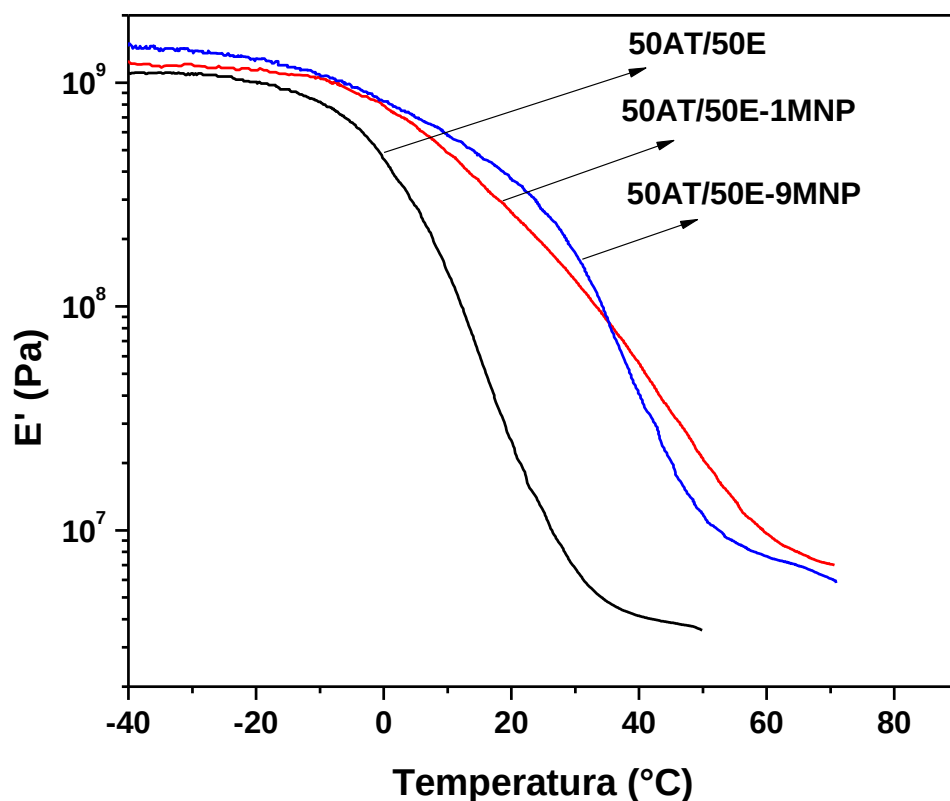


Figura VI.11. Módulo de almacenamiento (E') vs temperatura para el copolímero 50AT/50E con el agregado de 1 y 9% en peso de MNP.

La Figura VI.12 muestra la variación de $\tan \delta$ y el módulo de almacenamiento (E') como función de la temperatura para los copolímeros de 70AT/30E con y sin agregado de MNP (1% en peso). En estos materiales se observó el mismo comportamiento que para los materiales de 50AT/50E con 1% de MNP: un desplazamiento del pico principal en la curva $\tan \delta$ se hacia mayores temperaturas con la incorporación de las MNP (aumenta alrededor de 40°C con respecto al máximo de la matriz). También pueden observarse dos picos, donde nuevamente uno de ellos parece coincidir con la temperatura de transición vítrea de la matriz y el otro se encuentra centrado alrededor de 53°C. El valor del factor de pérdida aumenta al agregar MNP, observándose que $\tan \delta > 0.3$ en todo el intervalo de temperaturas investigado, lo que se asocia con buenas propiedades de amortiguación en

el nanocompuesto. Con respecto al módulo de almacenamiento, la adición de las MNP también aumenta esta propiedad en todo el rango de temperaturas analizado, pero con mayor efecto a temperaturas mayores a la temperatura de transición vítrea del copolímero sin partículas.

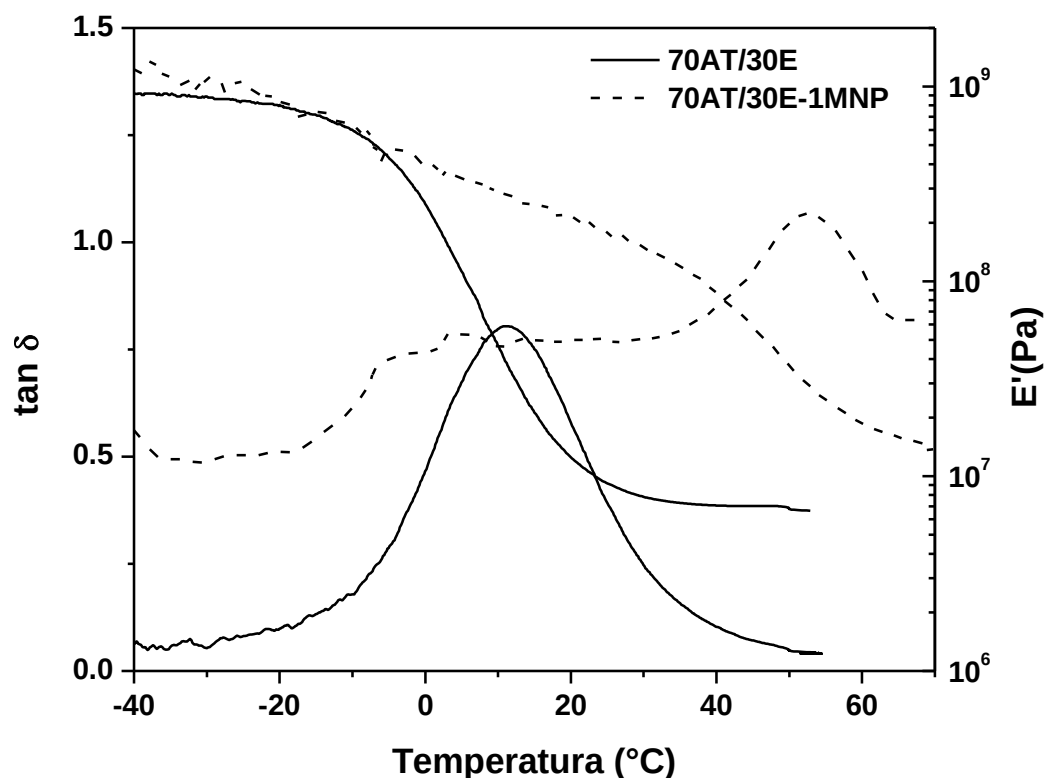


Figura VI.12. Curva de $\tan \delta$ y módulo de almacenamiento (E') vs temperatura para los copolímeros basados en AT con el agregado de 1% en peso de MNP.

VI.2.1.3. Propiedades mecánicas y memoria de forma

En la Tabla VI.1 podemos observar las propiedades mecánicas en ensayos de tracción. Se puede apreciar que el agregado de MNP a las matrices de 50AT/50E y 70AT/30E permitió aumentar el módulo de Young de los materiales.

Para las muestras con 50AT/50E se observa que el agregado de 1% de MNP no produjo un cambio significativo en la resistencia, aunque la deformación a rotura disminuye como resultado de nuevos mecanismos de fractura implicados. La presencia de nanopartículas rigidiza el material, la fragilidad aumenta y la deformación a rotura disminuye.

En cambio para el material con 70AT/30E se observa un aumento significativo en todas las propiedades mecánicas (E , σ_u , ϵ_u) ya que el agregado de MNP actúa como refuerzo de la matriz, lo que sumado al efecto del corrimiento de la T_g , resultó en la medición de sus propiedades mecánicas a una temperatura inferior a su T_g (temperatura de ensayo de $18^\circ\text{C} < a$ la T_g del material). El hecho que esta matriz tenga un alto porcentaje de AT también contribuye a la compatibilización con las MNP que están recubiertas por ácido oleico.

Muestra	E (MPa)	σ_u (MPa)	ϵ_u (%)
50AT/50E	3.30 ± 0.36	1.36 ± 0.41	45.88 ± 10.89
50AT/50E-1MNP	3.98 ± 0.93	1.08 ± 0.43	35.58 ± 14.11
70AT/30E	4.89 ± 0.55	0.52 ± 0.24	10.55 ± 3.55
70AT/30E-1MNP	12.49 ± 4.04	1.64 ± 0.20	17.52 ± 4.93

Tabla VI.1. Propiedades de los copolímeros basados en AT/E con agregado de 1% de MNP.

Para determinar si los copolímeros presentaban memoria de forma se realizaron ensayos cualitativos que consistieron en lo siguiente: a partir de la muestra con forma inicial de barra rectangular (forma permanente), deformar la misma en una segunda forma transitoria de "U" a una temperatura del orden de los 70°C (en el estado de goma, por encima de su T_g). Luego del enfriamiento y liberación de la carga aplicada para mantener esa forma, la forma transitoria queda fija. El proceso de recuperación se produce cuando el material se calienta nuevamente en agua a una temperatura de 70°C permitiendo que el material recupere su forma original de barra rectangular.

Solo presentaron memoria de forma los materiales con 50AT/50E con agregados de MNP (1 y 9%). Los materiales de 70AT/30E con MNP no presentaron memoria de forma, al igual que la matriz (Capítulo III). En ambos casos, el resultado indica que la respuesta de memoria de forma está gobernada exclusivamente por la matriz polimérica.

A modo de ejemplo en la Figura VI.13 se pueden observar las fotos de los ensayos realizados para los copolímeros con 50AT/50E con 1% de MNP, donde el tiempo de recuperación fue del orden de los 5 segundos.

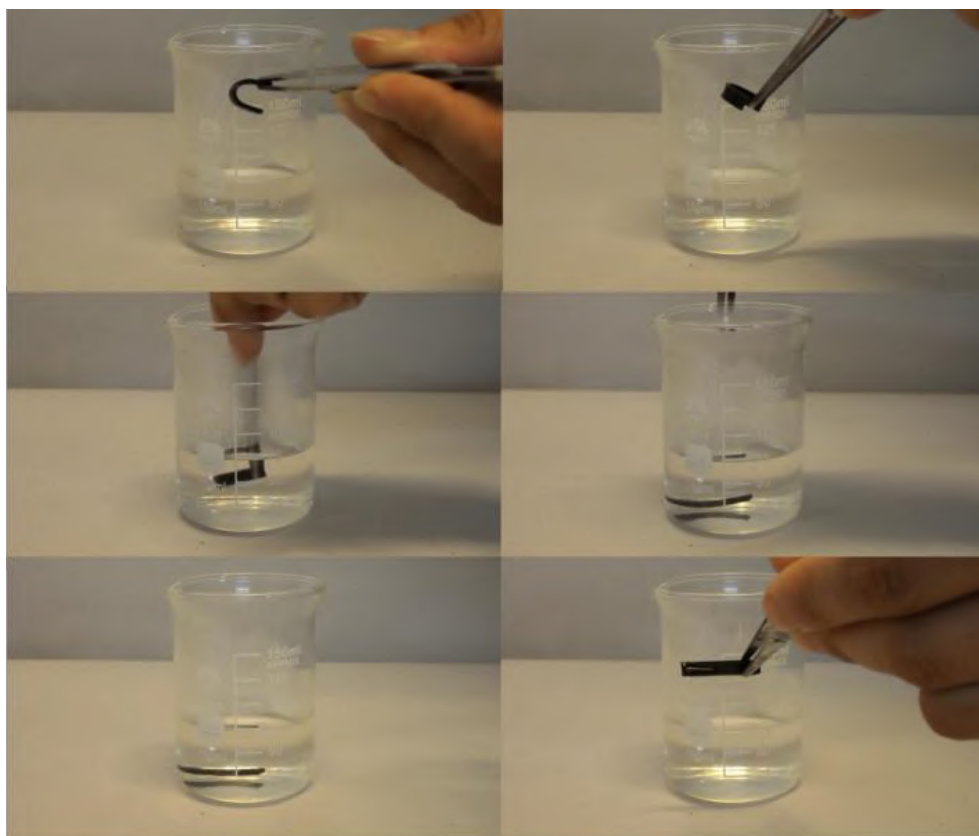


Figura VI.13. Memoria de forma para el copolímero de 50AT/50E-1 MNP.

VI.2.1.4. Caracterización magnética de los nanocompuestos

Con el objetivo de determinar si los nanocompuestos obtenidos presentaban propiedades magnéticas, las primeras pruebas cualitativas consistieron en acercar un

imán al material y observar si este era atraído por el mismo. Sólo presentó respuesta magnética frente a un imán el material con mayor contenido de nanopartículas, es decir el 50AT/50E-9MNP (Figura VI.14). Los otros nanocompuestos no fueron atraídos por el imán, lo que se explica por el bajo contenido de MNP en estos materiales ($\sim 1\%$ en peso).

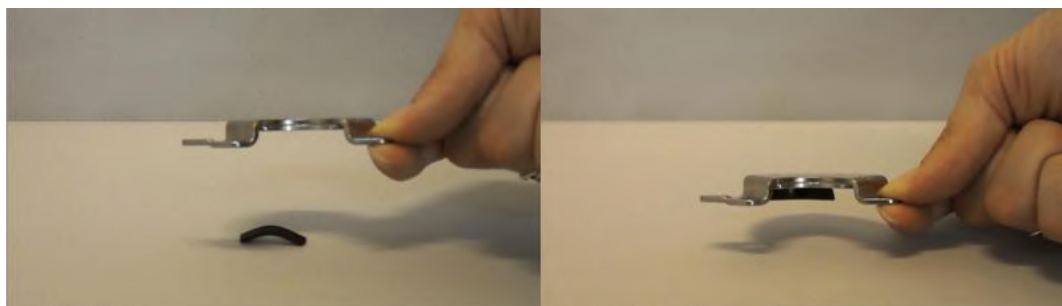


Figura VI.14. Comportamiento magnético del nanocompuesto de 50AT/50E-9MNP.

Un estudio más exhaustivo del comportamiento magnético de los nanocompuestos consistió en la realización de ensayos de magnetización en función de la temperatura y magnetización en función del campo aplicado mediante un magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) utilizando la técnica detallada en el Anexo. Los resultados obtenidos fueron normalizados por la masa de muestra total para obtener resultados comparables.

La Figura VI.15 muestra la dependencia de la magnetización en función de la temperatura en los procesos de Zero Field Cooling (ZFC) y Field Cooling (FC) (en el rango de temperatura de 40 a 300 K) medidos a 50 Oe para la muestra con 1% en peso de MNP. Se observa el comportamiento típico asociado con arreglos de nanopartículas superparamagnéticas con convergencia de las curvas de ZFC y FC a altas temperaturas y la separación de las mismas a bajas temperaturas (Ennas y col., 2003; Rajan y col., 2006). La separación entre el proceso reversible e irreversible está determinado por la separación entre las curvas, en donde por encima de la temperatura de irreversibilidad el proceso es

reversible mientras que por debajo de la misma el proceso es irreversible. Esta temperatura no necesariamente es la misma que la temperatura de bloqueo.

De la curva ZFC se puede determinar la temperatura media de bloqueo (definida como el máximo de la curva $d(FC-ZFC)/dT$) situada aproximadamente a 16 K, mientras que la temperatura máxima de bloqueo (T_{Bmax} , correspondiente al máximo en la curva de ZFC) es observada a 70 K. Por encima de la T_{Bmax} los sistemas están en un estado superparamagnético y por debajo de T_{Bmax} las partículas están bloqueadas magnéticamente. También se puede notar que, debido a la pequeña diferencia entre el máximo en la curva de temperatura ZFC y la temperatura de irreversibilidad (definida como la temperatura umbral por encima del cual las curvas FC y ZFC coinciden) se espera una distribución muy estrecha del tamaño de estas nanopartículas con muy poca aglomeración de las mismas, así como de un reducido número de interacciones entre dichas partículas (y/o entre agregados).

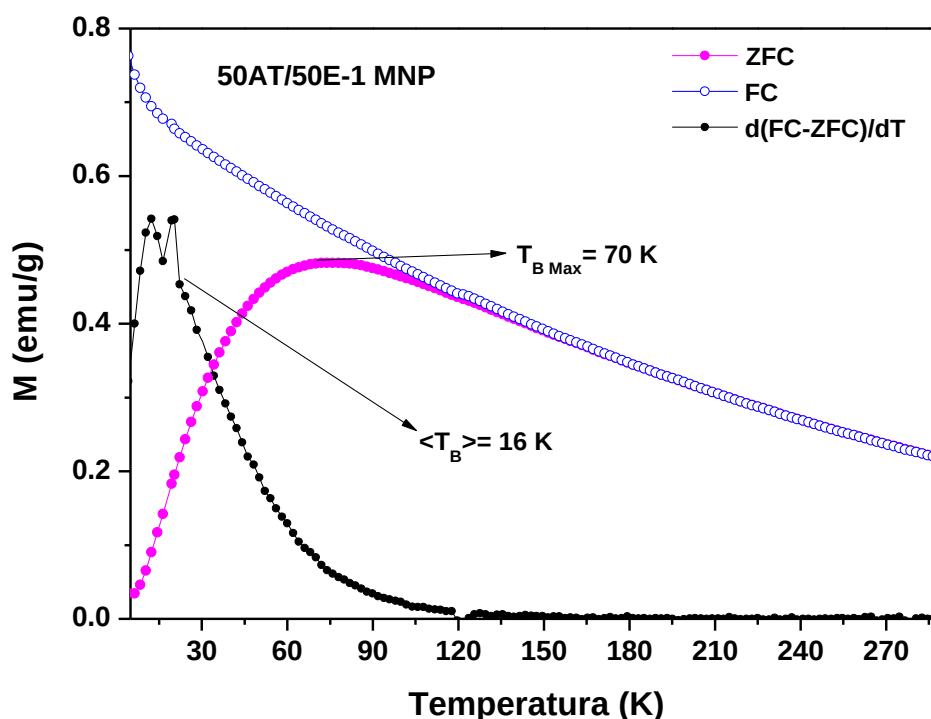


Figura VI.15. Magnetización versus temperatura para el copolímero 50AT/50E con 1% en peso de MNP, medidos a 50 Oe bajo magnetización de enfriado sin campo magnético aplicado, ZFC (círculos rellenos) y enfriado con campo magnético aplicado, FC (círculos vacíos).

La Figura VI.16.a muestra las curvas de magnetización en función del campo aplicado a diferentes temperaturas (40, 70, 200, 250 y 300 K), para el copolímero con 1% en peso de MNP. En la Figura VI.16.b se muestra una magnificación de la parte central de las curvas de magnetización con el fin de tener una mejor descripción del comportamiento de los campos coercitivos. A partir de esta, se puede confirmar el comportamiento de los nanocompuestos superparamagnéticos por encima de una temperatura de 70 K. A temperaturas menores a T_B , las partículas magnéticas están bloqueadas y el momento magnético está fijo (el tiempo de relajación magnética a esa temperatura es mayor que el tiempo de medida) y consecuentemente, aparece histéresis en la curva de magnetización. A temperatura ambiente, se puede observar un valor pequeño de campo coercitivo (menos de 10 Oe) en el ciclo de histéresis. Esto podría atribuirse a una interacción dipolar pequeña entre algunas de las nanopartículas en el copolímero. Debido a este bajo valor del campo coercitivo se puede suponer que las propiedades magnéticas del material son determinadas por las propiedades de las nanopartículas (superparamagnetismo) y no se deben a un comportamiento colectivo.

Para las temperaturas analizadas se observa que la magnetización de saturación de copolímero con 1% de MNP es menor que la correspondiente a la magnetita recubierta con ácido oleico encontrada en bibliografía (en el rango de 60 – 80 emu/g a temperatura ambiente (Wang y col., 2010; El Ghandoor y col., 2012; González y col., 2012)).

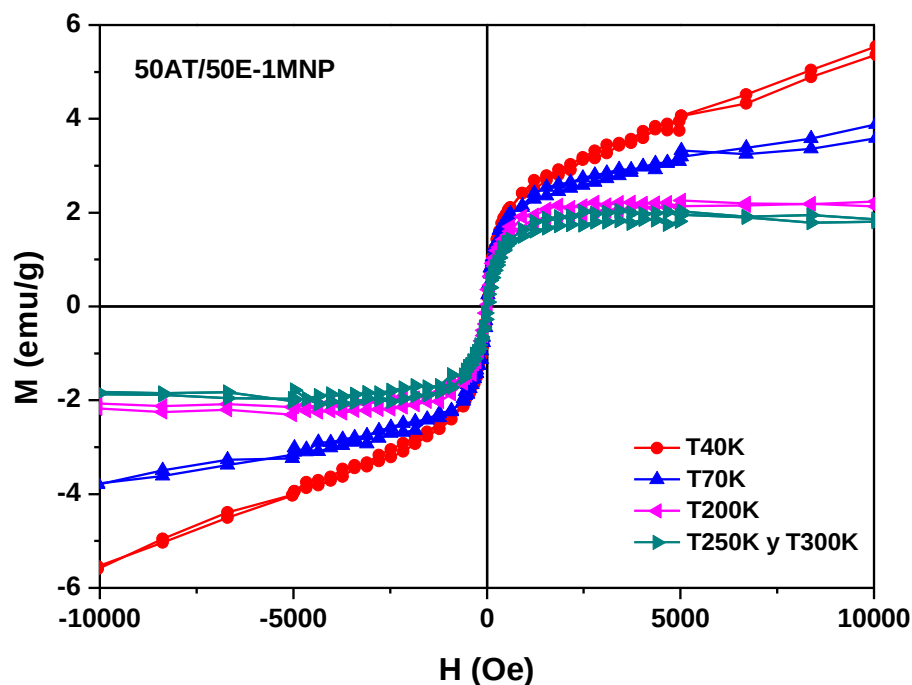


Figura VI.16.a. Curvas de magnetización para el copolímero 50AT/50E con 1% en peso de MNP para diferentes temperaturas.

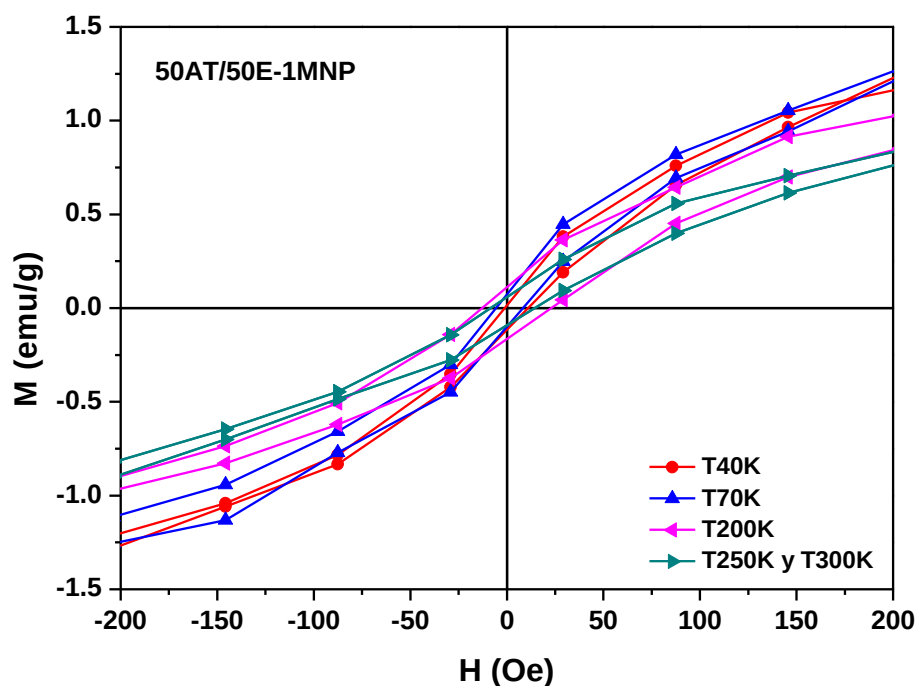


Figura VI.16.b. Magnificación de las curvas de magnetización para el copolímero 50AT/50E con 1% en peso de MNP para diferentes temperaturas.

La Figura VI.17 muestra la dependencia de la magnetización en función de la temperatura en los procesos de ZFC y FC para la muestra con 9% en peso de MNP. Como fue observado anteriormente, las curvas muestran el comportamiento típico asociado a arreglo de partículas superparamagnéticas con un máximo en la curva de ZFC que separa el estado bloqueado del estado superparamagnético. Los valores de las temperaturas media de bloqueo y la temperatura máxima de bloqueo son 52 K y 150 K, respectivamente.

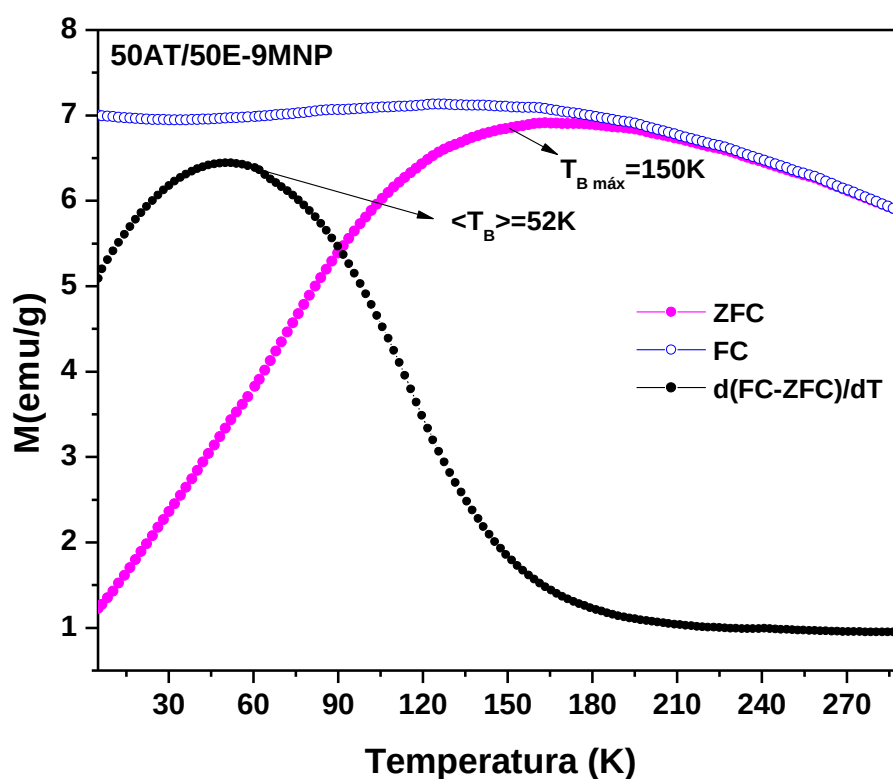


Figura VI.17. Magnetización versus temperatura para el copolímero 50AT/50E con 9 % en peso de MNP, medidos a 50 Oe bajo magnetización de enfriado sin campo magnético aplicado, ZFC (círculos rellenos) y enfriado con campo magnético aplicado, FC (círculos vacíos).

Si se comparan las curvas ZFC/FC de las muestras con distintos contenidos de MNP, se ve que la muestra de 1% de MNP (Figura VI.15, Tabla VI.2) presenta propiedades

magnéticas diferenciadas con respecto a las que presenta la muestra con 9% de MNP (Figura VI.17, Tabla VI.2). Como era esperado, la temperatura de bloqueo aumenta con el aumento de la cantidad de MNP, lo cual (asumiendo que los tamaños de las partículas son iguales) está asociado a un aumento de las interacciones dipolares entre nanopartículas cercanas. También puede observarse que el máximo en la curva de ZFC es más ancho posiblemente asociado a interacciones entre partículas. Finalmente, la saturación de baja temperatura se vuelve evidente en las curvas de FC para la muestra con 9% de MNP mientras que la magnetización continúa aumentando a medida que baja la temperatura para el material con 1% de MNP. Lo anteriormente mencionado, indica que las interacciones dipolares son más fuertes en el nanocompuesto con mayor cantidad de partículas. Como consecuencia, la presencia de agregados, la concentración local y las interacciones dipolares entre partículas determinan el comportamiento magnético colectivo de las partículas en esta muestra (Puig y col., 2012).

Muestra	$T_{B\text{máx}}$ (K)	$\langle T_B \rangle$ (K)	$T_{\text{irreversibilidad}}$ (K)
50AT/50E-1MNP	70	16	92
50AT/50E-9MNP	150	52	165

TablaVI.2. Propiedades magnéticas de los nanocompuestos con 1 y 9% de MNP.

Realizando el mismo estudio para la muestra de 70AT/30E-1 MNP, podemos observar en la Figura VI.18 la dependencia de la magnetización en función de la temperatura en los procesos de ZFC y FC. En esta muestra, también se observa el comportamiento típico asociado con arreglos de nanopartículas superparamagnéticas. En este caso los valores de temperatura media de bloqueo y temperatura de bloqueo máxima son 17K y 74K, respectivamente.

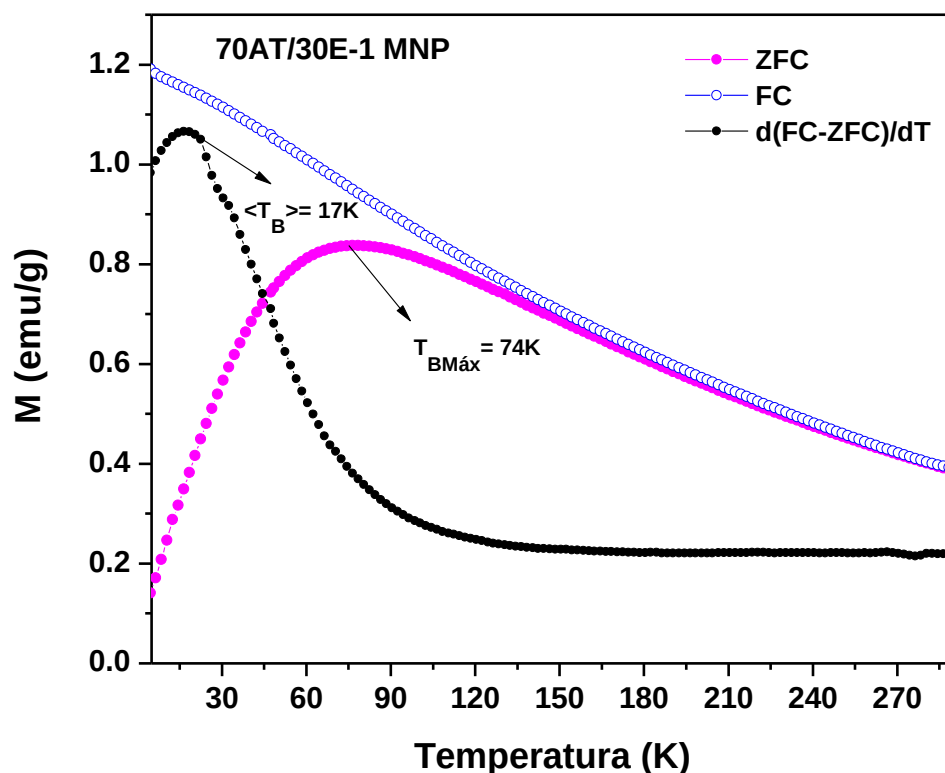


Figura VI.18. Magnetización versus temperatura para el copolímero 70AT/30E con 1% en peso de MNP, medidos a 50 Oe bajo magnetización de enfriado sin campo magnético aplicado, ZFC (círculos rellenos) y enfriado con campo magnético aplicado, FC (círculos vacíos).

La Figura VI.19 a y b muestra las curvas de magnetización en función del campo aplicado a diferentes temperaturas (40, 70, 200, 250 y 300 K), para el copolímero de 70AT/30E con 1% en peso de MNP. Nuevamente se observa que por encima de 40K el sistema se encuentra desbloqueado magnéticamente.

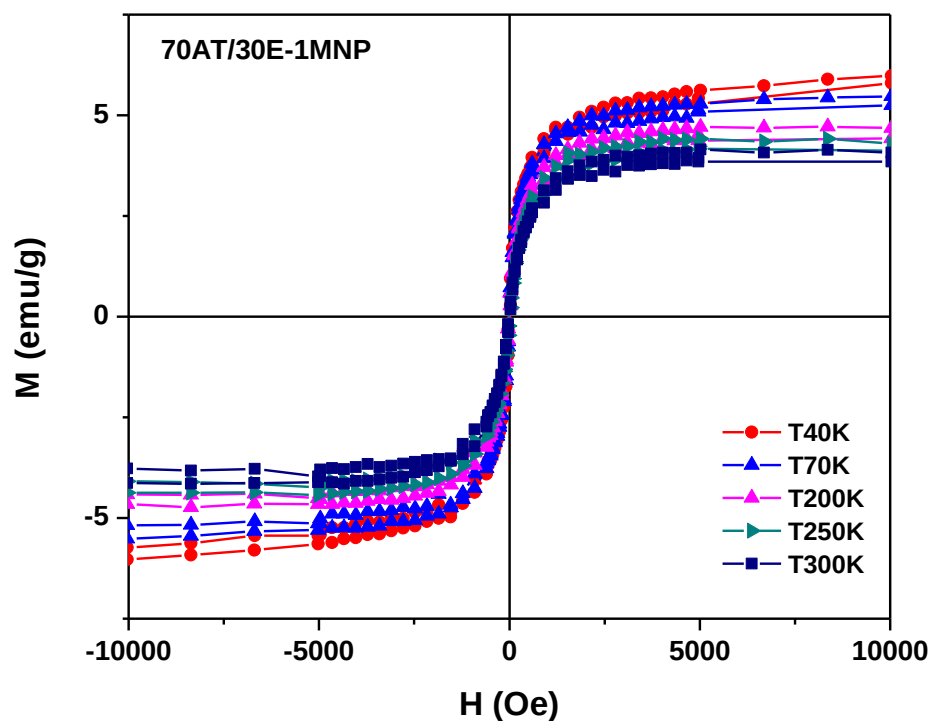


Figura VI.19.a. Curvas de magnetización para el copolímero 70AT/30E con 1% en peso de MNP para diferentes temperaturas.

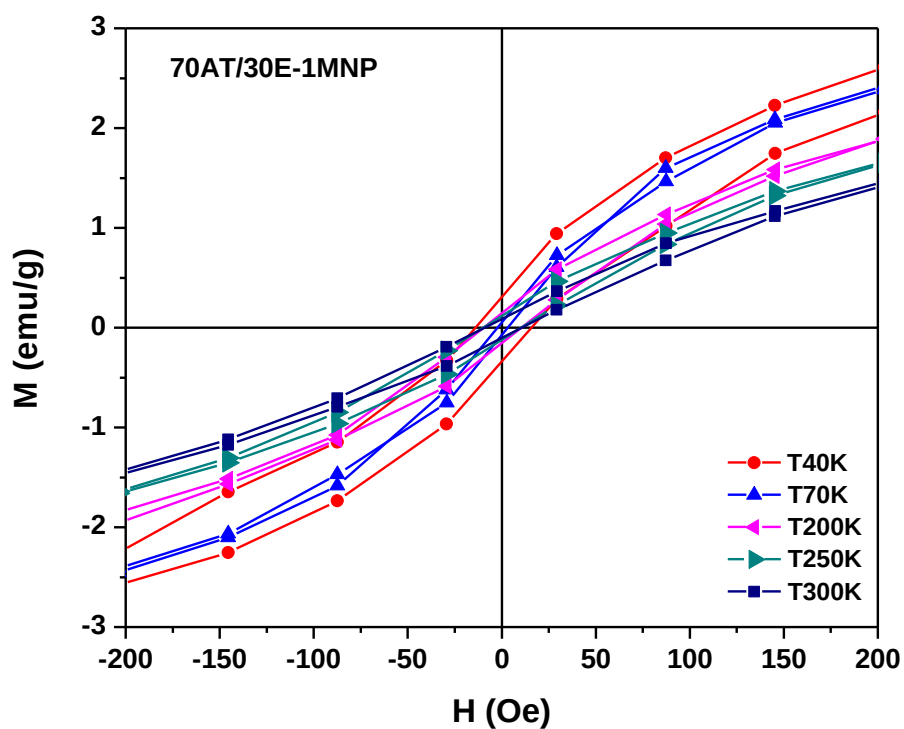


Figura VI.19. b. Magnificación de las curvas de magnetización para el copolímero 70AT/30E con 1% en peso de MNP para diferentes temperaturas.

La comparación de las propiedades magnéticas de los dos materiales con 1% de MNP (50AT/50E-1MNP, Figuras VI.15 y VI.16a y 70AT/30E-1MNP, Figuras VI.18 y VI.19a) denota que los valores de temperaturas de bloqueo y de irreversibilidad tienen valores comparables (Tabla VI.3). Esto puede deberse a que en estos sistemas, estas propiedades dependen del contenido de MNP (1% en peso para ambas muestras) y no de la composición de la matriz polimérica. Los resultados obtenidos apuntan además a una dispersión de nanopartículas similar en ambas matrices.

Muestra	$T_{B\text{máx}}$ (K)	$\langle T_B \rangle$ (K)	$T_{\text{irreversibilidad}}$ (K)
50AT/50E-1MNP	70	16	92
70AT/30E-1MNP	74	17	115

TablaVI.3. Propiedades magnéticas de los nanocompuestos con 1% de MNP.

VI.2.1.5. Morfología de los copolímeros de AT/E con agregados de 1 y 9% de MNP.

La Figura VI.20 muestra las superficies obtenidas mediante fractura frágil en nitrógeno líquido con una magnificación de 50X para los diferentes copolímeros de 50AT/50E (Figura VI.20.a) y 1 y 9% en peso de MNP (Figuras VI.20. b y c).

La Figura VI.20a muestra la superficie de fractura de la matriz no reforzada, la cual no muestra signos de deformación plástica. Esta superficie lisa es típica de las fracturas frágiles de resinas no modificadas. La presencia de nanopartículas en el copolímero genera la aparición de diferentes mecanismos de propagación de la fractura y consecuentemente diferencias en las micrografías obtenidas por SEM. La rugosidad de la superficie aumenta notablemente con la incorporación de MNP lo cual indica un aumento en la disipación de energía durante la fractura.

La presencia de las nanopartículas rígidas cambian y arrestan el avance de la fractura en el material. Este cambio de textura ha sido observado previamente por varios autores en distintos tipos de polímeros (Kausch; Cantwell y col., 1988; Cantwell y Roulin-Moloney, 1989; Bandyopadhyay, 1990; Marcovich y col., 2006).

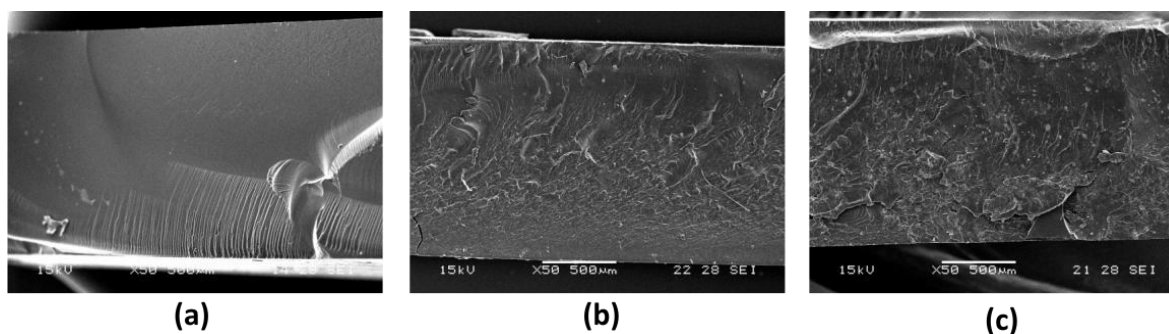


Figura VI.20. Morfologías SEM de los copolímeros de 50AT/50E (a) y con 1 y 9% en peso de MNP (b y c).

En la Figura VI.21 se observan las imágenes con una magnificación mayor de la muestra de 50AT/50E con 9% de MNP (1000X, (a) y 10000X (b)). En las imágenes pueden observarse claramente zonas con aglomeraciones que corresponden a regiones ricas en MNP.

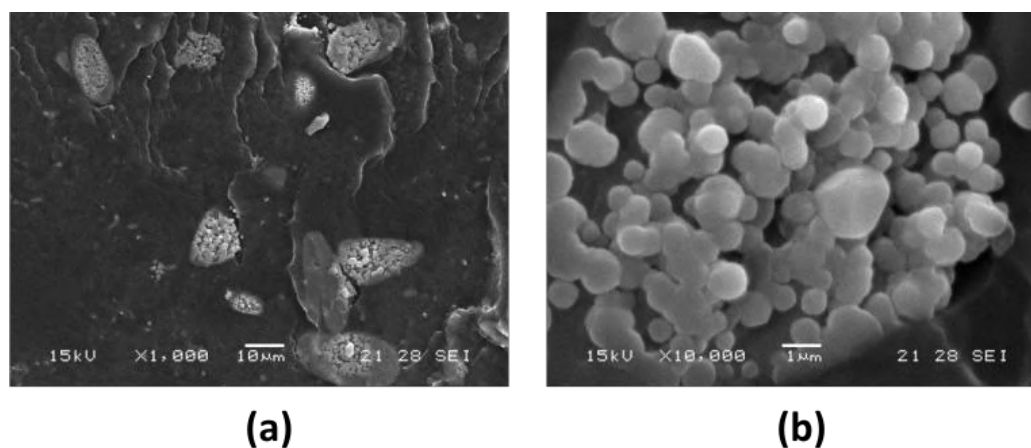


Figura VI.21. Morfologías SEM del copolímero 50AT/50E con 9% de MNP (1000X, (a) y 10000X (b))

En la Figura VI.22 (VI.22a con un aumento de 50000X, VI.22b, c y d con un aumento de 270000X, VI.22e y f con un aumento de 450000X) se observan las imágenes obtenidas por TEM para la muestra 50AT/50E-9MNP. Se pueden ver regiones más ricas en MNP y otras más ricas en polímero. Las imágenes de mayor aumento ((e) y (f)), permiten

observar que el tamaño de partícula es del orden de 10 nm, tal como se había mencionado al inicio del capítulo.

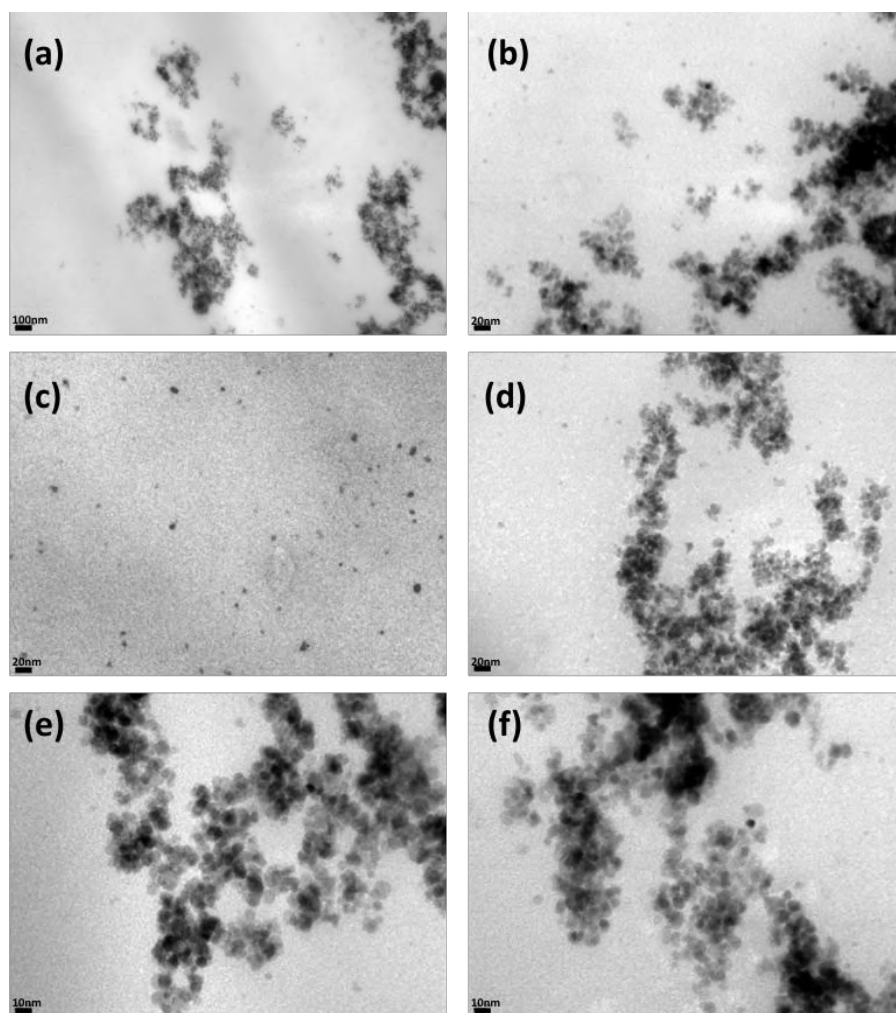


Figura VI.22. Imágenes obtenidas por TEM para la muestra 50AT/50E-9MNP con aumentos de 50000X (a), de 270000X (b, c, d) y de 450000X (e, f).

VI.2.2. Nanocompuestos basados en AT y comonomero biogenerado

Se prepararon copolímeros de AT, ME, AESO y nanopartículas de magnetita (MNP) en la forma mencionada en el Anexo con la siguiente relación en peso: 70AT/30ME-1MNP y 90AT/10AESO-1MNP ambas con 1% de nanopartículas de magnetita. Las

composiciones de las matrices se seleccionaron teniendo en cuenta la viabilidad de la preparación (la reactividad del ME con AT es alta y limita el uso de mayores proporciones de ME) y las propiedades mecánicas del copolímero (la muestra 90AT/10AESO contiene un alto porcentaje de porcentaje de AT y presenta las mejores propiedades de la serie AT/AESO).

VI.2.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

La Figura VI.23 muestra las curvas termogravimétricas (TGA) para la muestra de 70AT/30ME con 0 y 1% de nanopartículas de magnetita en atmósfera de aire. Nuevamente no pudo determinarse la cantidad relativa de MNP (del orden del 1%). La curva de degradación de 70AT/30ME-1MNP presenta ligeras diferencias con respecto a la pérdida de peso de la matriz original, principalmente por encima de los 500°C. Se propone que la incorporación de nanopartículas puede producir algunos cambios en la estructura de la red que se reflejan en los mecanismos de degradación.

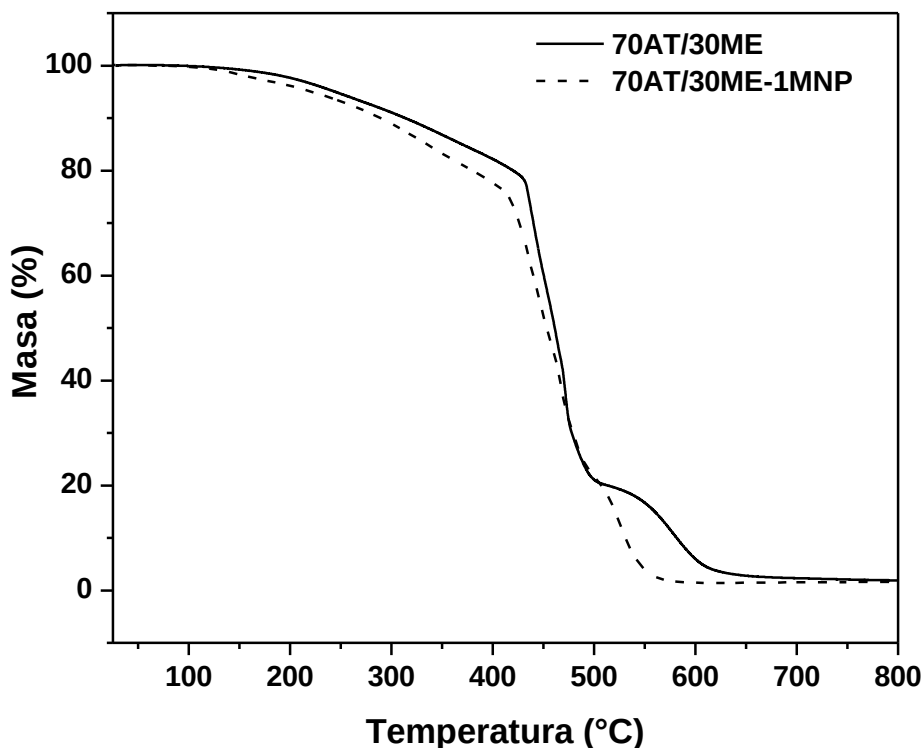


Figura VI.23. Curvas termogravimétricas para la muestra de 70AT/30ME con 0 y 1% de MNP.

La Figura VI.24 muestra las curvas termogravimétricas (TGA) para la muestra de 90AT/10AESO con 0 y 1% de nanopartículas de magnetita en atmósfera de aire. Se observa el mismo comportamiento que para las demás matrices con 70% en peso de AT y 1% de MNP, una pérdida de peso similar que la matriz original en el rango de temperaturas 150-350°C, pero con cambios en el intervalo de ~ 500-600°C.

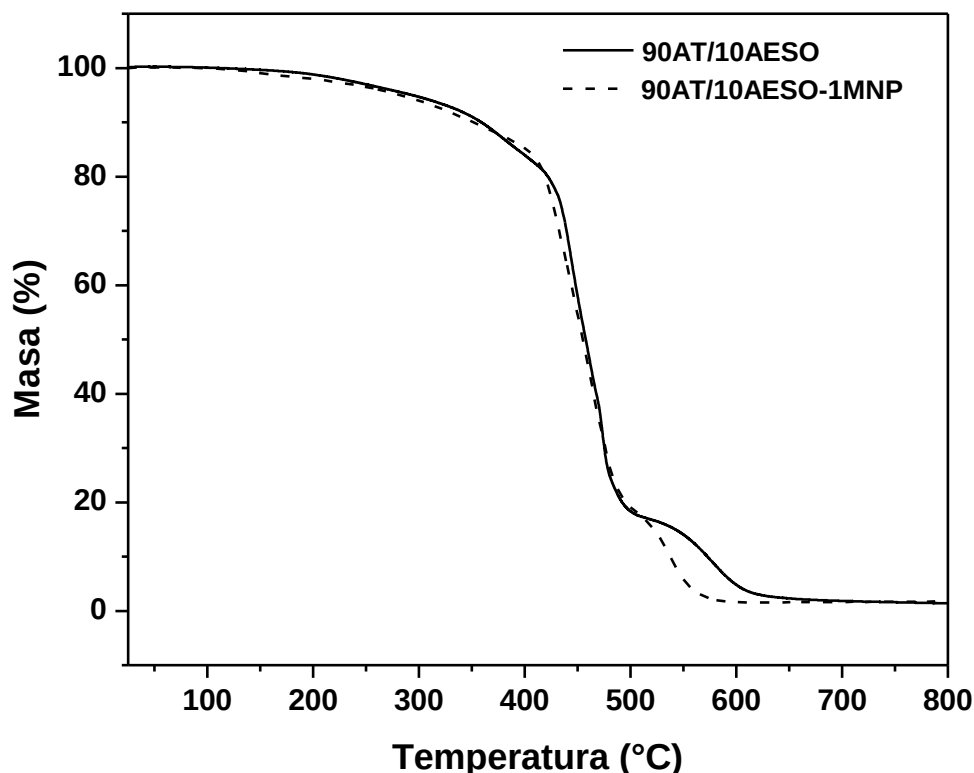


Figura VI.24. Curvas termogravimétricas para la muestra de 90AT/10AESO con 0 y 1% de MNP.

VI.2.2.2. Ensayos dinámicos-mecánicos (DMA)

La Figura VI.25 muestra la variación de $\tan \delta$ como función de la temperatura para los copolímeros de 70AT/30ME con y sin agregado de MNP (1% en peso). Al igual que fue observado para otros copolímeros, la incorporación de MNP provoca un desplazamiento del máximo en la curva $\tan \delta$ a temperaturas más altas (de 10°C a 33°C). En este caso

particular, también aparece un pequeño hombro entre -20 y 5°C que podría atribuirse a la temperatura de fusión de los componentes menos reactivos del metil ester del aceite de tung (Knothe y Dunn, 2009).

La Figura VI.25 también muestra el corrimiento en la caída del módulo de almacenamiento hacia temperaturas más altas de acuerdo a lo discutido para $\tan \delta$. Además se observa una pequeña reducción del módulo vítreo y del módulo en el plateau gomoso (alta temperatura).

De acuerdo a lo discutido en TGA, la adición de las MNP modificaría la estructura del material, lo que en los ensayos de DMA se traduce en los cambios observados en el módulo de almacenamiento. El efecto del agregado de las nanopartículas rígidas se observa claramente por encima de la T_g del copolímero sin MNP.

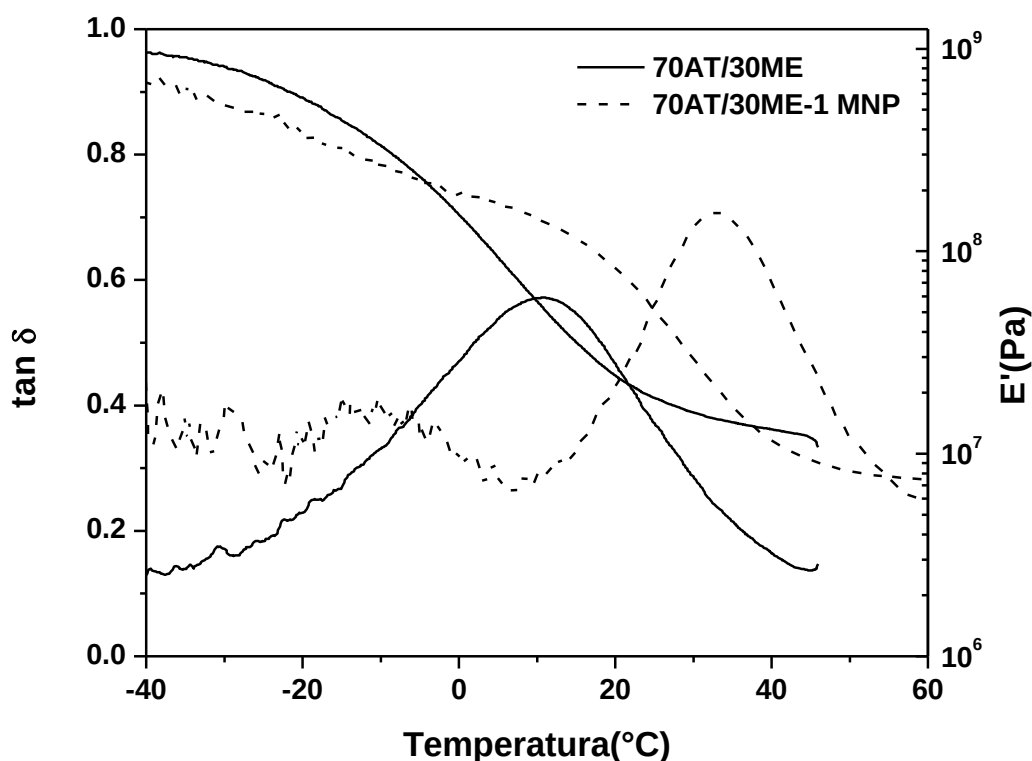


Figura VI.25. Curva de $\tan \delta$ y módulo de almacenamiento (E') vs temperatura para los copolímeros de 70AT/30ME con el agregado de 1% en peso de MNP.

En la Figura VI.26 se observa el comportamiento del copolímero de 90AT/10AESO con 1% en peso de MNP. Con el agregado de 1% en peso de MNP la T_g aumenta de 27 a 40°C. De acuerdo a estos resultados, el agregado de MNP parece afectar también la estructura de la red, observándose que el módulo de almacenamiento disminuye tanto en la zona vítrea como en la zona goma. El efecto es similar al observado en el nanocompuesto formulado con ME, y podría deberse a una interacción preferencial de las nanopartículas con los bio-comonómeros, de forma que la red resultante esté menos entrecruzada.

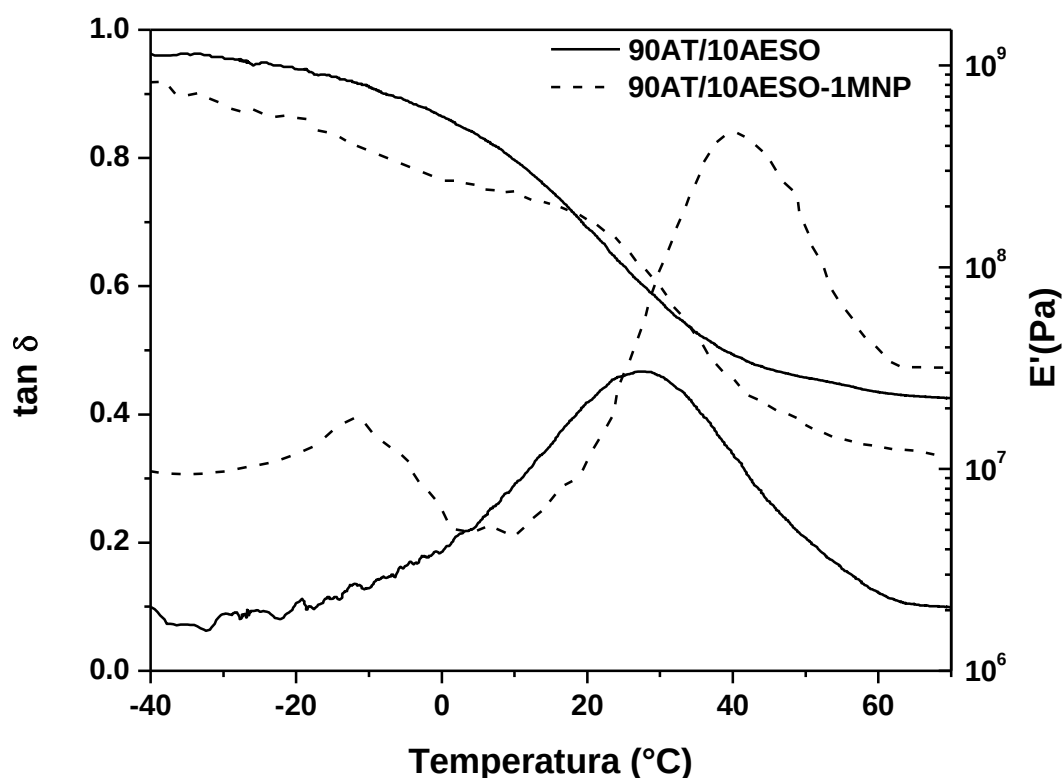


Figura VI.26. Curva de $\tan \delta$ y módulo de almacenamiento (E') vs temperatura para los copolímeros de 90AT/10AESO con el agregado de 1% en peso de MNP.

A partir de las curvas de DMA se puede observar que todas las muestras con MNP, presentaron un factor de pérdida superior a 0.3. En ambos casos, las curvas se encuentran en valores de $\tan \delta > 0.3$ a temperaturas por encima de (aunque cercanas a) la

temperatura ambiente. Los nanocompuestos mantuvieron buenas propiedades de amortiguación en un intervalo de temperaturas más amplio que los materiales sin cargar.

VI.2.2.3. Propiedades mecánicas y memoria de forma

En la Tabla VI.4 se pueden observar las propiedades mecánicas en ensayos de tracción. Si bien se observa una pequeña disminución del módulo y la resistencia en el material 70AT/30ME con el agregado de MNP, el cambio más interesante corresponde al aumento de la resistencia y deformación últimas del material preparado con AESO.

Para el nanocompuesto de AT/AESO, el aumento en la resistencia en comparación con la matriz no reforzada podría estar relacionado con una buena interacción de las nanopartículas de magnetita recubiertas con ácido oleico con la matriz de alto contenido de aceite de tung.

En ambos casos las MNP no resultan cargas inertes en los materiales, ya que de acuerdo a los resultados de DMA y TGA, estarían afectando la estructura de la red polimérica.

Muestra	E (MPa)	σ_u (MPa)	ϵ_u (%)
70AT/30ME	5.87 ± 0.31	0.49 ± 0.09	8.04 ± 1.41
70AT/30ME-1MNP	4.26 ± 0.40	0.32 ± 0.12	8.76 ± 2.26
90AT/10AESO	10.28 ± 2.74	0.54 ± 0.11	8.90 ± 1.16
90AT/10AESO-1MNP	10.72 ± 0.99	1.14 ± 0.07	12.78 ± 1.98

Tabla VI.4. Propiedades de los copolímeros basados en AT/ME y AT/AESO con el agregado de 1% de MNP.

Ninguno de los nuevos copolímeros con 1% de MNP presentó memoria de forma, tal como ocurrió con las respectivas matrices (Capítulo IV).

VI.2.2.4. Caracterización magnética de los nanocompuestos

Se realizó la misma caracterización magnética que para las matrices con AT/E.

Las Figuras VI.27 y VI.28 muestran las curvas de magnetización en función del campo aplicado y la magnetización en función de la temperatura, respectivamente, para la muestra de 70AT/30ME-1 MNP. Se observa un comportamiento superparamagnético donde la temperatura media de bloqueo es de 24K y la temperatura máxima de bloqueo es de 86K (Figura VI.27). Se observa también, que la temperatura de irreversibilidad se encuentra cercana a la de bloqueo (tal como ocurría en los copolímeros de AT/E), denotando ausencia de aglomeraciones considerables de partículas.

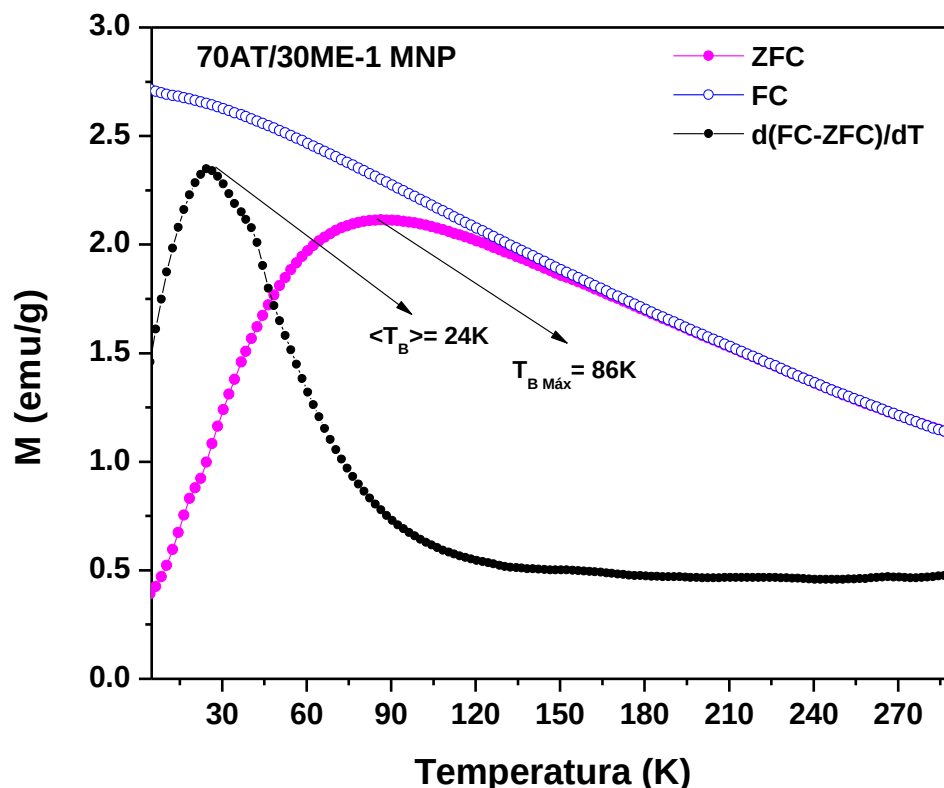


Figura VI.27. Magnetización versus temperatura para el copolímero de 70AT/30ME-1 MNP, medidos a 50 Oe bajo magnetización de enfriado sin campo magnético aplicado, ZFC (círculos rellenos) y enfriado con campo magnético aplicado, FC (círculos vacíos).

Las curvas de magnetización en función del campo aplicado a diferentes temperaturas para el copolímero de 70AT/30ME-1 MNP muestran un material bloqueado magnéticamente a temperaturas de 40 K y comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente. Como era esperado y como fue observado en otras muestras, los valores de campo coercitivo y de remanencia son distinto de cero por debajo de la temperatura de bloqueo.

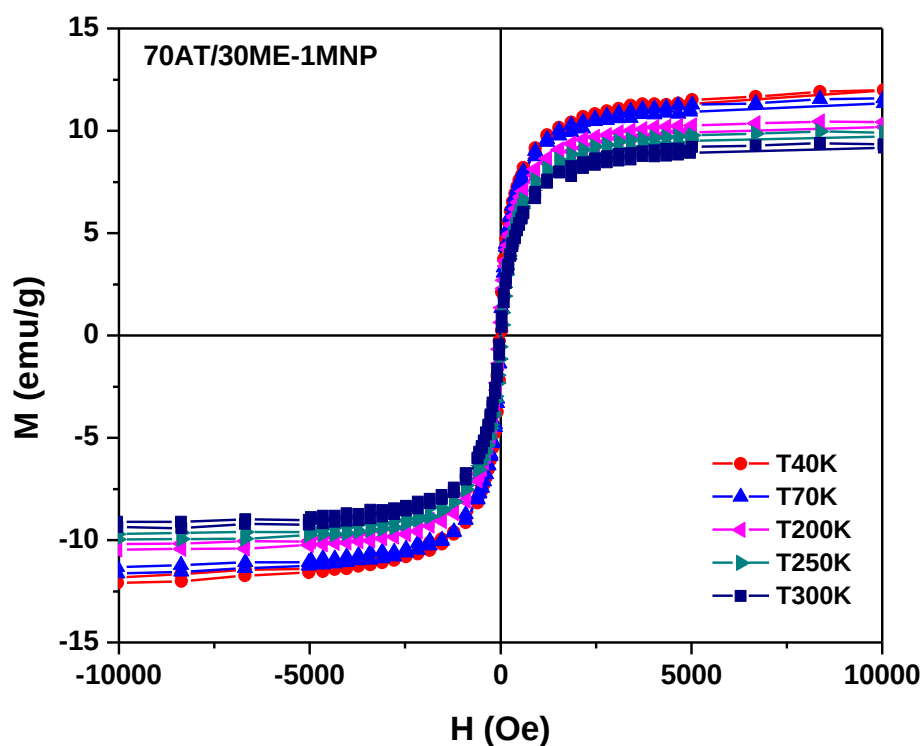


Figura VI.28. a. Curvas de magnetización para el copolímero de 70AT/30ME con 1% en peso de MNP para diferentes temperaturas.

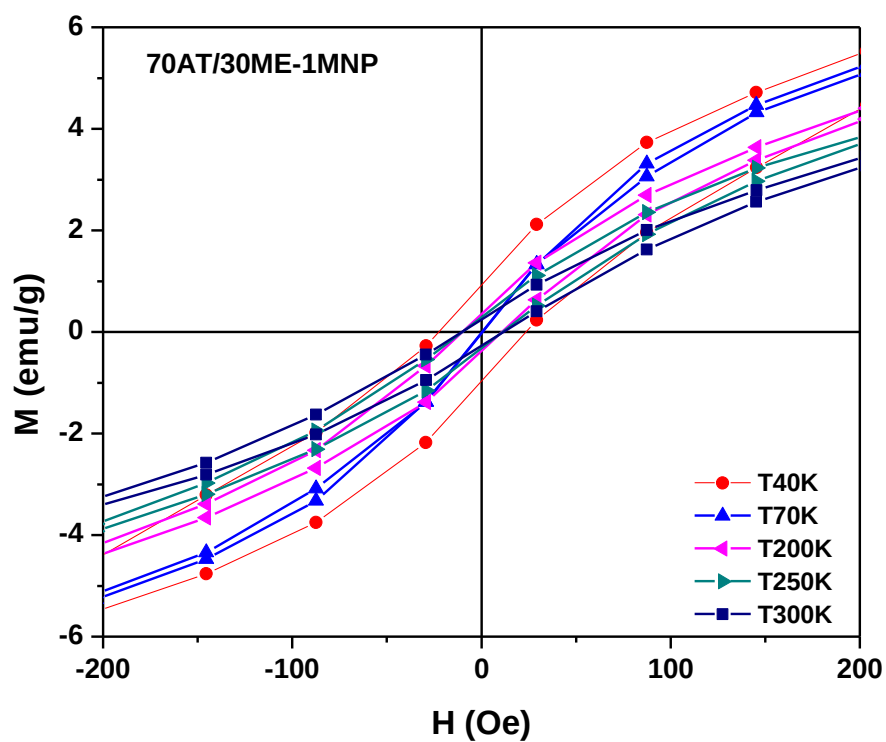


Figura VI.28. b. Magnificación de las curvas de magnetización para el copolímero de 70AT/30ME con 1% en peso de MNP para diferentes temperaturas.

Las Figuras VI.29 y VI.30a y b muestran las curvas de magnetización en función del campo aplicado y la magnetización en función de la temperatura (ZFC/FC), respectivamente, para la muestra de 90AT/10AESO-1 MNP. La temperatura media de bloqueo es de 24K y la temperatura máxima de bloqueo es de 108K.

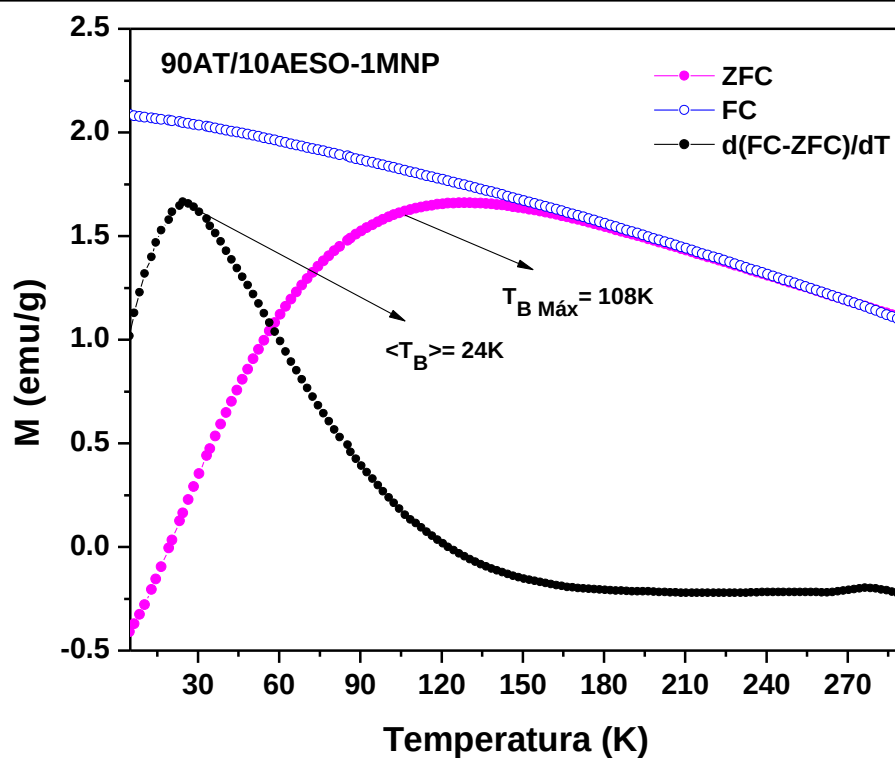


Figura VI.29. Magnetización versus temperatura para el copolímero de 90AT/10AESO-1 MNP, medidos a 50 Oe bajo magnetización de enfriado sin campo magnético aplicado, ZFC (círculos rellenos) y enfriado con campo magnético aplicado, FC (círculos vacíos).

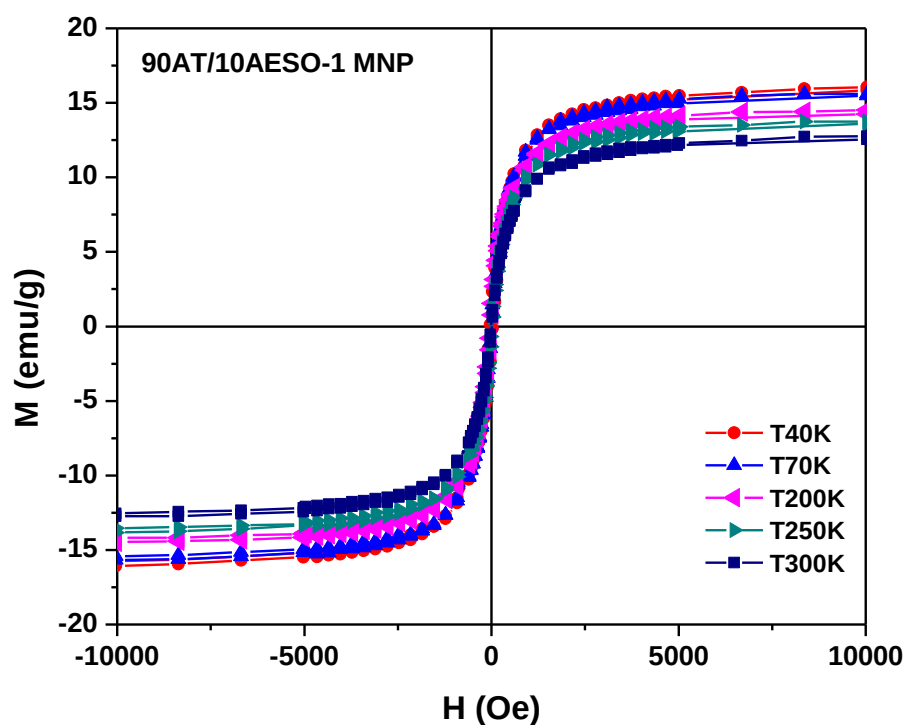


Figura VI.30. a. Curvas de magnetización para el copolímero de 90AT/10AESO con 1% en peso de MNP para diferentes temperaturas.

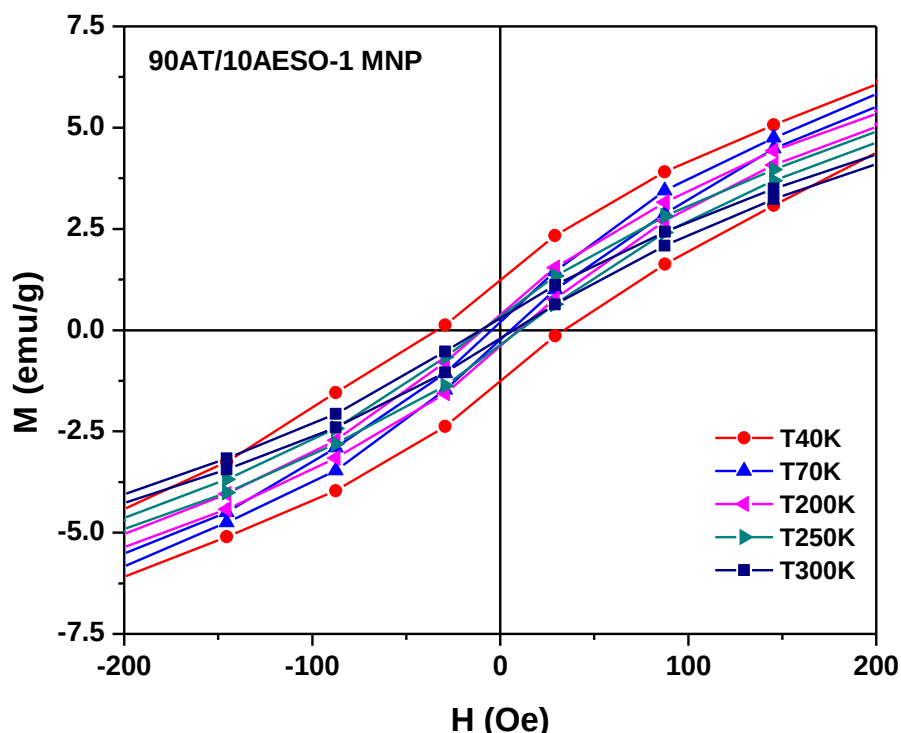


Figura VI.30. b. Magnificación de las curvas de magnetización para el copolímero de 90AT/10AESO con 1% en peso de MNP para diferentes temperaturas.

Si comparamos las propiedades magnéticas de los materiales preparados con comonómeros biogenerados (70AT/30ME-1MNP, Figura VI.27 y 90AT/10AESO-1MNP, Figura VI.29), se observa que los resultados son similares y comparables con los que presenta el copolímero con estireno (Tabla VI.5). Los resultados muestran que la concentración de partículas determina mayoritariamente las propiedades magnéticas de los materiales con 1% en peso de MNP.

Muestra	$T_{B\text{máx}}$ (K)	$\langle T_B \rangle$ (K)	$T_{\text{irreversibilidad}}$ (K)
70AT/30ME-1MNP	86	24	110
90AT/10AESO-1MNP	108	24	133
70AT/30E-1MNP	74	17	115

TablaVI.5. Propiedades magnéticas de los nanocompuestos con 1% de MNP.

VI.3. Conclusiones

- ✓ Se sintetizaron satisfactoriamente nanopartículas de magnetita que fueron recubiertas con ácido oleico para luego obtener suspensiones estables en heptano. La caracterización de las nanopartículas mostró resultados comparables con los publicados en bibliografía.
- ✓ Las nanopartículas pudieron ser dispersadas en mezclas reactivas para dar lugar a nanocompuestos con propiedades magnéticas.
- ✓ Las morfologías observadas en los nuevos copolímeros, así como el análisis de sus propiedades dinámico-mecánicas, mecánicas, de memoria de forma, comportamiento magnético las mismas se vieron afectadas por la incorporación de nanopartículas de magnetita.

CAPÍTULO VII

Conclusiones finales

CAPÍTULO VII

Conclusiones finales

- ✓ Se obtuvieron materiales poliméricos entrecruzados utilizando como materias primas de carácter renovable, aceites vegetales. Tales matrices tuvieron propiedades finales variadas y podrían ser utilizados en aplicaciones estructurales y/o funcionales.
- ✓ Se observaron cambios en las propiedades de los materiales con el tiempo.
- ✓ Algunas de las composiciones presentaron muy buenas propiedades de memoria de forma.
- ✓ Los bio-polímeros sintetizados sirvieron de matrices para la obtención de nanocompuestos magnéticos mediante la incorporación de nanopartículas de magnetita.

VII.1. Materiales a partir de la copolimerización catiónica de aceite de tung y estireno / divinilbenceno

- ✓ Los copolímeros de AT/E, AT/DVB y AT/E/DVB preparados con diferentes composiciones mediante copolimerización catiónica presentaron propiedades aptas para aplicaciones que varían desde estructurales hasta funcionales (memoria de forma, amortiguación).

- ✓ Las propiedades mecánicas y dinámico-mecánicas de los materiales se correlacionaron con cambios en la densidad de entrecruzamiento y la concentración de las cadenas pendientes.
- ✓ Los copolímeros de AT/E presentaron propiedades de memoria de forma a una temperatura de actuación de 25°C. La adición de DVB permitió aumentar la Tg y aumentar la temperatura de actuación de la memoria de forma (los ensayos se realizaron a 40°C).
- ✓ Los copolímeros sufrieron envejecimiento, debido a cambios químicos derivados de la polimerización oxidativa de las insaturaciones remanentes en la estructura de las redes.
- ✓ El aumento de Tg de estos materiales envejecidos permitió incrementar sus propiedades mecánicas y posibilitó el uso de una mayor temperatura para activar el comportamiento de memoria de forma, manteniendo altos valores de fijación y recuperación de la forma.

VII.2. Materiales obtenidos a partir de la copolimerización catiónica de aceite de tung y comonómeros biogenerados

- ✓ Se obtuvieron nuevos materiales con mayor porcentaje de materias primas provenientes de recursos renovables sustituyendo el estireno por un comonómero biogenerado (ME de aceite de tung sintetizado en este trabajo de tesis). También se utilizó un monómero comercial basado en aceite de soja epoxidado acrilatado (AESO) que permitió modificar en forma controlada las propiedades del polímero de AT de acuerdo a la concentración utilizada. Las propiedades mecánicas y dinámico-mecánicas fueron comparables con las obtenidas utilizando estireno.

- ✓ El agregado de un porcentaje de DVB permitió aumentar la Tg de los materiales e incrementar sus propiedades mecánicas, lo que permitió ampliar el rango de aplicación de estos materiales.
- ✓ El copolímero de [70AT/30ME]/10DVB presentó propiedades de memoria de forma con altos coeficientes relacionados con la fijación y recuperación de la forma del material.

VII.3. Nanocompuestos funcionales basados en aceite de tung y magnetita

- ✓ Se sintetizaron satisfactoriamente nanopartículas de magnetita que fueron recubiertas con ácido oleico para luego obtener suspensiones estables en heptano.
- ✓ Las nanopartículas se incorporaron eficientemente en los copolímeros basados en AT y comonómeros reactivos (sintéticos y biogenerados), dando lugar a materiales superparamagnéticos.
- ✓ La morfología de los materiales, así como sus propiedades dinámico-mecánicas, mecánicas, de memoria de forma y comportamiento magnético se vieron afectadas por la incorporación de nanopartículas de magnetita (1 y 9 % en peso).

VII.4. Trabajo futuro

- ✓ Preparar diferentes formulaciones de los copolímeros de AT/ME y evaluar sus propiedades.
- ✓ Incrementar el porcentaje de MNP incorporado en las matrices obtenidas para lograr activar el fenómeno de memoria de forma mediante la aplicación de un campo magnético (efecto de hipertermia).

ANEXO

Métodos y técnicas

ANEXO

Métodos y técnicas

A. 1. Métodos

A.1.1. Preparación de los copolímeros de aceite de tung

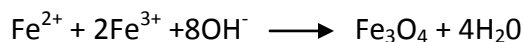
Se mezclaron las proporciones seleccionadas de AT, E (o ME o AESO) y/o DVB (según corresponda) y la mezcla se agitó vigorosamente. El paso siguiente fue la adición del iniciador modificado que se preparó incorporando una pequeña cantidad de tetrahidrofurano (THF) al $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (3% p/p con respecto a la masa de muestra reactiva total). El iniciador debe ser modificado para obtener una solución inicial homogénea.

La mezcla reactiva se agitó y se colocó en molde preparado con dos placas de vidrio de 13 x 18 mm separados por un cordón de goma que fija el espesor del material final. El proceso de curado del copolímero consistió en un calentamiento inicial a 25°C por 12 horas, luego a 60°C por 12 horas y por último a 100°C por 24 horas (Lu y Larock, 2006).

A.1.2. Preparación de las nanopartículas de magnetita

Las partículas magnéticas se obtuvieron por el método de coprecipitación química a partir de una solución de sales de Hierro (III) y Hierro (II) (en relación molar 3:2). Se

emplearon las sales precursoras $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como fuente de iones Fe^{2+} y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fuente de iones Fe^{3+} . La reacción química es la siguiente:



Para lograr la hidroxilación y condensación de los cationes en solución acuosa y posterior precipitación de la magnetita, se empleó NaOH concentrado en exceso. Luego, las partículas fueron recubiertas con ácido oleico (40% en peso de la magnetita obtenida) mediante calentamiento de la suspensión a 80°C durante 30 minutos (Yeganeh y Hojati-Talemi, 2007). Las nanopartículas recubiertas con ácido oleico se lavaron varias veces con agua destilada y fueron centrifugadas entre cada lavado para su separación. Por último, se dispersaron en n-heptano para formar un ferrofluido magnético estable.

A.1.3. Preparación de los nanocompuestos

Se mezclaron las proporciones seleccionadas de AT y E (ME o AESO) (según corresponda) y la mezcla se agitó vigorosamente. El paso siguiente fue la adición del iniciador que fue modificado de la misma manera que para la obtención de los copolímeros (A.1.1). La mezcla reactiva se agitó y se adicionó un porcentaje seleccionado de nanopartículas de magnetita recubiertas con ácido oleico. Se colocó la mezcla en un baño de ultrasonido para obtener una buena dispersión de las nanopartículas (48 horas). Luego se colocó en molde preparado con dos placas de vidrio de 13 x 18 mm separados por un cordón de goma. El proceso de curado fue el mismo que el seleccionado para los copolímeros y como fue mencionado consistió en un calentamiento inicial a 25°C por 12 horas, luego a 60°C por 12 horas y por último a 100°C por 24 horas (Lu y Larock, 2006).

A.2. Técnicas

A.2.1. Extracción Soxhlet

El objetivo de la extracción Soxhlet (extracción sólido-líquido) fue la determinación del contenido de material soluble retenido en la muestra con una relación en peso de AT/E de 70/30 con reflujo de cloruro de metileno durante 24hs.

Se determinó la masa del material insoluble, por pesada (método gravimétrico), una vez que la muestra sometida a la extracción Soxhlet se encontró libre de disolvente.

A.2.2. Determinación del Valor Ácido

El número ácido de un material se determina por titulación de su solución en un solvente orgánico inerte con hidróxido de potasio 0.1N, usando fenolftaleína como indicador.

Se pesan 10-50 gramos de muestra, que se disuelven en aproximadamente 100 ml de etanol y se valora con solución de KOH alcohólico estandarizado (0.1N) anotándose el volumen utilizado para alcanzar neutralización (vol. muestra).

El número ácido (en mg de KOH por gramo) es:

$$\text{Número ácido} = \frac{56.1 \cdot v \cdot n}{m}$$

Ecuación A.1

v = volumen (ml) de KOH consumido en titular la muestra

n = normalidad del titulante

m = peso de la muestra, g.

Los resultados se expresan como mg de KOH/g de muestra.

A.2.3. Determinación del Valor de Saponificación

En la saponificación se produce la rotura de los grupos ésteres presentes, por lo tanto la determinación no hace distinción alguna entre los grupos ácidos libres y aquellos combinados en la forma de ésteres. Esto debe tenerse en cuenta en el cálculo del valor de saponificación.

La técnica empleada en este trabajo fue la siguiente: se colocaron aproximadamente 3 gramos de muestra en un balón y se agregaron 25 ml de etanol y 50 ml de benceno y el contenido se agitó para facilitar la mezcla. Se adicionaron posteriormente 25 ml de KOH alcohólico 2 N y todo el sistema se llevó a ebullición durante 1 hora (reflujo). Luego de ese tiempo, se dejó enfriar la muestra y el exceso de KOH se tituló con solución de ácido clorhídrico utilizando fenolftaleína como indicador.

El valor de saponificación (mg de KOH/g de muestra) se encontró entonces mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Valor de saponificación} = \frac{56.1 \cdot (n_1 \cdot v_1 - n_2 \cdot v_2)}{m}$$

Ecuación A.2

n_1 = normalidad del hidróxido de potasio

v_1 = volumen (ml) de hidróxido de potasio agregado

n_2 = normalidad del ácido clorhídrico

v_2 = volumen (ml) del ácido clorhídrico consumido durante la titulación de la muestra

m = peso de la muestra, g

La cantidad de grupos ésteres por gramo de muestra puede entonces calcularse a partir de la diferencia de los valores anteriores, según:

$$\text{Moles grupos ésteres} = \frac{\text{valorsaponificación} - \text{valorácido}}{56100}$$

Ecuación A.3

A.2.4. Cromatografía de Exclusión de Tamaños (SEC)

En este trabajo se utilizó un equipo SEC, Knauer K-501, RI detector Knauer K-2301. Como solvente se utilizó tetrahidrofurano (THF) a 30°C con una velocidad de flujo de 1 ml/min.

A.2.5. Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

Se utiliza un espectrofotómetro FT-IR *Thermo Scientific Nicolet 6700*. Los espectros se obtuvieron con una resolución de 2 cm⁻¹, en el intervalo de 500 a 4000 cm⁻¹ y promediando 32 barridos. La técnica utilizada fue el método de reflexión total atenuada (ATR).

A.2.6. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (¹H NMR)

Los espectros ¹H NMR de las muestras caracterizadas fueron registrados en un espectrómetro Bruker AM500 (500 MHz) (INQUIMAE, Departamento de Química Inorgánica, Analítica, y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires), utilizando como solvente CDCl₃.

A.2.7. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se utilizó Microscopía Electrónica de Transmisión (SEM) para obtener fotografías de las superficies de fractura de los materiales compuestos.

Las microscopías se realizaron en el laboratorio de Microscopia de la Universidad Nacional de Mar del Plata. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-6460LV equipado con detectores para electrones secundarios y reflejados. Su cámara de observación de gran tamaño permite estudiar muestras de diversa naturaleza, tanto en alto vacío como en bajo vacío. Las muestras fueron previamente recubiertas con oro (sputtering).

A.2.8. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se utilizó ésta técnica para determinar la morfología, el tamaño y la estructura de las partículas de magnetita mediante un microscopio JEOL 100 CX II operando a 100 kV (Laboratorio de Microscopía electrónica (UAT-CCTBB), Bahía Blanca). Las muestras fueron preparadas depositando una gota de la suspensión de magnetita en agua o n-heptano (según corresponda) sobre una rejilla para TEM, que después se dejó secar y se observó en el microscopio.

La morfología de los nanocompuestos se observó también utilizando esta técnica. La preparación de la muestras consistió en realizar cortes por crio-ultramicrotomía (PLAPIQUI, Bahía Blanca).

A.2.9. Difractometría de rayos X (DRX)

La estructura cristalina de las nanopartículas magnéticas fue identificada por medio de difracción de rayos X en un difractómetro Panalytical X'PERT PRO (INTEMA)

usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), la tensión del generador es 40 kV y la corriente es 40 mA.

A.2.10. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Esta técnica permite determinar el cambio de masa de una muestra en función de la temperatura (o tiempo), en una atmósfera controlada.

El análisis termogravimétrico de las partículas de magnetita con y sin ácido oleico, así como los de los diferentes materiales estudiados, se realizó utilizando un TGA-50 SHIMADZU (Laboratorio de Polímeros, INTEMA) a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de aire o nitrógeno.

A.2.11. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se utilizó un equipo DSC Perkin-Elmer, Pyris 1, con refrigeración interna (Intracooler PII) y nitrógeno gaseoso de purga para investigar el comportamiento térmico de los materiales (Laboratorio de Caracterización de Polímeros, INTEMA). Cada espécimen consiste en 6-8 mg de una muestra sellada en cápsula de aluminio que se calienta desde -40 a 150°C . La temperatura de transición vítrea de cada muestra se determinó a partir del punto medio del cambio de inflexión en la curva de flujo de calor versus la temperatura, a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

A.2.12. Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

Para describir el comportamiento dinámico-mecánico de los copolímeros se utilizó un analizador dinámico-mecánico Perkin Elmer (DMA 7), en la configuración de tracción (Laboratorio de Caracterización de Polímeros, INTEMA). Las dimensiones de las probetas

fueron de aproximadamente $20 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$. Se realizaron barridos en temperatura a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y en atmósfera de nitrógeno.

La densidad de entrecruzamiento (ν_e , mol/m^3) de las muestras se calculó de acuerdo con la teoría cinética de elasticidad de gomas (Yoon y col.; Yeganeh y Mehdizadeh, 2004; Zhan y col., 2008). A partir de los valores experimentales de los módulos de goma con la siguiente ecuación:

$$E_r' = 3\nu_e RT$$

Ecuación A.4

donde E_r' (Pa) representa el módulo de almacenamiento del copolímero entrecruzado en la región del plateau de goma o sea, a temperaturas mayores que la temperatura de transición vítrea (T_g), R ($\text{J}/\text{mol K}$) es la constante universal de gases y T (K) es la temperatura absoluta. Los valores de los módulos de almacenamiento se determinaron a una temperatura por encima de la T_g (medida como la temperatura a la cual se encuentra el máximo en la curva de $\tan \delta$) en la zona del plateau de goma.

A.2.13. Ensayos de tracción

Las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos se evaluaron realizando ensayos de tracción utilizando una Máquina Universal de Ensayos (INSTRON 8501) (Laboratorio de Propiedades Mecánicas de Polímeros, INTEMA) a temperatura ambiente (18°C) en conformidad con la norma ASTM D 1708-93. En todos los casos se utilizó una velocidad de cabezal de $10\text{mm}/\text{seg}$. Las dimensiones de las probetas fueron de aproximadamente $35 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$ y la distancia inicial entre mordazas de 25 mm.

La adquisición de datos se realizó con el software propio del equipo y a partir de los registros de carga vs desplazamiento se calcularon la tensión y el desplazamiento.

La tensión nominal y la deformación se calculan como:

$$\sigma = \frac{c \arg a}{A} \quad \text{deformación} = \frac{\text{desplazamiento}}{L_0} \quad \text{Ecuación A.5}$$

Donde A es el área transversal de la probeta (calculada como el ancho por el espesor) y L_0 es la distancia inicial entre mordazas.

Posteriormente se construyeron las curvas tensión vs. deformación, a partir de las cuales se calculó el módulo elástico evaluado como la pendiente de la curva en la región lineal, la tensión de rotura y la deformación a rotura.

Los ensayos de comportamiento de memoria de forma se evaluaron utilizando la misma máquina de ensayos equipada con una cámara de calentamiento. Las muestras con distintas relaciones en peso se acondicionaron a varias temperaturas, y luego se deformaron a distintos porcentajes con respecto al largo original de la probeta a una velocidad de 5 mm/min. A continuación las muestras se enfriaron rápidamente por debajo de su temperatura de transición vítrea y se liberó la carga aplicada. Por último, las muestras se sometieron a un proceso de recuperación mediante calentamiento por 10 minutos (a la misma temperatura utilizada durante el calentamiento según la muestra estudiada). La deformación mantenida después de la descarga y la deformación residual de cada ciclo se utilizaron para calcular los coeficientes relacionados con la fijación (R_f) y la recuperación (R_r) de la forma como se indica en las siguientes ecuaciones:

$$R_f (\%) = \frac{\varepsilon_u}{\varepsilon_m} \times 100 \quad R_r (\%) = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_p}{\varepsilon_m} \times 100 \quad \text{Ecuación A.5}$$

donde ε_m es la máxima deformación del ciclo, ε_u es la deformación residual luego de la descarga a baja temperatura y ε_p representa la deformación residual luego del calentamiento.

La Figura A.1 muestra un ciclo de memoria de forma general.

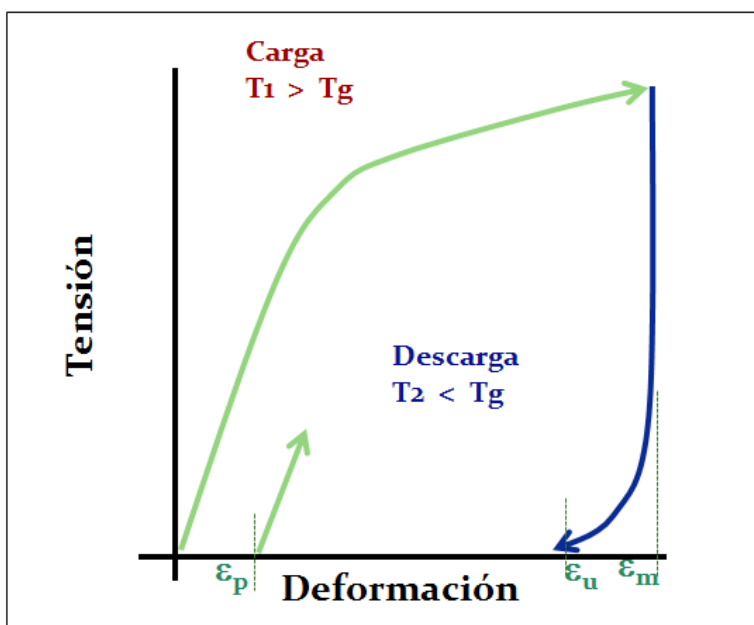


Figura A.1 Ciclo de memoria de forma.

A.2.14. Análisis de las propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas fueron estudiadas con un magnetómetro comercial SQUID (Quantum Design, MPMS XL) (Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidad Estatal de Campinas). De este modo, ambas curvas de magnetización isotérmicas así como las mediciones ZFC / FC se realizaron con el fin de caracterizar las propiedades estáticas magnéticas de los materiales compuestos. El protocolo de medición de la magnetización de enfriado sin campo magnético aplicado (Zero Field Cooling, ZFC) /enfriado con campo magnético aplicado (Field Cooling, FC) se llevó a cabo de la siguiente manera: la muestra se enfrió primero desde 300 K a 5 K bajo un campo magnético nulo, luego se aplicó un

campo magnético estático de 50 Oe y se midió la magnetización aumentando la temperatura hasta 300 K. Posteriormente, la muestra se enfrió a 5 K bajo el mismo campo magnético aplicado (50 Oe) y la magnetización se midió durante el calentamiento de la muestra 5 K a 300 K.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS INTEGRADAS

- Adhvaryu, A., Erhan, S. Z., Liu, Z. S. y Perez, J. M. Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Thermochimica Acta* **364**, 87-97, (2000).
- Allara, D. L. Aging of Polymers. *Environmental Health Perspectives* **11**, 29-45, (1975).
- Andjelkovic, D. D., Valverde, M., Henna, P., Li, F. y Larock, R. C. Novel thermosets prepared by cationic copolymerization of various vegetable oils - Synthesis and their structure-property relationships. *Polymer* **46**, 9674-9685, (2005).
- Auad, M. L., Contos, V. S., Nutt, S., Aranguren, M. I. y Marcovich, N. E. Characterization of nanocellulose- reinforced shape memory polyurethanes. *Polymer International* **57**, 651-659, (2008).
- Baer, G., Wilson, T. S., Matthews, D. L. y Maitland, D. J. Shape-memory behavior of thermally stimulated polyurethane for medical applications. *Journal of Applied Polymer Science* **103**, 3882-3892, (2007).
- Bandyopadhyay, S. Review of the microscopic and macroscopic aspects of fracture of unmodified epoxy resins. *Materials Science and Engineering: A* **125**, 157-184, (1990).
- Baumann, H., Bühler, M., Fochem, H., Hirsinger, F., Zobebelein, H. y Falbe, J. Natural Fats and Oils—Renewable Raw Materials for the Chemical Industry. *Angewandte Chemie International Edition* **27**, 41-62, (1998).

- Bhuyan, S., Holden, L. S., Sundararajan, S., Andjelkovic, D. y Larock, R. C. Effect of crosslinking on the friction and wear behavior of soybean oil-based polymeric materials. *Wear* **263**, 965-973, (2007).
- Bica, I. Nanoparticle production by plasma. *Materials Science and Engineering: B* **68**, 5-9, (1999).
- Biermann, U., Friedt, W., Lang, S., Lühs, W., Machmüller, G., Metzger, J. O., Rüschen, M., Schäfer, H. J. y Schneider, M.P. New Syntheses with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry. *Angew Chem Int* **39**, 2206-2224, (2000).
- Boyce, M. C., Yeh, O. C., Socrate, S., Kear, K. y Shaw, K. Micromechanisms of Cyclic Softening in Thermoplastic Vulcanizates. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **49**, 1343-1360, (2001).
- Bunker, S. P. y Wool, R. P. Synthesis and characterization of monomers and polymers for adhesives from methyl oleate. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **40**, 451-458, (2002).
- Campanella, A., La Scala, J. J. y Wool, R. P. The use of acrylated fatty acid methyl esters as styrene replacements in triglyceride-based thermosetting polymers. *Society of Plastics Engineers* **49**, 2384-2392, (2009).
- Can, E., Wool, R. P. y Küseflogu, S. Soybean and Castor Oil Based Monomers: Synthesis and Copolymerization with Styrene. *Journal of Applied Polymer Science* **102**, 2433-2447, (2006).
- Cantwell, W. J., Roulin-Moloney, A. C. y Kaiser, T. Fractography of unfilled and particulate-filled epoxy resins. *Journal of Materials Science* **23**, 1615-1631, (1988).

- Cantwell, W. J. y Roulin-Moloney, A. C. In *Fractography and Failure Mechanisms of Polymers and Composites*. Cap. 7, 256-258 (1989).
- Charlesby, A. *Atomic Radiation and Polymers*. Pergamon Press, 198, (1960).
- Claire, Y., Kaloustian, J., Cerclier, O., Baudrion, C. y Perichaud, A. Comparative-studies and identification of polyethylenes by differential thermal-analysis and X-Ray-Diffraction analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **48**, 233-245, (1997).
- Colak, S. y Küseföglü, S. H. Synthesis and interfacial properties of aminosilane derivative of acrylated epoxidized soybean oil. *Journal of Applied Polymer Science* **104**, 2244-2253, (2007).
- Das, K. Dipa, R., Banerjee, C., Bandyopadhyay, N. R., Mohanty, A. K., Misra, M. Novel materials from unsaturated polyester resin/styrene/tung oil blends with high impact strengths and enhanced mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science* **119**, 2174-2182, (2011).
- Del Río, E., Lligadas, G., Ronda, J. C., Galià, M., Cádiz, V. y Meier, M. A. R. Shape Memory Polyurethanes from Renewable Polyols Obtained by ADMET Polymerization of Glyceryl Triundec-10-enoate and 10-Undecenol. *Macromolecular Chemistry and Physics* **212**, 1392-1399, (2011a).
- Del Río, E., Lligadas, G., Ronda, J. C., Galià, M., Meier, M. A. R y Cádiz, V. Polyurethanes from polyols obtained by ADMET polymerization of a castor oil-based diene: Characterization and shape memory properties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **49**, 518-525, (2011b).
- El Ghandoor, H., Zidan, H. M., Khalil, M. M. H. y Ismail, M. I. M. Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles. *International Journal of Electrochemical Science* **7**, 5734-5745, (2012).

- Ennas, G., Casula, M.F., Falqui, A., Gatteschi, D., Marongiu, G., Marras, S., Piccaluga, G. Y Sangregorio, G. Non-Stoichiometric CoFe_2O_4 Nanoparticles Supported on an Amorphous Silica Matrix. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **26**, 463-466, (2003).
- Eren, T., Kusefoglu, S. H. y Wool, R. P. Polymerization of maleic anhydride-modified plant oils with polyols. *Journal of Applied Polymer Science* **90**, 197-202, (2003).
- Fernandez, A. M. y Conde, A. Monomer Reactivity Ratios of Tung Oil and Styrene in Copolymerization. *Polymer Science and Technology* **17**, 289-302, (1983).
- Fisher, D. S., Grinstein, G. M. y Khurana, A. Theory of Random Magnets. *Physics Today* **41**, 56, (1988).
- Flesch, C., Delaite, C., Dumas, P., Bourgeat-Lami, E. y Duguet, E. Grafting of poly(ϵ -caprolactone) onto maghemite nanoparticles. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **42**, 6011-6020, (2004).
- Formo, M. W., Jungermann, E., Norris, F. A. y Sonntag, N. O. V. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Editor Swern, D., Wiley, New York. 4th edn, Vol. 1 (1985).
- Fox, N. J. y Stachowiak, G. W. Vegetable oil-based lubricants-A review of oxidation. *Tribology International* **40**, 1035-1046, (2007).
- Fu, L., Yang, L., Dai, C., Zhao, C. y Ma, L. Thermal and mechanical properties of acrylated epoxidized -soybean oil-based thermosets. *Journal of Applied Polymer Science* **117**, 2220-2225, (2010).
- Gandini, A. in *Biocatalysis in Polymer Chemistry* 1-33 (Wiley-VCH 2010).
- García-Cerda, L. A., Rodríguez-Fernández, O. S., Betancout-Galindo, R. y Saldívar-Guerrero, R. Síntesis y propiedades de ferrofluidos de magnetita. *Superficies y Vacío* **16**, 28-31, (2003).

- González, M., Martín-Fabiani, I., Baselga, J. y Pozuelo, J. Magnetic nanocomposites based on hydrogenated epoxy resin. *Materials Chemistry and Physics* **132**, 618-624, (2012).
- Gulmine, J. V. y Akcelrud, L. Correlations between structure and accelerated artificial ageing of XLPE. *European Polymer Journal* **42**, 553-562, (2006).
- Habid, F. y Bajpai, M. Synthesis and characterization of acrylated epoxidized soybean oil for UV cured coatings. *Chemistry & Chemical Technology* **5**, (2011).
- Hamoudeh, M. y Fessi, H. Preparation, characterization and surface study of poly-epsilon caprolactone magnetic microparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* **300**, 584-590, (2006).
- Hernandez, P. J. R., Fernandez, O. S. R. y Cerda, L. A. G. Synthesis of poly(vinyl alcohol)-magnetite ferrogel obtained by freezing-thawing technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320**, 373-376, (2008).
- Hill, K. Fats and oils as oleochemical raw materials. *Pure Appl. Chem.* **72**, 1255-1264, (2000).
- Hu, J., Zhu, Y., Huang, H. y Lu, J. Recent advances in shape-memory polymers: Structure, mechanism, functionality, modeling and applications. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **37**, 1720-1763, (2012).
- Hu, Y. H., Gao, Y., De Wang, N., Hu, C. P., Zu, S., Vanoverloop, L. y Randall, D. Rigid polyurethane foam prepared from a rape seed oil based polyol. *Journal of Applied Polymer Science* **84**, 591-597, (2002).
- Ingram, A. R., Zupane, A., y Nicholson H. L. *US Patent 3.359.219*, p.8, (1967).

- Iannone, A., Magin, R. L., Walczak, T., Federico, M., Swartz, H. M., Tomasi, A., Vannini, V. Blood Clearance of Dextran Magnetite Particles Determined by a noninvasive in vivo ESR method. *Magnetic Resonance in Medicine* **22**, 435-442, (1991).
- Ioakimoglou, E., Boyatzis, S., Argitis, P., Fostiridou, A., Papapanagiotou, K., Yannovits, N. Thin-film study on the oxidation of linseed oil in the presence of selected copper pigments. *Chemistry of Materials* **11**, 2013-2022, (1999).
- Kausch, H. H. Polymer Fracture, 2nd ed. (Springer Verlag, Germany, 1987), Chap. 9, p. 382.
- Khot, S. N., La Scala, J. J., Can, E., Morye, S. S., Williams, G. I., Palmese, G. R., Kusefoglu, S. H., y Wool, R. P. Development and application of triglyceride-based polymers and composites. *Journal of Applied Polymer Science* **82**, 703-723, (2001).
- Klug, H. P. y Alexander, L. E. in *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials* (John Wiley & Sons Inc., New York, 1974).
- Knobel, M., Nunes, W. C., Socolovsky, L. M., De Biasi, E., Vargas, J. M. y Denardin, J. C. Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **8**, 2836-2857, (2008).
- Knothe, G. y Dunn, R. A Comprehensive Evaluation of the Melting Points of Fatty Acids and Esters Determined by Differential Scanning Calorimetry. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **86**, 843-856, (2009).
- La Scala J. J. y Wool R. P. The Effect of Fatty Acid Composition on the Acrylation Kinetics of Epoxidized Triacylglycerols. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **79**, 59-63, (2002).

- La Scala, J. J. , Sands, J. M., Orlicki, J. A., Robinettea, E. J. y Palmese, G. R. Fatty acid-based monomers as styrene replacements for liquid molding resins. *Polymer* **45**, 7729-7737, (2004).
- Lazzari, M. y Chiantore, O. Drying and oxidative degradation of linseed oil. *Polymer Degradation and Stability* **65**, 303-313, (1999).
- Lendlein, A. *Shape-Memory Polymers*. (Springer, 2010).
- Li, F., Zhang, X., Hou, J., Xu, M., Luo, X., Ma, D. y Kim, B. K. Studies on thermally stimulated shape memory effect of segmented polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science* **64**, 1511-1516, (1997).
- Li, F., Marks, D. W., Larock, R. C. y Otaigbe, J. U. Fish oil thermosetting polymers: synthesis, structure, properties and their relationships. *Polymer* **41**, 7925-7939, (2000).
- Li, F., Hanson, M. V. y Larock, R. C. Soybean oil-divinylbenzene thermosetting polymers: Synthesis, structure, properties and their relationships. *Polymer* **42**, 1567-1579, (2001).
- Li, F., Hasjim, J. y Larock, R. C. Synthesis, structure, and thermophysical and mechanical properties of new polymers prepared by the cationic copolymerization of corn oil, styrene, and divinylbenzene. *Journal of Applied Polymer Science* **90**, 1830-1838, (2003).
- Li, F. y Larock, R. C. Thermosetting polymers from cationic copolymerization of tung oil: synthesis and characterization. *Journal of Applied Polymer Science* **78**, 1044-1056, (2000).
- Li, F. y Larock, R. C. New soybean oil-styrene-divinylbenzene thermosetting copolymers. III. Tensile stress - strain behavior. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **39**, 60-77, (2001a).

- Li, F. y Larock, R. C. New soybean oil–styrene–divinylbenzene thermosetting copolymers. I. Synthesis and characterization. *Journal of Applied Polymer Science* **80**, 658-670, (2001b).
- Li, F. y Larock, R. C. New Soybean Oil–Styrene–Divinylbenzene Thermosetting Copolymers. V. Shape Memory Effect. *Journal of Applied Polymer Science* **84**, (2002a).
- Li, F. y Larock, R. C. Novel polymeric materials from biological oils. *Journal of Polymers and the Environment* **10**, 59-67, (2002b).
- Li, F. y Larock, R. C. Synthesis, structure and properties of new tung oil - Styrene - Divinylbenzene copolymers prepared by thermal polymerization. *Biomacromolecules* **4**, 1018-1025, (2003).
- Lin, J. R. y Chen, L. W. Study on shape-memory behavior of polyether-based polyurethanes. I. Influence of the hard-segment content. *Journal of Applied Polymer Science* **69**, 1563-1574, (1998).
- Ling, Z., Rong, H. y Hong-Chen, G. Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. *Applied Surface Science* **253**, 2611-2617, (2006).
- Liu, C., Qin, H. y Mather, P. T. Review of progress in shape-memory polymers. *Journal of Materials Chemistry* **17**, 1543–1558, (2007).
- Liu, H., Wu, Q. y Zhang, Q. Preparation and properties of banana fiber-reinforced composites based on high density polyethylene (HDPE)/Nylon-6 blends. *Bioresource Technology* **100**, 6088-6097, (2009).
- Liu, C., Yang, X., Cui, J., Zhou, Y., Hu, L., Zhang, M. y Liu, H. Tung oil based monomer for thermosetting polymers: synthesis, characterization and copolymerization with styrene. *BioResources* **7**, 447-463, (2012).

- Liu, C., Dai, Y., Wang, C., Xie, H., Zhou, Y., Lin, X. y Zhang, L. Phase-separation dominating mechanical properties of a novel tung-oil-based thermosetting polymer. *Industrial Crops and Products* **43**, (2013).
- Lligadas, G., Ronda, J. C., Galià, M., Biermann, U. y Metzger, J. O. Synthesis and characterization of polyurethanes from epoxidized methyl oleate based polyether polyols as renewable resources. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **44**, 634-645, (2006a).
- Lligadas, G., Ronda, J. C., Galià, M. y Cádiz, V. Novel silicon-containing polyurethanes from vegetable oils as renewable resources. Synthesis and properties. *Biomacromolecules* **7**, 2420-2426, (2006b).
- Lu, L. y Jenekhe, S. A. Poly(vinyl diphenylquinoline): A new pH-tunable light-emitting and charge-transport polymer synthesized by a simple modification of polystyrene. *Macromolecules* **34**, 6249-6254, (2001).
- Lu, Y. y Larock, R. C. Bio-based nanocomposites from corn oil and functionalized organoclay prepared by cationic polymerization. *Macromolecular Materials and Engineering* **292**, 863-872, (2007).
- Lu, Y. y Larock, R. C. Soybean-oil-based waterborne polyurethane dispersions: Effects of polyol functionality and hard segment content on properties. *Biomacromolecules* **9**, 3332-3340, (2008).
- Lu, Y. y Larock, R. C. Novel polymeric materials from vegetable oils and vinyl monomers: Preparation, properties, and applications. *ChemSusChem* **2**, 136-147, (2009).
- Lu, J., Khot, S. y Wool, R. P. New sheet molding compound resins from soybean oil. I. Synthesis and characterization. *Polymer* **46**, 71-80, (2005a).

- Lu, Y., Tighzert, L., Berzin, F. y Rondot, S. Innovative plasticized starch films modified with waterborne polyurethane from renewable resource1s. *Carbohydrate Polymers* **61**, 174-182, (2005b).
- Lu, Y., Tighzert, L., Dole, P. y Erre, D. Preparation and properties of starch thermoplastics modified with waterborne polyurethane from renewable resources. *Polymer* **46**, 9863-9870, (2005c).
- Lu, H., Liu Y., Zhou, H., Yang, Y., Chen, M. y Liang, B. Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil. *Computers & Chemical Engineering* **33**, 1091-1096, (2009).
- Lundin, T., Cramer, S. M., Falk, R. H. y Felton, C. Accelerated weathering of natural fiber-filled polyethylene composites. *Journal of Materials in Civil Engineering* **16**, 547-555, (2004).
- Luo, X., Zhang, X., Wang, M., Ma, D., Xu, M. y Li, F. Thermally stimulated shape-memory behavior of ethylene oxide-ethylene terephthalate segmented copolymer. *Journal of Applied Polymer Science* **64**, 2433-2440, (1997).
- Luo, X. y Mather, P. T. Preparation and Characterization of Shape Memory Elastomeric Composites *Macromolecules* **42**, 7251-7253, (2009).
- Machunsky, S., Grimm, P., Schmid, H. J. y Peuker, U. A. Liquid-liquid phase transfer of magnetite nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **348**, 186-190, (2009).
- Mahajan, D. K., Estevez, R. y Basu, S. Ageing and rejuvenation in glassy amorphous polymers. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **58**, 1474-1488, (2010).
- Maity, D., Choo, S. G., Yi, J., Ding, J. y Xue, J. M. Synthesis of magnetite nanoparticles via a solvent-free thermal decomposition route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321**, 1256-1259, (2009).

- Mallégol, J., Lemaire, J. y Gardette, J. L. Drier influence on the curing of linseed oil. *Progress in Organic Coatings* **39**, 107-113, (2000).
- Marcovich, N. E., Auad, M. L., Bellesi, N. E., Nutt, S. R. y Aranguren, M. I. Cellulose micro/nanocrystals reinforced polyurethane. *Journal of Materials Research* **21**, 870-881, (2006).
- Massart, R. y Cabuil, V. Synthèse en milieu alcalin de magnétite colloïdale: contrôle du rendement et de la taille des particules = Synthesis of colloidal magnetite in alkaline medium: yield and particle size control. *Journal de chimie physique* **84**, 967-973, (1987).
- Mauldin, T. C., Haman, K., Sheng, X., Henna, P., Larock, R. C. y Kessler, M. R. Ring-opening metathesis polymerization of a modified linseed oil with varying levels of crosslinking. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **46**, 6851-6860, (2008).
- Meher, L. C., Sagar, D. V. y Naik, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **10**, 248-268, (2006).
- Mehta, G., K.Mohanty, A., Misraa, M. y T.Drzal, L. Biobased resin as a toughening agent for biocomposites. *Green Chem.*, 254-258, (2004).
- Meiorin, C., Aranguren, M. I. y Mosiewicki, M. A. Oil and fatty acid-based polymers. *Archipol Symposium*, (2009).
- Meiorin, C., Aranguren, M. I. y Mosiewicki, M. A. Smart and structural thermosets from the cationic copolymerization of a vegetable oil. *Journal of Applied Polymer Science* **124**, 5071-5078, (2012a).

- Meiorin, C., Aranguren, M. I. y Mosiewicki, M. A. Vegetable oil/styrene thermoset copolymers with shape memory behavior and damping capacity. *Polymer International* **61**, 735-742, (2012b).
- Meiorin, C., Mosiewicki, M. A. y Aranguren, M. I. Ageing of thermosets based on tung oil/styrene/divinylbenzene. *Polymer Testing* **32**, 249-255, (2012c).
- Meng, Q. y Hu, J. A review of shape memory polymer composites and blends. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **40**, 1661-1672, (2009).
- Meng, X., Chen, G. y Wang, Y. Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test. *Fuel Processing Technology* **89**, 851-857, (2008).
- Metcalfe, A., Desfaits, A., Salazkin, I., Yahia, L., Sokolowski, W.M. y Raymond J. Erratum to 'Cold hibernated elastic memory foams for endovascular interventions' *Biomaterials* **24**, (2003).
- Metzger, J. O. Organic reactions without organic solvents and oils and fats as renewable raws materials for the chemical industry. *Chemosphere* **43**, (2001).
- Mishra, J. K., Chang, Y. W. y Kim, D. K. Green thermoplastic elastomer based on polycaprolactone/epoxidized natural rubber blend as a heat shrinkable material. *Materials Letters* **61**, 3551-3554, (2007).
- Miyagawa, H., Mohanty, A. K., Burgueno, R., L.T. Drzal y Misra, M. Development of Biobased Unsaturated Polyester Containing Functionalized Linseed Oil. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **45**, 1014-1018, (2006).
- Mondal, S. Recent developments in temperature responsive shape memory polymers. *Mini-Reviews in Organic Chemistry* **6**, 114-119, (2009).
- Mosiewicki, M. A., Aranguren, M. I. y Borrajo, J. Mechanical Properties of Linseed Oil Monoglyceride Maleate/Styrene Copolymers. *Journal of Applied Polymer Science* **97**, 825-836, (2005).

- Mosiewicki, M. A., Rojas, O., Sibaja, M. R., Borrajo, J. y Aranguren, M. I. Aging study of linseed oil resin/styrene thermosets and their composites with wood flour. *Polymer International* **56**, 875-881, (2007).
- Mosiewicki, M. A., Casado, U., Marcovich, N. E. y Aranguren, M. I. Polyurethanes from tung oil: Polymer characterization and composites. *Polymer Engineering & Science* **49**, 685-692, (2009).
- Nayak, P. L. Natural Oil-Based Polymers: Opportunities and Challenges. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **40**, (2000).
- NITTO ELECTRIC IND CO. Adhesive Sheet for Reinforcement - Comprises Flat Layer of Polymer having Shape Memory Function, Thermosetting Resin Compsn. Layer and Adhesive Layer, Japón, (1984).
- Odegard, G. M. y Bandyopadhyay, A. Physical aging of epoxy polymers and their composites. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **49**, 1695-1716, (2011).
- Parulekar, Y. y Mohanty, A. K. Biodegradable toughened polymers from renewable resources: Blends of polyhydroxybutyrate with epoxidized natural rubber and maleated polybutadiene. *Green Chemistry* **8**, 206-213, (2006).
- Patterson, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review* **56**, 978-982, (1939).
- Petrović, Z. S., Zhang, W. y Javni, I. Structure and properties of polyurethanes prepared from triglyceride polyols by ozonolysis. *Biomacromolecules* **6**, 713-719, (2005).
- Philipse, A. P., Van Bruggen, M. P. B. y Pathmamanoharan, C. Magnetic silica dispersions: Preparation and stability of surface-modified silica particles with a magnetic core. *Langmuir* **10**, 92-99, (1994).

- Puig, J., Hoppe, C. E., Fasce, L. A., Pérez, C. J., Piñeiro-Redondo, Y., Bañobre-López, M., López-Quintela, M. A., Rivas, J. y Williams, R. J. J.. Superparamagnetic Nanocomposites Based on the Dispersion of Oleic Acid-Stabilized Magnetite Nanoparticles in a Diglycidylether of Bisphenol A-Based Epoxy Matrix: Magnetic Hyperthermia and Shape Memory. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 13421-13428, (2012).
- Quirino, R. L. y Larock, R. C. Rice hull biocomposites, part 2: Effect of the resin composition on the properties of the composite. *Journal of Applied Polymer Science* **121**, 2050-2059, (2011).
- Quirino, R. L., Woodford, J. y Larock, R. C. Soybean and linseed oil-based composites reinforced with wood flour and wood fibers. *Journal of Applied Polymer Science* **124**, 1520-1528, (2012).
- Rabetafika, H. M., Paquot, M. y Dubois, P. Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique. *Biotechnology, Agronomy, Society and Environment* **10**, 185-196, (2006).
- Rajan, G. S., Stromeyer, S. L., Mauritz, K. A., Miao, G., Mani, P., Shamsuzzoha, M., Nikles, D.E. y Gupta, A. Superparamagnetic nanocomposites based on poly(styrene-b-ethylene/butylene-b-styrene)/cobalt ferrite compositions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **299**, 211-218, (2006).
- Ratna, D. y Karger, K. J. Recent advances in shape memory polymers and composites. *Journal of Material Science* **43**, (2008).
- Razzaq, M. Y., Anhalt, M., Frommann, L. y Weidenfeller, B. Thermal, electrical and magnetic studies of magnetite filled polyurethane shape memory polymers. *Materials Science and Engineering A* **444**, 227-235, (2007).

- Saithai, P., Tanrattanakul, V., Watchanida, C., Kaewtathip, K. y Dubreucq, E. Synthesis and characterization of triglyceride-based copolymer from soybean oil. *Materials science* **695**, 320-323, (2011).
- Sánchez, R. D., Rivas, J., Vaqueiro, P., López-Quintela, M. A. y Caeiro, D. Particle size effects on magnetic properties of yttrium iron garnets prepared by a sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **247**, 92-98, (2002).
- Saroop, M. y Sarkar, A. Shape memory polymers-materials of the future. *Popular Plastics & Packaging* **51**, 73-78, (2006).
- Scherrer, P. Göttinger Nachrichten Gesell. *Journal of Mathematical Physics* **2**, 98, (1918).
- Schmid, G. in *Nanoparticles: From Theory to Application* (Wiley, Verlag, Weinheim, 2005).
- Schmidt, A. M. Induction heating of novel thermoresponsive ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **289**, 5-8, (2005a).
- Schmidt, A. M. The Synthesis of Magnetic Core-Shell Nanoparticles by Surface-Initiated Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone. *Macromolecular Rapid Communications* **26**, 93-97, (2005b).
- Schmidt, A. M. Electromagnetic Activation of Shape Memory Polymer Networks Containing Magnetic Nanoparticles. *Macromolecular Rapid Communications* **27**, 1168-1172, (2006).
- Schönemann, A. y Edwards, H. G. M. Raman and FTIR microspectroscopic study of the alteration of Chinese tung oil and related drying oils during ageing. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **400**, 1173-1180, (2011).
- Schuchardt, U., Sercheli, R. y Vargas, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **9**, 199-210, (1998).

- Sen, S. y Cayli, G. Synthesis of bio-based polymeric nanocomposites from acrylated epoxidized soybean oil and montmorillonite clay in the presence of a bio-based intercalant. *Polymer International* **59**, 1122-1129, (2010).
- Sharma, V. y Kundu, P. P. Addition polymers from natural oils-A review. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **31**, 983-1008, (2006).
- Sherwin, E. R. Oxidation and antioxidants in fat and oil processing. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **55**, 809-814, (1978).
- Small, I. V. W., Singhal, P., Wilson, T. S. y Maitland, D. J. Biomedical applications of thermally activated shape memory polymers. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 3356-3366, (2010).
- Sombatsompop, N. y Kumnuantip, C. Rheology, Cure Characteristics, Physical and Mechanical Properties of Tire Tread Reclaimed Rubber/Natural Rubber Compounds. *Journal of Applied Polymer Science* **87**, 1723-1731, (2003).
- Srebrenkoska, V., Gaceva, G. B. y Dimeski, D. Preparation and recycling of polymer eco-composites I. Comparison of the conventional molding techniques for preparation of polymer eco-composites. *Macedonian Source* **28**, 99-109, (2009).
- Struik, L. C. E. Physical aging in amorphous glassy polymers. *Annals of the New York Academy of Sciences* **Vol.279**, 78-85, (1976).
- Struik, L. C. E. Physical aging in plastics and other glassy materials. *Polymer Engineering and Science* **17**, 165-173, (1977).
- Sun, X. y Ni, X. Block copolymer of trans-polyisoprene and urethane segment: Crystallization behavior and morphology. *Journal of Applied Polymer Science* **94**, 2286-2294, (2004).

- Szmandiuk, R. Director de Cooperativa Agrícola Limitada Picada Libertad. Entrevista en cadena3.com, Agosto de 2010 www.cadena3.com, (2010).
- Szycher, M. *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, (1999).
- Tamami, B., Sohn, S. y Wilkes, G. L. Incorporation of Carbon Dioxide into Soybean Oil and Subsequent Preparation and Studies of Nonisocyanate Polyurethane Networks. *Journal of Applied Polymer Science* **92**, 883-891, (2004).
- Thidé, B. in *Electromagnetic Field Theory* (Dover Publications, New York, 2010).
- Thulasiraman, V., Rakesh, S. y Sarojadevi, M. Synthesis and characterization of chlorinated soy oil based epoxy resin/glass fiber composites. *Polymer Composites* **30**, 49-58, (2009).
- Tipler, P. A. y Mosca, G. in *Física para la Ciencia y la Tecnología Vol. 2* (Editorial Reverté S.A., Barcelona-España, 2005).
- Tobushi, H., Hara, H., Yamada, E. y S. Hayashi. Thermomechanical properties in a thin film of shape memory polymer of polyurethane series. *Smart Materials and Structures* **5**, 483, (1996).
- Valverde, M., Andjelkovic, D., Kundu, P. P. y Larock, R. C. Conjugated low-saturation soybean oil thermosets: Free-radical copolymerization with dicyclopentadiene and divinylbenzene. *Journal of Applied Polymer Science* **107**, 423-430, (2008).
- Wang, C. Y., Hong, J. M., Chen, G., Zhang, Y. y Gu, N. Facile method to synthesize oleic acid-capped magnetite nanoparticles. *Chinese Chemical Letters* **21**, 179-182, (2010).
- Warwel, S., F. F. B., Demes, C., Kunz, M. y Klaas, M. R. g. Polymers and surfactants on the basis of renewable resources. *Chemosphere* **43**, 39-48, (2001).

- White, J. R. Polymer ageing: physics, chemistry or engineering? Time to reflect. *Comptes Rendus Chimie* **9**, 1396-1408, (2006).
- Wool, R. P., Kusefoglu, S. H., Palmese, G., Khot, S. y Zhao, R. High modulus polymers and composites from plant oils. *U.S. Patent* **6**, 398, (2000).
- Wool, R. P. y Sun, X. S. *Bio-Based Polymers and Composites*. (2005).
- Xia, Y. y Larock, R. C. Vegetable oil-based polymeric materials: Synthesis, properties, and applications. *Green Chemistry* **12**, 1893-1909, (2010).
- Yang, J., Park, S. B., Yoon, H. G., Huh, Y. M. y Haam, S. Preparation of poly ϵ -caprolactone nanoparticles containing magnetite for magnetic drug carrier. *International Journal of Pharmaceutics* **324**, 185-190, (2006a).
- Yang, J., Park, S. B., Yoon, H. G., Huh, Y. M. y Haama, S. Preparation of poly ϵ -caprolactone nanoparticles containing magnetite for magnetic drug carrier. *International Journal of Pharmaceutics* **324**, 185-190, (2006b).
- Yeganeh, H. y Hojati-Talemi, P. Preparation and properties of novel biodegradable polyurethane networks based on castor oil and poly(ethylene glycol). *Polymer Degradation and Stability* **92**, 480-489, (2007).
- Yeganeh, H. y Mehdizadeh, M. R. Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol. *European Polymer Journal* **40**, 1233-1238, (2004).
- Zhang, L., He, R. y Gu, H.-C. Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. *Applied Surface Science* **253**, 2611-2617, (2006).

