



UNIVERSIDAD NACIONAL de MAR DEL PLATA

FACULTAD de INGENIERÍA

DEPARTAMENTO de INGENIERÍA en MATERIALES

**RECUBRIMIENTOS DE ALTA *PERFORMANCE***  
**EN BASE A RESINAS FURÁNICAS Y NANOARCILLAS**

**Lic. GUADALUPE RIVERO**

Tesis presentada para optar por el grado académico de **DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES**

Mar del Plata, Argentina

Directora: Dra. Liliana B. Manfredi

Codirectora: Dra. Analía Vázquez

Marzo 2013

# Índice

## Recubrimientos de Alta Performance en Base a Resinas Furánicas y Nanopartículas

<b>I)</b>	<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
	Referencias .....	<b>11</b>
<b>II)</b>	<b>Síntesis y caracterización del prepolímero de la resina furánica</b> .....	<b>15</b>
	Materiales y métodos .....	<b>15</b>
	Resultados y discusión .....	<b>16</b>
	Conclusiones parciales .....	<b>28</b>
	Referencias .....	<b>29</b>
<b>III)</b>	<b>Cinética de curado térmico</b> .....	<b>31</b>
	Materiales y métodos .....	<b>32</b>
	Resultados y discusión .....	<b>36</b>
	Conclusiones parciales .....	<b>45</b>
	Referencias .....	<b>47</b>
<b>IV)</b>	<b>Obtención de recubrimientos</b> .....	<b>49</b>
	Materiales y métodos .....	<b>49</b>
	Resultados y discusión .....	<b>52</b>
	Conclusiones parciales .....	<b>58</b>
	Referencias .....	<b>59</b>
<b>V)</b>	<b>Caracterización mecánica: Nanoindentación comparativa</b> .....	<b>61</b>
	Materiales y métodos .....	<b>62</b>
	Resultados y discusión .....	<b>64</b>
	Conclusiones parciales .....	<b>80</b>
	Referencias .....	<b>83</b>
<b>VI)</b>	<b>Nanocompuestos con arcillas</b> .....	<b>87</b>
	Materiales y métodos .....	<b>88</b>
	Resultados y discusión .....	<b>92</b>
	Conclusiones parciales .....	<b>106</b>
	Referencias .....	<b>109</b>
<b>VII)</b>	<b>Comportamiento frente a la corrosión</b> .....	<b>111</b>
	Materiales y métodos .....	<b>112</b>
	Resultados y discusión .....	<b>117</b>
	Conclusiones parciales .....	<b>134</b>
	Referencias .....	<b>135</b>
<b>VIII)</b>	<b>Degradación térmica y comportamiento frente al fuego</b> .....	<b>137</b>
	Materiales y métodos .....	<b>140</b>
	Resultados y discusión .....	<b>143</b>
	Conclusiones parciales .....	<b>156</b>
	Referencias .....	<b>159</b>
<b>IX)</b>	<b>Conclusiones</b> .....	<b>161</b>
<b>X)</b>	<b>Trabajo futuro</b> .....	<b>163</b>

## Resumen

Esta Tesis doctoral surge como respuesta a importantes problemáticas de la actualidad, mediante aportes concretos. La toma de conciencia frente a la escasez de recursos no renovables ha derivado en innumerables trabajos científicos que proponen alternativas basadas en recursos renovables. Sin embargo, es un hecho que éstas se mantienen en desventaja económica en el mercado global ya sea por su alto costo, o por su desempeño ciertamente inferior frente a los materiales análogos derivados del petróleo. Puntualmente, las resinas fenólicas formuladas a partir de fenol y formaldehído se han utilizado por más de un siglo debido a sus excelentes propiedades, difíciles de equiparar. Por otra parte, se han establecido severas regulaciones en las dos últimas décadas, a fin de disminuir drásticamente el contenido de formaldehído presente en las formulaciones debido a su carácter tóxico.

Frente a estas problemáticas, se propone la síntesis de una resina furánica a partir de fenol y furfural, como alternativa específica a las resinas fenólicas. La utilización de furfural supone múltiples ventajas, ya que este producto es inocuo para la capa de ozono, y se obtiene fácilmente a través de la deshidratación de pentosas provenientes de residuos agrícolas. Conjuntamente, la amplia variabilidad de materiales de partida, disponibles prácticamente en cualquier lugar del planeta, le otorga una independencia geográfica que carece el conflictivo negocio del petróleo. De esta manera, la alternativa de las resinas furánicas no sólo evita derivados del petróleo tóxicos, sino que al mismo tiempo explota y valoriza residuos agrícolas provenientes de la biomasa de bajo costo. Más allá de estudiar la síntesis y caracterización de este tipo de resinas poco investigadas, resulta imprescindible sustentar la propuesta de reemplazo mediante ensayos comparativos. Considerando las principales aplicaciones de las resinas, el desempeño mecánico y frente al fuego, son los principales aspectos a confrontar para evaluar una potencialidad real como reemplazo.

En la era del auge de la nanotecnología, son ya reconocidas las mejoras en las propiedades logradas mediante la incorporación de bajos porcentajes de nanoarcillas como relleno de matrices poliméricas. Con la intención de optimizar el desempeño de las resinas furánicas a través de una adecuada dispersión, se utilizan arcillas naturales y modificadas químicamente con grupos funcionales compatibles con el polímero. El último objetivo de esta Tesis involucra la evaluación de la influencia del agregado de arcillas, en la estructura y los mecanismos de las reacciones químicas, para comprender las diferencias en las propiedades finales de los materiales.

## **Abstract**

This PhD thesis arises as a synergetic response to several of the main current problems, by means of concrete contributions. Awareness against shortages of nonrenewable resources has led to countless scientific papers proposing alternatives based on renewable resources. However, it is a fact that they remain economically disadvantaged in the global market either by their high cost, or because of a certainly lower performance compared to analogous materials derived from petroleum. Specifically, phenolic resins based on phenol and formaldehyde, have been used for over a century because of their excellent properties, which are difficult to equal. Moreover, stringent regulations have been established in the last two decades in order to drastically reduce the content of formaldehyde in the formulations due to its toxic nature.

Faced with these problems, the synthesis of a furan resin from phenol and furfural is proposed as a specific alternative to phenolic resins. The usage of furfural involves many advantages, as it is harmless to the ozone layer, and it is easily obtained by dehydration of pentoses from agricultural residues. Moreover, the broad variability of raw materials, virtually worldwide available, provides a geographical independence which is absent in the troubled oil business. Thus, the alternative furan resin not only avoids toxic oil derivatives, but simultaneously exploits and valorizes the cheap agricultural wastes from biomass. Beyond studying the synthesis and characterization of these hardly investigated resins, the replacement proposal needs to be supported by comparative trials. Regarding the main applications of the resins, the mechanical performance and the fire behavior are major issues to be confronted, in order to assess an actual potential substitute.

In the era of nanotechnology rise, several improvements in the properties achieved by incorporating low percentages of nanoclay as fillers of polymers are already known. With the aim of optimizing the performance of furan resins through a suitable dispersion, natural and chemically modified clays were used, containing functional groups compatible with the polymer.

The final objective of this thesis involves assessing the influence of the addition of clay, in the structure and mechanisms of chemical reactions, in order to understand the differences in the final properties of the materials.

## I) Introducción

Durante las últimas décadas, la toma de conciencia de los sectores industriales, políticos y gubernamentales ante la escasez de petróleo derivó en políticas tendientes a la explotación de recursos renovables y residuos agrícolas derivados de la biomasa. Su valorización se ha llevado a cabo tanto a través de la producción de energía como en sí mismos, como bloques estructurales para la fabricación de estructuras macromoleculares. Se han fomentado políticas globales que apuntan a la reducción del uso de productos derivados del petróleo y la utilización de recursos renovables como fuente de materias primas para el desarrollo de materiales poliméricos.

Aunque en esta época de transición el uso de materiales poliméricos provenientes de la biomasa no está económicamente favorecido, la fabricación de materiales a partir de los desechos del agro es un punto clave de creciente interés fundamentado no solo en la naturaleza finita de los recursos petrolíferos sino también en las consideraciones ambientales y económicas.

Las resinas fenólicas son una de las principales resinas termorrígidas utilizadas industrialmente hace más de un siglo. Sus diversas aplicaciones incluyen adhesivos, materiales de moldeo para la industria automotriz, eléctrica y electrónica, abrasivos, frenos, aglutinantes de maderas, recubrimientos, adhesivos, laminados, compuestos, materiales refractarios, etc. Su amplio uso se refleja en la producción de más de 5 millones de toneladas anuales de resinas fenólicas debido a la relación favorable costo/desempeño [1]. Sin embargo, sus formulaciones contienen formaldehído, un derivado del petróleo altamente tóxico para la capa de ozono. Además, el formaldehído se utiliza ampliamente en adhesivos, combinado con urea y/o melamina [2] en la manufactura de muebles y productos basados en madera. La liberación de este producto en ambientes cerrados ha generado mucha preocupación, debido a las alertas de los efectos tóxicos y las controversias acerca de los posibles efectos cancerígenos en la salud humana [2]. Altos niveles de emisión de formaldehído fueron reportados por Chang y col. [3-4] en pinturas látex. Como consecuencia, se incrementaron las regulaciones sobre el uso de productos en ambientes internos [5-9]. A partir del comienzo de esta discusión en los años '80, la liberación de formaldehído proveniente de materiales para la construcción ha disminuido notablemente. Sin embargo, es un hecho que las concentraciones de formaldehído en la atmósfera se incrementan día a día por factores humanos [10]. Se ha reportado que la liberación de formaldehído industrial

puede ocurrir en cualquier etapa de la producción, uso, almacenamiento, transporte o deposición de los productos con formaldehído residual [11].

Dado que las regulaciones ambientales de hoy en día pretenden disminuir las emisiones de contaminantes atmosféricos peligrosos, el uso de ciertos materiales clásicos está siendo reevaluado y se ha planteado la necesidad de buscar materiales similares para su potencial reemplazo. La propuesta de una alternativa a las resinas fenólicas que no contenga formaldehído ayudaría a reducir sus potenciales emisiones.

Las resinas furánicas basadas en fenol y furfural surgen como una posible alternativa a las resinas fenólicas, donde el formaldehído es reemplazado por furfural en su formulación. El furfural es un compuesto furánico simple, que se puede obtener fácilmente a partir de desechos del agro o forestales, y no es peligroso para la capa de ozono [12]. Teóricamente, cualquier material con suficiente contenido de pentosas como para justificar su explotación comercial, es una fuente potencial de furfural. Cada año se producen  $1,7 \times 10^{11}$  toneladas de biomasa [13], y las fuentes son económicas y prácticamente inagotables, permitiendo que casi cualquier región geográfica tenga acceso a materias primas con contenido de pentosas en diferentes cantidades y calidades. Este factor vislumbra una incipiente independencia del problemático mercado petrolífero. Por ejemplo, la deshidratación catalítica de pentosas provenientes de residuos del agro como el marlo de maíz, avena, cáscara de arroz, bagazo de caña de azúcar, semillas de algodón, cáscaras de olivas y virutas de madera puede ser explotada para la producción de furfural mediante tecnologías simples y procedimientos bien esclarecidos [14]. Durante su manufactura, la materia prima se calienta a temperaturas relativamente bajas en medio ácido, sin degradar el contenido de celulosa, y los pentosanos se hidrolizan a pentosas, que luego se deshidratan mediante reacciones de eliminación, formando furfural. En la actualidad, el furfural es considerado un *commodity*, con una producción industrial de 300.000 toneladas anuales y un costo de mercado de US\$ 1/kg [13]. A pesar de ser conocido desde finales del siglo XIX y comercialmente disponible desde 1922, la revalorización de los recursos naturales y el fomento de políticas sustentables han propiciado el resurgimiento del interés en la optimización de los procesos industriales involucrados en su obtención a grandes escalas.

Por lo expuesto anteriormente, la utilización de recursos renovables como reemplazo de derivados del petróleo en materiales de alta *performance* acarrea un doble beneficio. Por un lado, la fabricación de resinas termorrígidas sin formaldehído busca eliminar este derivado del petróleo

atmosféricamente tóxico y a su vez, reemplazarlo por un derivado de residuos agrícolas, inocuo para la capa de ozono [12].

Para la obtención de dichas resinas, en primer lugar es necesario ahondar en el estudio de la química de furanos, que si bien es muy versátil, puede dar lugar a reacciones secundarias. En efecto, los mecanismos involucrados en la formación de resinas furánicas como las de furfural alcohol fueron esclarecidos hace relativamente poco tiempo, a pesar de haber sido ampliamente utilizadas hace más de un siglo[15]. Sin embargo, no fueron estudiados exhaustivamente todos los sistemas posibles que derivan en una resina furánica, como es el caso de las basadas en fenol-formaldehído.

Existen diversos tipos de sistemas poliméricos que llevan a la obtención de materiales basados en furanos y que constituyen una seria alternativa a los materiales provenientes de petróleo [16-17]. Tanto el furfural como el hidroximetilfurfural son los monómeros más utilizados para la síntesis de estos polímeros con contenido de grupos furanos. Los procedimientos clásicos empleados en las distintas polimerizaciones generan una gran variedad de homo y copolímeros con diversas propiedades [14]. Entre los materiales más interesantes se encuentran: poliamidas de alto módulo y buena resistencia térmica [18], espumas poliuretánicas aislantes, polímeros conjugados para aplicaciones en electrónica [19], copolímeros con anhídrido maleico para aplicación en pinturas [20] y con dioles aromáticos y alifáticos para la obtención de poliésteres [21]. Las resinas basadas solamente en furfural se utilizan principalmente como polvos absorbentes debido a su estructura carbonosa.

Se han realizado estudios de resinas obtenidas a partir de furfural y otros monómeros como fenol, bisfenoles y acetona, similares a las resinas en base a formaldehído. El mecanismo de estas reacciones no está bien desarrollado aún, aunque las más estudiadas fueron las que involucran acetona. Estas resinas tienen aplicación como adhesivos y recubrimientos anticorrosivos [15]. Más recientemente, a partir de furfural y fenol se han obtenido geles con distintas aplicaciones como por ejemplo para materiales absorbentes o aislantes [22-23]. Resinas tipo novolacas preparadas a partir de furfural y fenol con formaldehído, o agregando un prepolímero fenol-formaldehído a la mezcla, se usaron por décadas para compuestos de moldeo y existen varias patentes registradas al respecto [24-27]. A pesar de los grandes esfuerzos por eliminar el formaldehído de las formulaciones, hasta el momento sólo tenemos conocimiento del reciente registro comercial de una resina basada en furfural alcohol, glioxal y urea para aplicaciones de moldeo específicas [28].

Otros usos de resinas con contenido de furfural son como superficies abrasivas, recubrimientos anticorrosivos y adhesivos. Otros derivados polifuncionales del fenol se usaron en formulaciones conteniendo furfural [29]. Recientemente, se han estudiado ciertos productos de calcinación de resinas derivadas del furfural [30-31], con aplicaciones como aerogeles carbonosos.

Con respecto a los antecedentes para este tipo de sistemas, en la década del '50, Brown [32] incursionó con formulaciones de soluciones acuosas en medio básico de resinas basadas en fenol y furfural. Más de tres décadas después, Patel y col. [33-34] determinaron las constantes cinéticas del curado de una resina furánica basada en fenol y furfural, utilizando hexametilentetramina como agente de curado. Determinaron cuál era la temperatura y el porcentaje óptimo de amina necesario para lograr el material con menor energía de activación y máximo calor de reacción. Más recientemente, Pizzi y col. [35] estudiaron la estructura química de resinas fenol-resorcinol-furfural (PRFuran) y fenol-resorcinol-formaldehído (PRF) y determinaron el porcentaje de resorcinol necesario para lograr el mismo desempeño como adhesivos. Vinod Kumar y Sethuraman [36] sintetizaron barnices utilizando furfural y taninos como precursores naturales. La formulación de los barnices se basó en las resinas fenol-formaldehído, pero reemplazando el fenol por taninos y el formaldehído por furfural, para utilizar los desechos del agro y disminuir la toxicidad del material. Determinaron que fue posible obtener barnices con buen brillo, flexibilidad, resistencia al desgaste y a la corrosión, a partir de recursos renovables.

En este contexto, la nanotecnología aparece como una poderosa herramienta que puede contribuir a la "renovación" de materiales pre-existentes proporcionándoles nuevas propiedades. El estudio y síntesis de nanocompuestos se está desarrollando desde hace más de una década. Existen numerosos antecedentes de que el agregado de pequeños porcentajes de nanopartículas (1-5 %) a una matriz polimérica puede ser efectivo para mejorar ciertas propiedades tales como mecánicas, térmicas, de barrera, adhesivas, estabilidad oxidativa y resistencia a la llama, con respecto a los compuestos tradicionales [37-39].

La montmorillonita es el aluminosilicato en capas más usado como nanorefuerto debido a que es compatible con el medio ambiente y se consigue fácilmente y a bajo costo. La ventaja del uso de nanoarcillas con respecto a los refuerzos tradicionales es debida a la gran superficie de contacto que se genera entre las capas del silicato y el polímero, ya que las capas tienen una enorme relación de aspecto. Esta importante mejora en las propiedades se logra si las nanopartículas están bien dispersas y exfoliadas en la matriz polimérica. Esto es lo más difícil de lograr debido a la

gran fuerza iónica que mantiene unidas a las capas cargadas negativamente y los cationes que se encuentran en las galerías, entre las láminas. Para facilitar la intercalación del polímero entre las capas de la arcilla, se reemplazan parte de los cationes por sales de alquilamonio cuaternarias con cadenas poliméricas de hasta 18 átomos de carbono conteniendo grupos funcionales afines al polímero. Aunque la modificación química de la arcilla facilita el mezclado, también se deben usar otros procesos mecánicos para permitir la entrada de las cadenas poliméricas, como mezclado mecánico o sonicado, y mediante el aumento de la temperatura. Se han obtenido muy buenos resultados en cuanto a la mejora de las propiedades del material mediante el agregado de arcillas en resinas fenólicas [40].

Para el caso de polímeros termorrígidos, la mezcla del polímero con las nanocargas suele realizarse por intercalación en solución con el prepolímero o *in situ*. Este último método fue adoptado para esta Tesis, y consiste en efectuar la mezcla de las nanopartículas con el monómero e iniciar luego la polimerización. Esta última técnica parece ser la más adecuada para lograr una mejor dispersión de las capas de la arcilla en el polímero [37].

Específicamente, se estudió también el efecto del agregado de arcillas en las propiedades de sistemas poliméricos para ser utilizados como recubrimientos. El objetivo fue la obtención de recubrimientos de bajo costo, bajo peso y alta performance. Turri y col. [41] desarrollaron un recubrimiento poliuretánico con arcillas modificadas químicamente. Determinaron que la presencia de arcillas mejoraba el módulo y la resistencia afectando también la hidrofobicidad del material. Además, se han hecho estudios de recubrimientos en base a resinas epoxi y arcillas [42-43]. Se encontró que la dureza aumenta mediante el agregado de pequeñas cantidades de arcilla aunque hay un máximo que depende del contenido de nanopartículas. Kowalczyk y Spychaj [42] determinaron que las propiedades mecánicas (dureza, resistencia al rayado y abrasión, y adhesión a acero) de un recubrimiento epoxídico, aumentan mediante el agregado de montmorillonitas modificadas químicamente. Determinaron, además, una mayor resistencia a la absorción de agua. La mejora en las propiedades depende del tipo y cantidad de arcilla adicionada. Una de las más recientes aplicaciones de los nanocompuestos poliméricos, es como recubrimientos anticorrosivos. Chang y col. [44] determinaron un aumento en la protección contra la corrosión de un sustrato metálico, mediante la aplicación de un recubrimiento polimérico en base a polianilina conteniendo 3 % de montmorillonita sódica. Una de las causas de este aumento se atribuye al efecto barrera de las nanopartículas ya que incrementan la tortuosidad del camino de difusión de

las moléculas de agua y oxígeno. En 2008, Pranger y Tannembaum [45] prepararon nanocompuestos con *whiskers* de celulosa y arcillas mediante la polimerización *in situ* de furfural alcohol.

A pesar del tiempo transcurrido desde que comenzaron a estudiarse las resinas furánicas y que se han desarrollado desde mezclas simples hasta formulaciones más elaboradas, aún no se conocen plenamente los detalles del mecanismo de la policondensación o la estructura de los intermediarios y productos. Es importante estudiar tanto el proceso de obtención del prepolímero como la cinética de curado, ya que contribuye al conocimiento del proceso y permite mejorar la calidad del producto final. Tampoco existen en la bibliografía, trabajos sobre nanocompuestos en base a resinas furánicas. Se han estudiado otros sistemas poliméricos con arcillas [38, 46-47] y se aplicaron satisfactoriamente como recubrimientos y pinturas, obteniéndose buenas propiedades y resistencia a la corrosión.

Por lo tanto, en esta Tesis se propone el desarrollo de recubrimientos para metales basados en una resina furánica y mediante el agregado de arcillas. El uso de estos materiales disminuiría el uso y las emisiones de formaldehído, ya que reemplazaría a los recubrimientos usados actualmente que son en base principalmente a resinas fenólicas y epoxi [48]. Además, le daría un valor agregado a los desechos del agro. Los recubrimientos aplicados sobre metales deben ser resistentes a la corrosión, a la temperatura y al desgaste, y mediante el agregado de estas nanoarcillas se podría mejorar su performance. Por esto, también es importante el estudio de la resistencia a la temperatura y al fuego de estos materiales y tampoco hay estudios realizados al respecto.

## Objetivos y estructura de la Tesis

Esta Tesis doctoral pretende realizar importantes aportes a través de acciones específicas, como respuesta sinérgica y concreta a las principales problemáticas actuales.



Los objetivos de esta tesis son:

- Obtener conocimientos sobre un sistema furfural-fenol a través de un estudio completo, partiendo de su formulación hasta llegar al desempeño y caracterización de los materiales finales como recubrimientos.
- Evaluar la potencialidad de las resinas furánicas como reemplazo de las tradicionales fenólicas.
- Determinar la influencia del agregado de nanoarcillas a la matriz polimérica en la síntesis, estructura química y propiedades finales de los materiales.

Para alcanzar estos objetivos, en los primeros **Capítulos (II y III)** se efectuó un estudio exhaustivo de las reacciones involucradas en la formación de resinas furánicas basadas en fenol y furfural. Este estudio permitió comprender la estructura final y comportamiento químico de las resinas, ya que no existen antecedentes de este tipo en bibliografía para este sistema. Se realizó un estudio cinético para obtener los parámetros correspondientes a la etapa del curado térmico, los que se relacionaron con los cambios estructurales del polímero en el tiempo.

Una vez estudiadas las reacciones de síntesis y curado de la resina furánica, se determinaron las condiciones óptimas para la obtención de recubrimientos sobre sustratos metálicos (**Capítulo IV**), focalizando en esta aplicación directa y concreta de la resina obtenida. Se ajustaron las múltiples variables experimentales para obtener películas delgadas con buen poder cubritivo.

Luego, con el objetivo de comprobar si efectivamente las resinas furánicas son útiles como potenciales reemplazos de las resinas fenólicas, se realizó un análisis comparativo de ambas resinas desde el punto de vista estructural y mecánico (**Capítulo V**). Considerando sus aplicaciones prácticas como recubrimientos de metales, se puso énfasis en la caracterización mediante técnicas de nanoindentación instrumentada, correlacionando propiedades mecánicas tales como la dureza y el módulo elástico con la estructura química de cada material.

Luego, con el fin de mejorar las propiedades del polímero desarrollado, en el **Capítulo VI** se utilizaron nanoarcillas modificadas químicamente para la síntesis de tres tipos de nanocompuestos. Se compararon las propiedades finales y la estructura de cada tipo de material, evaluando la influencia del modificador orgánico en las reacciones y el grado de dispersión alcanzado por las nanopartículas en el polímero. Los cambios resultantes en las propiedades finales de los materiales se correlacionaron con las modificaciones químicas y estructurales inducidas por estos agregados.

Con el objetivo de analizar el desempeño de las resinas furánicas como barreras protectoras de metales, los recubrimientos aplicados sobre placas metálicas se caracterizaron mediante técnicas electroquímicas en un medio químicamente agresivo (**Capítulo VII**). Para esto, se efectuó un seguimiento en el tiempo de inmersión de placas recubiertas sobre dos metales diferentes, en una solución electrolítica. Este estudio se completó con un análisis estructural de la superficie.

Por último, en el **Capítulo VIII** se analizó la degradación frente al fuego de la resina furánica y sus nanocompuestos. Teniendo como antecedente la excelente estabilidad térmica y resistencia al fuego que presentan las resinas fenólicas [28,29], el objetivo de este estudio fue completar la propuesta de reemplazo mediante la evaluación del desempeño de las resinas furánicas frente al

fuego. Se evaluó la influencia de la naturaleza química de cada arcilla adicionada como refuerzo y su dispersión en la matriz, en la resistencia al fuego de la resina furánica.

## Capítulo I – Referencias

- [1] Pilato L. Phenolic Resins: A Century of Progress. Berlin: Springer Berlin Heidelberg; 2010.
- [2] Salthammer T, Mentese S, Marutzky R. Formaldehyde in the indoor environment. *Chemical Reviews*. 2010;110:2536–72.
- [3] Chang J, Fortmann R, Roache N, Lao H. Evaluation of low-VOC latex paints. *Indoor air*. 1999;9:253-8.
- [4] Chang J, Guo Z, Fortmann R, Lao H. Characterization and reduction of formaldehyde emissions from a low-VOC latex paint. *Indoor air*. 2002;12:10-6.
- [5] Formaldehyde standards for composite wood products. Act VI. Washington, US: Congress of the United States of America; 2010.
- [6] Šmidriaková M, Sedliacik J, Matyasovsky J, Duchovic P. Reduction of formaldehyde emission from plywood bonded with modified UF adhesive. *Forestry and Wood Technology*. 2011;76:44-8.
- [7] An update on formaldehyde - Revision. US Consumer Product Safety Commission. Washington, US1997.
- [8] OECD/ICCA. Formaldehyde: Initial Assessment Report. Paris, France: Advisory Committee on Existing Chemicals of the Association of German Chemists (GDCh); 2002.
- [9] Myers GE. Advances in methods to reduce formaldehyde emission. In: Hamel MP, editor. *Composite board products for furniture and cabinets-Innovations in manufacture and utilization*. New York, US: Forest Products Research Society; 1989. p. 58-64.
- [10] Salthammer T, Mentese S, Marutzky R. Formaldehyde in the indoor environment. *Chemical Reviews*. 2012;110:2536–72.
- [11] Formaldehyde. Concise International Chemical Assessment. Geneva: World Health Organization (WHO); 2002.
- [12] Regulation CE N°3093/94. In: Comission EC, editor. 2001/58/CE2001.
- [13] Gandini A. Furan Monomers and their Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *Biopolymers – New Materials for Sustainable Films and Coatings*: John Wiley & Sons, Ltd; 2011. p. 179-209.
- [14] Manfredi LB, Rivero G. Furan Resins: Synthesis, Characterization and Applications. In: Taylor JC, editor. *Advances in Chemistry Research*. Huntington, New York: NovaScience Publishers; 2012. p. 45-92.
- [15] Gandini A, Belgacem MN. Furans in polymer chemistry. *Progress in Polymer Science*. 1997;22:1203-379.
- [16] McKillip WJ. Chemistry of Furan Polymers. *Adhesives from Renewable Resources*: American Chemical Society; 1989. p. 408-23.
- [17] Moreau C, Belgacem MN, Gandini A. Recent Catalytic Advances in the Chemistry of Substituted Furans from Carbohydrates and in the Ensuing Polymers: Catalytic Conversion of Renewables. Guest Editors: Herman van Bekkum and Pierre Gallezot. *Topics in Catalysis*. 2004;27:11-30.
- [18] Abid S, El Gharbi R, Gandini A. Polyamides incorporating furan moieties. 5. Synthesis and characterisation of furan-aromatic homologues. *Polymer*. 2004;45:5793-801.

- [19] Gandini A, Belgacem MN. Furfural and furanic polymers. *Actualite Chimique*. 2002;11-12:56-61.
- [20] Hussain S, Fawcett AH, Taylor P. Use of polymers from biomass in paints. *Progress in Organic Coatings*. 2002;45:435-9.
- [21] Gharbi S, Andreolety J-P, Gandini A. Polyesters bearing furan moieties: IV. Solution and interfacial polycondensation of 2,2'-bis(5-chloroformyl-2-furyl)propane with various diols and bisphenols. *European Polymer Journal*. 2000;36:463-72.
- [22] Lee K-N, Lee H-J, Kim J-H. Synthesis of phenolic/furfural gel microspheres in supercritical CO<sub>2</sub>. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2000;17:73-80.
- [23] Wu D, Fu R. Synthesis of organic and carbon aerogels from phenol-furfural by two-step polymerization. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006;96:115-20.
- [24] Liu H, Zhang B. Preparation method of furan resin for casting International: CN102161741 (A) 2011.
- [25] Pu Q. Thermal cracking resistant hard sand. International: B22C1/22; 2011.
- [26] Jie X, Jun Y. Methd for preparing hot box furan resin. International: 102153719A; 2011.
- [27] Toshiki M, Akira Y, Takashi J. Binding composition for foundry sand. Japan: 2011-131236; 2011.
- [28] Min LJ, Han YJ, Hun PS, In MD. Furan resin composition, furan resin-hardener composition and foundry sand molds of the same. . Korea: KR20110049527 (A); 2011.
- [29] Gandini A. Furan polymers. *Encyclopedia of polymer science and technology*. 2nd ed. New York: Wiley; 1986.
- [30] Lee Y, Yoon JS, Suh DJ, Lee C-H, Suh Y-W. 5-hydroxymethylfurfural as a potential monomer for the preparation of carbon aerogel. *Materials Chemistry and Physics*. 2012;136:837-44.
- [31] Sotoudehnia MM, Soltani Ak, Jam JE, Moztarzadeh F. The effect of modified processing on the densification efficiency and microstructure of phenol-furfural-based carbon composite. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2012;96:2-5.
- [32] Brown LH. Resin Forming Reactions of Furfural and Phenol. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1952;44:2673-5.
- [33] Patel PS, Patel SR. Synthesis, characterization and curing of bisphenol-f-furfural resin. *European Polymer Journal*. 1986;22:831-4.
- [34] Patel RD, Patel RG, Patel VS, Pearce EM. Kinetic investigation on the curing of phenol-furfural resin by differential scanning calorimetry. *Journal of Applied Polymer Science*. 1987;34:2583-9.
- [35] Pizzi A, Pasch H, Simon C, Rode K. Structure of resorcinol, phenol, and furan resins by MALDI-TOF mass spectrometry and <sup>13</sup>C NMR. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004;92:2665-74.
- [36] Vinod Kumar KP, Sethuraman MG. Studies on oleoresinous varnishes and their natural precursors. *Progress in Organic Coatings*. 2004;49:244-51.
- [37] Hussain F, Hojjati M, Okamoto M, Gorga RE. Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. *Journal of Composite Materials*. 2006;40:1511-75.
- [38] Ray SS, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*. 2003;28:1539-641.
- [39] Vaia R. In: Pinnavaia T, Beall G, editors. *Polymer-clay nanocomposites*. London: Wiley; 2000.
- [40] Rivero G, Vázquez A, Manfredi LB. Resol/montmorillonite nanocomposites obtained by in situ polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009;114:32-9.
- [41] Turri S, Alborghetti L, Levi M. Formulation and properties of a model two-component nanocomposite coating from organophilic nanoclays. *J Polym Res*. 2008;15:365-72.
- [42] Kowalczyk K, Spychaj T. Epoxy coatings with modified montmorillonites. *Progress in Organic Coatings*. 2008;62:425-9.

- [43] Lam C-K, Cheung H-y, Lau K-t, Zhou L-m, Ho M-w, Hui D. Cluster size effect in hardness of nanoclay/epoxy composites. *Composites Part B: Engineering*. 2005;36:263-9.
- [44] Chang K-C, Lai M-C, Peng C-W, Chen Y-T, Yeh J-M, Lin C-L, et al. Comparative studies on the corrosion protection effect of DBSA-doped polyaniline prepared from in situ emulsion polymerization in the presence of hydrophilic Na<sup>+</sup>-MMT and organophilic organo-MMT clay platelets. *Electrochimica Acta*. 2006;51:5645-53.
- [45] Pranger L, Tannenbaum R. Biobased Nanocomposites Prepared by In Situ Polymerization of Furfuryl Alcohol with Cellulose Whiskers or Montmorillonite Clay. *Macromolecules*. 2008;41:8682-7.
- [46] Manfredi LB, Puglia D, Kenny JM, Vázquez A. Structure-properties relationship in resol/montmorillonite nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007;104:3082-9.
- [47] Pavlidou S, Papaspyrides CD. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*. 2008;33:1119-98.
- [48] Gardziella A, Pilato L, Knop A. *Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology*. Berlín, Heidelberg: Springer-Verlag; 2000.

## II) Síntesis y caracterización del prepolímero de la resina furánica

Aunque las resinas furánicas no han sido suficientemente explotadas en las últimas décadas, las circunstancias actuales permiten encontrar en ellas una posible alternativa óptima a los recursos no renovables. La información bibliográfica disponible acerca de la síntesis es escasa, en particular para el sistema fenol-furfural [1], y no profundiza acerca de los mecanismos involucrados en su obtención. Por lo tanto resulta necesario realizar un estudio de las especies involucradas en la síntesis del prepolímero para comprender las reacciones que tienen lugar y proponer mecanismos que expliquen las propiedades finales.

### a. Materiales y métodos

#### Síntesis

El fenol (Anedra<sup>®</sup>) se fundió en un reactor de 1L de capacidad provisto de un refrigerante, termómetro y agitación mecánica. Se agregaron 10 ml de solución acuosa de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 40%, para ajustar el medio de reacción. Se llevó la temperatura hasta 135°C y se agregó el furfural (Fluka<sup>®</sup>) en proporción molar (1:1) con respecto al fenol, mediante goteo durante 30 minutos.

Posteriormente se dejó reaccionar durante 4 horas, manteniendo la temperatura controlada a 135°C, con agitación constante. Se tomaron muestras cada 30 minutos para el análisis del avance de la reacción.

La síntesis dio lugar a un material líquido sumamente viscoso de color negro (resina F).

#### Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Se realizó un seguimiento de la reacción de síntesis mediante la obtención y análisis de los espectros de muestras extraídas del reactor cada 30 minutos por FTIR en un equipo Mattson Genesis II en modo de transmisión, con 64 barridos entre 600 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Se realizó la corrección de línea de base en forma manual. Para normalizar los espectros se utilizó la banda a 1605  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento C=C de los anillos bencénicos que se espera se mantenga constante durante la reacción[2]. Los resultados se presentaron como gráficos que muestran la relación de altura entre la banda de interés y la banda de referencia ( $H_x / H_{\text{Ref}}$ ), para poder realizar una comparación entre las distintas muestras.

#### Resonancia Magnética nuclear (RMN)

Se efectuaron análisis de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del prepolímero, a 200 y 500 MHz en un equipo Bruker AM 500. Se utilizó tetrametilsilano como estándar interno y acetona deuterada como solvente, en el cual el prepolímero es completamente soluble.

### **b. Resultados y discusión**

A partir de los espectros obtenidos con el avance de reacción, se procedió a examinar las bandas características para el análisis de la estructura química de la resina. Considerando las reacciones químicas de la Figura II.1., se pueden interpretar los posibles cambios químicos propuestos [3] que tienen lugar durante la síntesis:

(a) La adición inicial del furfural al fenol en posiciones *orto* y *para* provoca la desaparición de grupos funcionales aldehídos (-CH=O) y aporta grupos -CH-OH con la formación de fenol furfúrilol durante toda la reacción.

(b) Dichos grupos  $-CH-OH$  desaparecen cuando las moléculas de fenol furfuralol reaccionan: (i) entre sí, con la formación de puentes éteres, o (ii) con las posiciones *orto* y *para* libres del fenol.

(c) Los hidrógenos activados del fenol permiten que el proceso continúe, aumentando el grado de sustitución de los anillos aromáticos y por consiguiente, el grado de entrecruzamiento.

Por lo tanto, se puede inferir la desaparición de grupos funcionales aldehído, y el aumento de puentes éteres, así como de anillos aromáticos di y trisustituídos con el transcurso de la reacción.

Sin embargo, los grupos  $C-OH$  del fenol deberían mantenerse constantes con el tiempo, dado que no intervienen en ninguna de las reacciones propuestas.

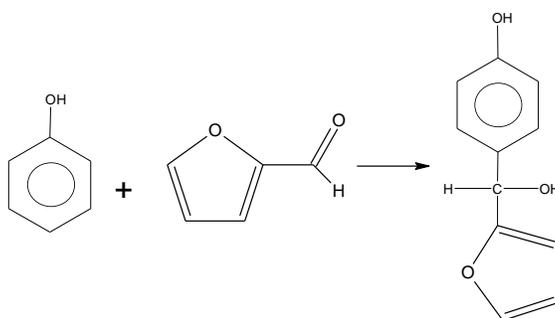


Fig.II.1(a): Adición inicial del furfural al fenol, con formación de fenol furfuralol.

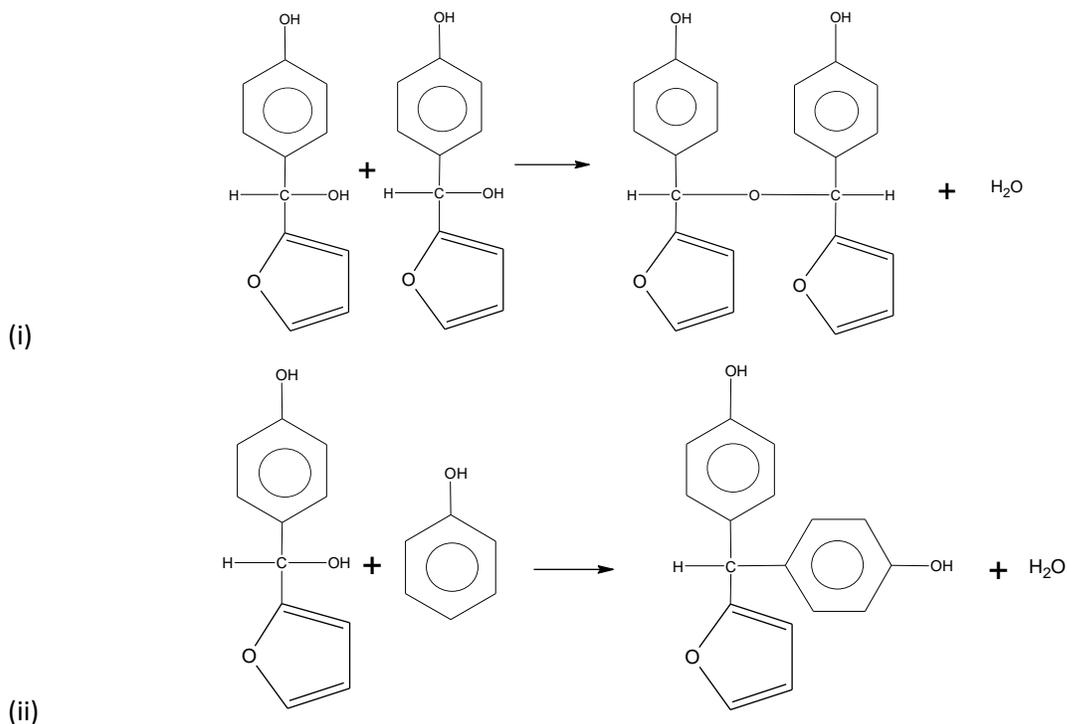


Fig.II.1(b): Reacciones de las moléculas de fenol furfúrilol: (i) entre sí, (ii) con posiciones libres del fenol. Se muestran sólo las reacciones en la posición *para* del fenol.

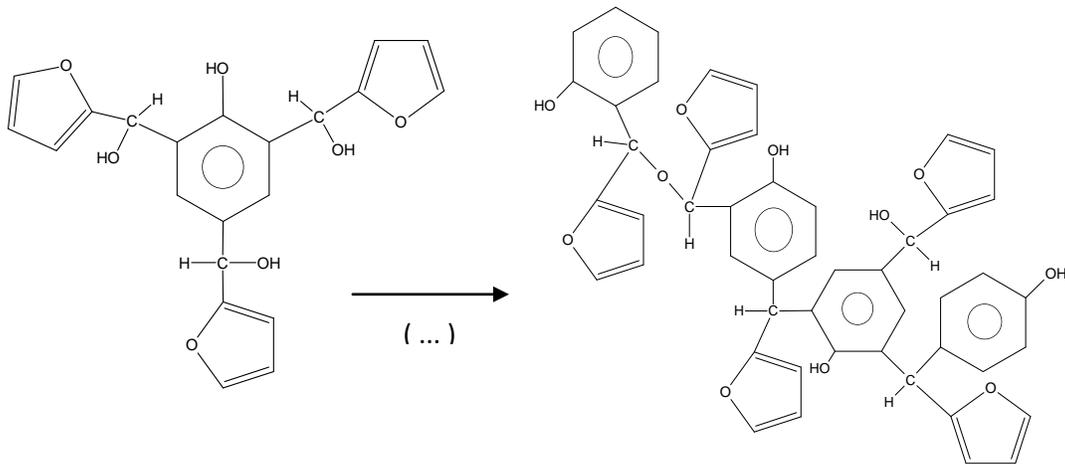


Fig.II.1(c): Reacciones de entrecruzamiento posteriores

Según los ensayos de FTIR y datos de bibliografía, se puede inferir que la resina tiene una estructura entrecruzada compleja que podría asemejarse a la mostrada en la Figura II.2, donde se resaltan los alcoholes secundarios y puentes éter y  $\text{-CH-}$ .

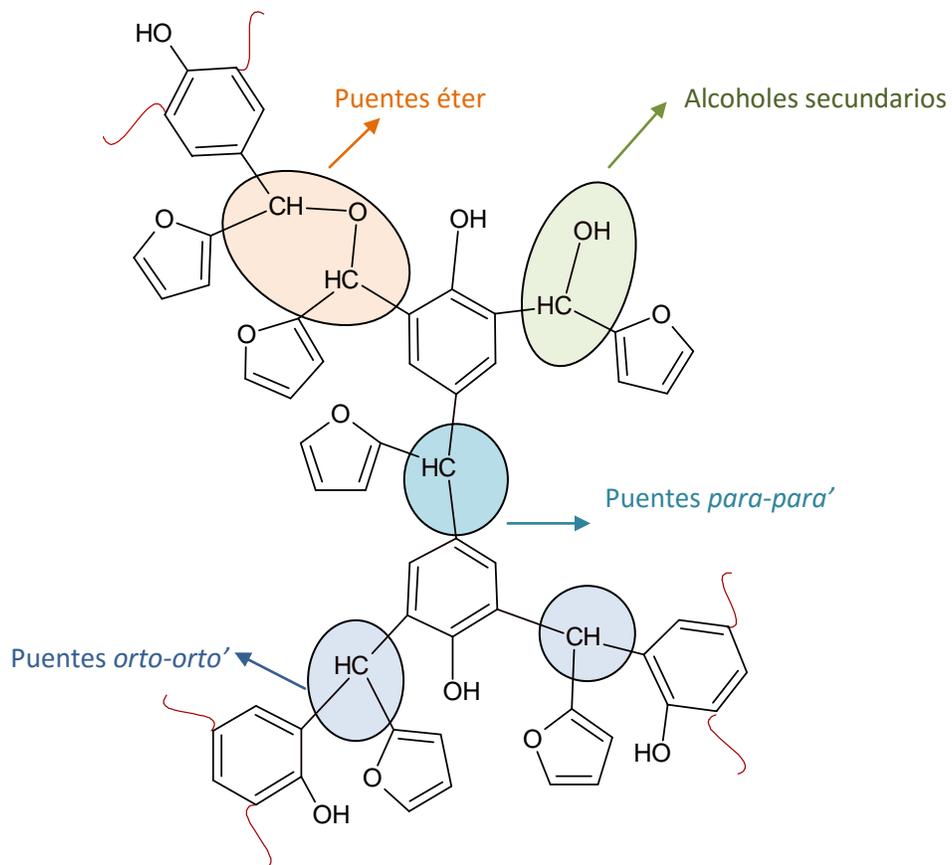


Figura II.2. Estructura propuesta para la resina furánica.

A continuación se muestra el análisis del cambio en la intensidad de las bandas con el avance de reacción, correspondientes a los distintos grupos funcionales mencionados anteriormente.

### Sustitución de anillos aromáticos

El grado de sustitución creciente en los anillos bencénicos durante la reacción fue evidenciado por FTIR. La reducción de anillos monosustituídos con el avance de reacción se manifiesta con la disminución de la banda correspondiente a  $690\text{ cm}^{-1}$ . Además, se analizaron las bandas características de los anillos sustituidos en las posiciones 1,2- y 1,2,6- (*orto*) a  $736\text{ cm}^{-1}$ ; y 1,4- (*para*) y 1,2,4- a  $840\text{ cm}^{-1}$  [4]. Se encontró un importante aumento en el tiempo del contenido de anillos con mayor grado de sustitución (Figura II.3). El análisis de la variación de intensidad relativa de estas bandas con el avance de la reacción muestra que la sustitución en posiciones *orto* es casi el doble que en las posiciones *para*, de acuerdo a las posiciones disponibles en el anillo.

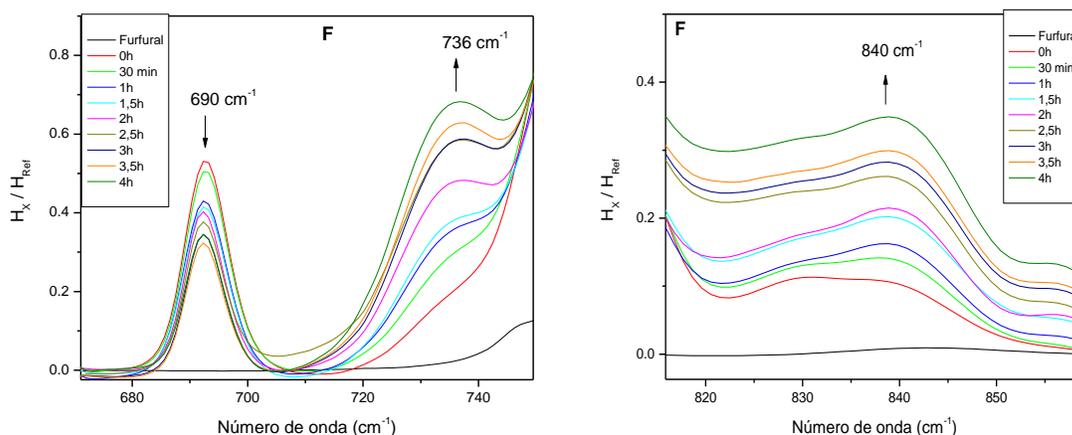


Figura II.3: Espectros FTIR para la resina F que evidencian el aumento del grado de sustitución en los anillos bencénicos

### Puentes

La formación de puentes éteres se corroboró con el aumento de las bandas asociadas al estiramiento C-O simétrico y antisimétrico a  $1105$  y  $1094\text{ cm}^{-1}$  respectivamente (Figura II.4). Por otra parte, la banda en  $1012\text{ cm}^{-1}$  se asigna específicamente a los puentes CH/éter entre fenoles.

Dicha banda crece notablemente, mientras que la banda de ‘respiración’ del anillo furánico a  $1020\text{ cm}^{-1}$  no parece modificar su intensidad durante la reacción [4].

Las bandas a  $1440\text{ cm}^{-1}$  y  $1456\text{ cm}^{-1}$  se asignaron a los puentes *-C-H- para-para'* y *orto-orto'* entre fenoles respectivamente. Aparecen hombros en las primeras etapas y luego se definen como bandas (Figura II.5). A pesar de que existe cierto solapamiento parcial con las bandas del C=C adyacentes a grupos carbonilo del furfural ( $1464\text{ cm}^{-1}$ ) es evidente el aumento de su intensidad con el tiempo de reacción. Puentes similares fueron detectados en las reacciones de formación de resinas fenólicas [2].

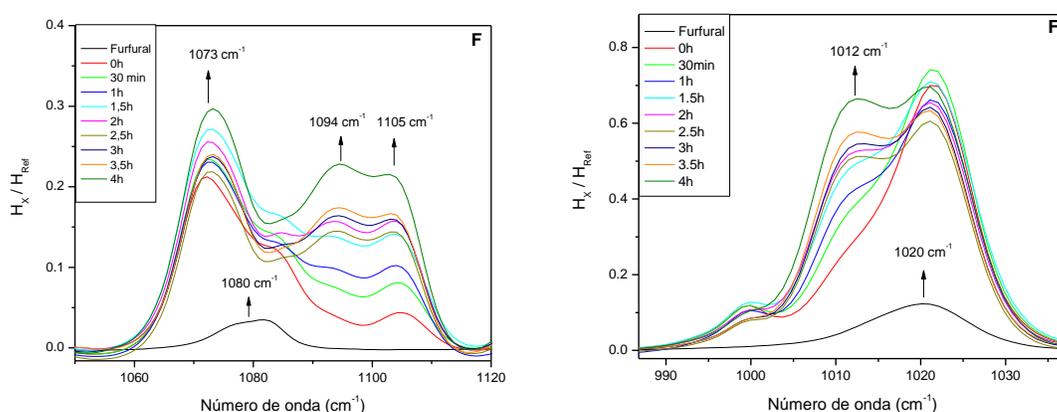


Figura II.4: Espectro FTIR en la zona de puentes éteres y alcoholes secundarios

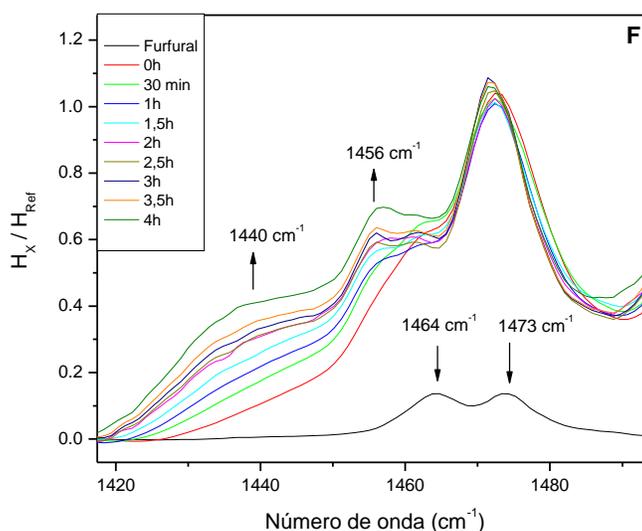


Figura II.5 : Espectro FTIR en la zona de puentes C-H.

### Alcoholes

La condensación inicial entre fenol y furfural aporta grupos CH – OH con la formación de fenol furfurilol durante toda la reacción. Estos grupos CH-OH secundarios se forman y se consumen a medida que la reacción avanza. La banda en  $1073\text{ cm}^{-1}$  de la Figura II.4. está asociada al estiramiento fuera de fase C-C-O para los alcoholes secundarios. Su crecimiento es evidente a pesar de la vecindad con la banda a  $1080\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento C-O de anillos furánicos.

En las zonas de altas frecuencias, la banda ancha con máximo en  $3360\text{ cm}^{-1}$  se asigna a los grupos –OH que forman puentes de hidrógeno intermoleculares en estructuras poliméricas. Sin embargo, en la Figura II.6 se observa claramente un hombro correspondiente a los alcoholes secundarios en  $3630\text{ cm}^{-1}$ .

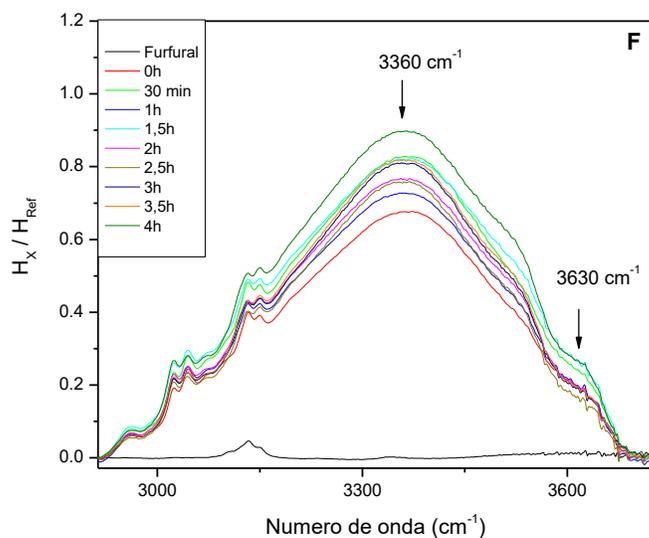


Figura II.6: Espectro FTIR en la zona de grupos -OH

### Desaparición del furfural

El consumo del aldehído se puede identificar mediante la disminución de la banda a  $1692\text{ cm}^{-1}$  (Figura II.7) que corresponde al estiramiento *s-cis* del grupo carbonilo (C=O)[4].

Por otra parte, las bandas de estiramiento en fase C=C del furfural tienen una posición específica si el doble enlace está conjugado a un grupo carbonilo (C=C-C=O) a  $1470\text{ cm}^{-1}$ ; o a un grupo saturado (C=C-CH-) a  $1512\text{ cm}^{-1}$ . A medida que el furfural reacciona, se incrementa la intensidad de ésta última, tal como se puede observar en la Figura II.7, evidenciando la pérdida de insaturación del grupo carbonilo del furfural en el transcurso de la reacción.

Análogamente, las bandas del estiramiento C=C fuera de fase se ubican en  $1569\text{ cm}^{-1}$  cuando está conjugado a un grupo carbonilo (C=C-C=O) o en la zona ( $1605\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ ) si está conjugado a un grupo metileno (C=C-CH<sub>2</sub>). Ésta última banda se solapa parcialmente con los picos aromáticos de  $1595$  y  $1605\text{ cm}^{-1}$  por lo que no fue utilizada para la cuantificación.

Sin embargo, la banda C=O *s-trans* en  $1668\text{ cm}^{-1}$  presenta un leve aumento en su intensidad, indicando la aparición de grupos carbonilos adicionales. Asimismo, existe un pequeño hombro a frecuencias cercanas a  $1700\text{ cm}^{-1}$ , tal como se muestra en la Figura II.8. Si bien las bandas asignadas son consistentes con las reacciones que se espera que se lleven a cabo durante la síntesis, estas últimas observaciones requirieron la utilización de otras técnicas para esclarecer algunos detalles adicionales de la estructura química.

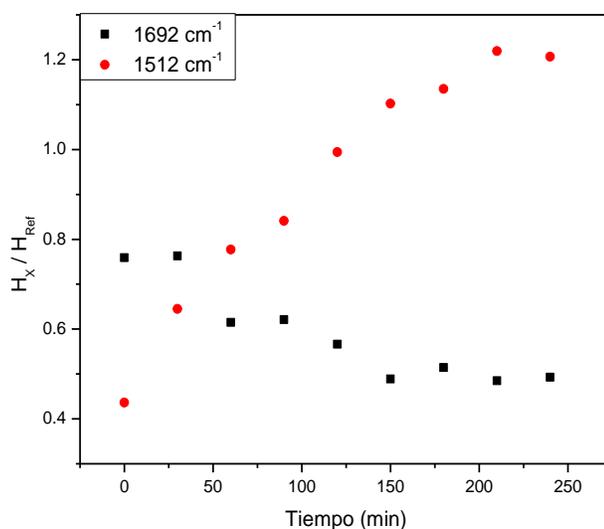


Figura II.7: Evolución de la intensidad de las bandas a  $1512$  y  $1692\text{ cm}^{-1}$  con el tiempo.

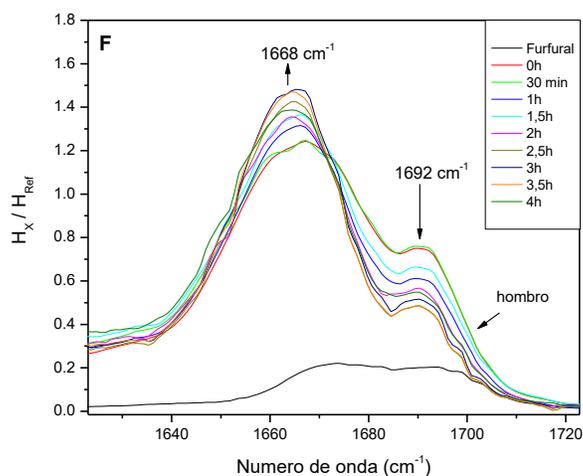


Figura II.8. Espectro FTIR en la zona de grupos carbonilo.

### Resonancia magnética nuclear

Se realizaron los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  RMN del prepolímero de la resina furánica y los patrones experimentales se compararon con las respectivas simulaciones de estructuras propuestas. En líneas generales, se observan las zonas relevantes en el espectro de  $^1\text{H}$ RMN a 200 MHz mostradas en la Figura II.9.

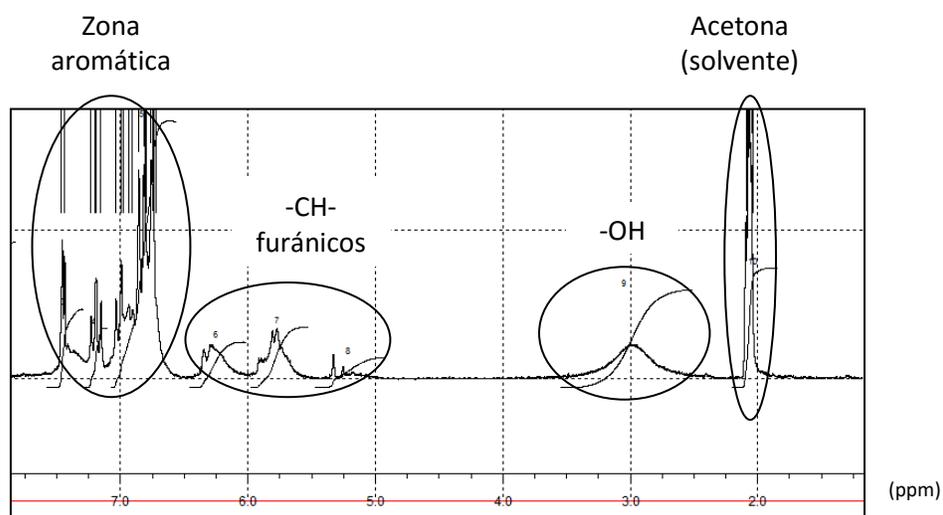


Figura II.9: Señales en el espectro de  $^1\text{H}$ RMN para el prepolímero de la resina furánica y su posible asignación general.

A partir de un espectro con mayor resolución (500 MHz) fue posible asignar las posiciones con mayor exactitud, comparando las estructuras modeladas (Figura II. 10 y II.11) .

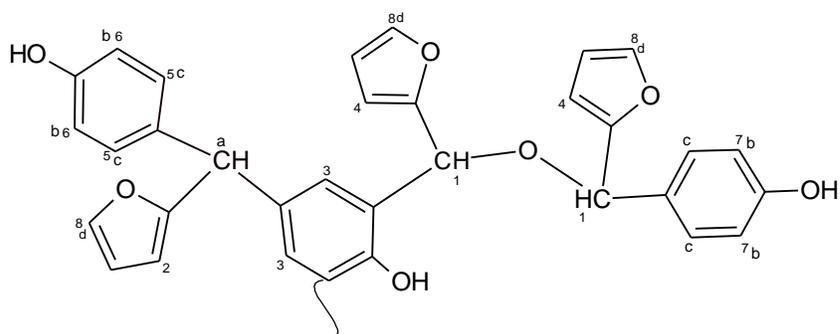


Figura II.10. Estructura propuesta para el modelado

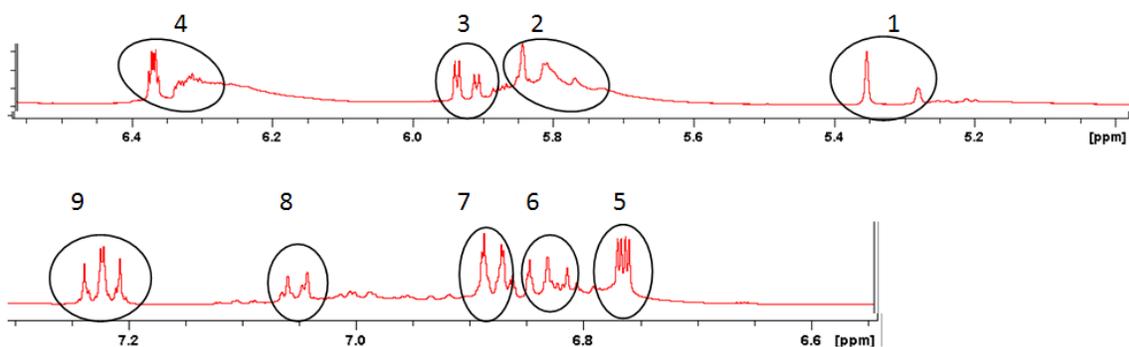


Figura II.11. Asignación de las señales experimentales de <sup>1</sup>HRMN a la estructura propuesta.

De la misma manera, se efectuaron los ensayos de <sup>13</sup>CRMN y se realizaron las respectivas asignaciones. Se puede notar la diferencia en los desplazamientos químicos de aquellos átomos que se encuentran cercanos a un puente éter de los que no lo están, o bien los átomos de C pertenecientes a anillos bencénicos con distinto grado de sustitución. La Figura II.12 muestra la ubicación de los picos asignados a diferentes átomos en la estructura propuesta (Figura II.10)

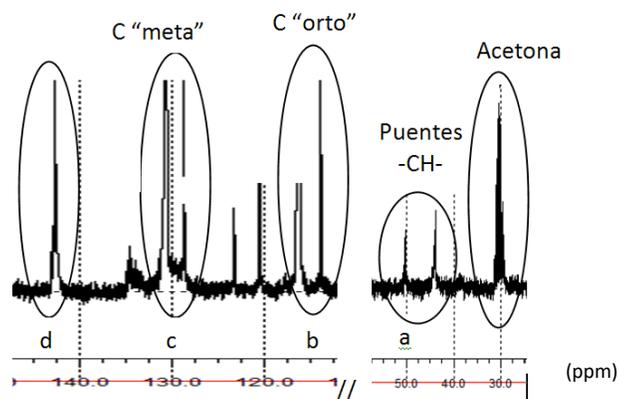


Figura II.12: Algunas señales de  $^{13}\text{C}$ RMN asignadas según la estructura propuesta

### Justificación de la coloración

La coloración negra intensa de la resina furánica podría asociarse con una estructura altamente conjugada. Si bien los anillos bencénicos y furánicos son aromáticos, no se observan cromóforos extendidos en la estructura propuesta.

En compuestos tales como furfural alcohol, que forma resinas utilizadas ampliamente a escala industrial, su coloración negra se logró explicar recién en los '90s [5] mediante un mecanismo híbrido. Se propone que luego de las reacciones de condensación iniciales, el entrecruzamiento y oscurecimiento para dar redes insolubles se lleva a cabo debido a la reactividad del H unido al átomo de C ligado al anillo. La facilidad con que se pierde el hidruro está asociada al enlace C-H adyacente al anillo furánico, y la fuerza impulsora es la estabilización del ion carbenio resultante, que puede luego inducir la pérdida de un protón dando moléculas neutras insaturadas. Una vez formadas estas cadenas insaturadas, se postularon posteriores cicloadiciones del tipo Diels Alder formando entrecruzamientos eventuales [6].

Esta reacción fue probada con las resinas de furfural alcohol donde la polimerización está catalizada por ácido, medio en el cual la estabilización del carbocatión es posible. En el caso de las resinas furánicas sintetizadas, también aparece un H reactivo, que en caso de reaccionar podría dar lugar a reacciones similares a las de la Figura II.13.

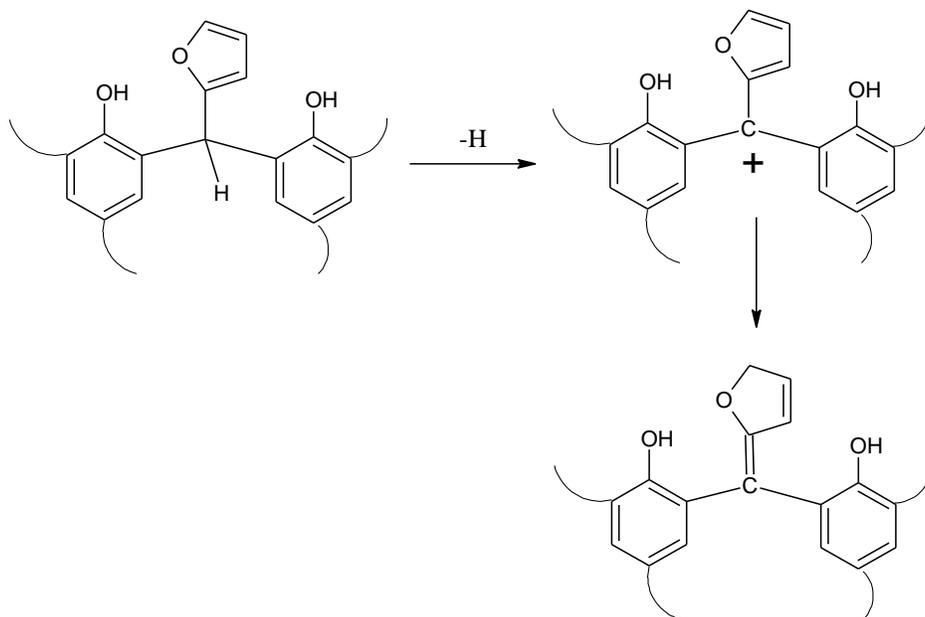


Figura II.13: Reacción propuesta para las resinas furánicas que fue descartada por la evidencia experimental.

Sin embargo, dada la utilización de  $K_2CO_3$  en la síntesis de resinas furánicas utilizada en este trabajo, el pH del prepolímero resultante fue de 9,8. Además, como se mencionó anteriormente, las bandas IR de “respiración” del anillo furánico no sufren las modificaciones drásticas que tendrían lugar en caso de ocurrir esta reacción. Para descartar efectivamente esta hipótesis, se realizaron estudios de modelado con RMN que no mostraron evidencias de que este grupo funcional esté presente en la estructura. Por ejemplo, el patrón característico al grupo propuesto de la Figura II.14, no aparece en el espectro experimental de  $^1H$ RMN.

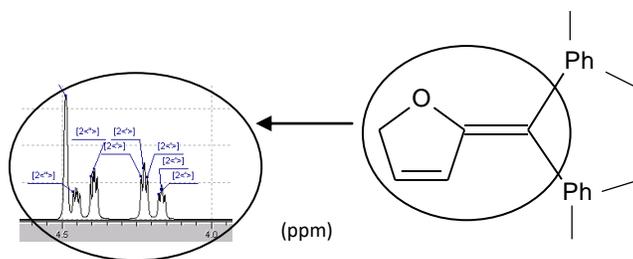


Figura II.14: Patrón característico esperado en el espectro  $^1H$ RMN en el caso de contener el anillo furánico modificado. Estos picos no se encontraron en los espectros experimentales.

La coloración sin embargo, podría deberse a mecanismos de oxidación de los grupos –OH secundarios entre anillos conjugados (Figura II.2), para dar cetonas donde la conjugación se presenta de manera extendida, pero no continúa reaccionando. La reacción de la Figura II.15 ilustra dicha posibilidad. Se encontró que este tipo de reacciones de oxidación ocurren también en el prepolímero de las resinas fenólicas, obtenido a 90°C [7]. Dado que la síntesis se lleva a cabo a 135°C, es probable que ocurran de manera similar en las resinas furánicas. La presencia del hombro o banda solapada cercana a 1700 cm<sup>-1</sup> en el espectro FTIR (Figura II.8) estaría entonces de acuerdo con la posición de la banda de cetonas, que puede encontrarse hasta en 1650 cm<sup>-1</sup> si hay doble conjugación como en este caso.

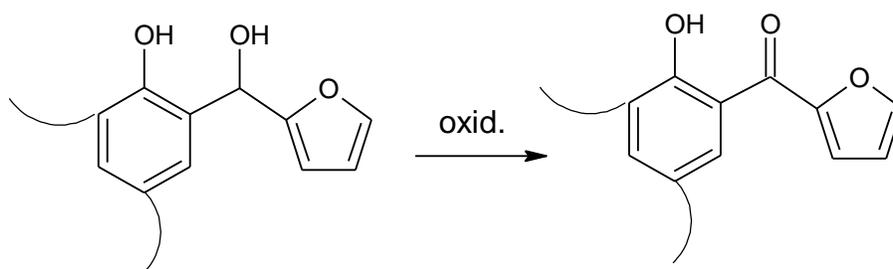


Figura II.15. Oxidación del fenol furfural (libre o sustituido) para dar grupos carbonilos adicionales.

En <sup>13</sup>CRMN se puede confirmar la presencia de grupos C=O con la asignación de bandas ubicadas a campos bajos, tal como se muestra en la Figura II.16.

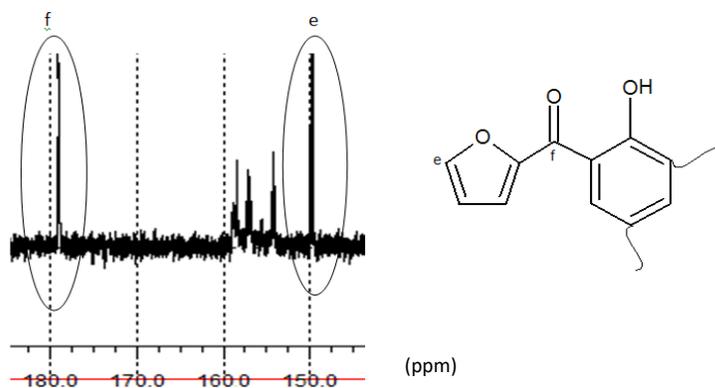


Figura II.16. Bandas de la zona de campos bajos en el espectro de <sup>13</sup>CRMN asignadas a la estructura mostrada.

### c. Conclusiones parciales

El seguimiento de la reacción de síntesis del prepolímero mediante la técnica de FTIR permitió identificar la aparición y desaparición de grupos funcionales característicos, y correlacionarlos eficientemente con las reacciones químicas propuestas. Efectivamente la reacción se lleva a cabo; y esto se demuestra principalmente mediante el consumo del furfural y las sucesivas sustituciones que sufren los anillos bencénicos, y al mismo tiempo, por la formación de puentes éter y puentes –CH- entre fenoles.

Las asignaciones en los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  RMN también coinciden con la estructura propuesta, pero a su vez, permiten avalar la presencia de grupos carbonilo formados por oxidación. Esta insaturación que extiende la conjugación, no planteada en la bibliografía anteriormente, permite explicar la coloración intensa del material.

Es decir, que la reacción se inicia con la formación de grupos fenol-furfurilol, que pueden: (i) reaccionar entre sí formando grupos éteres, (ii) reaccionar con posiciones *orto* y *para* libres del fenol formando puentes –CH- más estables, o bien (iii) oxidarse, generando grupos carbonilos. Los entrecruzamientos de las cadenas generan entonces una red entrecruzada.

## Capítulo II – Referencias

- [1] Patel RD, Patel RG, Patel VS, Pearce EM. Kinetic investigation on the curing of phenol-furfural resin by differential scanning calorimetry. *Journal of Applied Polymer Science*. 1987;34:2583-9.
- [2] Rockniak C, Biernacka T, Skarzynski, M. Some properties and chemical structure of phenolic resins and their derivatives. *Journal of Applied Polymer Science*. 1983;28:531-42.
- [3] Zeitsch KJ. *The Chemistry and Technology of Furfural and its Many By-Products*. 1° ed. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science; 2000.
- [4] Lin-Vien D, Colthup NB, Fateley WG, Grasselli JG. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. 1° ed. London, UK.: Academic Press; 1991.
- [5] Gandini A, Belgacem MN. Furans in polymer chemistry. *Progress in Polymer Science*. 1997;22:1203-379.
- [6] Gandini A. *Furan Monomers and their Polymers: Synthesis, Properties and Applications*. *Biopolymers – New Materials for Sustainable Films and Coatings*: John Wiley & Sons, Ltd; 2011. p. 179-209.
- [7] Manfredi LB. *Materiales compuestos a partir de resoles modificados y su degradación térmica [Tesis doctoral]*. Mar del Plata: Universidad Nacional de Mar del Plata; 2000.

### III) Cinética del curado térmico

El presente Capítulo incluye el estudio de la cinética de curado térmico. Una vez preparado el prepolímero furánico, el curado térmico se lleva a cabo tras la disolución de un 12% p/p de hexametilentetramina (HMTA) como catalizador [1], y luego es sometido a temperatura hasta 180°C.

En general, las resinas termorrígidas son ampliamente empleadas en aplicaciones industriales, por lo que el grado de curado y ciertos parámetros cinéticos pueden ser requeridos para optimizar los procesos de manufactura. Diversas reacciones simultáneas tienen lugar durante el curado de los polímeros termorrígidos, por lo que este paso es determinante en las propiedades finales de los materiales. Por lo tanto, el estudio de la cinética de curado puede contribuir significativamente a la calidad y desempeño final del producto. Asimismo, generalmente resulta dificultoso el planteo de un modelo mecanístico basado en el balance de especies, ya que muchas reacciones ocurren de manera compleja y simultánea en este tipo de polímeros [2]. Incluso, en algunos casos, hasta los modelos empíricos o fenomenológicos resultan inadecuados para realizar descripciones precisas de la cinética de curado, y ciertos modelos de ajuste tradicionales pueden no ser apropiados para este tipo de sistemas.

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es el método más utilizado para calcular parámetros cinéticos de las reacciones de curado de resinas termorrígidas, midiendo la conversión química mediante diferentes metodologías. Se han utilizado métodos isotérmicos y dinámicos para evaluar el grado de avance ( $\alpha$ ), definido como el mayor grado de entrecruzamiento alcanzado en la reacción, así como la velocidad de conversión ( $d\alpha/dt$ ) y la energía de activación (E).

Existe una gran variedad de modelos propuestos en bibliografía para calcular la energía de activación de distintos procesos térmicos que ocurren en polímeros, tales como curado o degradación. Entre ellos, Kissinger propuso un método para calcular la energía de activación global de un proceso[3]. Sin embargo, dada la complejidad de los sistemas termorrígidos donde E varía con la conversión, los métodos isoconversionales (de cinética libre) resultan más adecuados para describir las variaciones de la cinética de curado a lo largo del proceso. Estos métodos isoconversionales no requieren conocer la función de dependencia de la reacción con la conversión  $f(\alpha)$  y por ello se han aplicado previamente con éxito a otros sistemas termorrígidos.

En este Capítulo, se utilizaron diversos métodos de cinética libre para generar perfiles de energía de activación del curado en función de la conversión, sin conocer la forma exacta de  $f(\alpha)$ . La evaluación comparativa de los métodos de modelado se deriva del análisis de la cinética de curado del sistema de estudio en particular.

#### **a. Materiales y métodos**

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es el método más frecuente utilizado para efectuar análisis térmicos de resinas termorrígidas. A menos que existan eventos entálpicos secundarios, es posible asumir que el flujo de calor ( $dH/dt$ ) es directamente proporcional al grado de avance de la reacción ( $d\alpha/dt$ ) [4].

##### DSC dinámicos

Luego de la adición de 12% de HMTA al prepolímero, las muestras se curaron en un equipo Shimadzu DSC-50 desde temperatura ambiente hasta 250°C, mediante barridos dinámicos a diferentes velocidades de calentamiento: 2, 5, 10, 20 y 25°C/min. Los valores de conversión ( $\alpha$ ) fueron determinados como el cociente del calor liberado a cierto tiempo  $t$  ( $\Delta H_t$ ) y el calor total de reacción ( $\Delta H_{din}$ ) según:  $\alpha = \Delta H_t / \Delta H_{din}$ .

Los métodos basados en una única velocidad de reacción requieren asumir un mecanismo de curado específico o por lo menos un modelo cinético en particular. Tal como se mencionó anteriormente, los análisis cinéticos de resinas termorrígidas usualmente resultan complejos debido a las múltiples reacciones químicas simultáneas que tienen lugar durante el curado; por lo cual no es sencillo encontrar un único modelo que represente todo el sistema.

Los métodos isoconversionales asumen que la conversión ( $\alpha_p$ ) es constante en el pico de DSC e independiente de las diferentes velocidades utilizadas en los ensayos. En general, la velocidad de reacción puede escribirse en función del grado de avance de la reacción y la temperatura, según la Ecuación III.a:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad \text{(III.a)}$$

Considerando que la constante  $k$  sigue la ley de Arrhenius para una dada velocidad de calentamiento  $\beta = (d\alpha/dt)/(d\alpha/dT)$ , se obtiene la Ecuación III.b:

$$\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT} = A \cdot \exp(-E/RT) \cdot f(\alpha) \quad \text{(III.b)}$$

donde  $A$  es el factor pre-exponencial,  $R$  es la constante universal de los gases y  $f(\alpha)$  es la función que describe el modelo cinético. Se han desarrollado varios métodos que permiten calcular la energía de activación. Kissinger fue el primero en desarrollar un procedimiento que no requiere conocer  $f(\alpha)$  [3] y arriba a la Ecuación III.c:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot R}{E}\right) - \frac{E}{R \cdot T_p} \quad \text{(III.c)}$$

El gráfico de  $\ln(\beta/T_p^2)$  vs  $(1/T_p)$  es una recta decreciente cuya pendiente permite obtener el valor de energía de activación para la reacción global. Se presupone que el proceso reactivo tiene el mismo mecanismo de reacción para una dada conversión, independiente de la temperatura de curado. Sin embargo, dado que se obtiene un único valor de  $E$  global, no se detectan variaciones de  $E$  en el transcurso de la reacción, por lo cual otros métodos resultan más adecuados para esta clase de reacciones.

El método de Ozawa provee una expresión simple (Ecuación III.d) obtenida mediante la integración y rearrreglo de la Ecuación III.a.[5]. De esta manera, es posible calcular  $E$  para cada

grado de conversión mediante la pendiente del gráfico  $\ln\beta$  vs.  $(1/T_p)$ . Sin embargo, este método ha sido criticado ya que asume que E no cambia durante la integración numérica de la ecuación de Arrhenius [6]. Así, si los resultados muestran una variación de E con el progreso de la reacción, la separación de variables utilizada en el método no resulta válida. Rigurosamente, los métodos isoconversionales deberían ser aplicados sólo para inferir la validez de la Ecuación III.b, y en ese caso luego pueden proporcionar una descripción precisa de la cinética de reacción.

$$E = \frac{-R}{1,052} \cdot \frac{\Delta \ln \beta}{\Delta(1/T_i)} \quad (\text{III.d})$$

El método isoconversional de Friedman utiliza un rearrreglo logarítmico de la Ecuación III.b, que proporciona E a partir de la pendiente del gráfico del  $\ln(d\alpha/dt)$  vs.  $1/T$  a una dada conversión, según la Ecuación III.e:

$$\ln \left[ \beta_i \cdot \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,i} \right] = \ln [f(\alpha_i) \cdot A_\alpha] - \frac{E_\alpha}{R} \cdot \frac{1}{T_{\alpha,i}} \quad (\text{III.e})$$

A pesar de que no se utiliza ninguna aproximación en la derivación de la Ecuación III.e, el método de Friedman se ve afectado por inestabilidades numéricas significativas y ruidos por interferencias ya que emplea valores instantáneos y utiliza el término diferencial  $(d\alpha/dt)$  en los cálculos numéricos [7]. Por este motivo fue necesaria la utilización de un método que elimine los errores sistemáticos en  $E_\alpha$  cuando ésta varía con  $\alpha$ .

Vyazovkin [8] desarrolló un procedimiento avanzado no lineal que integra sobre pequeños intervalos de conversión,  $\Delta\alpha \approx 0,01$ , donde E se considera constante (Ecuación III.f). Entonces, para una serie de n experimentos a diferentes velocidades de calentamiento, se determina E para cada intervalo como el valor que minimiza la función dada por la Ecuación III.g. Así, los errores sistemáticos asociados a mayores integraciones se minimizan con este método [9].

$$J[E_\alpha, T(t_\alpha)] = \int_{t_\alpha - \Delta\alpha}^{t_\alpha} \exp\left(\frac{-E_\alpha}{RT(t)}\right) dt \quad (\text{III.f}); \quad \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)]}{J[E_\alpha, T_j(t_\alpha)]} \quad (\text{III.g})$$

Por su parte, Ortega [10] propuso un método basado en integraciones lineales efectuadas sobre pequeños intervalos de temperatura. De esta manera, la integral de temperatura se aproxima con el teorema del valor medio y E se asume constante solamente en un pequeño rango de  $\Delta\alpha$ . La

precisión del método está limitada por la magnitud del intervalo seleccionado. Entonces, para una dada conversión, la Ecuación III.h permite calcular E de la pendiente del gráfico de  $\ln(\beta_i/\Delta T_{\alpha,i})$  vs.  $1/T_{\alpha,i}$ .

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{\Delta T_{\alpha,i}}\right) = cte. - \frac{E_{\alpha}}{R} \cdot \frac{1}{T_{\alpha,i}} \quad (\text{III.h})$$

### DSC isotérmicos

Las reacciones de curado fueron monitoreadas en el tiempo en un DSC Pyris-1 a temperatura constante. En estas condiciones, la conversión total alcanzada a cada temperatura se calcula como el cociente entre el calor asociado al pico de reacción a una dada temperatura ( $\Delta H_T$ ) y el área total del pico de reacción ( $\Delta H_{din}$ ), calculado mediante un barrido de DSC dinámico que asegure el curado completo:  $\alpha_T = \Delta H_T / \Delta H_{din}$ .

Las curvas de conversión típicamente adquieren una forma sigmoidea. Al inicio, la conversión aumenta muy lentamente. Luego, con el avance de reacción, la velocidad de reacción aumenta y la curva presenta una pendiente mayor. La vitrificación es una transición reversible donde un líquido o goma adquiere un estado vítreo, debido a un incremento de la densidad de entrecruzamiento y el peso molecular del polímero durante el proceso de curado. A los fines prácticos, la reacción química se detiene ya que todo incremento de conversión posterior se debe a mecanismos puramente difusionales con una pendiente casi horizontal. El tiempo que se requiere para completar el pico de curado a cada temperatura se registró como el tiempo del fin de la vitrificación completa.

### Tiempos de gelación

La gelación es una transformación irreversible de los materiales en un gel conformado por una única molécula 3D interconectada. Estos cambios tienen lugar a una dada conversión de gelación que depende de la funcionalidad, reactividad y estequiometría de los reactivos. La misma fue determinada experimentalmente mediante el registro del tiempo necesario para que un alambre quede inmóvil en el material contenido un tubo delgado de vidrio a una temperatura dada [11]. Si se asume válida la Ecuación III.b, el tiempo de gel puede expresarse según la Ecuación III.i.

$$t_{gel} = \frac{1}{A} \exp\left(\frac{E}{RT_c}\right) \cdot \int_0^{\alpha_{gel}} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (III.i)$$

Si  $\alpha_{gel}$  no depende de la temperatura, es posible estimar E a partir de la pendiente del gráfico lineal de  $\ln(t_{gel})$  vs.  $1/T_c$ .

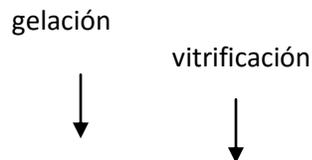
### Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La reacción de curado de la resina se siguió *in situ* por espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) en un equipo Mattson Genesis II en modo de transmisión, equipado con un horno térmico, sobre ventanas de KBr. Los espectros se barrieron entre 600 y 4000  $\text{cm}^{-1}$  desde temperatura ambiente hasta 180°C, cada 10°C y a una velocidad de calentamiento aproximada de 2°C/min. La línea de base se corrigió manualmente y nuevamente, para normalizar los espectros se utilizó la banda a 1605  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento C=C de los anillos bencénicos que se espera se mantenga constante.

## **b. Resultados y discusión**

### Cinética de curado

A partir de las curvas de DSC y la determinación de los tiempos de gel, se construyó una gráfica de temperatura vs. conversión para la resina furánica (Figura III.1). Solo fue posible representar una zona del diagrama ya que a mayores temperaturas la reacción ocurre tan rápidamente que no permite visualizar el pico completo de DSC. Hasta el momento, no existen en bibliografía datos acerca de la termodinámica ni la cinética de este tipo de sistemas furánicos, por lo que resultó de utilidad la construcción del diagrama CTT para caracterizar el sistema y determinar las condiciones experimentales necesarias para que se lleven a cabo los procesos.



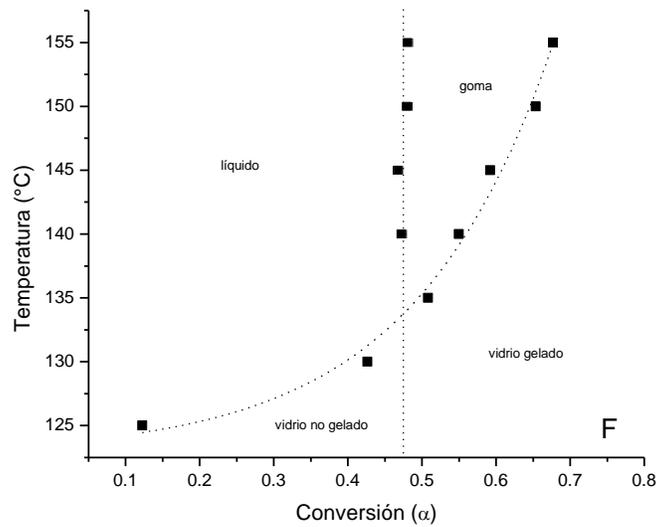


Figura III. 1. Diagrama de CTT (conversión – transformaciones - temperatura).

La Figura III.2 muestra los termogramas dinámicos a diferentes velocidades de calentamiento, que fueron empleados para construir las curvas de conversión de la resina en función de la temperatura. Los ensayos isotérmicos a temperaturas menores a la del máximo del pico de reacción se utilizaron para la construcción de las curvas de conversión vs. tiempo mostradas en la Figura III.3

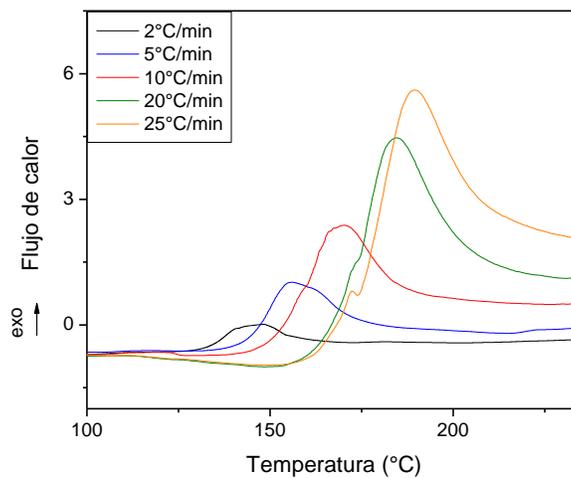


Fig. III.2. Termogramas dinámicos de la resina furánica.

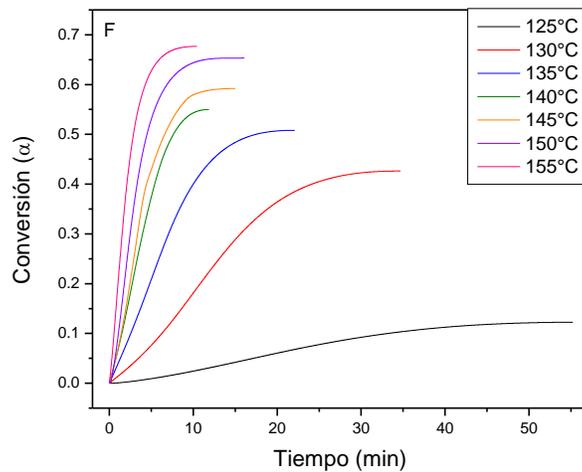


Fig. III.3. Curvas de conversión isotérmicas vs. tiempo.

Los valores de conversión de gelación obtenidos a partir de las curvas isotérmicas  $\alpha$  vs.  $T$  resultaron casi independientes de la temperatura, hecho que permite validar el principio isoconversional [12-13].

Un valor estimado de energía de activación aparente se calculó de la pendiente del gráfico lineal de  $\ln(t_{gel})$  vs.  $1/T_c$ , asumiendo válida la ecuación de Arrhenius. También se aplicó el método de Kissinger para obtener un valor global de E de la pendiente del gráfico lineal. Tal como se observa en la Tabla III. 1, ambos valores difieren considerablemente entre sí, a pesar de las excelentes correlaciones lineales, indicando que E podría variar a lo largo de la reacción.

Tabla III.1. Energía de activación global obtenida por el análisis de los tiempos de gelación y mediante el método de Kissinger.

Método	Análisis por gelación	Método de Kissinger
E global (kJ/mol)	88,0	72,5
Coefficiente de correlación lineal (R)	0,995	0,986

Cuando se aplica el método de Ozawa a los resultados experimentales, se obtienen buenas correlaciones lineales ( $R > 0,98$ ), lo cual indica que los valores de E resultan independientes de la velocidad de calentamiento utilizada. Sin embargo, la Ecuación III.d se deriva sin asumir cambios

en el modelo cinético ni en  $E$  durante el transcurso de la reacción [6] y la solución de la integral exponencial se calcula mediante la aproximación de Doyle (existe información adicional disponible en bibliografía,[14]). No obstante, estas hipótesis asumidas se invalidan dado que el perfil de  $E$  obtenido con este método no es constante en todo el intervalo de conversión, tal como se observa en la Figura III.4.

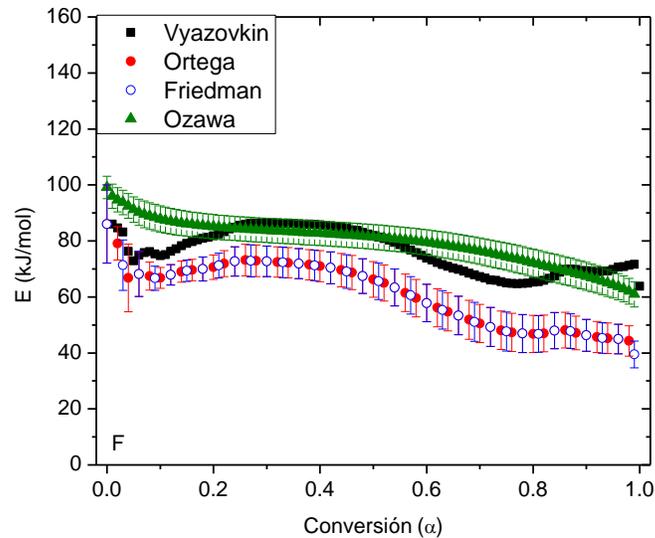


Figura III.4. Perfiles de  $E$  obtenidos para la resina F mediante los métodos de Vyazovkin, Ortega, Friedman y Ozawa, para  $\Delta\alpha=0,01$ .

Por lo tanto, para determinar la variación de  $E$  con el grado de avance de la reacción, se aplicaron los restantes métodos mencionados anteriormente, que no suponen una  $E$  independiente del grado de curado. Las curvas que representan la variación de  $E$  con la conversión se muestran en la Figura III.4. Se observa que los métodos de Friedman y Vyazovkin generan perfiles de  $E$  más sensibles a los cambios en el mecanismo de curado. Aunque la tendencia de las curvas resulta similar con ambos métodos, existen diferencias en los valores absolutos que pueden deberse a las diferencias en los cálculos matemáticos que derivan en cada expresión numérica, y las inestabilidades del método de Friedman [15]. De hecho, Wang y col. [7] también obtuvieron funciones  $E_\alpha$  más exactas utilizando los métodos de Friedman y Vyazovkin debido a que no utilizan fórmulas de aproximación.

El método de Ortega también detecta variaciones de E con  $\alpha$  al integrar la ecuación de velocidad en pequeños intervalos respecto del tiempo. Es notable la concordancia exacta entre las curvas del método de Friedman y el de Ortega cuando  $\Delta\alpha=0,01$ . Este hecho resulta predecible, dada la limitación de  $\Delta\alpha$ , que debe ser suficientemente pequeño para que se pueda asumir que E es constante en dicho intervalo. Es de esperar entonces, que cuando  $\Delta\alpha$  disminuye en el método de Ortega, dicho intervalo tienda al término diferencial ( $d\alpha$ ) utilizado en el método de Friedman. Por lo tanto, el factor clave para obtener un perfil de E adecuado parece ser la correcta selección de los intervalos de datos.

Como consecuencia de estos análisis, la exactitud y sensibilidad de estos métodos se optimizaron mediante la evaluación de las variables que puedan minimizar los errores durante los cálculos numéricos. Con este propósito, las curvas de  $E_\alpha$  vs.  $\alpha$  se recalcularon para diferentes  $\Delta\alpha$ , teniendo en cuenta que la elección de este intervalo es generalmente un compromiso entre la exactitud y el ruido de las señales. Efectivamente, se encontró que tanto la tendencia de las curvas como su valor absoluto se ven afectados notablemente por la selección del intervalo de conversión como se observa en la Figura III.5; y los resultados experimentales confirman que la precisión de estos métodos depende fuertemente de la evaluación precisa de  $\Delta\alpha$  o  $T_{\alpha-\Delta\alpha}$  y  $T_\alpha$  [10].

En general, el perfil de E se mantiene aproximadamente constante si se usa un máximo de  $\Delta\alpha=0,05$ . Sin embargo, si los métodos isoconversionales se utilizan a fin de revelar cambios en la cinética de curado o elucidar mecanismos de curado, sería adecuado utilizar por lo menos un  $\Delta\alpha$  máximo de 0,02. Una mayor disminución en el intervalo hasta  $\Delta\alpha=0,01$  no incrementa el ruido, pero tampoco se observan mejoras significativas en las curvas del perfil. Por lo tanto, se considera que  $\Delta\alpha=0,02$  es el intervalo óptimo para utilizar en la aplicación de los modelos.

Para evaluar la exactitud de los diferentes métodos, las curvas experimentales de conversión vs. temperatura se compararon con las curvas predichas por los modelos, según los valores de E obtenidos. La Figura III.6 muestra la concordancia de las predicciones de los modelos con las curvas experimentales.

Se calculó además un parámetro de correlación C, que varía entre 0 y 1, donde 1 representa la coincidencia exacta entre los valores experimentales y los predichos por cada modelo.

$$C = 1 - \frac{|T_{medido} - T_{predicho}|}{T_{medido}} \quad (10)$$

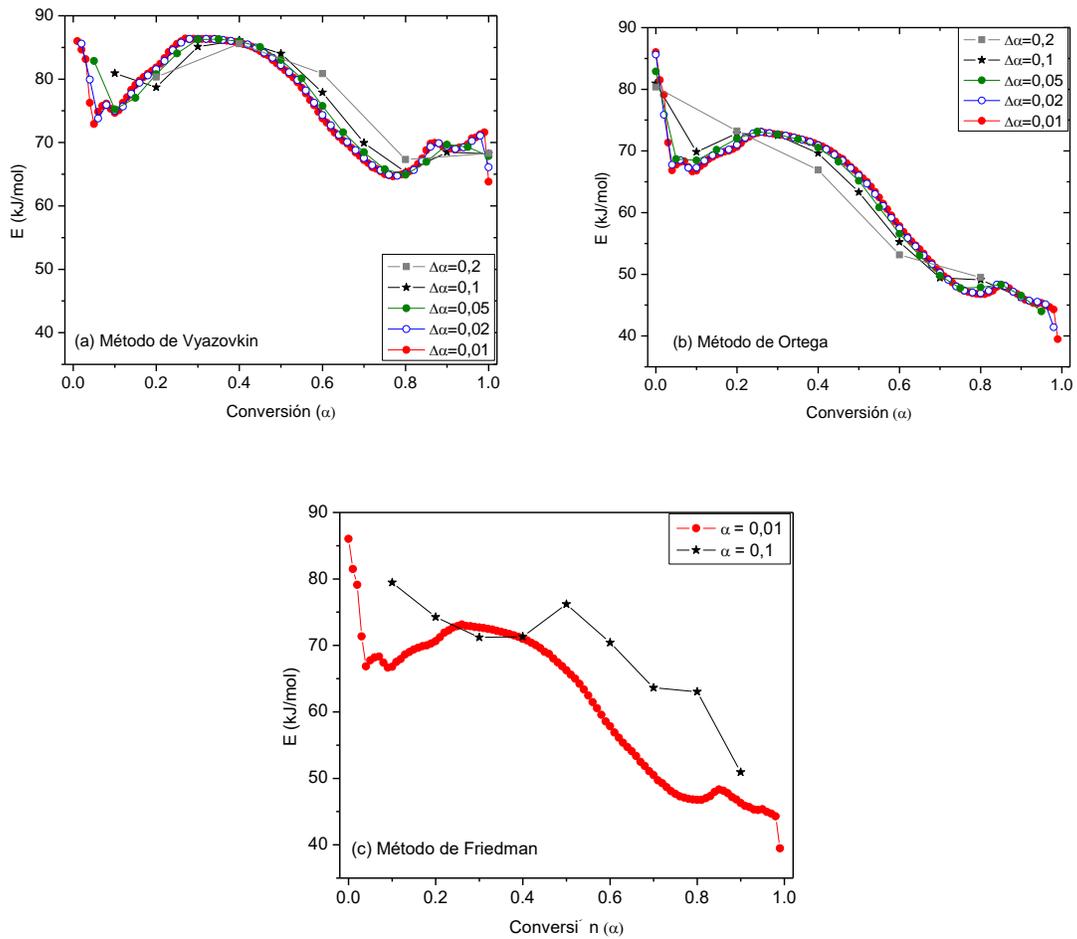


Figura III.5. Perfiles de E para la resina F obtenidos aplicando diferentes  $\Delta\alpha$  con los métodos de (a) Vyazovkin, (b) Ortega y (c) Friedman.

Se encontró que las predicciones del método de Vyazovkin proveen las mejores correlaciones con las curvas experimentales (Tabla III.2) por lo que se optó por dicho método para los análisis posteriores.

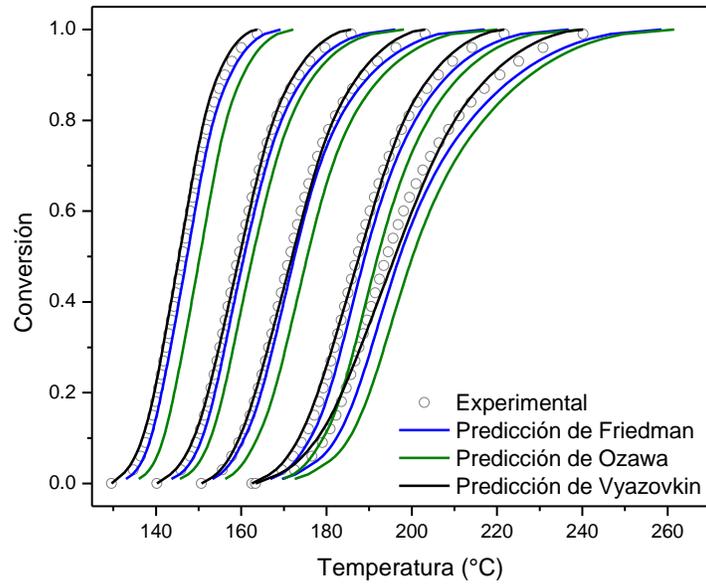


Figura III.6. Curvas de conversión –temperatura experimentales y las predicciones de cada método a distintas velocidades de calentamiento.

Tabla III.2. Parámetros de ajuste para la correlación entre las curvas experimentales y las predichas por cada método para la resina F.

Método	Vyazovkin	Friedman	Ortega	Ozawa
R	<b>0.9948</b>	0.9832	0.9832	0.9704

Una vez determinado que la curva obtenida por el método de Vyazovkin es la que mejor representa la variación de E con la conversión durante el curado térmico de la resina furánica, se intentaron dilucidar los procesos asociados a dichas variaciones de E.

Se reportó [12] que cuando el calor parcial corresponde a alturas en el termograma menores al 5% de la altura del máximo del pico; existen errores significativos que afectan los parámetros cinéticos en ese rango. Por lo tanto, las medidas iniciales hasta  $\alpha \approx 0.02$  pueden presentar desviaciones importantes por lo que no se tomaron en cuenta en el siguiente análisis basado en el perfil de Vyazovkin de la Figura III.4.

Varios autores [16-17] que han analizado perfiles de sistemas similares, reportaron que un descenso inicial de E puede estar ligado a un mecanismo regido por el aumento de viscosidad a

conversiones bajas. Esto mismo se observa en el perfil de Vyazovkin de la Figura III.4. A medida que la reacción avanza, el aumento de viscosidad que deriva en el decrecimiento de la curva está contrarrestado por las reacciones de adición y condensación que siguen sucediendo, incrementando el entrecruzamiento con el grado de conversión [18]. Tal como se detalló en el Capítulo II, esta secuencia de reacciones de adición entre fenol y furfural comienza durante la síntesis del prepolímero, dando lugar a especies capaces de sustituir las posiciones activadas del fenol o reaccionando entre sí para formar puentes éteres. El proceso continúa durante la etapa de curado, aumentando el grado de sustitución y entrecruzamiento. Este tipo de reacciones competitivas da lugar a una tendencia creciente en las curvas de E. Luego de alcanzar una conversión  $\alpha \approx 0.1$  estas reacciones de entrecruzamiento se vuelven preponderantes en la resina F, por lo que se observa una tendencia creciente. A medida que aumenta la conversión, la curva alcanza un pico máximo que podría indicar que las reacciones de adición están limitadas o casi completas [19]. Por último, el progresivo incremento a conversiones relativamente altas podría deberse a la acción simultánea de nuevos procesos iniciados con mecanismos de reacción diferentes. Una desviación similar de la curva decreciente fue reportada previamente [14, 16, 19]. En esta etapa, uno de los procesos más probables podría ser la descomposición de puentes éteres para formar puentes C-H más estables, tal como muestra la Figura III. 7.

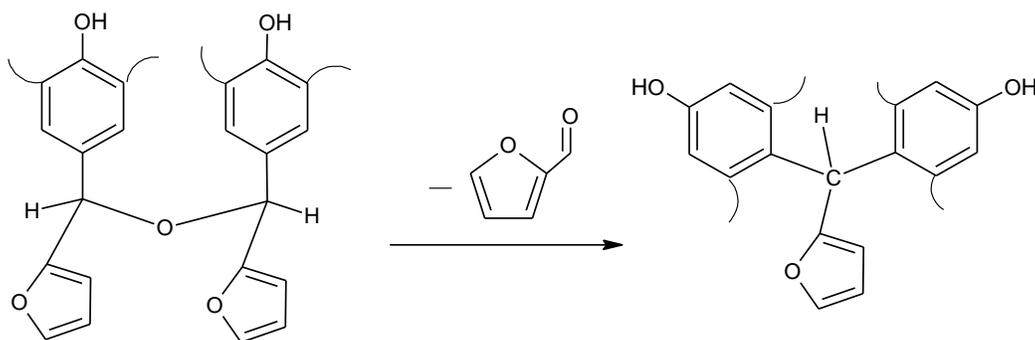


Figura III. 7. Descomposición de puentes éteres con liberación de furfural.

La evolución de puentes éteres se analizó mediante FTIR siguiendo la variación de la doble banda asignada al estiramiento simétrico y antisimétrico C-O en  $1094$  y  $1105\text{ cm}^{-1}$  [20] con la temperatura de curado. La Figura III.8 muestra un decrecimiento abrupto del contenido de puentes éteres a partir de los  $140^\circ\text{C}$ . Contando con las curvas de conversión – temperatura adecuadas obtenidas también a  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , fue posible correlacionar la evolución de los grupos

funcionales con la temperatura, así como con los cambios en E. De hecho, se observa un pequeño pico de E cerca de  $\alpha=0,85$  ( $\sim 150^\circ\text{C}$ ), y parece probable que en este rango de temperaturas ocurra efectivamente la descomposición de puentes.

Luego, la curva (Figura III.4) decrece nuevamente dado que ocurre una transición en el mecanismo de control cinético, de químico a difusional. Cuando la temperatura de curado iguala la temperatura de transición vítrea del sistema, el material vitrifica y la polimerización prácticamente se detiene porque la movilidad molecular decrece dramáticamente. Esta transición debería disminuir E en las últimas etapas, a medida que se incrementa  $\alpha$  [21].

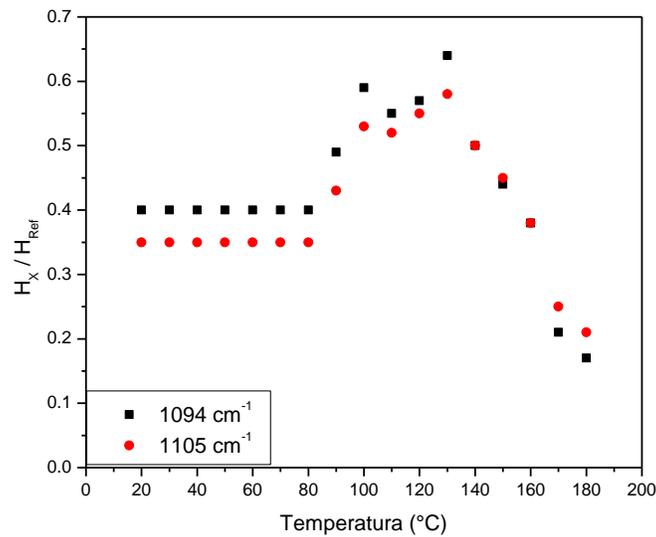


Figura III.8. Evolución de los puentes éteres con la temperatura de curado, medido como altura normalizada de los picos en FTIR.

### c. Conclusiones parciales

Se aplicaron diferentes métodos isoconversionales para calcular la energía de activación de la etapa de curado de la resina furánica. Como resultado del análisis comparativo, se determinó que el método de Ozawa no resulta útil para este sistema ya que la variación de E con el avance de reacción invalida las suposiciones asumidas en el método.

El análisis numérico de Vyazovkin provee el método más adecuado para analizar la variación de E con el grado de conversión de este sistema. Aunque el método de Ortega consta de cálculos matemáticos algo más sencillos, su precisión está más afectada por el  $\Delta\alpha$  seleccionado. El método de Friedman provee un buen perfil de E, si los intervalos de conversión son suficientemente pequeños, de modo que las curvas resultantes coinciden con las del método de Ortega. Sin embargo, las interferencias por ruido pueden introducir errores asociados con los cocientes instantáneos empleados en los cálculos, y las curvas que predice el modelo no ajustan a los datos experimentales tan precisamente como lo hacen aquellas obtenidas mediante el método de Vyazovkin.

Por lo tanto, la curva obtenida con el método de Vyazovkin se utilizó para interpretar los cambios de E con el grado de avance de la reacción de curado. Aunque el decrecimiento inicial de E se atribuye al aumento de viscosidad, esta tendencia es contrarrestada por el incremento de E asociado a la continuación de las reacciones de adición y condensación que se vuelven preponderantes en las etapas intermedias del curado. A conversiones mayores, la presencia de un leve pico revela la ocurrencia de nuevos procesos, posiblemente relacionados con la descomposición de puentes éteres. Estas observaciones se corroboraron mediante FTIR, correlacionando con las curvas de conversión y temperatura.

De esta manera, el análisis cinético permitió obtener información valiosa sobre el curado de la resina furánica, que además derivó en un análisis profundo sobre la exactitud de los métodos empleados para la obtención de parámetros cinéticos característicos de sistemas termorrígidos.

### Capítulo III – Referencias

- [1] Patel RD, Patel RG, Patel VS, Pearce EM. Kinetic investigation on the curing of phenol-furfural resin by differential scanning calorimetry. *Journal of Applied Polymer Science*. 1987;34:2583-9.
- [2] Alonso MV, Oliet M, Pérez JM, Rodríguez F, Echeverría J. Determination of curing kinetic parameters of lignin-phenol-formaldehyde resol resins by several dynamic differential scanning calorimetry methods. *Thermochimica Acta*. 2004;419:161-7.
- [3] Kissinger HE. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*. 1957;29:1702-6.
- [4] Boey FYC, Qiang W. Experimental modeling of the cure kinetics of an epoxy-hexaaminhydro-4-methylphthalicanhydride (MHHPA) system. *Polymer*. 2000;41:2081-94.
- [5] Ozawa T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data *Bulletin of The Chemical Society of Japan* 1965;38:1881-6.
- [6] Criado JM, Sánchez-Jiménez PE, Pérez-Maqueda LA. Critical study of the isoconversional methods of kinetic analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2008;92:199-203.
- [7] Wang J, Laborie M-PG, Wolcott MP. Comparison of model-free kinetic methods for modeling the cure kinetics of commercial phenol-formaldehyde resins. *Thermochimica Acta*. 2005;439:68-73.
- [8] Vyazovkin S. Model-free kinetics: Staying free of multiplying entities without necessity. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2006;83:45-51.
- [9] Vyazovkin S. Modification of the integral isoconversional methods to account for variation in the activation energy. *Journal of Computational Chemistry*. 2001;22:178-83.
- [10] Ortega A. A simple and precise linear integral method for isoconversional data. *Thermochimica Acta*. 2008;474:81-6.
- [11] Pascault J, Sautereau H, Williams R. Thermosetting polymers. In: Dekker M, editor. New York, USA2002.
- [12] Alonso MV, Oliet M, García J, Rodríguez F, Echeverría J. Gelation and isoconversional kinetic analysis of lignin-phenol-formaldehyde resol resins cure. *Chemical Engineering Journal*. 2006;122:159-66.
- [13] Pérez JM, Oliet M, Alonso MV, Rodríguez F. Cure kinetics of lignin-novolac resins studied by isoconversional methods. *Thermochimica Acta*. 2009;487:39-42.
- [14] He G, Riedl B. Phenol-urea-formaldehyde cocondensed resol resins: Their synthesis, curing kinetics, and network properties. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2003;41:1929-38.
- [15] Maciejewski M. Computational aspects of kinetic analysis.: Part B: The ICTAC Kinetics Project: the decomposition kinetics of calcium carbonate revisited, or some tips on survival in the kinetic minefield. *Thermochimica Acta*. 2000;355:145-54.
- [16] Tejado A, Kortaberria G, Labidi J, Echeverria JM, Mondragon I. Isoconversional kinetic analysis of novolac-type lignophenolic resins cure. *Thermochimica Acta*. 2008;471:80-5.
- [17] Vyazovkin S, Sbirrazzuoli N. Effect of viscosity on the kinetics of initial cure stages. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2000;201:199-203.
- [18] Rivero G, Vázquez A, Manfredi LB. Synthesis and characterization of nanocomposites based on a furan resin. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010;117:1667-73.
- [19] He G, Riedl B, Ait-Kadi A. Curing process of powdered phenol-formaldehyde resol resins and the role of water in the curing systems. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003;89:1371-8.
- [20] Rockniak C, Biernacka T, Skarzynski, M. Some properties and chemical structure of phenolic resins and their derivatives. *Journal of Applied Polymer Science*. 1983;28:531-42.

[21] Sbirrazzuoli N, Vyazovkin S. Learning about epoxy cure mechanisms from isoconversional analysis of DSC data. *Thermochimica Acta*. 2002;388:289-98.

## IV) Obtención de recubrimientos

La obtención de recubrimientos furánicos adecuados no resultó sencilla y estuvo regida mayormente por dos factores. En primer lugar, la naturaleza viscosa del prepolímero dificultó su aplicación sobre sustratos metálicos para obtener películas delgadas y homogéneas. Por otro lado, el ciclo de curado debió optimizarse, ya que los productos volátiles generados durante el curado térmico favorecen la formación de burbujas, dejando huecos en el material que deterioran enormemente sus propiedades finales.

Con la información recabada por DSC, se evaluaron diversos procedimientos experimentales para optimizar la etapa del curado térmico, obtener un material manipulable y así efectuar su caracterización. Asimismo, se procuró la obtención de películas delgadas homogéneas sobre sustratos metálicos.

En la segunda parte de este Capítulo, se obtuvieron recubrimientos delgados a partir de soluciones de una resina fenólica que se desea reemplazar, a modo comparativo. Se estudiaron a su vez las variables más representativas que permiten un mejor control del proceso de recubrimiento del sustrato metálico por *dipping* (proceso de inmersión-extracción).

### d. Materiales y métodos

Tras disolver el catalizador de hexametilentetramina (HMTA) sólida en el prepolímero furánico a 110°C, se intentó inicialmente realizar el tratamiento de curado en *bulk* por moldeo en prensa con temperatura. Se ensayaron diversos procedimientos variando el rango y las rampas de presión y temperatura. No obstante, debido a la generación de burbujas por los productos volátiles, el material obtenido resultó sumamente poroso. Se intentó también depositar manualmente una película de la resina sobre los sustratos metálicos, pero la gran viscosidad de la mezcla impidió conseguir películas delgadas y homogéneas. Como alternativa, se evaluó la posibilidad de utilizar

solventes que permitan una mejor aplicación sobre el sustrato y se modificaron diversas variables para obtener recubrimientos óptimos.

Como sustratos, se utilizaron placas de hojalata producidas industrialmente por el proceso Ferrostan, provistas por SIDERAR SAIC y placas de aluminio 6063 – T6, pulidos con lija #2500.

Luego de la síntesis del prepolímero furánico (F), éste se calentó a 110°C para disolver un 12% p/p de catalizador. Posteriormente, la mezcla se disolvió en acetona, dado que este solvente permite la disolución completa del prepolímero, dando lugar a un líquido negro homogéneo. Las placas metálicas se recubrieron por el método de *dipping* con las soluciones de resina, a temperatura ambiente. Se sumergieron y extrajeron a velocidad controlada, manteniendo cada placa dentro de la solución durante 4 segundos. Tras la evaporación del solvente residual casi instantánea, se procedió al curado térmico la resina furánica en estufa, desde temperatura ambiente hasta 180°C. En este caso, al tratarse de películas muy delgadas un tratamiento térmico más corto fue suficiente para completar el curado. En el desarrollo de este Capítulo se detallan los ciclos utilizados.

Se estudiaron diversas variables experimentales, tales como:

- tipo de sustrato: hojalata y aluminio
- rugosidad del sustrato de aluminio: comparación cualitativa de los recubrimientos sobre placas lijadas a mano con papeles de lija de distinta granulometría.
- tipo de solvente
- concentración de la solución: 2,5%, 5%, 7,5%, 10%, 15% y 20% p/p
- velocidad de *dipping*: 25, 50 y 100 cm/min

Una vez obtenidas las variables óptimas, se procedió a la obtención de recubrimientos fenólicos (P) similares mediante el mismo procedimiento, a fines comparativos. Se sintetizó una resina fenólica de tipo resol a partir de una solución acuosa 37% p/p de formaldehído (Cicarelli®) y fenol (Anedra®), con una relación molar formaldehído/fenol 1.3. La síntesis se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable conectado a un agitador y un condensador a reflujo. Se ajustó el pH=9 con una solución de NaOH 40% p/p y se mantuvo la temperatura controlada a 90°C durante 2 horas. Luego, la mezcla se neutralizó con una solución de ácido bórico hasta pH=6.8-7. Análogamente, se preparó una solución 10% p/p en acetona con este prepolímero y se depositó en el sustrato metálico mediante *dipping* a diferentes velocidades, manteniendo cuatro segundos en inmersión.

Posteriormente las placas se curaron térmicamente en estufa desde temperatura ambiente hasta 190°C.

Los materiales se denominaron P (fenólicas) o F (furánicas), seguidos por el número correspondiente a la velocidad de *dipping* expresada en cm/min.

La viscosidad inicial de las soluciones al 10% p/p se midió en un Reómetro Anton Paar Physica MCR 301 (CC27) a 20°C, en configuración de cono concéntricos. Se realizó un ensayo de viscosidad estacionaria entre 1 y 100 rpm, a partir de 20 ml de muestra de cada solución.

Los espesores de las resinas furánicas se midieron por observación directa de la sección transversal, con un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-6460LV. Previamente los recubrimientos se fracturaron criogénicamente y las superficies laterales se recubrieron con una capa de oro de 300 Å. Sin embargo, dada la diferencia de viscosidad entre los materiales, el mismo procedimiento para obtener placas con resinas fenólicas dio lugar a recubrimientos de espesores notablemente menores, que no pudieron ser determinados claramente de este modo. Por lo tanto, en este caso se utilizó el método del Calotest® para medir los espesores. Cada medida se realizó por triplicado. Las placas cubiertas se desgastaron por rotación con esferas de acero de 30 mm de diámetro en una unidad Calotest Compacta de CSM Instruments operando a 2500 rpm durante 2 minutos, con una suspensión abrasiva con partículas de 0,2 µm. La huella dejada sobre la superficie se observó con microscopio óptico metalográfico y se calcularon los espesores aplicando una relación geométrica establecida por el fabricante (SCM Instruments, Calotest Technical Features, 2004). La medida de los espesores (h) está dada por la Ecuación IV.a:

$$h = \frac{xy}{2R} \quad \text{(IV.a)}$$

donde h es el espesor, R el radio de la bola de acero utilizada para efectuar la abrasión controlada y las dimensiones de x e y se detallan en la Figura IV. 1.

La evaluación del poder cubritivo de los recubrimientos sobre las placas metálicas se realizó mediante fotografías en un microscopio óptico de reflexión óptico Olympus PM63, digitalizadas con un software NIH Image 1,61.

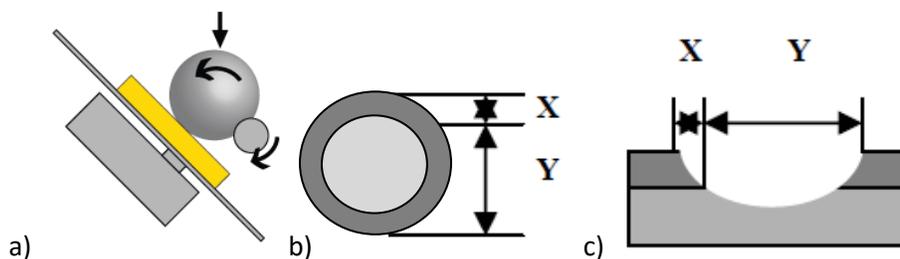


Figura IV.1. Funcionamiento del Calotest: a) bola de acero inoxidable de radio R que gira sobre la muestra, b) vista desde arriba y (c) sección transversal del cráter que permite medir el espesor (h).

### e. Resultados y discusión

#### Ciclos de curado térmico para la resina furánica en *bulk* y como recubrimiento delgado

El ciclo térmico (1) más aceptable para el curado en estufa de la resina furánica en *bulk* contó con rampas de temperatura de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y periodos de 3 h a temperatura constante de: 60, 80, 100, 110, 120, 130, 140, 160 y  $180^{\circ}\text{C}$ . Aún así, es posible encontrar pequeñas burbujas que alteran la performance de los materiales para su utilización en *bulk* (Figura IV.2).



Figura IV.2. Sección transversal de un placa de resina furánica curada mediante el ciclo (1)

Sin embargo, un ciclo de curado más rápido (2) fue suficiente para las películas delgadas, constando de rampas de temperatura de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y periodos de 30 minutos a temperatura constante de  $120$  y  $180^{\circ}\text{C}$ . A modo de comprobación, se curaron placas recubiertas por *dipping* con los ciclos (1) y (2), (Figura IV.3) y el aspecto final fue prácticamente el mismo, logrando un curado completo, lo cual fue confirmado por la ausencia de calor residual en barridos dinámicos de DSC del material final.

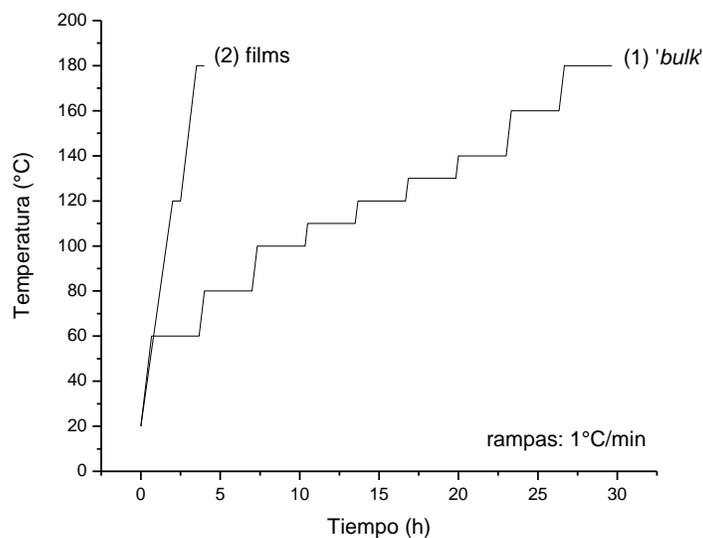


Figura IV.3. Tratamientos térmicos más adecuados para el curado de resinas furánicas (1) en *bulk* y (2) como películas delgadas.

#### Obtención de recubrimientos de resina furánica

El prepolímero furánico posee una excelente solubilidad en acetona, y buena solubilidad en etanol. Sin embargo, no es soluble en solventes de polaridad demasiado alta o demasiado baja, como por ejemplo agua o tolueno.

Respecto a la obtención de películas furánicas, tras una evaluación cualitativa de los recubrimientos curados resultantes (Figura IV.4), se decidió utilizar soluciones de acetona 10% p/v y sustratos lijados hasta lija N°2500; ya que fueron estas las condiciones que permitieron obtener recubrimientos levemente más parejos y con menos defectos (Figura IV.5). Cabe destacar que los recubrimientos obtenidos a partir de soluciones etanólicas también fueron sumamente satisfactorios y con gran poder cubritivo. La selección de acetona como solvente a utilizar se debió únicamente a la levemente mayor solubilidad de las resinas en este solvente frente al etanol.



Figura IV.4. Recubrimientos obtenidos por *dipping* a partir de soluciones de concentración creciente de prepolímero en acetona: 2,5%, 5%, 7,5%, 10%, 15% y 20% p/p.

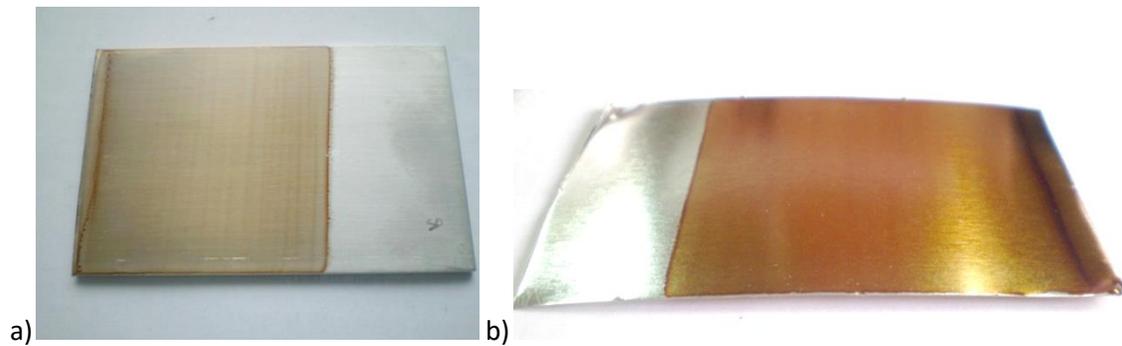


Figura IV.5. Fotografías del aspecto final de los recubrimientos curados sobre a) aluminio y b) hojalata.

Las fotografías de la Figura IV.6 obtenidas con un microscopio óptico metalográfico permiten apreciar el buen poder cubritivo de las resinas tanto sobre sustratos de aluminio como sobre hojalata en estas condiciones. Se puede observar que la película de recubrimiento copia la topografía del sustrato, y es capaz de recubrir zonas defectuosas como poros y ranuras. No se observan cambios apreciables en la apariencia superficial de las placas recubiertas por *dipping* con diferentes velocidades de extracción de *dipping*.

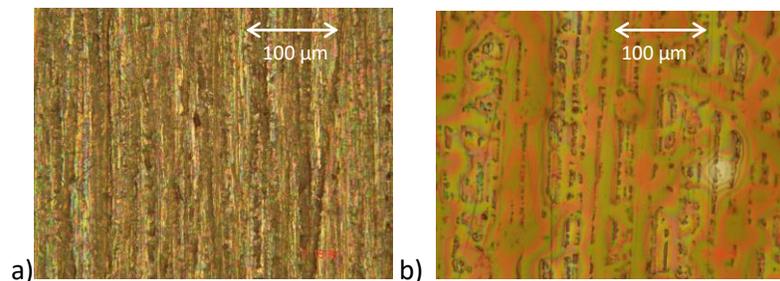


Figura IV.6. Micrografías ópticas del recubrimiento furánico sobre sustratos de a) aluminio y b) hojalata, efectuadas por *dipping* a 100 cm/min a partir de una solución 10% p/p en acetona.

### Espesores de los recubrimientos y comparación con la resina fenólica

Los espesores de los recubrimientos furánicos obtenidos con diferentes velocidades de *dipping* fueron medidos directamente mediante microscopías SEM (Figura IV.7).

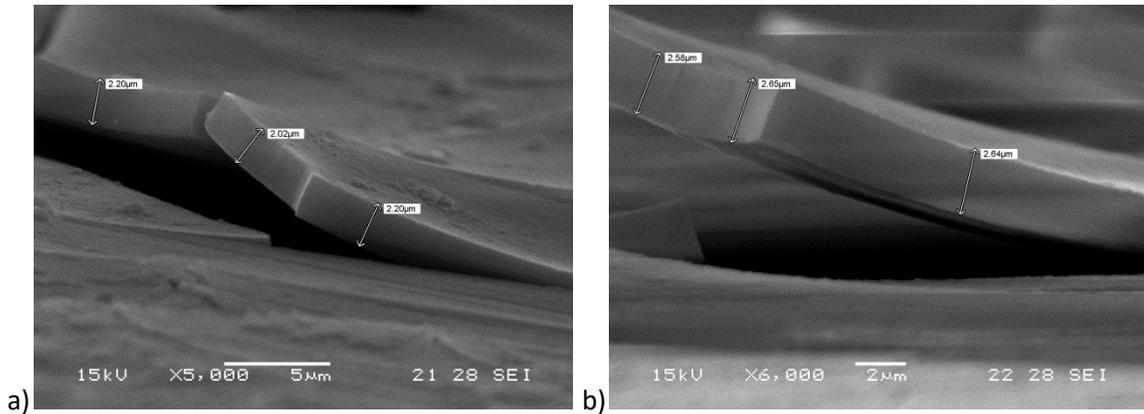


Figura IV.7. Micrografías SEM tras la fractura criogénica de los recubrimientos furánicos (a) F50 y (b) F100, y la medición de sus espesores.

Sin embargo, no fue posible utilizar este método para determinar con precisión los espesores de los recubrimientos de resina fenólica, notablemente más delgados. Se utilizó entonces el método de Calotest® descrito previamente. El espesor de la resina F se midió por ambas técnicas y se verificó la validez del método. La Tabla IV.1 presenta los espesores de cada tipo de recubrimiento obtenidos en particular a una velocidad de *dipping* de 50 y 100 cm/min. Se pueden observar las notables diferencias en el espesor de ambas resinas, aún habiendo sido preparadas a partir de soluciones de igual concentración, a la misma temperatura y con las mismas velocidades de *dipping*. Según lo esperado, para ambas resinas se obtienen mayores espesores cuando las velocidades de *dipping* son mayores.

Tabla IV.1. Espesores de cada tipo de recubrimiento

	Resina	Velocidad de <i>dipping</i> (cm/min)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Método de medición de espesores
P-100	Fenólica	100	$0,29 \pm 0,08$	Calotest®
P-50	Fenólica	50	$0,24 \pm 0,08$	Calotest®
F-100	Furánica	100	$2,62 \pm 0,04$	SEM
F-50	Furánica	50	$2,14 \pm 0,10$	SEM

El proceso de recubrimiento por *dipping* está controlado por diferentes fuerzas, tales como la gravitacional, la inercia de la capa límite del líquido, la capilaridad y el arrastre viscoso [1-3]. Ésta última es la fuerza que mueve la solución de líquido hacia arriba con el sustrato, y es proporcional a la viscosidad del líquido y la velocidad de extracción del sustrato de la solución. Por lo tanto, al incrementar la viscosidad del líquido ( $\eta$ ) o la velocidad de extracción ( $U$ ), se obtienen recubrimientos más gruesos.

La velocidad de extracción de la muestra de la solución ( $U$ ) suele ser el parámetro más utilizado para controlar el espesor ( $h$ ), ya que generalmente se relacionan mediante una ley de potencia, de forma:  $h \propto U^x$ . El paralelismo obtenido para ambos recubrimientos en la Figura IV.8 (con un exponente cercano a 0,3 en ambos casos) permite señalar que en el proceso de *dipping*, la dependencia con la velocidad de extracción es la misma en ambos sistemas. Existen modelos ideales como el de Landau y Levy [1] basados en la hidrodinámica de un líquido newtoniano que sugieren que el proceso puede estar gobernado principalmente por velocidad y viscosidad (Ecuación IV.b), o por tensión superficial (Ecuación IV.c):

$$h = 0.8 \left( \frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2} \quad \text{(IV.b)} \quad h = 0.94 \frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad \text{(IV.c)}$$

donde  $h$  es el espesor del recubrimientos,  $\eta$  es la viscosidad de la solución,  $U$  es la velocidad de extracción,  $\rho$  es la densidad de la solución y  $\gamma_{LV}$  es la tensión superficial. Este valor de  $x=0,3$  no coincide exactamente con el valor predicho por las ecuaciones IV.b y IV.c ( $x=1/2$  ó  $x=2/3$ , respectivamente) indicando que ninguno de los dos modelos refleja exactamente las dependencias del proceso. Estas desviaciones son sumamente usuales para sistemas reales. De hecho, se han reportado valores de  $x$  en un rango entre 0 y 1, dependiendo de las propiedades de la solución y otras condiciones experimentales del proceso [4]. Efectivamente, se ha reportado que los efectos de la evaporación del solvente desestimados en el modelo de Landau, juegan un papel fundamental para la correcta estimación de espesores [5]. El propósito de este Capítulo no es la determinación exacta del peso de cada variable en particular sino que se limita a la obtención de las correlaciones de la Figura IV.8 para poder validar las comparaciones y estimar los recubrimientos resultantes según la velocidad de extracción  $U$ .

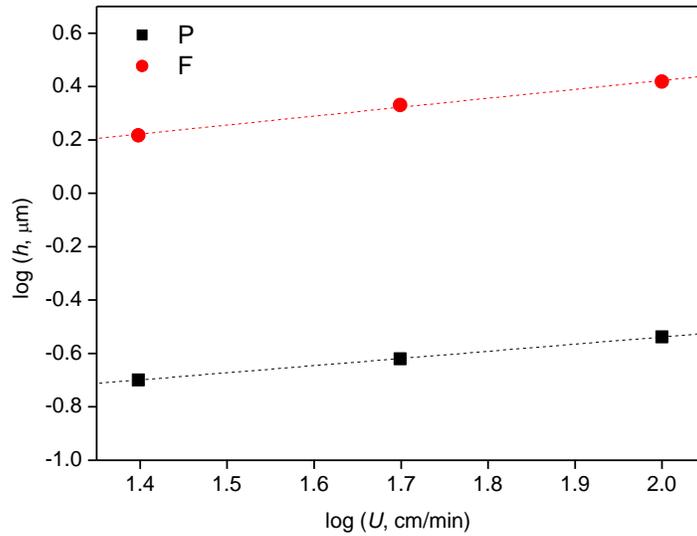


Figura IV.8. Correlación entre la velocidad de extracción (25, 50 y 100 cm/min) y los espesores resultantes de los recubrimientos a partir de soluciones fenólicas y furánicas.

A pesar de que ambos sistemas se rigen de igual manera frente a los cambios de dicha velocidad de extracción de *dipping*, poseen grandes diferencias en los valores absolutos de los espesores. Esto puede deberse a las viscosidades dispares de las soluciones 10% p/p de los diferentes prepolímeros:  $17,93 \pm 0,24$  cP para la solución de resina furánica (F) y  $3,95 \pm 0,12$  cP para la solución de resina fenólica (P). Por lo tanto, en estos sistemas es necesario ajustar tanto la velocidad de extracción U como la viscosidad.

## f. Conclusiones parciales

Tras optimizar los ciclos de curado, se fijaron las condiciones necesarias para obtener placas en *bulk* a tiempos largos, para minimizar la presencia de burbujas. Sin embargo, el curado de películas delgadas sobre sustratos metálicos se pudo realizar con un ciclo más corto, dando lugar a recubrimientos homogéneos con buen poder cubritivo. Es necesario destacar que si bien se seleccionaron ciertas condiciones experimentales por cuestiones prácticas, es posible obtener rangos de espesores diferentes manejando tanto la velocidad del *dipping* como la concentración de las soluciones de partida. Aunque este análisis se enfocó en soluciones de acetona, es posible también lograr buenos recubrimientos a partir de soluciones de etanol.

Con respecto al control de espesores, en este caso se fijaron la velocidad de extracción y la concentración de las soluciones, y se obtuvo una correlación óptima que permite predecir las dimensiones para un mismo sistema.

Sin embargo, al modificar la composición del sistema, aunque se buscó mantener la misma concentración de las soluciones, las diferencias de viscosidad resultaron cruciales para determinar el rango de espesores resultantes. Por esta razón, los recubrimientos de resinas fenólicas obtenidos fueron similares en calidad y poder cubritivo, pero notablemente más delgados.

## Capítulo IV – Referencias

- [1] Landau L, Levich B. Dragging of a liquid by a moving plate. Acta Physicochimica URSS. 1942;17:42-54.
- [2] Schunk P, Hurd A, Brinker C. Free-meniscus coating processes. In: Kistler SF, Schweizer PM, editors. Liquid film coating: scientific principles and their technological implications. London, UK: Chapman & Hall; 1997. p. 673-708.
- [3] Brinker CJ, Frye GC, Hurd AJ, Ashley CS. Fundamentals of sol-gel dip coating Thin Solid Films. 1991;201:97-108.
- [4] Yimsiri P, Mackley MR. Spin and dip coating of light-emitting polymer solutions: Matching experiment with modelling. Chemical Engineering Science. 2006;61:3496-505.
- [5] Hayes M, O'Brien BG. A model for gravity driven flow of a thin liquid–solid solution with evaporation effects. Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Physik. 2005;56:852-73.

## V) Caracterización mecánica: Nanoindentación comparativa

En general, los recubrimientos orgánicos usualmente representan un método conveniente y económico de protección efectiva de metales frente al desgaste y la corrosión. Tal como se mencionó en la Introducción, las resinas fenólicas poseen gran resistencia química, mínima expansión térmica, buena resistencia a la abrasión, al desgaste y a la corrosión [1-3]. Su uso aplicado a la protección de superficies incluye la combinación con resinas epoxi y poliéster para barnices de interiores [4] con epoxi o polímeros vinílicos en recubrimientos anticorrosivos y aislantes eléctricos, entre otros [5].

Una vez obtenida la resina furánica, y tras ajustar las variables experimentales que permiten su mejor obtención, curado y aplicación como recubrimientos, resulta indispensable comparar su desempeño con el de las resinas fenólicas comerciales, si se pretende proponerlas como potencial reemplazo de las mismas. El objetivo de este Capítulo es la comparación del comportamiento mecánico de ambas resinas sintetizadas, teniendo en cuenta las diferencias estructurales y fisicoquímicas que determinan el desempeño final de ambos materiales como recubrimientos.

Por lo tanto, los sistemas sustrato/recubrimiento se caracterizaron mediante el uso de técnicas de nanoindentación instrumentada, que resultan las más adecuadas para evaluar las propiedades elásticas y plásticas de películas delgadas debido a su capacidad de deformar los materiales localmente en una escala muy pequeña [6].

La indentación con sensor de profundidad, también llamada nanoindentación, combinada con pruebas de rayado, parecen ser las técnicas más apropiadas para caracterizar el comportamiento mecánico de recubrimientos delgados depositados sobre sustratos [6-9]. En la prueba de nanoindentación, una punta de geometría bien definida se inserta en la superficie del material, mientras que se registran la fuerza aplicada y el desplazamiento de la punta. Usando el método de análisis propuesto por Oliver y Pharr [10], es posible determinar las propiedades plásticas y elásticas cerca de la superficie a partir de los resultados de nanoindentación. Este enfoque es el más utilizado y fue aplicado exitosamente en varias oportunidades para caracterizar *films* poliméricos [11-12]. En los ensayos de nanorayado, la punta se mueve a lo largo de la superficie mientras se aplica una fuerza normal constante o progresiva. La fuerza tangencial y el

desplazamiento normal se registran para obtener los perfiles de fuerza y penetración, coeficientes de fricción, etc. Estas pruebas se han aplicado efectivamente para determinar la resistencia al rayado y estudiar la deformación de polímeros cercana a la superficie [13]. Además, es posible evaluar la fuerza de adhesión para el sistema recubrimiento/sustrato, dado que el despegue ocurre en la interface como respuesta a la carga aplicada [6, 11].

#### **g. Materiales y métodos**

La preparación de los recubrimientos furánico y fenólico se describió previamente. Cabe destacar que para este tipo de ensayos fue necesario pulir las placas de aluminio 6063-T6 con suspensiones de alúmina de 0,05  $\mu\text{m}$  para que las rugosidades no interfieran significativamente en las medidas efectuadas. Las resinas se depositaron mediante *dipping* a 50 y 100 cm/min, manteniendo cuatro segundos en inmersión y posteriormente las placas se curaron térmicamente, tal como se detalló en el Capítulo IV. Los materiales se denominaron P (fenólicas) o F (furánicas) seguidos por el número correspondiente a la velocidad de *dipping*: P50, P100, F50 y F100.

La reacción de curado de ambas resinas se siguió *in situ* por FTIR en un equipo Mattson Genesis II en modo de transmisión con horno térmico. Los espectros se barrieron cada 10°C entre 600 y 4000  $\text{cm}^{-1}$  desde temperatura ambiente hasta 180°C (para la resina furánica) o 190°C (para la fenólica). La línea de base se corrigió manualmente y se utilizó la banda a 1605  $\text{cm}^{-1}$  para normalizar los espectros, correspondiente al estiramiento C=C de los anillos bencénicos que se espera se mantenga constante [14].

A partir de placas de resina curadas entre vidrios previamente tratados con desmoldante de silicona (Siliar S.A. Argentina), se cortaron prismas de 2x3x25 mm del material en *bulk*. Se llevaron a cabo análisis mecánico-dinámicos (DMA) en un equipo Perkin Elmer UNIX DMA 7 a 10°C/min de 15 a 300°C con una frecuencia de 1 Hz. La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se determinó como el máximo de la curva de  $\tan \delta$ . Los resultados son el promedio de tres réplicas.

La determinación del ángulo de contacto estático se realizó mediante el método de la gota apoyada, colocando gotas de 5  $\mu\text{l}$  de agua bidestilada en la superficie de las placas recubiertas. Se realizaron seis repeticiones para cada material y luego de 2 minutos de estabilización se midieron

los ángulos en un equipo Ramé Hart model 500 Advanced Contact Angle Goniometer/Tensiometer con DROPImage Advanced Software.

Los ensayos de nanoindentación y nanorayado se efectuaron sobre las placas de aluminio recubiertas en un Triboindenter Hysitron equipado con un módulo Scanning Probe Microscope (SPM). Se llevaron a cabo indentaciones con control por carga con una punta de diamante tipo Berkovich estándar. Se aplicaron funciones de carga trapezoidales con carga máxima entre 0.1 y 9 mN; y por cada condición de carga se efectuaron 5 indentaciones en diferentes posiciones de cada muestra. Se aplicó un periodo de espera de 15 segundos en la carga máxima entre las etapas de carga y descarga para minimizar los efectos de *creep* en la curva de descarga [15-16]. El desplazamiento de la punta fue corregido por *drift* térmico con el procedimiento de rutina del equipo.

El análisis de calibración del área de la punta así como el cálculo del módulo elástico reducido ( $E_r$ ) y la dureza ( $H$ ) se efectuaron según el enfoque sugerido por Oliver y Pharr [10, 17], avalado por una gran cantidad de autores [18-19].  $E_r$  se relaciona directamente con el modulo de Young del material, según la Ecuación V.a:

$$E_r = \left[ \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \right]^{-1} \quad (\text{V.a})$$

donde el módulo de Young y el coeficiente de Poisson del indentador tienen valores de  $E_i = 1140$  GPa y  $\nu_i = 0.07$ ; mientras que  $E$  y  $\nu$  son las propiedades de las muestras. La rigidez de contacto ( $S$ ) se calculó a partir de la pendiente inicial de la curva de descarga. También se evaluó la resistencia a la deformación permanente a través del parámetro ( $P/S^2$ ), que relaciona la carga máxima ( $P$ ) con el cuadrado de la rigidez de contacto ( $S$ ) [12, 20].

Se efectuaron dos tipos de ensayos de nanorayado. En primer lugar, una punta de diamante tipo Berkovich se utilizó para obtener los coeficientes de fricción. Los ensayos se realizaron aplicando una carga constante de 100  $\mu\text{N}$ , una velocidad de deslizamiento de 0.33  $\mu\text{m/s}$  y un desplazamiento lateral de 10  $\mu\text{m}$ . El coeficiente de fricción aparente ( $\mu$ ) se calculó como el cociente de las fuerzas tangencial ( $F_x$ ) y normal ( $F_z$ ) medidas. Para cada muestra se realizaron 10 réplicas. Por otro lado, el segundo caso apunta a analizar el daño de la superficie durante la deformación por rayado de los recubrimientos furánicos. Se aplicó una rampa de carga creciente linealmente hasta 9 mN

(máximo posible experimentalmente) durante el deslizamiento de una punta esférica de 2  $\mu\text{m}$  de radio de curvatura a una velocidad de 0.33  $\mu\text{m/s}$ .

Mediante el registro continuo de la variación de carga en la indentación con la profundidad de penetración, la técnica de nanoindentación instrumentada provee gran cantidad de información cuantitativa que resulta sumamente valiosa para caracterizar el comportamiento mecánico de los materiales. Contrariamente a lo que ocurre con los materiales en *bulk*, la respuesta a la indentación de los recubrimientos delgados sobre sustratos no depende sólo de las propiedades mecánicas intrínsecas de la película y la geometría de la punta del indentador. Efectivamente, la distribución de tensiones por debajo de la misma se ve influenciada por el espesor de la película, las propiedades del sustrato y las características de adherencia entre ambos [21]. Debido a este proceso complejo de deformación no existen métodos estándar que permitan extraer las propiedades propias del recubrimiento aisladas, a partir de las curvas de nanoindentación, de manera directa. Por lo tanto, el análisis requiere de los valores de espesores reportados en el Capítulo IV.

## **h. Resultados y discusión**

### Caracterización estructural

Se analizaron las estructuras químicas de las resinas furánica (F) y fenólica (P), para comparar el grado de entrecruzamiento y evaluar su influencia en el desempeño mecánico.

La formación de resinas fenólicas comienza con la adición de formaldehído a las posiciones *orto* y *para* del fenol. Luego, las reacciones de condensación tienen lugar durante el curado, donde se forman puentes metileno y se liberan agua y formaldehído (Figura V.1) para generar una estructura entrecruzada [5], esquematizada en la Figura V.2(P). Las bandas en FTIR correspondientes al grado de sustitución de anillos bencénicos y los puentes metileno de las resinas fenólicas están bien documentadas en bibliografía [14]. Resulta interesante realizar el seguimiento de la variación de estos grupos funcionales a lo largo de la síntesis y el curado. En particular, los puentes metileno están vinculados a la densidad de entrecruzamiento ya que se forman por condensación de metilol ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) con posiciones libres del fenol, o por condensación de dos grupos metiloles en las resinas fenólicas [5, 22]. De manera similar, las resinas furánicas

forman puentes  $-CH-$  durante la síntesis y el curado térmico (Figura V.2(F)), generando también una estructura entrecruzada [23], como fue descrito en detalle en el Capítulo II.

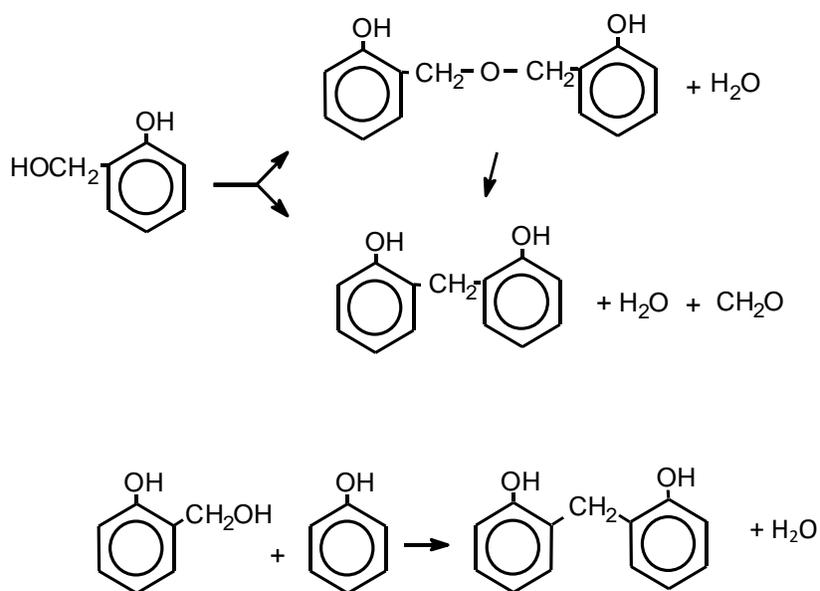


Figura V.1. Reacciones de condensación durante la síntesis de las resinas fenólicas [24].

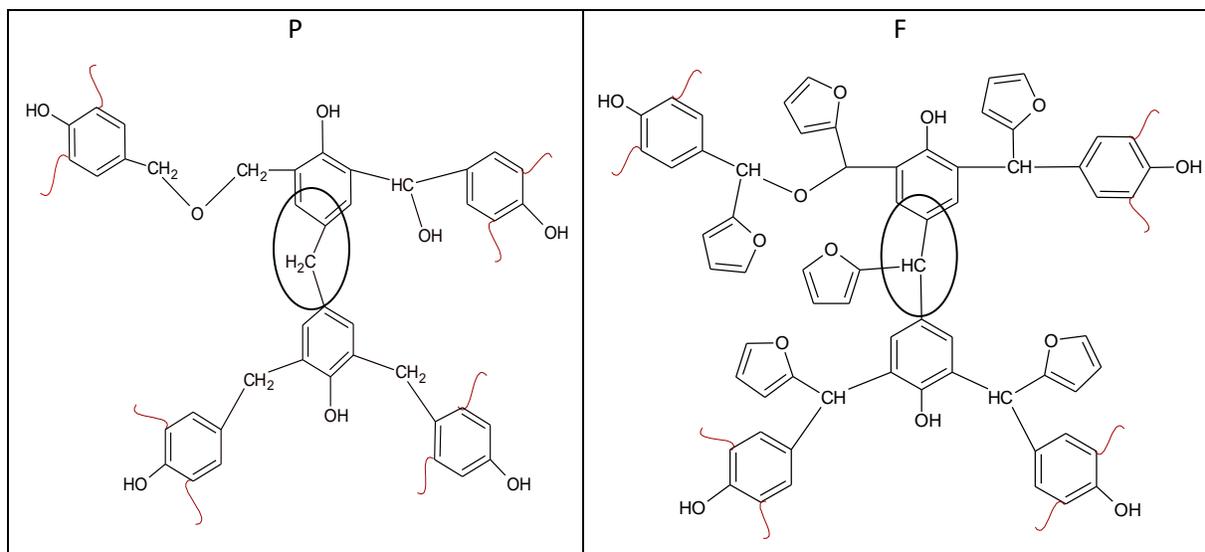


Figura V.2. Estructura de las resinas fenólica (P) y furánica (F), donde se resaltan los puentes entre anillos bencénicos (en este caso del tipo *para-para*’).

Estas bandas relacionadas a los puentes entre anillos aparecen en la región  $1450-1500\text{ cm}^{-1}$  del espectro FTIR, y se pueden reconocer y asignar tres tipos de puentes según la posición del anillo

bencénico involucrada (Figura V.3). Si bien los espectros de ambas resinas resultan similares, se pueden distinguir algunas diferencias entre los materiales. La banda asignada a los puentes *orto-orto'* en las resinas furánicas no se observa en las resinas fenólicas, posiblemente debido a su baja cantidad, tal como fue reportado previamente [24-25]. Por otra parte, el seguimiento de los puentes *para-para'* y *orto-para'* durante el curado permite observar que son las resinas fenólicas las que presentan mayor cantidad de este tipo de puentes en las etapas finales del tratamiento térmico (Figura V.4). Sin embargo, considerando además los puentes *orto-orto'* que sólo aparecen en las resinas furánicas, se observa que ambas resinas tienen un contenido similar de puentes totales.

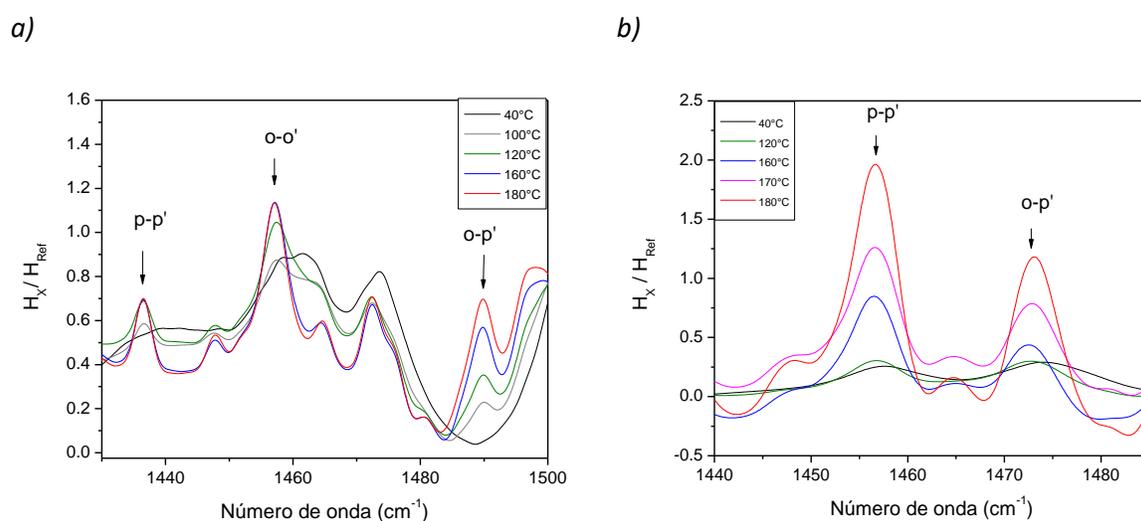


Figura V.3. Región del espectro FTIR que permite identificar los puentes entre anillos bencénicos en las resinas a) furánicas y b) fenólicas, a diferentes temperaturas.

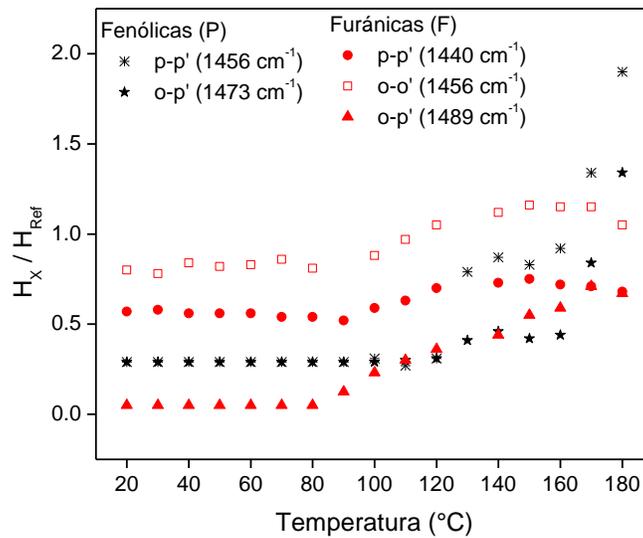


Figura V.4. Evolución de las bandas asignadas a los distintos tipos de puentes para cada material.

Se estudiaron las propiedades mecánico-dinámicas y se compararon las resinas. La Tabla V.1 presenta los valores de módulo de almacenamiento ( $E'$ ) en los estados de goma y vítreo, y la  $T_g$  determinada como el máximo del pico de  $\tan \delta$ . El valor de  $E'_{\text{vítreo}}$ , levemente mayor en las resinas fenólicas, depende de diferentes parámetros tales como el volumen libre y la estructura química (cadenas pendientes, densidad de entrecruzamiento, etc) [26]. Las propiedades del estado vítreo están relacionadas con la densidad de energía cohesiva de las moléculas que depende de la intensidad de fuerzas intermoleculares del polímero [27]. Las diferencias observadas podrían deberse al mayor impedimento estérico que generan los anillos furánicos en la cadena, modificando el volumen libre del polímero y debilitando las fuerzas intermoleculares de la cadena. Sin embargo, según la teoría de elasticidad de gomas, existe una relación inversamente proporcional entre  $E'_{\text{goma}}$  y la masa molecular promedio de las cadenas entre dos puntos de entrecruzamiento [27], por lo cual los valores similares de  $E'_{\text{goma}}$  indicarían una densidad de entrecruzamiento similar, en concordancia con los resultados de FTIR.

Tabla V.1. Propiedades mecánico- dinámicas y polaridad superficial de las resinas

Resina	$E'_{\text{v\u00edtreo}}$ (GPa)	$E'_{\text{goma}}$ (GPa)	Tg (°C)	Ángulo de contacto (agua)
Fenólica (P)	4.60	0.25	255	74.89 ± 0.83
Furánica (F)	4.05	0.24	252	66.83 ± 2.47

La polaridad superficial de las placas recubiertas con films delgados también resulta diferente. En presencia de oxígeno, el aluminio forma instantáneamente una capa de óxido ligada químicamente a la superficie, por lo cual la presencia de grupos –OH superficiales contribuye a la adhesión de los recubrimientos con el sustrato. La presencia de distinta cantidad y tipo de grupos polares son responsables de la mayor polaridad superficial de las resinas furánicas en películas tan delgadas.

En resumen, la mayor cantidad de puentes que se observa en las resinas fenólicas pareciera compensarse con la contribución de puentes *orto-orto'* que se observan en las furánicas; resultando en un grado de entrecruzamiento similar. La Tg y  $E'_{\text{goma}}$  son prácticamente iguales, mientras que  $E'_{\text{v\u00edtreo}}$  es levemente mayor para las resinas fenólicas, por su volumen libre.

#### Caracterización mecánica

La determinación de propiedades confiables de películas poliméricas delgadas depositadas sobre sustratos metálicos mediante nanoindentación no resulta tan trivial como en el caso de otros materiales ingenieriles monolíticos como vidrios, cerámicos y metales, para los cuales existen procedimientos bien estandarizados [10, 17]. Para caracterizar recubrimientos independientemente de la influencia del sustrato se ha utilizado una regla empírica que limita la profundidad de la indentación a menos del 10% del espesor del recubrimiento. Esta regla se ha aplicado exitosamente para sistemas de recubrimientos blandos sobre sustratos duros, si el espesor del film es del orden de un micrómetro. Sin embargo, la regla falla para espesores menores [28-29]. Dado que las curvas de indentación carga-profundidad reflejan el comportamiento mecánico del sistema recubrimiento/sustrato, es de esperar una respuesta del recubrimiento polimérico que dependa del tiempo, así como un efecto de endurecimiento

inducido por el sustrato de aluminio. Además, se prevé que esta influencia sea disímil para los diferentes sistemas, debido a la gran diferencia de espesor evidenciada en el Capítulo IV.

Por simplicidad y con el fin de comparar las propiedades nanomecánicas de los recubrimientos fenólicos y furánicos con el enfoque de Oliver-Pharr, los ensayos se diseñaron minimizando la dependencia temporal mediante un periodo de retención en el pico de carga para saturar el *creep* de la indentación antes de la descarga, y de esta manera, medir una respuesta puramente elástica [15-16]. Con respecto al segundo aspecto esperado, las propiedades se determinaron en función de la profundidad de penetración, variando la carga de indentación en todo el rango experimental disponible para considerar la influencia del sustrato [30-31].

Las curvas típicas de carga (P)-profundidad (h) a diferentes cargas máximas aplicadas se observan en la Figura V.5 para los dos sistemas estudiados junto con la respuesta del sustrato desnudo, del cual difirieron notablemente. Mientras que el aluminio deformó plásticamente, el recubrimiento fue capaz de recuperar la deformación elásticamente luego que la punta se retiró de la superficie. La dependencia temporal de la respuesta a la indentación fue claramente evidente al observarse un aumento de la profundidad de la penetración durante el tiempo de retención de la punta a carga máxima constante (*creep* de indentación). Para los recubrimientos más gruesos (F-100 en la Figura V.5.a) las curvas de carga prácticamente se superponen mientras que las curvas de descarga cambian al aumentar la carga máxima aplicada. Para los recubrimientos más delgados (P-100 en la Figura V.5.b), las curvas se asemejan más a las del sustrato de aluminio, especialmente para cargas de indentación altas. Ninguna de las curvas exhibe discontinuidades, que generalmente se atribuyen a eventos de falla por despegue del recubrimiento. Por lo que la adhesión de ambas resinas al sustrato de aluminio parecería ser muy buena.

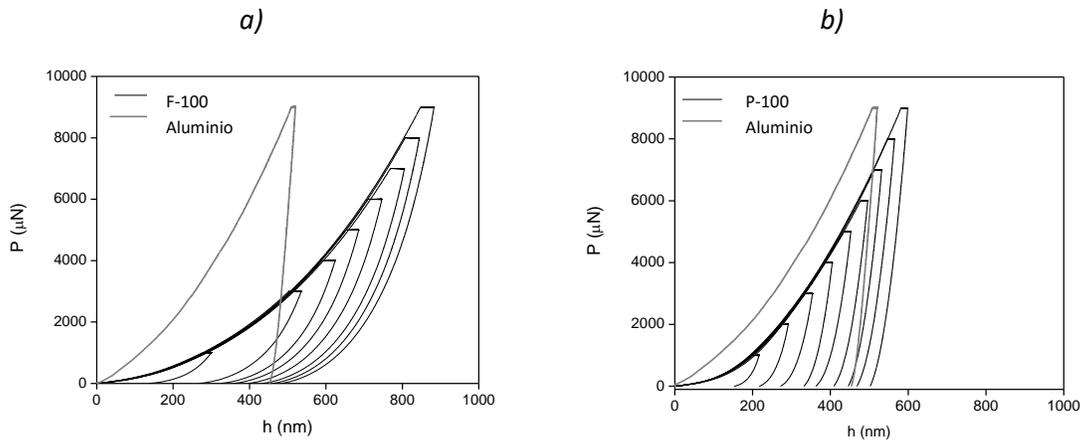


Figura V.5. Curvas de carga vs. profundidad de indentación para diferentes cargas máximas aplicadas para los sistemas a) F-100 y b) P-100. La respuesta a la indentación del sustrato de aluminio se incluye con fines comparativos.

Los valores de rigidez de contacto ( $S$ ) obtenidos a partir de las curvas de descargas se grafican en función de la profundidad de penetración máxima en la Figura V.6. Para un material homogéneo, se espera que  $S$  aumente linealmente con la profundidad de la indentación ya que el módulo elástico no varía con la profundidad [21]. Sin embargo, para los sistemas sustrato/recubrimiento estudiados se observa una desviación positiva de la linealidad debido al efecto de endurecimiento del sustrato (ya que el aluminio tiene mayor módulo que los recubrimientos poliméricos). Es posible notar que la desviación aumenta al incrementar la profundidad de la indentación o al reducir el espesor del recubrimiento.

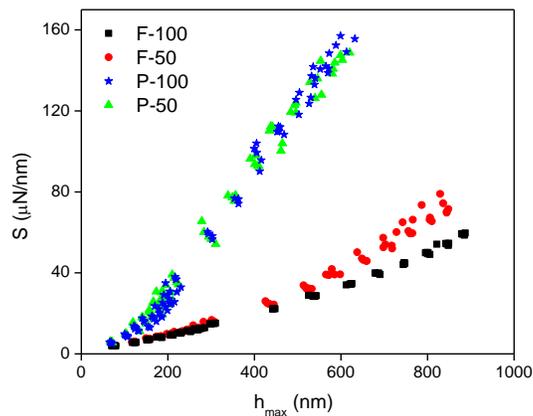


Figura V.6. Rigidez de contacto vs. profundidad de indentación para los recubrimientos fenólicos (P) y furánicos (F) sobre aluminio.

Los valores de módulo elástico reducido ( $E_r$ ) obtenidos de los ensayos de nanoindentación se muestran en función del espesor normalizado en la Figura V.7 para ambos sistemas. Es decir, que las propiedades se dividen por el espesor de cada recubrimiento, para poder evaluar de manera comparativa ambos materiales, independientemente del espesor de la muestra. Para el sustrato de aluminio sin recubrir se determinó un valor de  $E_r = 72.5 \pm 2.8$  mediante ensayos de indentación adicionales. Consistentemente con lo esperado, los valores de  $E_r$  para los sistemas recubrimiento/sustrato aumentan con la profundidad de la indentación. Estos valores representan una propiedad aparente que combina las propiedades mecánicas del recubrimiento en conjunto con las del sustrato subyacente. Por lo tanto, no se trata de un perfil de módulo elástico a través del recubrimiento y dentro del sustrato [6]. El rango  $h_{m\acute{a}x}/t$  tan desigual para los dos tipos de recubrimientos se debe a la diferencia de espesores obtenidos (Ver Tabla IV.1) y a las discrepancias en las propiedades elásticas del aluminio y los polímeros.

Para los recubrimientos furánicos, se puede observar claramente un *plateau* para valores muy bajos de profundidad de indentación normalizada (Figura V.7.a). Tal como se sugiere en literatura, el módulo elástico intrínseco del recubrimiento puede ser obtenido directamente a partir de indentaciones cuya profundidad de penetración sea menor al 1/10 del espesor del film [10, 30]. Aunque se ha demostrado que esta regla no es universal [6, 8, 32-33], su aplicación para los recubrimientos furánicos resulta factible en este caso ya que son menos rígidos que el sustrato de aluminio y su espesor es mayor al micrón. Estos valores de  $E_r \approx 10$  GPa intrínseco obtenido al aplicar la “regla del 10%” se listan en la Tabla V.2. , y resultan independientes del espesor.

a)

b)

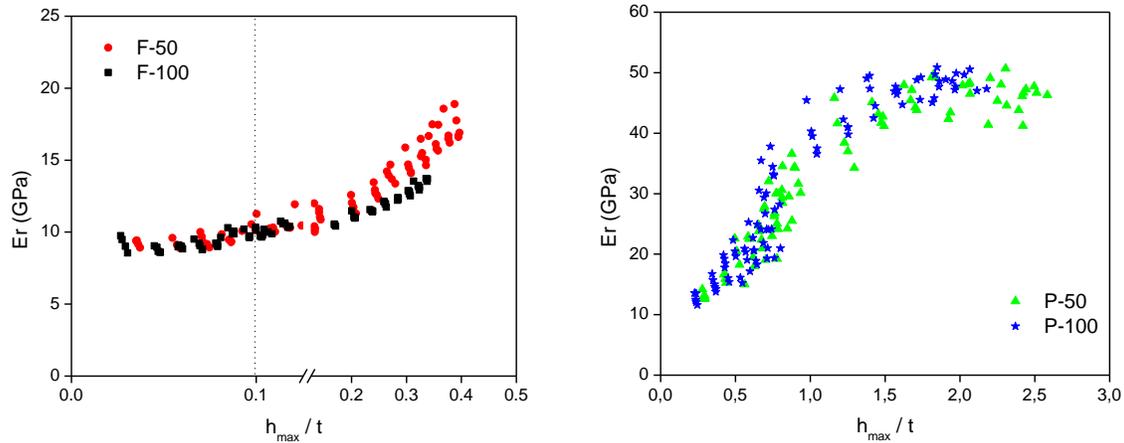


Figura V.7. Módulo elástico reducido ( $E_r$ ) en función de la profundidad de la indentación normalizada por el espesor para a) recubrimientos furánicos y b) recubrimientos fenólicos depositados sobre aluminio.

Para los recubrimientos fenólicos, el rango experimental viable de  $h_{m\acute{a}x}/t$  no permitió el uso de la “regla del 10%” para obtener el módulo elástico intrínseco debido a que sus espesores son demasiado delgados (cerca de  $0.2 \mu\text{m}$ ) y requerirían indentaciones de muy poca profundidad ( $<20 \text{ nm}$ ). La obtención de curvas de indentación confiables para desplazamientos tan superficiales resulta complicada debido a los errores asociados al estimar el área de contacto, la rugosidad superficial y la aparición de efectos adicionales por ruidos. Además, sólo muy pocos puntos pueden ser medidos a partir de las curvas de descarga si se pretende mantener la velocidad de descarga constante en todo el rango experimental del ensayo.

Sin embargo, con la intención de obtener las propiedades exclusivas del recubrimiento fenólico, se aplicó un modelo que considera las contribuciones del *film* y del sustrato como función de la profundidad de contacto ( $h_c$ ) [34], según:

$$E^* = E_c + (E_s - E_c) \times e^{-\left(\alpha \frac{t}{h_c}\right)} \quad (\text{V.b})$$

Donde  $E^*$  representa el módulo elástico reducido aparente,  $E_c$  y  $E_s$  son las propiedades del recubrimiento y el sustrato respectivamente,  $t$  es el espesor del recubrimiento y  $\alpha$  es un parámetro de ajuste. Este modelo es uno de los propuestos y ampliamente utilizados para el caso de sistemas con recubrimientos menos rígidos que el sustrato [34-35]. En este caso, fue adoptado

debido a que su forma matemática es capaz de predecir un *plateau* en el módulo para bajas profundidades de contacto y describe bien el comportamiento de los sistemas furánicos (ver los valores reportados en la Tabla V.2 y en el ajuste de la Figura V.8). Conociendo  $E_s$ , este modelo de ajuste permitió aproximar los valores de  $\alpha$  y  $E_c$  de las resinas fenólicas, que resulta comparativamente similar al de los recubrimientos furánicos.

Tabla V.2. Propiedades nanomecánicas intrínsecas de los recubrimientos fenólicos y furánicos.

Propiedad	Método	F-50	F-100	P-50	P-100
Módulo elástico del recubrimiento $E_r$ (GPa)	“Regla del 10%”	9.8±0.7	9.5±0.6	-	-
	Ec. V.b. ( $E_c$ )	10.2±0.1 ( $R^2=0.91$ )	9.7±0.1 ( $R^2=0.87$ )	12.4±1.2 ( $R^2=0.93$ )	10.5±1.2 ( $R^2=0.92$ )
Dureza del recubrimiento (GPa)	Valor promedio	0.63±0.03	0.62±0.05	-	-
	Ec. V.c. ( $H_c$ )	-	-	0.57±0.04 ( $R^2=0.82$ )	0.59±0.02 ( $R^2=0.89$ )

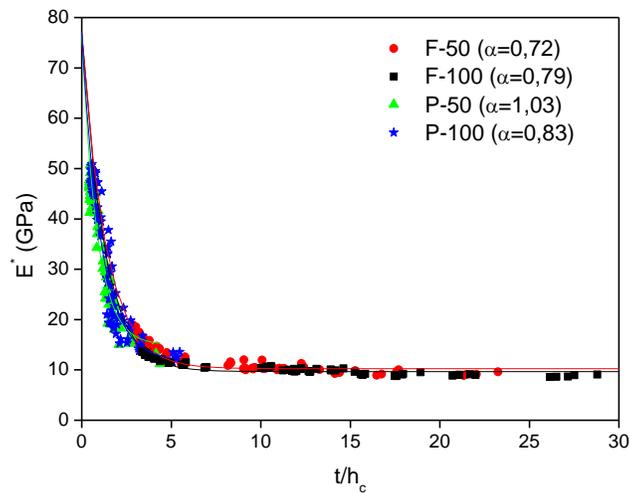


Figura V.8. Módulo elástico reducido en función de la profundidad de contacto normalizada por el espesor. Las líneas llenas representan los ajustes del modelo de acuerdo a la Ec. V.b. Se reportan los valores del parámetro  $\alpha$ .

Los valores de dureza se muestran en función de la profundidad de indentación normalizada por el espesor en la Figura V.9. La dureza del sustrato,  $H_{Al} = 1.15 \pm 0.14$  GPa, se determinó mediante ensayos de nanoindentación adicionales.

Para los recubrimientos furánicos se observó un valor casi constante a lo largo de todo el rango de profundidades de indentación alcanzadas (aproximadamente hasta el 40% del espesor del recubrimiento), tal como se muestra en la Figura V.9.a. Una vez más, los datos obtenidos para dos espesores diferentes (F-100 y F-50) se superponen. El comportamiento observado respecto a la influencia del sustrato resulta diferente del observado para el módulo elástico (Figura V.7) ya que el campo de deformación plástica bajo el indentador está mucho menos extendido espacialmente que el campo de deformación elástico. Como consecuencia, a iguales profundidades de indentación, la influencia del sustrato en los valores de dureza medidos resulta mucho menor que en la medición del módulo [36]. Los valores promedio pueden considerarse entonces como propios del recubrimiento y son listados en la Tabla V.2.

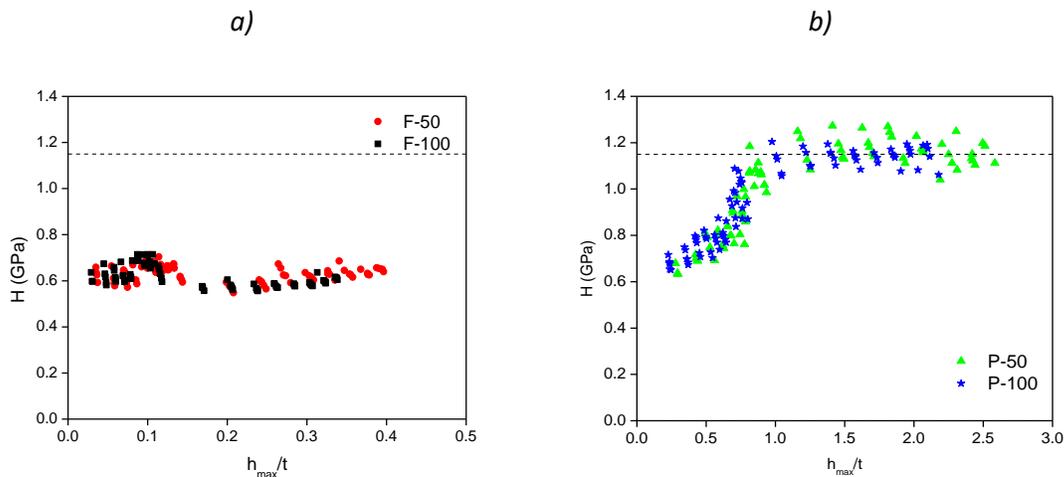


Figura V.9. Valores de dureza en función de la profundidad de indentación normalizada por el espesor para los **a)** recubrimientos furánicos y **b)** fenólicos depositados sobre sustratos de aluminio. La línea punteada representa la dureza del sustrato de aluminio.

Sin embargo, para los recubrimientos fenólicos efectivamente se observa que los valores de dureza aumentan con la profundidad de indentación y se superponen en todo el rango para ambos espesores ensayados. Por otra parte, se ha observado que para  $h_{m\acute{a}x}/t$  mayores a 1, la

dureza medida es la del sustrato de aluminio. Por lo tanto, para obtener sólo la dureza propia del recubrimiento fenólico, se aplicó un modelo que considera el efecto combinado del sustrato y las propiedades del recubrimiento en la dureza aparente medida en función de la profundidad de indentación. Entre los modelos disponibles, se utilizó el de Bhattacharya y Nix [37], ya que la función resulta similar a la tendencia de los datos experimentales en su forma:

$$H^* = H_s + (H_c - H_s) \cdot \exp\left(-\beta_n \cdot \left(\frac{h}{t}\right)^n\right) \quad (\text{V.c})$$

donde  $H^*$  representa la dureza aparente,  $H_c$  and  $H_s$  son las propiedades del recubrimiento y el sustrato,  $t$  es el espesor del recubrimiento,  $\beta$  es un parámetro de ajuste y  $n$  es igual a 2 para recubrimientos blandos sobre sustratos duros [8]. Los valores de  $H_c$  obtenidos mediante el ajuste se reportan en la Tabla V.2 junto con los coeficientes de regresión. La dureza, y por lo tanto, la tensión de fluencia de los recubrimientos fenólicos son similares a las de los furánicos.

Otra manera de caracterizar las propiedades mecánicas de recubrimientos delgados es mediante el análisis del cociente entre la carga máxima y el cuadrado de la rigidez de contacto,  $P_{\text{máx}} / S^2$  como función de la profundidad de indentación normalizada por el espesor. Joslin y Oliver [20] han sugerido que este parámetro describe la resistencia a la deformación plástica de material y dado que es independiente del área de contacto, no resulta influenciado por las suposiciones del modelo de Oliver-Pharr. El análisis del parámetro  $P_{\text{máx}}/S^2$  mostrado en la Figura V.10 permite notar el cambio en este parámetro a medida que se incrementa la profundidad de la indentación, debido a la diferencia de módulo entre el sustrato y el recubrimiento. Sin embargo, se observó que ambas resinas son más resistentes que el aluminio a la deformación plástica. Esto puede explicarse por la combinación de dos efectos beneficiosos. Por un lado, los recubrimientos poseen un módulo elástico casi 7 veces más bajo que el aluminio pero una dureza solo 2 veces menor. Esto permite un mayor acomodamiento elástico durante el contacto de la punta y el material, que puede recuperarse al quitar el indentador, causando menor daño permanente. Además, los valores de  $P_{\text{máx}}/S^2$  de ambos recubrimientos se superponen para los valores más bajos de  $h_{\text{máx}}/t$  alcanzados con los recubrimientos fenólicos, indicando que la protección mecánica conferida al aluminio por ambos materiales es similar. En efecto, dado que  $P_{\text{máx}}/S^2$  es proporcional a  $H/E_r^2$ , las propiedades de ambos tipos de recubrimientos determinadas por nanoindentación son prácticamente las mismas (Tabla V.2).

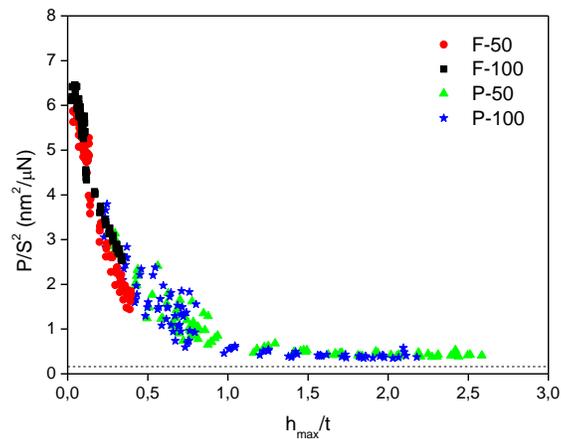


Figura V.10. Parámetro  $P_{\text{máx}}/S^2$  en función de la profundidad de indentación normalizada por el espesor para los recubrimientos fenólicos y furánicos. La línea punteada representa el valor determinado para el sustrato de aluminio sin recubrir.

### Nanorayado

En un ensayo de rayado, una punta de geometría definida se desliza sobre la superficie mientras se aplica una fuerza normal particular. La fuerza lateral, que actúa sobre la punta se mide mediante transductores, y así puede determinarse el coeficiente de fricción ( $\mu_{\text{ap}}$ ). A su vez,  $\mu_{\text{ap}}$  está conformado por una componente de fricción por adhesión, y otra que tiene en cuenta el mecanismo de deformación plástica con acumulación de material delante de la punta (*ductile ploughing*), según la Ecuación V.d:

$$\mu_{\text{ap}} = \frac{\text{Fuerza lateral}}{\text{Carga}}, \quad \text{y} \quad \mu = \mu_{\text{adhesión}} + \mu_{\text{ploughing}} \quad (\text{V.d})$$

En los perfiles de sección transversal de la huella de nanorayado a carga constante de 1000  $\mu\text{N}$  (Figura V.11) se observa la acumulación de material a los lados de la punta. La morfología del material acumulado (*pile up*) depende de la geometría de la punta [38]. La punta Berkovich tiene similitud geométrica (guarda semejanza geométrica a medida que se introduce en la superficie) mientras para la punta cono esférica la distribución de tensiones depende de la profundidad.

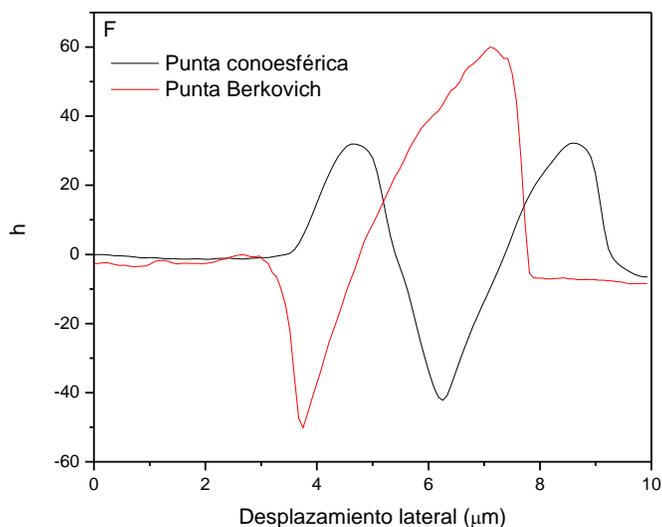


Figura V.11. Perfiles de altura de una sección de la huella tras ensayos de rayado a carga constante de 1000  $\mu\text{N}$  sobre el recubrimiento F100 con puntas Berkovich y cono esférica.

Los valores promedio de coeficiente de fricción aparente ( $\mu_{\text{ap}}$ ) obtenidos a cargas bajas (100  $\mu\text{N}$ ) con la punta Berkovich se muestran en la Tabla V.3. En estas condiciones, las huellas del rayado fueron imperceptibles, indicando que la deformación se recobró completamente luego de la remoción de la carga. Es decir, que se aplicó una deformación elástica para que el principal mecanismo de fricción sea la adhesión, que juega un rol mayor en el contacto elástico. En efecto, los valores medidos reflejan características adhesivas de las resinas con la punta de diamante. El valor levemente menor de  $\mu_{\text{ap}}$  obtenido para la resina furánica es entonces consistente con su menor polaridad, evidenciada por las medidas de polaridad superficial de la Tabla V.1.

Tabla V.3. Coeficiente de fricción aparente medido para cada recubrimiento con la punta Berkovich con una carga constante de 100  $\mu\text{N}$ .

Punta	F	P
Berkovich	0,350 $\pm$ 0,028	0,386 $\pm$ 0,014

La respuesta típica al ensayo de nanorayado de la resina furánica sometida a una carga normal creciente se observa en la Figura V.12, cuya pendiente casi constante indica una respuesta mecánica uniforme. El coeficiente de fricción aparente se incrementa al aumentar la fuerza

normal (o distancia de rayado), consistentemente con el mecanismo de deformación para polímeros propuesto por Briscoe [39] (*ductile ploughing*) mencionado anteriormente. Durante el desplazamiento de la punta, el material se deforma plásticamente y acumula material a ambos lados, y por delante de la punta. Efectivamente, la Figura V.13 muestra las huellas de rayado resultantes, con un importante acopio de material.

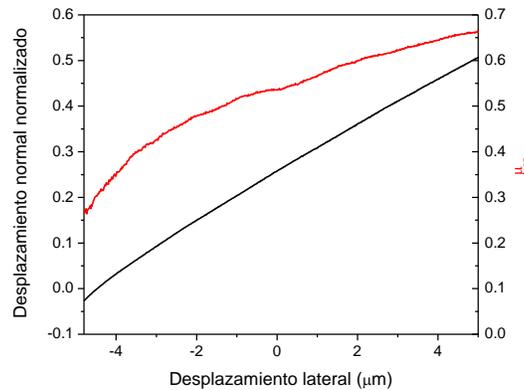


Figura V.12. Desplazamiento normal y coeficiente de fricción en función del desplazamiento lateral para F100 en un ensayo de nanorrayado con carga creciente.

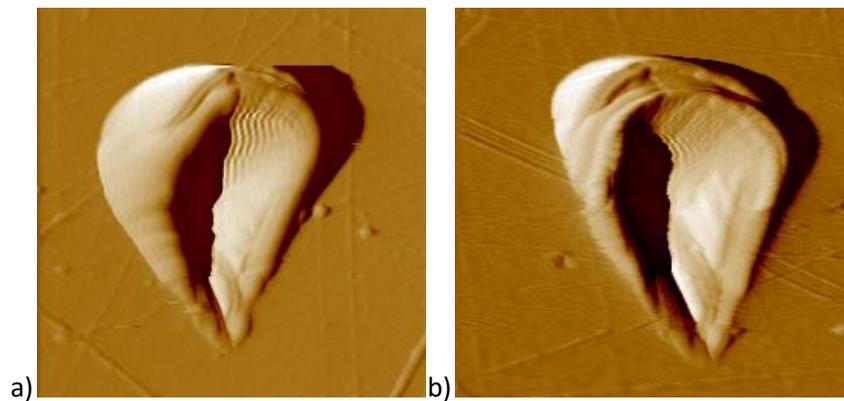


Figura V.13. Huellas resultantes (gradiente) del ensayo de rayado (10μm) efectuado sobre el recubrimiento a) furánico (F) y b) fenólico (P).

El proceso de rayado produce predominantemente tensiones de corte en las vecindades de la punta [40], promoviendo la deformación por cizallamiento. Sin embargo, no hay evidencias de delaminación del recubrimiento, lo cual indica una muy buena adhesión entre el polímero y el sustrato. Es sabido que para este tipo de recubrimientos, la delaminación ocurre si los esfuerzos

de corte a lo largo de la interface exceden la fuerza de adhesión [41]. Esto ocurre porque las altas fuerzas de corte tienden a dislocar el recubrimiento más que el sustrato, separando así las dos capas. Los resultados para la resina fenólica tampoco evidenciaron delaminación o despegue, por lo cual es posible concluir que no existen diferencias en la protección mecánica que ambos tipos de recubrimientos ofrecen al sustrato de aluminio.

### **i. Conclusiones parciales**

Se efectuó una caracterización comparativa a nivel estructural y nanomecánico de las resinas fenólicas tradicionales, y las resinas furánicas que se postulan como posible reemplazo. A nivel estructural, si bien la secuencia de reacciones que tienen lugar durante la síntesis y el curado térmico mostró ser similar, se observaron ciertas diferencias respecto al tipo de puentes entre anillos bencénicos, que son indicadores del grado de entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas. La cantidad de puentes totales parece ser similar en ambos materiales, por lo que el módulo  $E'_{\text{goma}}$  y la  $T_g$  resultan prácticamente iguales. Sin embargo, existen posiciones preferenciales en las resinas fenólicas, mientras que los tres tipos de puentes se observan en los recubrimientos furánicos. La diferencia encontrada en el valor del módulo de almacenamiento en estado vítreo podría deberse al impedimento estérico generado por los anillos furánicos, que afectan también el volumen libre del polímero. Estas diferencias se reflejan también en las interacciones que generan diferente polaridad superficial.

Tras aplicar el mismo procedimiento para obtener recubrimientos de ambos materiales, los espesores obtenidos resultaron con casi un orden de magnitud de diferencia, debido a la disparidad en la viscosidad de las soluciones de cada prepolímero. Este factor originó serias complicaciones para efectuar un análisis comparativo confiable. Por lo tanto se utilizaron métodos adicionales para la medición de espesores y se normalizaron las propiedades con respecto al espesor en cada caso. Por otra parte, la obtención de las propiedades intrínsecas del polímero sin influencia del sustrato se realizó por determinación del *plateau* en las resinas furánicas más gruesas, mientras que fue necesaria la extrapolación con modelos de ajuste para las resinas fenólicas. El módulo elástico y la dureza de ambos recubrimientos se determinaron mediante el enfoque de Oliver Pharr luego de un exhaustivo análisis de los resultados de nanoindentación. Las

propiedades nanomecánicas intrínsecas resultaron muy similares. Una pequeña diferencia en el coeficiente de fricción aparente fue observada, probablemente debido a la mayor polaridad superficial de la resina furánica. Durante las experiencias de nanorayado, la deformación está asociada principalmente a los esfuerzos de corte con mecanismos de arrastre dúctil en todos los casos. Además no se encontraron evidencias de delaminación del recubrimiento ni se pudieron detectar eventos de falla o cargas críticas que ocasionen la rotura del recubrimiento en el rango experimental disponible. Esto indica una excelente adhesión entre ambos recubrimientos y el sustrato de aluminio. Por lo tanto, ambos tipos de recubrimientos ofrecen el mismo nivel de protección mecánica al aluminio. Es decir que se espera que sean comparables en su desempeño desde el punto de vista nanomecánico. Las resinas furánicas resultan efectivamente una excelente alternativa de reemplazo, en este aspecto.

## Capítulo V – Referencias

- [1] Biedermann M, Grob K. Phenolic resins for can coatings: I. Phenol-based resole analysed by GC–MS, GC×GC, NPLC–GC and SEC. *LWT - Food Science and Technology*. 2006;39:633-46.
- [2] Biedermann M, Grob K. Phenolic resins for can coatings: II. Resoles based on cresol/phenol mixtures or tert. butyl phenol. *LWT - Food Science and Technology*. 2006;39:647-59.
- [3] Song H-J, Zhang Z-Z. Study on the tribological and hydrophobic behaviors of phenolic coatings reinforced with PFW, PTFE and FEP. *Surface and Coatings Technology*. 2006;201:1037-44.
- [4] Sturiale A, Vázquez A, Cisilino A, Manfredi LB. Enhancement of the adhesive joint strength of the epoxy–amine system via the addition of a resole-type phenolic resin. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2007;27:156-64.
- [5] Gardziella A, Pilato L, Knop A. *Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology*. Berlín, Heidelberg: Springer-Verlag; 2000.
- [6] Bull S. Nanoindentation of coatings: Topical review. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005;38:393-413.
- [7] Bhushan B, Li X. Nanomechanical characterisation of solid surfaces and thin films. *International Materials Reviews*. 2003;48:125-64.
- [8] Malzbender J, den Toonder JM, Balkenende AR, de With G. Measuring mechanical properties of coatings: a methodology applied to nano-particle-filled sol–gel coatings on glass. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2002;36:47-103.
- [9] Shen W, Sun J, Liu Z, Mao W, Nordstrom JD, Ziemer PD, et al. Methods for studying the mechanical and tribological properties of hard and soft coatings with a Nano-Indenter. *JCT Research*. 2004;1:117-25.
- [10] Oliver WC, Pharr GM. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*. 1992;7:1562-84.

- [11] DiFelice RA, Dillard JG, Yang D. Chemical and nanomechanical properties of plasma-polymerized acetylene on titanium and silicon. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2005;25:342-51.
- [12] Fasce LA, Costamagna V, Pettarin V, Strumia M, Frontini P. Mechanical behaviour of surface modified polypropylene films with acrylic acid as grafting agent. *Express Polymer Letters*. 2008;2:779-90.
- [13] Thridandapani RR, Mudaliar A, Yuan Q, Misra RDK. Near surface deformation associated with the scratch in polypropylene–clay nanocomposite: A microscopic study. *Materials Science and Engineering: A*. 2006;418:292-302.
- [14] Manfredi LB, de la Osa O, Galego Fernández N, Vázquez A. Structure–properties relationship for resols with different formaldehyde/phenol molar ratio. *Polymer*. 1999;40:3867-75.
- [15] Geng K, Yang F, Druffel T, Grulke EA. Nanoindentation behavior of ultrathin polymeric films. *Polymer*. 2005;46:11768-72.
- [16] Ngan AHW, Tanga B. Viscoelastic effects during unloading in depth-sensing indentation. *Journal of Materials Research*. 2002;17:2604-10.
- [17] ISO14577-1. Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameter. International standard 2002.
- [18] Chen S, Liu L, Wang T. Investigation of the mechanical properties of thin films by nanoindentation, considering the effects of thickness and different coating–substrate combinations. *Surface and Coatings Technology*. 2005;191:25-32.
- [19] Saha R, Nix WD. Soft films on hard substrates — nanoindentation of tungsten films on sapphire substrates. *Materials Science and Engineering: A*. 2001;319–321:898-901.
- [20] Joslin DL, Oliver WC. A new method for analyzing data from continuous depth-sensing microindentation tests. *Journal of Materials Research*. 1990;5:123-6.
- [21] Saha R, Nix WD. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. *Acta Materialia*. 2002;50:23-38.
- [22] Rivero G, Vázquez A, Manfredi LB. Resol/montmorillonite nanocomposites obtained by in situ polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009;114:32-9.
- [23] Zeitsch KJ. *The Chemistry and Technology of Furfural and its Many By-Products*. 1° ed. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science; 2000.
- [24] Manfredi LB. *Materiales compuestos a partir de resoles modificados y su degradación térmica [Tesis doctoral]*. Mar del Plata: Universidad Nacional de Mar del Plata; 2000.
- [25] Grenier-Loustalot M-F. Thermal polymerization of arylacetylenes: spectroscopic and thermal studies. *High Performance Polymers*. 1994;6:347-83.
- [26] Vallo CI, Frontini PM, Williams RJJ. Elastic modulus and yield stress of epoxy networks in the glassy state. *Polymer Gels and Networks*. 1993;1:257-66.
- [27] Pascault J, Sautereau H, Williams R. Thermosetting polymers. In: Dekker M, editor. *New York, USA 2002*.
- [28] Andersson R, Toth G, Gan L, Swain MV. Indentation response and cracking of sub-micron silica films on a polymeric substrate. *Engineering Fracture Mechanics*. 1998;61:93-105.
- [29] Chollacoop N, Li L, Gouldstone A. Errors in resolved modulus during nano-indentation of hard films on soft substrates: A computational study. *Materials Science and Engineering: A*. 2006;423:36-40.
- [30] Fischer-Cripps AC. A review of analysis methods for sub-micron indentation testing. *Vacuum*. 2000;58:569-85.
- [31] Le Bourhis E. Indentation mechanics and its application to thin film characterization. *Vacuum*. 2008;82:1353-9.

- [32] Geng K, Yang F, Grulke EA. Nanoindentation of submicron polymeric coating systems. *Materials Science and Engineering: A*. 2008;479:157-63.
- [33] Panich N, Sun Y. Effect of penetration depth on indentation response of soft coatings on hard substrates: a finite element analysis. *Surface and Coatings Technology*. 2004;182:342-50.
- [34] Antunes JM, Fernandes JV, Sakharova NA, Oliveira MC, Menezes LF. On the determination of the Young's modulus of thin films using indentation tests. *International Journal of Solids and Structures*. 2007;44:8313-34.
- [35] Tricoteaux A, Duarte G, Chicot D, Le Bourhis E, Bemporad E, Lesage J. Depth-sensing indentation modeling for determination of Elastic modulus of thin films. *Mechanics of Materials*. 2010;42:166-74.
- [36] Pelegri AA, Huang X. Nanoindentation on soft film/hard substrate and hard film/soft substrate material systems with finite element analysis. *Composites Science and Technology*. 2008;68:147-55.
- [37] Bhattacharya AK, Nix WD. Analysis of elastic and plastic deformation associated with indentation testing of thin films on substrates. *International Journal of Solids and Structures*. 1988;24:1287-98.
- [38] Johnson K. In: Press CU, editor. *Contact Mechanics*. Cambridge, UK: the Edinburgh Building; 1985.
- [39] Briscoe BJ. Isolated contact stress deformations of polymers: the basis for interpreting polymer tribology. *Tribology International*. 1998;31:121-6.
- [40] Xiang C, Sue HJ, Chu J, Coleman B. Scratch Behavior and Material Property Relationship in Polymers. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*. 2001;39:47-59.
- [41] Shen W, Jiang B, Gasworth SM, Mukamal H. Study of tribological properties of coating/substrate system in micrometer and nanometer scales with a scanning probe microscope. *Tribology International*. 2001;34:135-42.

## **VI) Nanocompuestos con arcillas**

Las resinas fenólicas son, junto con los polímeros de base epoxidada, una de las principales resinas utilizadas actualmente como recubrimientos [1]. Una vez comprobada la potencialidad de la resina furánica como reemplazo, se buscó mejorar su desempeño mediante la obtención de nanocompuestos. En general, se ha encontrado que los nanocompuestos obtenidos mediante el agregado de bajos porcentajes de nanopartículas a una matriz polimérica exhiben mejores propiedades que los compuestos tradicionales, como estabilidad térmica y oxidativa, y propiedades mecánicas y de barrera [2]. Los recubrimientos aplicados sobre metales deben ser resistentes a la corrosión, a la temperatura y al desgaste; y mediante el agregado de estas nanopartículas se podría mejorar su desempeño.

Los nanocompuestos contienen partículas dispersas con al menos una dimensión en el rango nanométrico [3]. Entre todos los potenciales rellenos, las arcillas han sido las más estudiadas, probablemente por su gran disponibilidad y bajo costo, así como por los extensos trabajos reportados en base a la química de intercalación entre sus láminas. En esta Tesis se utilizaron nanoarcillas de tipo montmorillonita naturales y modificadas químicamente para optimizar la compatibilidad del refuerzo con la matriz polimérica, que resulta un factor clave para una óptima dispersión. A través de una adecuada distribución de las nanoarcillas en el polímero y mediante la intercalación/exfoliación de sus láminas (Figura VI.1), se pretende mejorar el desempeño del material final. La optimización de las propiedades y la exhibición de características propias de los nanocompuestos (no compartidas con otros compuestos convencionales en escala *micro*) se adjudican al tamaño de las partículas y al enorme área superficial de las arcillas dispersas.

Sin embargo, la incorporación de arcillas trae aparejado cambios estructurales y mecánicos que modifican tanto las reacciones de síntesis como las propiedades finales del material. El objetivo de este capítulo es analizar detalladamente la influencia de la incorporación de nanopartículas en la obtención del polímero, ya que pueden derivar en grandes efectos en las propiedades físico-químicas del material final. Este estudio implica una evaluación del comportamiento de los nanocompuestos en los aspectos ya estudiados para la matriz polimérica en los capítulos anteriores, y el análisis comparativo entre los materiales con diferentes tipos de arcillas y la resina furánica, así como las diferencias entre los nanocompuestos.

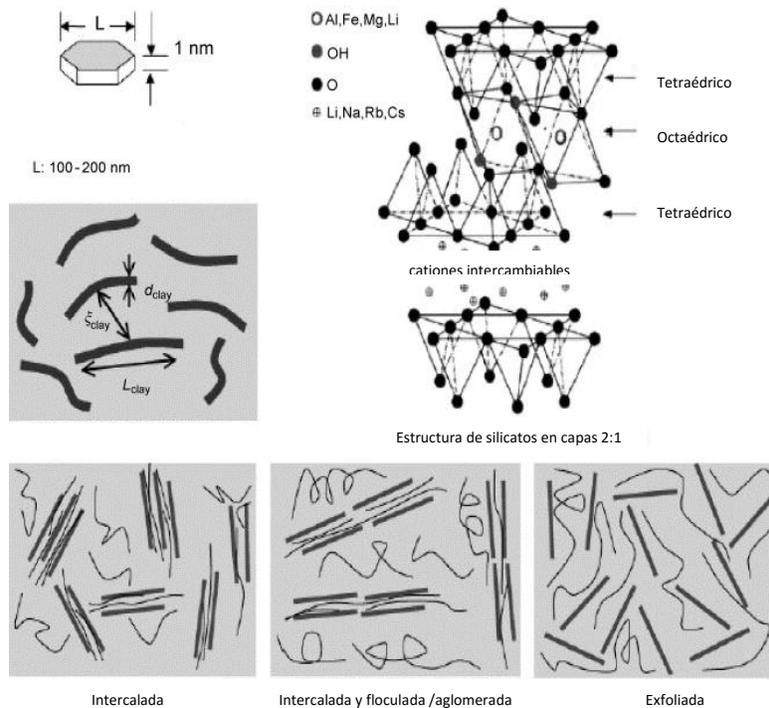


Figura VI.1. Características de las arcillas montmorillonita y su posible apariencia al ser incorporadas en matrices poliméricas [4].

## j. Materiales y métodos

### Síntesis y caracterización físico-química

Se llevó a cabo la síntesis de los diferentes nanocompuestos por agregado de 2 % p/p de distintas arcillas de tipo montmorillonita. Las mismas pertenecen a la familia de filosilicatos 2:1, compuestas por capas apiladas de dos tetraedros de sílica y una lámina de alúmina octaédrica (Figura VI.1). Sus dimensiones le otorgan una gran relación de aspecto, ya que presentan espesores del orden del nanómetro. Las láminas adyacentes están separadas por una distancia interlaminar dada por las interacciones de van der Waals presentes. Las cargas negativas generadas por efectos de sustitución isomórfica, normalmente se encuentran balanceadas por cationes  $\text{Na}^+$  o  $\text{Ca}^{+2}$  en dichas galerías. Sin embargo, se suele realizar un intercambio de iones por cationes orgánicos surfactantes, que bajan la energía superficial de la estructura inorgánica, para mejorar la compatibilidad con ciertas matrices poliméricas.

Las arcillas usadas fueron Cloisite<sup>®</sup> Na<sup>+</sup>, 30B y 10A (Tabla VI.1). Las últimas dos están modificadas químicamente mediante el agregado de sales cuaternarias de alquilamonio para favorecer su dispersión en el polímero. Se seleccionaron arcillas con modificadores que posean grupos funcionales compatibles con la resina utilizada. La mezcla se realizó *in situ*, agitando la arcilla junto con el fenol durante una hora a 135 °C y luego se adicionaron el carbonato de potasio y el furfural siguiendo el mismo procedimiento que para la resina furánica (Capítulo II). Los materiales se denominaron:

- Resina : Fenol / furfural (**F**)
- Resina : Fenol / furfural con agregado de arcilla Cloisite<sup>®</sup> 30B (**F30B**)
- Resina : Fenol / furfural con agregado de arcilla Cloisite<sup>®</sup> con cationes Na<sup>+</sup> (**FNa**)
- Resina : Fenol / furfural con agregado de arcilla Cloisite<sup>®</sup> 10A (**F10A**)

Se realizaron medidas directas de la viscosidad de los prepolímeros durante el transcurso de la síntesis, cada 30 minutos, en un Viscosímetro Brookfield de plato y cono (HBTDV – HCP) con Spindle CP-40, a 25°C.

Tabla VI.1 Características de las arcillas usadas

Arcilla	Modificador orgánico	Concentración del modificador (meq/100g arcilla)	Distancia entre láminas (d <sub>001</sub> ) [Å]	pH (sol. 4mg/ml)
Cloisite <sup>®</sup> Na <sup>+</sup> (CNa)	No contiene	--	11.7	9,90
Cloisite <sup>®</sup> 30B (C30B)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{T} \\   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	125	18.5	8,46
Cloisite <sup>®</sup> 10A (C10A)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{HT} \end{array}$ 	90	19.2	8,30

Se realizaron medidas directas de los respectivos índices de refracción de las mezclas iniciales en un Refractómetro Abbe NAR-2T (Atago®). En las etapas posteriores de la síntesis, el color negro impidió la medición precisa de los mismos.

Para la determinación del porcentaje de sólidos disueltos, se llevó a cabo un ciclo de calentamiento en estufa con rampas de temperatura, hasta 130°C y peso constante.

La determinación del ángulo de contacto estático se realizó mediante el método de la gota apoyada, ya descrito para la resina F en el Capítulo V.

### Caracterización estructural

Siguiendo el mismo procedimiento que con la resina F (Capítulo II), se realizó un seguimiento de la reacción de síntesis mediante la obtención y análisis de los espectros de muestras extraídas del reactor cada 30 minutos por espectrofotometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Se siguió también el curado térmico de cada material *in situ* en horno térmico hasta 180°C. Se supone que los coeficientes de absorción de las resinas no son modificados drásticamente por el agregados de un 2% de arcillas, y es válida la comparación de cantidades relativas normalizadas. Se utilizó la banda a 1605 cm<sup>-1</sup> correspondiente al estiramiento C=C de los anillos bencénicos para normalizar los espectros.

Al igual que para la resina F, se efectuaron análisis de resonancia magnética nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C de los prepolímeros, a 500 MHz en acetona deuterada, solvente en el cual resultaron completamente solubles.

### Dispersión y distribución espacial

Para caracterizar la morfología de los nanocompuestos, generalmente se complementan las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los ensayos de DRX detectan las alteraciones en el orden de las capas de silicatos mediante el monitoreo de la posición, la forma y la intensidad de sus reflexiones basales. El incremento del espaciado entre láminas se puede identificar por el corrimiento del pico de difracción hacia ángulos menores, de acuerdo con la Ley de Bragg [5]. En el caso ideal de obtener estructuras completamente exfoliadas, el pico  $d_{001}$  no se observa en el perfil, por desplazarse a ángulos  $2\theta$  muy pequeños. Se realizaron medidas de difracción de rayos X en un difractor Philips PW 1710 (45kV y 30 mA) a 2°/min, con radiación de  $KCu_{\alpha}$  ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ) desde  $2\theta = 2^\circ$  hasta  $60^\circ$ .

La técnica complementaria de microscopía electrónica de transmisión (TEM) resulta sumamente efectiva para analizar la estructura interna y la distribución espacial de los diversos componentes mediante visualización directa. Se utilizó un equipo TEM JEOL 100 CXII, con un voltaje de aceleración de 80kV sobre muestras ultra-finas (100 nm) seccionadas con un micrótopo a temperatura ambiente.

#### Caracterización térmica

Las muestras líquidas del prepolímero y las resinas sólidas curadas se analizaron en un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC – 50 Shimadzu), realizando corridas dinámicas desde temperatura ambiente hasta 250°C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Para el análisis isotérmico, se utilizó un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC – Pyris-1) donde se obtuvieron los picos de reacción en el tiempo, para temperaturas constantes de 125, 130, 135, 140, 145, 150 y 155°C y se midieron los tiempos necesarios para completar el curado.

#### Caracterización cinética

Luego de la adición de 12% de HMTA a cada prepolímero, los nanocompuestos se curaron en un equipo Shimadzu DSC-50 desde temperatura ambiente hasta 250°C, mediante barridos dinámicos a diferentes velocidades de calentamiento: 2, 5, 10, 20 y 25°C/min. Los valores de conversión ( $\alpha$ ) fueron determinados como el cociente del calor liberado a cierto tiempo  $t$  ( $\Delta H_t$ ) y el calor total de reacción ( $\Delta H_{din}$ ) según:  $\alpha = \Delta H_t / \Delta H_{din}$ , de la misma manera que para la resina F (Capítulo III).

Los diferentes métodos cinéticos utilizados para la obtención de los perfiles de energía de activación ( $E$ ) de los nanocompuestos fueron desarrollados por Ozawa, Friedman, Ortega y Vyazovkin; y fueron descritos detalladamente en el Capítulo III.

#### Caracterización mecánico-dinámica

A partir de placas de resina curadas entre vidrios, previamente tratados con desmoldante de silicona (Siliar S.A. Argentina), se cortaron prismas de 2x3x25 mm del material en *bulk*. Se llevaron a cabo análisis mecánico-dinámicos (DMA) en un equipo Perkin Elmer UNIX DMA 7 a 10°C/min de 15 a 300°C, con una frecuencia de 1 Hz. La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se determinó como el máximo de la curva de  $\tan \delta$ . Los resultados son el promedio de tres réplicas.

## k. Resultados y discusión

Durante la síntesis de los prepolímeros de los nanocompuestos, se analizó el aumento de la viscosidad y la evolución de los grupos funcionales característicos mediante FTIR. Se encontró que el agregado de arcillas adelanta notablemente el aumento exponencial de la viscosidad con el avance de reacción, tal como se muestra en la Figura VI.2., evidenciando un efecto de aceleración de la formación de los prepolímeros. Se han reportado [6] resultados similares para el caso de nanocompuestos de base epoxi con nanotubos de carbono, cuya incorporación en un 1% causó la aceleración de los procesos. En este caso, los materiales con más rápido incremento de viscosidad fueron aquellos con mayor contenido de sólidos disueltos (Figura VI.3). Por otra parte, la variación en los índices de refracción iniciales presentó la misma tendencia que el porcentaje de sólidos disueltos determinados en las resinas. Dado que se incorporó un 2% de arcillas en todos los compuestos, se esperaría un incremento similar de sólidos disueltos en todos los casos, si es que las arcillas no tienen incidencia en la estructura química final del polímero. Sin embargo, sí se observaron algunas diferencias en los resultados, que podrían indicar cambios en la estructura debido a la incorporación de las nanopartículas. La naturaleza de los modificadores orgánicos podría influenciar las reacciones químicas que tienen lugar durante la polimerización. Por otra parte, también la polaridad superficial se vio levemente afectada por la presencia de las arcillas, según las medidas de ángulo de contacto reportadas en la Figura IV.3. El efecto es más notorio en la resina F10A, con contenido de anillos bencénicos en el modificador, que la tornan menos polar.

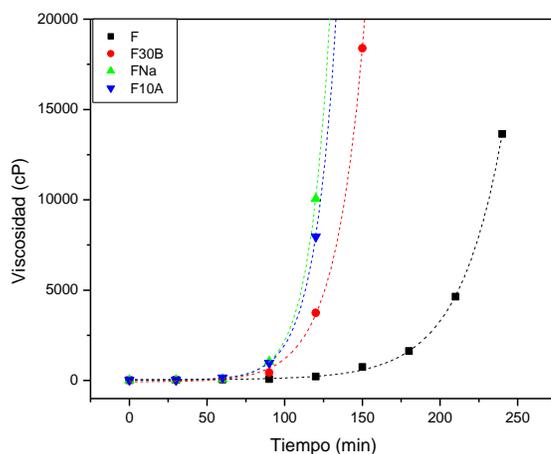


Figura VI.2. Aumento de viscosidad con el tiempo para la resina furánica y los nanocompuestos.

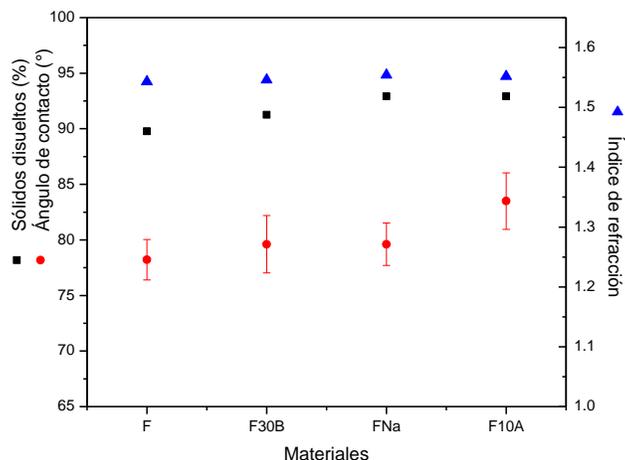


Figura VI.3. Porcentaje de sólidos disueltos, índice de refracción y ángulo de contacto (agua) de los materiales sintetizados

Mediante FTIR y RMN, se comprobó que la secuencia general de reacciones que tienen lugar durante la síntesis de los nanocompuestos es en general la misma que para la resina sola (F), ya analizada en el Capítulo II. No se observó en ningún caso la apertura del anillo furánico. Sin embargo, a partir del seguimiento de los grupos funcionales característicos, se pueden notar algunas diferencias por el agregado de las arcillas.

La variación de la altura relativa de las bandas, indicando la disminución de furfural en todos los materiales durante el avance de la reacción de polimerización, se observa en la Figura VI.4. La mayor y más rápida variación tiene lugar para el nanocompuesto FNa, mientras que los otros materiales mostraron sólo leves diferencias comparados con la resina sola.

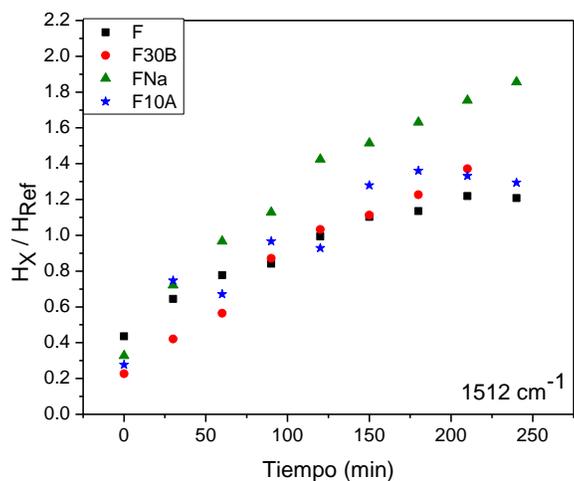


Figura VI.4. Variación de la intensidad relativa de la banda FTIR a  $1512\text{ cm}^{-1}$  con el tiempo, para los cuatro materiales. Se encuentra asignada al grupo (-C=C-CH-) que se forma al reaccionar el grupo (-C=C-C=O) del furfural.

También se compararon las bandas que corresponden a la sustitución de anillos bencénicos (Figura VI.5). Se puede concluir que los anillos se sustituyen más fácilmente en la posición *orto* ( $736\text{ cm}^{-1}$ ) en presencia de la arcilla con cationes  $\text{Na}^+$ , durante toda la reacción. La sustitución en *para* crece más rápidamente en FNa pero las cantidades finales en los prepolímeros son similares. Se obtuvieron resultados equivalentes en resinas fenol/formaldehído donde la sustitución en presencia de  $\text{Na}^+$  se favorece por formación de quelatos [7]. Se ha observado que la presencia de arcillas modificadas no afecta significativamente la cantidad de anillos sustituidos en la posición *orto*. Sin embargo, la cantidad de sustituciones en *para* en las etapas iniciales es levemente menor en F10A.

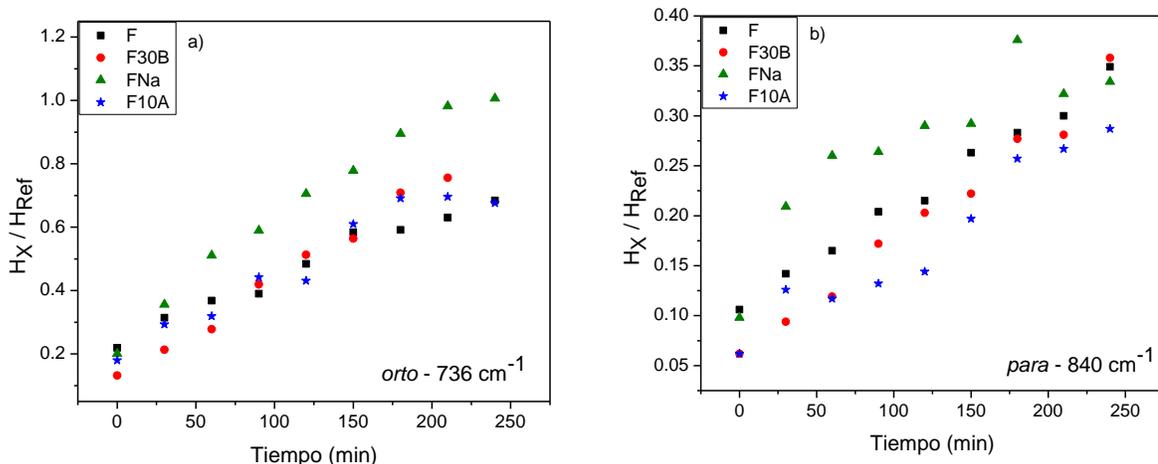


Figura VI.5. Altura relativa de las bandas asociadas a la sustitución de anillos aromáticos en posiciones (a) *orto* y (b) *para*, para los cuatro materiales.

Tal como se mencionó durante el análisis de la resina furánica en el Capítulo II, la formación de puentes indica la ocurrencia de reacciones de condensación durante la síntesis. La cantidad relativa de puentes metilo en las diferentes resinas se muestra en la Figura VI.6. Se puede observar que los puentes *orto-orto'* se ven favorecidos respecto a los *para-para'*. El compuesto FNa muestra mayor cantidad de ambos tipos de puentes desde el comienzo de la reacción. Este resultado está de acuerdo con el grado de sustitución de los anillos, ya que mientras se forma un puente  $-CH-$  se sustituye una posición en el anillo bencénico. Los nanocompuestos muestran un incremento más rápido en la formación de puentes  $-CH-$  a partir de los 100 minutos, tiempo para el cual la viscosidad aumenta drásticamente. La resina furánica F mostró un cambio en la pendiente de la curva asociada a los puentes aproximadamente a los 200 minutos, de acuerdo con su incremento tardío de viscosidad. Estos resultados indicarían que la presencia de las arcillas favorece el avance de las reacciones, ya que la aparición de los productos ocurre antes en los prepolímeros que contienen nanorefuerzos.

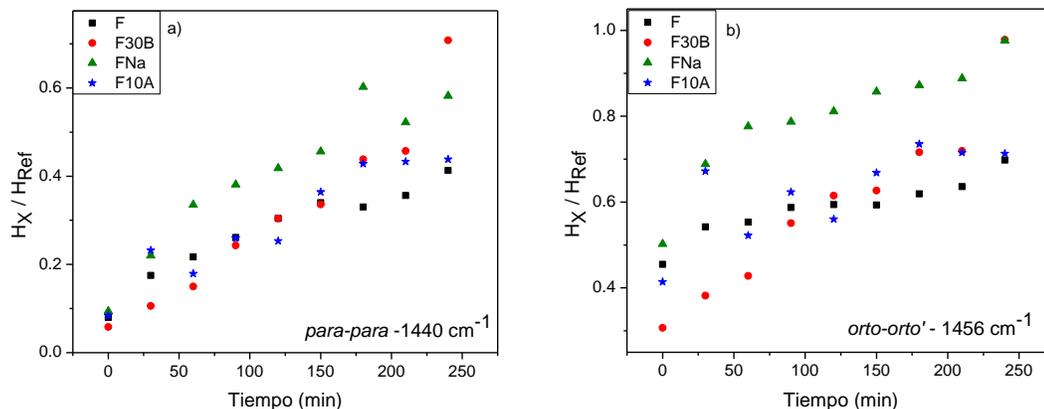


Figura VI.6. Cantidad relativa de puentes -CH- en posiciones (a) *para-para'* y (b) *orto-orto'* para los cuatro materiales.

Los puentes éteres son el otro tipo de grupos funcionales que aparecen durante la condensación. Al observar las cantidades relativas a lo largo del tiempo (Figura VI.7), se observa nuevamente que la presencia de arcillas favorece su formación comparada con la resina sin agregados, en correspondencia con los tiempos analizados para los puentes -CH-. En las etapas iniciales, este tipo de puentes se forman fácilmente en F10A mientras que al final de la reacción, las cantidades resultan similares para todos los nanocompuestos. En general, la cantidad de puentes -CH- (más estables) fue más del doble que la de puentes éteres, en todos los prepolímeros estudiados.

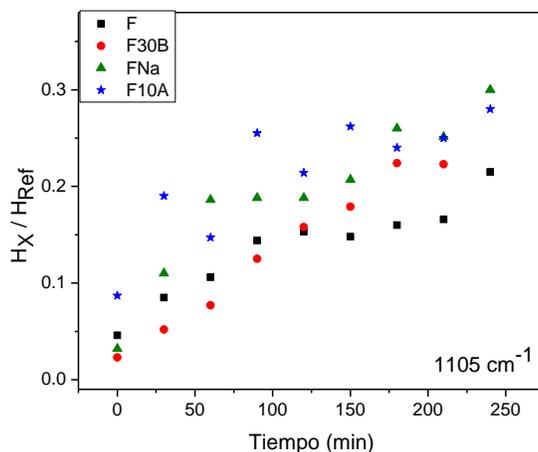


Figura VI. 7. Cantidad relativa de puentes éteres en la resina furánica y sus nanocompuestos con el grado de avance de la reacción de síntesis de los prepolímeros.

Una de las causas de las diferencias encontradas en la evolución de las reacciones, tanto entre los nanocompuestos como con la resina furánica, podría atribuirse a la presencia y al tipo de modificador orgánico, capaz de interactuar con los grupos funcionales de la resina furánica. Ambos modificadores de las arcillas presentes en F30B y F10A poseen grupos similares a la resina F: hidroxilos y anillos bencénicos, respectivamente. Por lo tanto, podrían intervenir durante el transcurso de las reacciones. Esta interacción podría, además, modificar las cantidades relativas de fenol y furfural, dentro y fuera de las galerías de las arcillas, variando la relación estequiométrica inicial entre los monómeros [8]. Conjuntamente, el pH medido para las arcillas (Tabla VI.1) es levemente diferente, y sería posible que las modificaciones de las condiciones del medio de reacción alteren también las reacciones que tienen lugar, modificando la estructura química final de los materiales.

Al igual que para la resina furánica sola, se aplicaron cuatro métodos cinéticos para obtener los perfiles de energías de activación con la conversión durante el curado de los distintos nanocompuestos. El objetivo fue comparar los parámetros cinéticos de las resinas conteniendo las diversas arcillas. Tal como se observa en la Figura VI.8, nuevamente las curvas obtenidas mediante el método de Ozawa son útiles únicamente para estimar la energía de activación global, mientras que los demás métodos proveyeron una descripción más detallada de los cambios que ocurren con E a lo largo del transcurso de la reacción de curado. Aunque existen diferencias en los valores numéricos relativos, los perfiles de E mantienen tendencias similares con los métodos de Friedman, Ortega y Vyazovkin. La forma de las curvas obtenidas con estos métodos revela cambios detallados en el mecanismo de curado. Ciertamente, las reacciones complejas que involucran varios procesos simultáneos o cambios en el paso limitante de velocidad, producen cambios en E. En general, un incremento en la curva de E indica la competencia entre reacciones paralelas. Las curvas decrecientes cóncavas son características de las etapas reversibles mientras que las convexas revelan una modificación en el proceso limitante [9]. Del mismo modo que para la resina furánica, el método de Vyazovkin generó los mejores parámetros de ajuste para todos los materiales (Tabla VI.2), por lo que se utilizó para propósitos comparativos, con las mismas consideraciones tenidas en cuenta en el análisis del perfil de E de la resina F sin nanorefuerzos (Capítulo III).

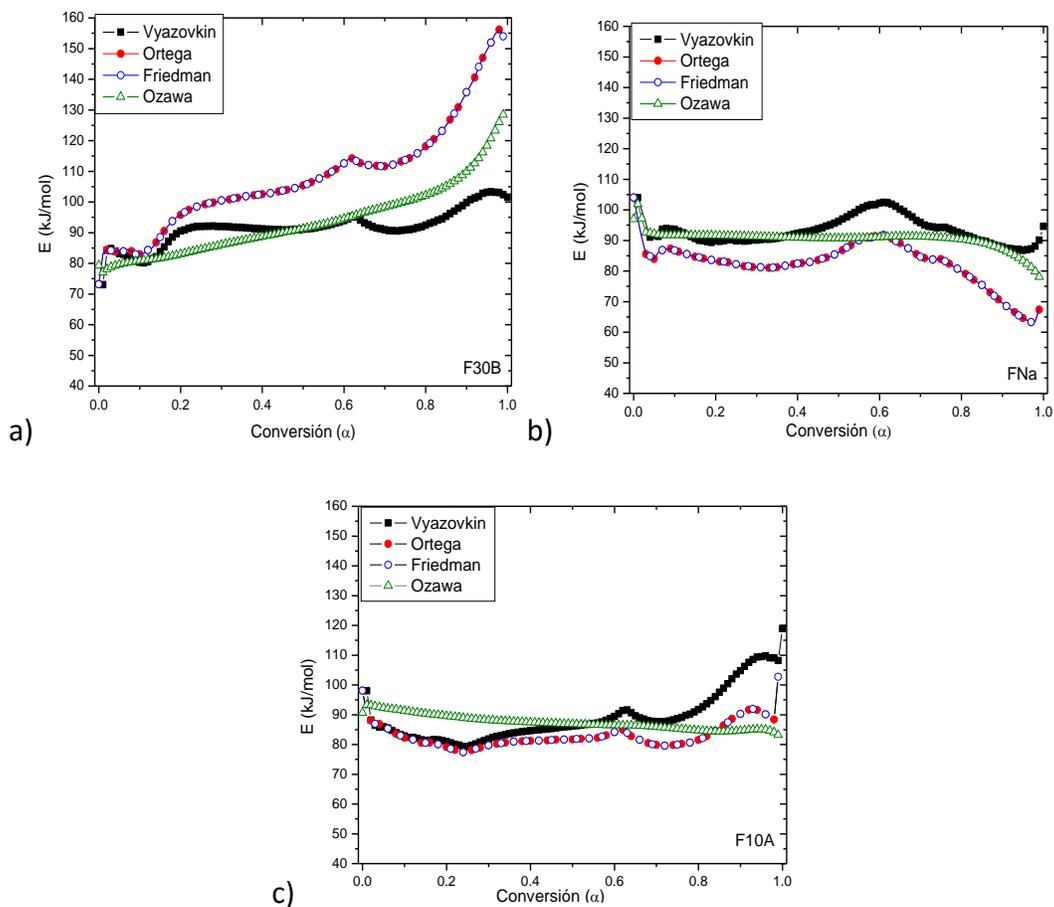


Figura VI.8. Perfil de  $E$  vs. conversión, obtenido mediante los cuatro métodos para los nanocompuestos: a) F30B, b) FNa y c) F10A.

Tabla VI.2 Parámetros de ajuste ( $R$ ), definidos en el Capítulo III, para correlacionar las curvas experimentales y las predichas por cada modelo, para los nanocompuestos.

Modelo	$R$		
	FNa	F10A	F30B
Vyazovkin	<b>0,9928</b>	<b>0,9819</b>	<b>0,9820</b>
Friedman	0,9667	0,9404	0,9587
Ortega	0,9667	0,9404	0,9587
Ozawa	0,9687	0,9864	0,9664

La Figura VI.9 compara los perfiles de E para el proceso de curado de cada material, incluyendo la resina F. El descenso inicial ligado a un mecanismo dominado por el efecto de la viscosidad es notablemente más marcado en los nanocompuestos que para el caso de la resina sola, debido a la incorporación de las arcillas. A medida que avanza la reacción, el efecto de la viscosidad está más o menos contrarrestado por la continuación de las reacciones de adición y condensación que se iniciaron durante la síntesis del prepolímero, y continúan incrementando el grado de entrecruzamiento, de sustitución de anillos y así la conversión en el curado [10]. Este tipo de reacciones competitivas da lugar a curvas con tendencia creciente.

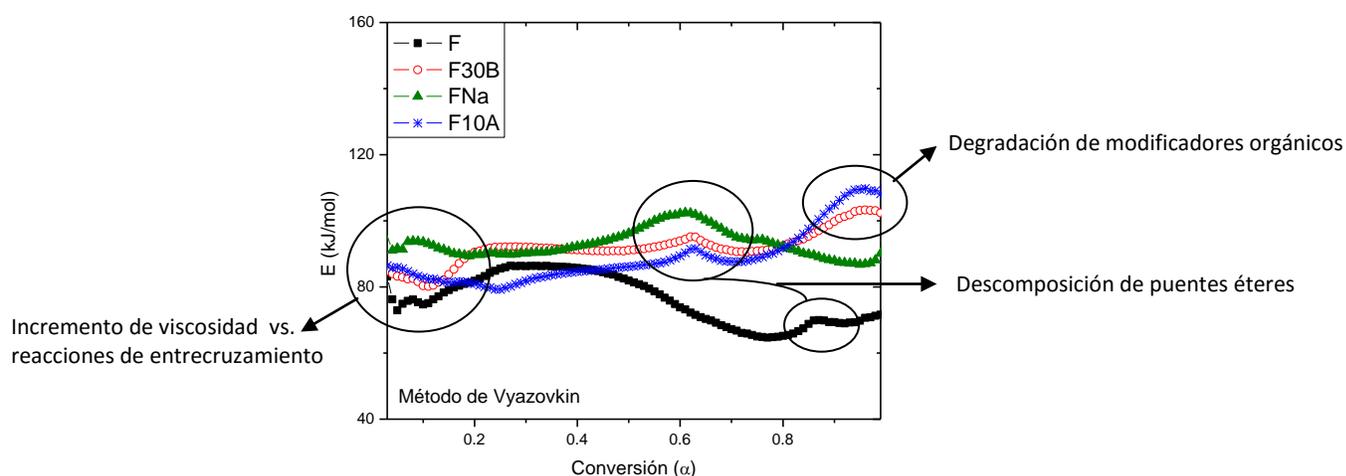


Figura VI.9. Curvas del perfil de E obtenidas mediante el método de Vyazovkin para cada material y los principales procesos identificados durante el curado térmico.

Luego de  $\alpha=0,1$ , estas reacciones se vuelven preponderantes en la resina F, cuya viscosidad es la más baja ya que no contiene arcillas. Además del amplio pico que exhibe la resina F, en la misma zona de conversión se observa un aumento notable en el perfil de F30B, donde los grupos  $-OH$  del modificador de las arcillas podrían ser capaces de formar parte de las reacciones de adición y condensación. Sin embargo, el incremento es muy leve para F10A, y la tendencia creciente está ciertamente contrarrestada por la tendencia decreciente debido al aumento de viscosidad. En FNa, la intensidad similar de estos dos factores opuestos hace que E se mantenga casi constante y aproximadamente igual a 90 kJ/mol. Esto concuerda con los resultados anteriores, que prueban que FNa es el prepolímero que ha alcanzado mayor grado de avance de reacción en la etapa de

síntesis, tal como evidencia la cantidad relativa de puentes –CH- en la Figura VI.6. Como resultado, la tendencia creciente no resulta dominante en FNa porque quedan menos grupos funcionales libres para reaccionar; y la curva del perfil se nivela probablemente por la competencia de las dos tendencias opuestas.

A medida que el grado de avance de reacción aumenta, las curvas alcanzan un máximo, que podría indicar que las reacciones de adición están limitadas y casi completas [11]. Además, el aumento progresivo a conversiones relativamente altas puede deberse a la acción simultánea de nuevos procesos que se inician, con mecanismos de reacción diferentes. Desviaciones similares de la tendencia decreciente se reportaron previamente [11-13]. En esta etapa de la reacción el proceso más probable es la descomposición de los puentes éteres para formar puentes –CH- más estables. Sin embargo estos procesos tardíos tienen lugar a menores conversiones en los nanocompuestos ( $\alpha \approx 0.6$ ), probablemente propiciados por la presencia de las arcillas. En contraste, tal como se describió previamente en el Capítulo III, los mismos procesos tienen lugar en F recién a conversiones cercanas a  $\alpha \approx 0.85$ .

El progreso de los puentes éteres fue corroborado mediante el seguimiento, para cada material, de la evolución de la banda asignada al estiramiento simétrico C-O en  $1105 \text{ cm}^{-1}$  a medida que aumenta la temperatura de curado [14]. Se observa en la Figura VI.10 un decrecimiento abrupto de puentes éteres a partir de los  $140^\circ\text{C}$ . Utilizando los diagramas de conversión vs. temperatura adecuados, obtenidos también a  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , es posible correlacionar la evolución de grupos funcionales con la temperatura, así como con los cambios en E. De hecho, aunque la velocidad de conversión es diferente para cada material, la conversión a la que aparece el pico de E asignado a la descomposición de puentes éteres, corresponde aproximadamente a los  $150^\circ\text{C}$  en todos los casos. Esto significa que es a esta temperatura a la que ocurre la descomposición de puentes éteres para formar puentes –CH- , con liberación de furfural, en todos los materiales.

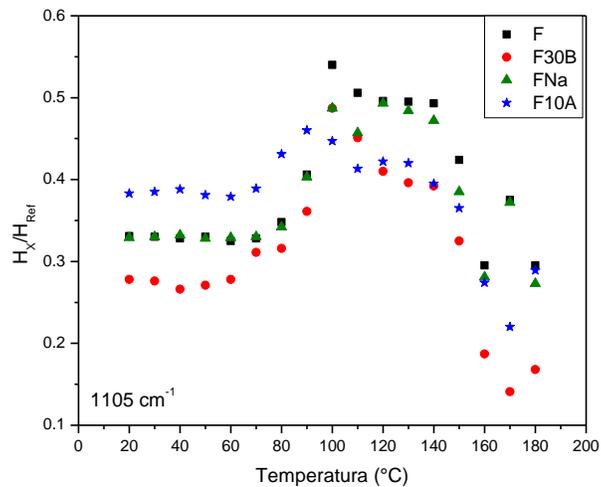


Figura VI.10. Intensidad relativa de la banda a  $1105\text{ cm}^{-1}$  para los cuatro materiales. Dicha banda está asociada a la evolución de puentes éteres durante el curado térmico.

Luego, las curvas de  $E$  vs.  $\alpha$  (Figura VI.9) decrecen debido a la transición en el control cinético, de químico a difusional. Cuando la temperatura de curado iguala la temperatura de transición vítrea de un sistema, el material vitrifica y la polimerización prácticamente se detiene por la disminución dramática de la movilidad molecular. Esta transición debería disminuir la energía de activación efectiva al aumentar la conversión [15]. Con respecto a las etapas finales, se pueden distinguir dos comportamientos diferentes. Por un lado, las resinas F y FNa exhiben una tendencia decreciente clara, consistente con la preponderancia del régimen difusional explicado. Las diferencias numéricas relativas en los valores de  $E$  podrían deberse al impedimento de la movilidad de las cadenas por la presencia de las láminas de arcilla. Estas pueden actuar como barreras físicas en FNa, causando valores de  $E$  casi un 20% mayores que para la resina F sola en las etapas finales del curado. Por otra parte, las resinas con arcillas orgánicamente modificadas revelan un incremento final en  $E$  a partir de  $\alpha \approx 0.75$ , indicando nuevamente la ocurrencia de reacciones paralelas simultáneas, muy probablemente relacionadas al comienzo de la degradación de los modificadores orgánicos, que empiezan a tener lugar a partir de este rango de temperaturas [16-17].

Un aspecto fundamental de la caracterización final de los nanocompuestos involucra el análisis de la dispersión final de las arcillas en la matriz, en los materiales ya curados. Con este fin, se complementaron las técnicas de DRX (Figura VI.11) y TEM (Figura VI.12) para analizar la separación entre láminas de arcillas, así como la distribución espacial de las mismas. En las imágenes de TEM se observan láminas de arcillas intercaladas en la matriz, aunque existen diferencias en la dispersión en cada caso, probablemente debido a las diferencias en la naturaleza química del modificador orgánico. La distancia interlaminar en la arcilla natural en FNa se ve aumentada con respecto a la arcilla original, dado que se observa un corrimiento del pico basal de DRX hacia menores ángulos. Sin embargo, las imágenes de TEM muestran zonas con mucha aglomeración. Es decir que aunque las láminas se separan levemente al ser incorporadas al polímero, la distribución espacial de las partículas inorgánicas no es homogénea. Es probable que el grado avanzado de reacción durante la síntesis del prepolímero finalmente resulte contraproducente y afecte la movilidad de las cadenas durante la etapa de curado.

Contrariamente, se determinó una contracción de la distancia interlaminar para el caso de las arcillas modificadas, cuando éstas son adicionadas al polímero. Esto se evidencia en el corrimiento del pico  $d_{001}$  de las arcillas C10A y C30B hacia ángulos mayores, en los compuestos F10A y F30B (Figura VI.11). Este mismo comportamiento fue observado para otros nanocompuestos en base a epoxi y fenólicas [8]. Se propuso que durante el curado térmico puede ocurrir la expulsión del modificador fuera de los espacios interlaminares de las arcillas, o que la diferente velocidad de curado del polímero dentro y fuera de las galerías sea otra causa de dicha contracción [18]. Las imágenes de TEM revelan láminas intercaladas, siendo la resina F10A la que muestra una mejor distribución de los nanorefuerzos.

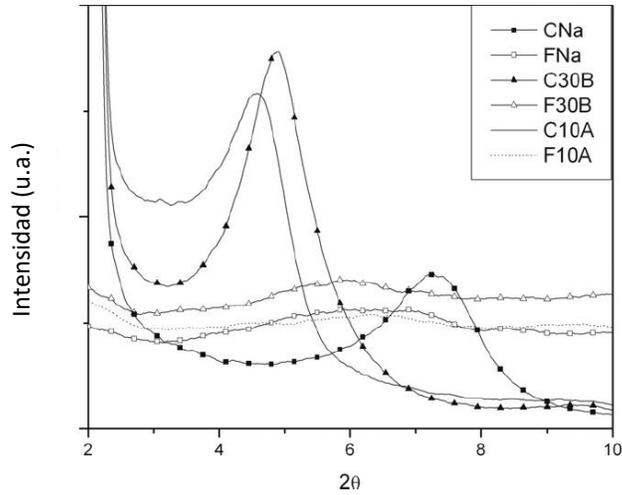


Figura VI.11. Curvas de DRX de las arcillas (CNa, C30B y C10A) y los respectivos nanocompuestos (FNa, F30B y F10A).

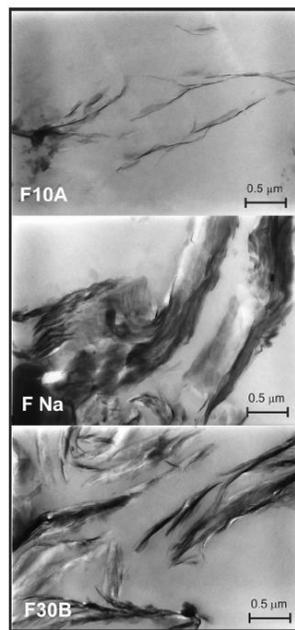


Figura VI.12. Micrografías TEM de los nanocompuestos

En general, no se reportaron cambios en el mecanismo de curado de matrices poliméricas termorrígidas tras la incorporación de diferentes tipos de refuerzos convencionales [19-20]. Sin embargo, diferentes condiciones de curado se encontraron en las cercanías de la interface polímero/refuerzo debido a la presencia de agentes acoplantes en los rellenos. En el caso de nanorefuerzos, el área interfacial es considerablemente mayor que en los rellenos tradicionales, lo

cual podría explicar las diferencias encontradas en los mecanismos de curado de los nanocompuestos con respecto al de la resina sin agregados.

Es predecible que ante las diferencias estructurales generadas por la incorporación de las arcillas, las propiedades finales de los materiales presenten diferencias. La Figura VI.13 muestra diferencias notables en el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) de los cuatro materiales. Tal como se mencionó en el Capítulo V, el valor de  $E'$  en estado vítreo depende de diferentes parámetros tales como el volumen libre, la estructura química, los poros o defectos, además de la presencia de los nanorefuerzos. Pero en general, el resultado global indica que en todos los casos, el módulo de almacenamiento final de los nanocompuestos es mayor al de la resina furánica sola. La mejora en las propiedades de distintos polímeros por el agregado de nanopartículas ha sido ampliamente reportada en bibliografía [2-3]. Sin embargo, el compuesto F30B posee el mayor valor de  $E'$  en estado de goma, lo cual representa un mayor grado de entrecruzamiento final de la red polimérica (Tabla VI.3). El mayor entrecruzamiento es concordante con la descomposición casi total de los puentes éteres para formar puentes  $-CH-$  más estables en F30B, notablemente mayor que en los demás materiales (Figura VI.10). También es la resina F30B la que presentó el mayor valor de  $T_g$  (Tabla VI.3).

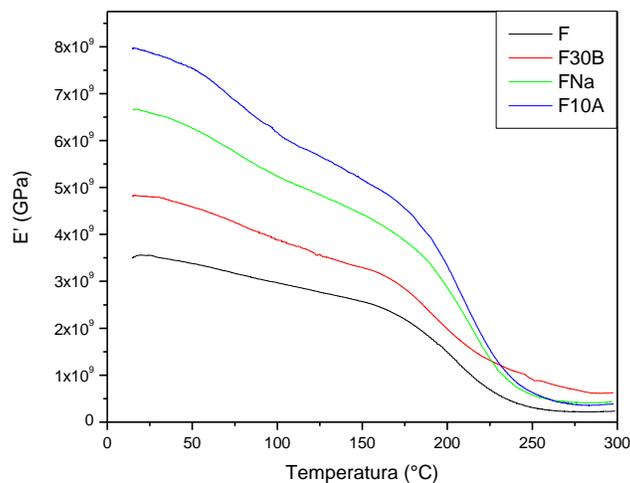


Figura VI.13. Módulo de almacenamiento de la resina furánica y los nanocompuestos, medido en DMA.

Tabla VI.3. Tg y módulo de almacenamiento de los distintos materiales.

Material	F	F30B	FNa	F10A
Tg (°C)	243±8	263±9	232±6	236±4
E' <sub>vitreo</sub> (GPa.10 <sup>9</sup> )	3,73±0,3	5,01±1,2	7,3±1,1	7,6±0,7
E' <sub>goma</sub> (GPa.10 <sup>8</sup> )	2,46±0,12	7,36±1,9	5,42±1,3	4,6±1,2

Por lo tanto, la influencia de las arcillas actúa también modificando significativamente las tendencias en el curado térmico [18]. Durante este proceso, la contracción y la falta de movilidad se verán influenciadas por las interacciones preferenciales y las diferencias de volumen libre [8]. Durante las reacciones de curado térmico, se consumen los grupos funcionales reactivos residuales, se forman y descomponen los puentes éteres, etc. Estos procesos traen aparejados cambios en los grupos funcionales, y como consecuencia, en las interacciones y compatibilidad de las arcillas.

### I. Conclusiones parciales

Se sintetizaron tres tipos de nanocompuestos furánicos mediante el agregado *in situ* de nanoarcillas de tipo montmorillonita, naturales y modificadas químicamente. Podemos concluir que la adición de nanoarcillas a la matriz furánica acelera la formación del prepolímero. El crecimiento exponencial de viscosidad durante la síntesis se correlaciona con las cantidades relativas de grupos funcionales analizadas por FTIR. Si bien las reacciones químicas propuestas en el Capítulo II para la resina sola son consistentes con los cambios estructurales observados en los nanocompuestos, se notaron ciertas diferencias durante el análisis FTIR. El prepolímero de FNa presentó el mayor avance de reacción, evidenciado por la rápida desaparición de reactivos así como por un incremento temprano de grupos funcionales característicos de los productos y un mayor grado de sustitución de anillos bencénicos. El 'efecto quelato' de los iones Na<sup>+</sup> podría acelerar las reacciones de adición de las primeras etapas. Las diferencias entre los materiales pueden deberse a la naturaleza química de los modificadores orgánicos de las arcillas, que si bien son compatibles con la matriz, tienen una clara influencia en la estructura química del material obtenido.

En la etapa de curado, se analizó y eligió el mejor método cinético para efectuar una evaluación comparativa de los diferentes perfiles de energía de activación. Este estudio permitió revelar diferencias significativas en el mecanismo de curado de los materiales que surgen como consecuencia de la incorporación de las nanoarcillas. Aunque el descenso inicial de E se atribuye al incremento de la viscosidad en todos los casos, la tendencia se ve contrarrestada con diferente intensidad por el efecto de la continuación de las reacciones de adición y condensación que causan un aumento en E. Éstas reacciones son preponderantes en la resina F, mientras que las curvas de los nanocompuestos se nivelan por la competencia de estos dos efectos opuestos. Aún así, son notables las diferencias entre ellos como resultado de la química de los grupos funcionales de los modificadores de las arcillas, así como los distintos grados de entrecruzamiento alcanzados en etapas previas, durante la síntesis del prepolímero. Además, la aparición de un leve pico en los perfiles reveló nuevos procesos asociados a la descomposición de puentes éteres. Estas observaciones se corroboraron por FTIR, y los materiales se compararon de acuerdo a la conversión y la temperatura a la que ocurren los procesos en cada caso. Finalmente, las resinas F30B y F10A exhibieron un incremento adicional de E en las etapas finales, probablemente relacionado con el comienzo de las reacciones de descomposición de los modificadores orgánicos.

Mediante el análisis estructural y cinético, es evidente la influencia de los nanorefuerzos en los procesos de síntesis y curado térmico. Se demostraron tanto el efecto catalítico al acelerar la formación del prepolímero, como las modificaciones en los procesos que tienen lugar durante el curado térmico. Estas diferencias, junto con el análisis de la dispersión de los refuerzos, resultan cruciales para el desempeño final de los materiales. Las arcillas mejoran el módulo de almacenamiento de los materiales.

Es necesario destacar que el mayor grado de avance de reacción alcanzado por FNa en la etapa de síntesis del prepolímero no resulta beneficioso durante la etapa de curado, y probablemente interfiera en la movilidad de las láminas de arcilla. Esto podría explicar los grandes aglomerados encontrados en la misma, a pesar del aumento de la distancia interlaminar. Sin embargo, F30B parece ser el material que alcanzó el mayor grado de entrecruzamiento.

## **Capítulo VI – Referencias**

- [1] Gardziella A, Pilato L, Knop A. Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology. Berlín, Heidelberg: Springer-Verlag; 2000.
- [2] Hussain F, Hojjati M, Okamoto M, Gorga RE. Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. *Journal of Composite Materials*. 2006;40:1511-75.
- [3] Pavlidou S, Papaspyrides CD. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*. 2008;33:1119-98.
- [4] Tjong SC. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2006;53:73-197.
- [5] Bragg WL. The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1913;17:43–57.
- [6] Terenzi A, Vedova C, Lelli G, Mijovic J, Torre L, Valentini L, et al. Chemorheological behaviour of double-walled carbon nanotube-epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 2008;68:1862-8.
- [7] Grenier-Loustalot M-F, Larroque S, Grande D, Grenier P, Bedel D. Phenolic resins: 2. Influence of catalyst type on reaction mechanisms and kinetics. *Polymer*. 1996;37:1363-9.
- [8] Manfredi LB, Puglia D, Tomasucci A, Kenny JM, Vázquez A. Influence of clay modification on the properties of resol nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2008;293:878 - 86.
- [9] Wang J, Laborie M-PG, Wolcott MP. Comparison of model-free kinetic methods for modeling the cure kinetics of commercial phenol-formaldehyde resins. *Thermochimica Acta*. 2005;439:68-73.
- [10] Rivero G, Vázquez A, Manfredi LB. Synthesis and characterization of nanocomposites based on a furan resin. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010;117:1667-73.
- [11] He G, Riedl B. Phenol-urea-formaldehyde cocondensed resol resins: Their synthesis, curing kinetics, and network properties. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2003;41:1929-38.
- [12] He G, Riedl B, Ait-Kadi A. Curing process of powdered phenol-formaldehyde resol resins and the role of water in the curing systems. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003;89:1371-8.
- [13] Tejado A, Kortaberria G, Labidi J, Echeverria JM, Mondragon I. Isoconversional kinetic analysis of novolac-type lignophenolic resins cure. *Thermochimica Acta*. 2008;471:80-5.
- [14] Rockniak C, Biernacka T, Skarzynski, M. Some properties and chemical structure of phenolic resins and their derivatives. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003;28:531-42.
- [15] Sbirrazzuoli N, Vyazovkin S. Learning about epoxy cure mechanisms from isoconversional analysis of DSC data. *Thermochimica Acta*. 2002;388:289-98.
- [16] Cui L, Khramov DM, Bielawski CW, Hunter DL, Yoon PJ, Paul DR. Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 1: Surfactant degradation. *Polymer*. 2008;49:3751-61.
- [17] Leszczyńska A, Njuguna J, Pielichowski K, Banerjee JR. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement. *Thermochimica Acta*. 2007;453:75-96.
- [18] Wu Z, Zhou C, Qi R. The preparation of phenolic resin/montmorillonite nanocomposites by suspension condensation polymerization and their morphology. *Polymer Composites*. 2002;23:634-46.
- [19] Olmos D, Aznar AJ, Baselga J, González-Benito J. Kinetic study of epoxy curing in the glass fiber/epoxy interface using dansyl fluorescence. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003;267:117-26.
- [20] Olmos D, Aznar AJ, González-Benito J. Kinetic study of the epoxy curing at the silica particles/epoxy interface using the fluorescence of pyrene label. *Polymer Testing*. 2005;24:275-83.

## VII) Comportamiento frente a la corrosión

Las pérdidas anuales globales en equipamientos, estructuras y energía por fallas por corrosión superan ampliamente las doce cifras en dólares [1]. Una de las principales estrategias frente a la corrosión es la aplicación de sistemas poliméricos protectores que ofrezcan una adecuada barrera física a las especies corrosivas [2-3].

Este Capítulo se aboca a la aplicación de las resinas furánicas como recubrimientos anticorrosivos de metales. En particular, se seleccionaron dos tipos de metales para evaluar la resistencia a la corrosión. Por un lado, la hojalata es un material muy práctico para utilizar en envasado de una gran variedad de productos, y sus propiedades permiten un uso extenso en la industria de alimentos, química y del agro, entre muchas otras. Por otra parte, el aluminio posee baja densidad y buenas propiedades mecánicas, especialmente en aleaciones, que lo hacen extremadamente útil para aplicaciones aeroespaciales, y en la industria de la construcción, del transporte, para soldaduras, etc. Además, la ductilidad del aluminio es beneficiosa para la industria de embalajes flexibles, donde las láminas de aluminio no tratado se recubren con películas orgánicas.

Aunque la superficie del aluminio naturalmente se recubre por una capa de óxido que se forma con la exposición al aire, esta lámina de 2-3 nm es una barrera insuficiente para la prevención de la corrosión del sustrato por periodos de tiempo moderadamente largos, ya que puede ser atacada en ciertas condiciones. Como consecuencia, la resistencia a la corrosión del aluminio se suele incrementar mediante su anodizado [4] o bien por la aplicación de recubrimientos orgánicos que actúen como barrera [5-8]. Además, el aluminio también se utiliza con recubiertos orgánicos para materiales resistentes a la corrosión y láminas de aplicación en la industria automotriz y de la construcción [7, 9].

Para evaluar las posibles aplicaciones finales de los materiales como recubrimientos de metales se realizaron en este Capítulo dos tipos de ensayos electroquímicos que permiten evaluar el desempeño de los mismos en medios agresivos. Conjuntamente, se efectuaron ensayos de FTIR para intentar elucidar los posibles cambios estructurales que tienen lugar en este tipo de sistemas a medida que se deterioran en un medio químicamente corrosivo.

### m. Materiales y métodos

Se utilizaron placas de hojalata producidas industrialmente por el proceso Ferrostan, provistas por SIDERAR SAIC. Las mismas se limpiaron y se recubrieron mediante *dipping* a una velocidad de extracción de 100 cm/min, con una solución 10% p/p de la resina F en acetona. Por otra parte, se ensayaron también placas metálicas de aluminio 6063 – T6 pulidos con papel de lija #2500 y recubiertos mediante *dipping* a 100 cm/min con una capa delgada ( $\approx 2 \mu\text{m}$ ), obtenida a partir de soluciones al 10% p/p de los cuatro materiales: F, F30B, FNa y F10A en acetona. Las soluciones con arcillas se mezclaron con un agitador intensivo Ultra-Turrax durante 10 minutos para favorecer la buena dispersión de las nanoarcillas. Todas las placas se curaron posteriormente con el ciclo de curado (2) detallado en el Capítulo IV. Los espesores en todos los casos fueron similares, por lo que las muestras resultaron comparables. Esto era esperable, dado que la viscosidad de las soluciones de la misma concentración se vio muy levemente modificada por la incorporación de un 2% de arcillas en la resina: la solución de resina sola (F) presentó  $17,9 \pm 0,2$  cP, mientras la viscosidad de las soluciones de nanocompuestos presentaron valores de  $23,3 \pm 0,3$  cP. Las placas metálicas recubiertas se sumergieron en una solución de NaCl 0,15 mol/L, donde se mantuvieron durante 30 días. De la misma manera, una serie de placas metálicas similares se sumergieron también, y se conservaron como blancos. Se efectuaron análisis a los 0, 12 y 30 días de inmersión. Un par de placas de cada tipo se mantuvieron sumergidas por el término de un año, para evaluar cualitativamente su integridad durante largos periodos de tiempo.

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) permite evaluar el desempeño frente a la corrosión de sistemas metálicos recubiertos en un medio acuoso. Mediante ensayos rápidos no destructivos, es posible evaluar la respuesta del sistema metal/recubrimiento ante la aplicación de señales de potencial alterna de pequeña amplitud [10-11]. Desde la década del '70 [12], la técnica se utilizó para evaluar la efectividad de la capacidad protectora de las pinturas.

En un circuito de corriente directa, la ley de Ohm describe la relación entre corriente (I) y potencial (E):

$$E = I \cdot R \quad (\text{VII.a})$$

donde R es la resistencia. Mientras que la expresión equivalente para circuitos de corriente alterna es:

$$E = I \cdot Z \quad (\text{VII.b})$$

donde la impedancia (Z) es la resistencia eléctrica en circuitos alternos, que depende de la frecuencia de la señal aplicada. A cada frecuencia, la impedancia se define como el cociente entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de señal de potencial alterno, y el ángulo de fase según:

$$Z = R - j \cdot \frac{1}{\omega C} \quad (\text{VII.c})$$

donde  $j = (-1)^{1/2}$ ,  $\omega$  representa la frecuencia y C la capacitancia.

Así, un espectro de frecuencias constituye un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias, de modo que la técnica permite describir la impedancia del sistema en términos de una componente real ( $Z'$ ) y otra imaginaria ( $Z''$ ). Los gráficos de Bode son representaciones de las diferentes componentes de la impedancia en función de la frecuencia, que contienen toda la información de un ensayo de EIS. Los gráficos de Nyquist en plano complejo, representan  $Z''$  versus  $Z'$  (Figura VII.1) [13], y es posible estimar la resistencia de la solución y la resistencia total sobre el eje de las abscisas.

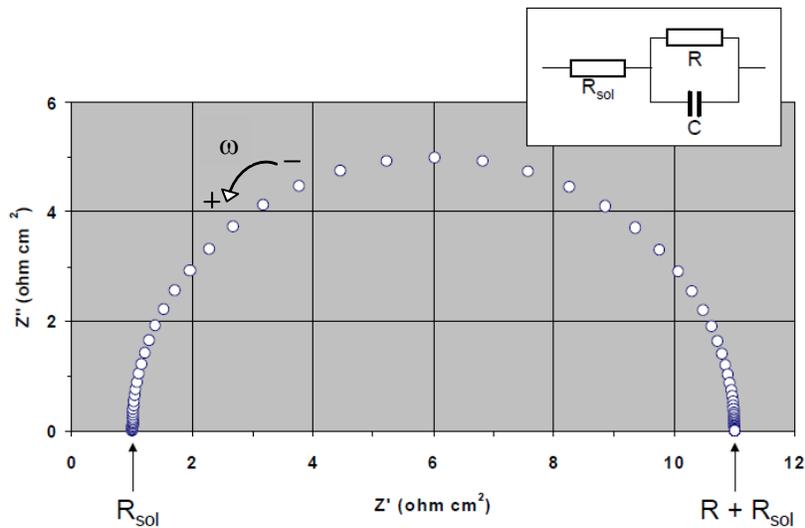


Figura VII.1. Gráfico de Nyquist para un circuito con un capacitor ideal.

Ensayos de EIS se han utilizado ampliamente, y evidenciaron su aptitud para la caracterización de sistemas metálicos recubiertos por *films* orgánicos protectores. En muchos casos, ha permitido obtener información acerca de las propiedades del sistema, como la presencia de defectos, reactividad de la interface, adhesión, propiedades de barrera al agua, etc [14-15] . El conocimiento de estos parámetros resulta sumamente útil para la predicción del comportamiento anti-corrosivo en servicio de las pinturas y recubrimientos.

Se llevaron a cabo ensayos de impedancia electroquímica (EIS) en un equipo Gamry Ref 600 (Gamry Instrument, USA) con un arreglo de tres electrodos equipado con un alambre de platino puro como electrodo auxiliar y un electrodo estándar de calomel saturado (SCE, Radiometer) como electrodo de referencia. Como electrodo de trabajo se utilizaron muestras de aluminio recubierto o desnudo con un área expuesta de  $3,66 \text{ cm}^2$  a la solución de NaCl  $0,15 \text{ mol/L}$  (Figura VII.2). La información se obtuvo en función de la frecuencia, usando una onda de amplitud de  $\pm 10 \text{ mV rms}$ , y cubriendo un rango de frecuencias entre los  $0,01 \text{ Hz}$  y los  $50 \text{ kHz}$ . Los ensayos se llevaron a cabo a tiempo 0, 12 y 30 días para evaluar el efecto del medio sobre el sistema y el deterioro con el tiempo.

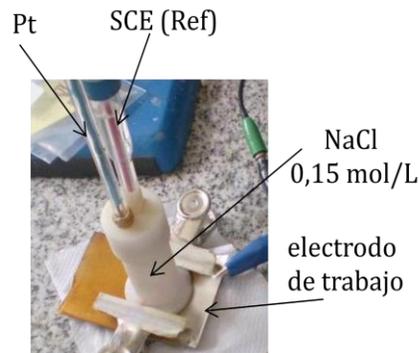


Figura VII.2. Celda de corrosión utilizada para los ensayos electroquímicos.

Los sustratos metálicos de aluminio arrojaron mejores resultados que los de hojalata. Por lo cual, el análisis de datos de EIS se realizó únicamente para los distintos recubrimientos aplicados al aluminio. Esta serie de datos experimentales se ajustó a un circuito eléctrico equivalente, que consiste en una combinación de elementos pasivos que dan la misma respuesta de una celda de corrosión. En este caso, se enfatizó en obtener buenos ajustes especialmente para zonas de alta frecuencia utilizando el programa ZPlot para Windows, dado que esta es la zona que representa las propiedades de barrera del recubrimiento [2]. De esta manera, es posible relacionar los

componentes de altas frecuencias de la gráfica de Bode con las propiedades eléctricas de las películas en la superficie del metal.

En sistemas reales, los datos de EIS representados en un gráfico de Nyquist suelen mostrar una depresión por debajo del eje real. Este comportamiento no se ha podido explicar totalmente y suele ser asociado a un diseño de celda no apropiado, rugosidad o porosidad superficial, reacciones que suceden en varios pasos, etc. A fin de ajustar los espectros a un circuito eléctrico equivalente, se suele utilizar un elemento de fase constante (CPE : *constant phase element*), que es una expresión matemática que representa varios elementos eléctricos [11]. Para este sistema, la contribución de la impedancia se incluyó en forma de elemento de fase constante ( $Z_{CPE}$ ) teniendo en cuenta las desviaciones del comportamiento de un capacitor ideal, es decir, las desviaciones de una pendiente = -1 en la gráfica de Bode:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (VII.d)$$

donde Q es un parámetro independiente de la frecuencia y  $\alpha$  es un coeficiente asociado a las inhomogeneidades del sistema. Si  $\alpha=0$ , el CPE es una resistencia igual a  $1/Q$ . Si  $\alpha=1$ , Q representa la capacitancia de la interface, y si  $\alpha < 1$ , la respuesta del sistema puede atribuirse a heterogeneidades de la superficie o a una distribución de las constantes de tiempo. Como consideración práctica, se suele suponer que si  $\alpha > 0.8$  entonces el CPE puede considerarse como un capacitor y la capacitancia puede ser estimada a partir de Z. Información adicional sobre el origen del CPE puede encontrarse en bibliografía [11, 13, 16-17]. El circuito propuesto para el ajuste se representa en la Figura VII.3. Éste contiene un CPE (en lugar de un capacitor ideal) en paralelo con la resistencia que ofrece la barrera orgánica (R), mientras que  $R_{sol}$  es la resistencia de la solución electrolítica.

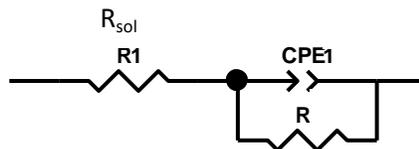


Figura VII.3. Circuito equivalente propuesto para el sistema

La respuesta de impedancia está entonces dada por:

$$Z_{R//CPE} = \frac{R}{1+QR(j\omega)^\alpha} = \frac{R}{1+(j\omega RC_{ef})^\alpha} \quad (\text{VII.e})$$

donde  $C_{ef}$  es la capacidad efectiva asociada a la respuesta de impedancia, descrita por:

$$C_{ef} = \frac{(QR)^\frac{1}{\alpha}}{R} \quad (\text{VII. f})$$

Los ajustes del programa ZPlot permiten obtener Q y  $\alpha$  para cada CPE, así como los valores de  $R_{sol}$  y R en cada caso. Según los modelos descritos se calculó la capacidad efectiva para los distintos recubrimientos.

Se llevaron a cabo ensayos electroquímicos potenciodinámicos adicionales para todos los sistemas. Las muestras se conectaron al metal recubierto o sin recubrir como electrodo de trabajo, un alambre de platino puro se utilizó como electrodo auxiliar y un electrodo estándar de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia. Los barridos potenciodinámicos se efectuaron en soluciones 0,15 mol/L de NaCl desde -0,8 a 0,5 V (vs. electrodo de referencia) a una velocidad de 1 mV/seg, y el barrido de potenciales se invirtió, a la misma velocidad a los 0,5V. Las curvas de polarización se midieron en un equipo electroquímico Gamry Ref 600 (Gamry Instrument, USA) a los 0, 12 y 30 días de inmersión en la solución a 20°C. Esta técnica permitió analizar la respuesta en corriente ante la aplicación de un potencial cíclico. Para el caso de recubrimientos orgánicos, su desempeño como protectores se basa en un efecto barrera que impide el contacto del sustrato metálico con la solución electrolito con la que se pone en contacto. La generación de corriente implica la existencia de poros o defectos que permiten contacto del metal con el electrolito, por lo cual la medida de la densidad de corriente (corriente por unidad de área) es un indicador del carácter protector del recubrimiento. Nuevamente, su evaluación con el tiempo de inmersión de las placas permitió estudiar el deterioro de los recubrimientos en ambientes agresivos.

Para confirmar la presencia de óxidos y elucidar los cambios estructurales que tienen lugar en la interface, los estudios electroquímicos se complementaron con ensayos de Reflectancia Total Atenuada (ATR)- FTIR que permiten identificar grupos funcionales característicos de especies presentes en la superficie de las placas, antes y después de ser sumergidas en la solución salina. El equipo se acopló a un microscopio óptico para poder seleccionar las zonas de medición, evitando los defectos puntuales observados a simple vista. Se efectuaron medidas entre 600 y 4000  $\text{cm}^{-1}$  con 64 barridos. Las bandas de absorbancia se normalizaron con la banda correspondiente a los

anillos bencénicos, que no se espera que se modifique; y la línea de base se corrigió manualmente. El seguimiento en el tiempo a los 12 y 30 días permitió evaluar su evolución, deterioro y degradación de las películas.

La evaluación del poder cubritivo se realizó mediante imágenes tomadas en un microscopio óptico de reflexión óptico Olympus PM63, digitalizadas con un software NIH Image 1,61.

## **n. Resultados y discusión**

El primer objetivo de este trabajo se orienta al estudio del efecto barrera proporcionado por los recubrimientos a ambos sustratos metálicos. El comportamiento de los metales sin recubrir fue previamente evaluado, a fin de utilizarlos como blancos de referencia.

### Hojalata

La hojalata sin recubrir se deteriora notablemente a tiempos cortos, al ser sumergida en la solución salina. En la Figura VII.4 se muestran fotografías de placas de hojalata sin recubrir luego de 30 días de inmersión en una solución de NaCl 0,15 mol/L.



Figura VII.4. Fotografías de las placas de hojalata sin recubrir luego de 30 días de inmersión en una solución de NaCl 0,15 mol/L

Los gráficos de Bode de la Figura VII.5 muestran que el material desnudo (símbolos llenos) presenta un aumento en la capacidad acompañado por una disminución en la resistencia total con el tiempo, asociada a la creación de una capa de productos de corrosión hidratada. En la gráfica de

IZI, esto se refleja cualitativamente en un cambio de pendiente y un menor *plateau* a bajas frecuencias, respectivamente. En la gráfica del ángulo de fase, se observa un  $\theta$  más cercano a  $90^\circ$  inicialmente, pero que disminuye con el tiempo. El mismo comportamiento se ve reflejado en las curvas de polarización anódica de la Figura VII.6, donde se evidencia un desplazamiento hacia mayores densidades de corriente a medida que aumenta el tiempo. Es decir que la capa protectora se deteriora con el tiempo, dejando pasar más corriente.

Los recubrimientos de resina furánica proporcionaron protección a dichos sustratos debido al efecto barrera de la capa orgánica, que se deteriora con el tiempo de inmersión. A partir de las curvas de impedancia de la Figura VII.5 para las placas recubiertas (símbolos vacíos), se observa que el efecto barrera es muy bueno en los primeros tiempos de inmersión y, al igual que en las otras curvas, se ve que la resistencia total es mayor que la de sus equivalentes desnudos. El *plateau* (valor constante independiente de la frecuencia) en la zona de bajas frecuencias representa la sumatoria de resistencias del sistema. Esta resistencia total baja con el tiempo de inmersión para las muestras recubiertas. Entre el tiempo cero y los 12 días se observa un cambio en la respuesta de los ensayos de EIS. El marcado descenso del ángulo en el gráfico de fase (theta) vs frecuencia en la zona de altas frecuencias, indica el deterioro de la película ya que la respuesta luego de 12 días en la zona de altas frecuencias es predominantemente resistiva.

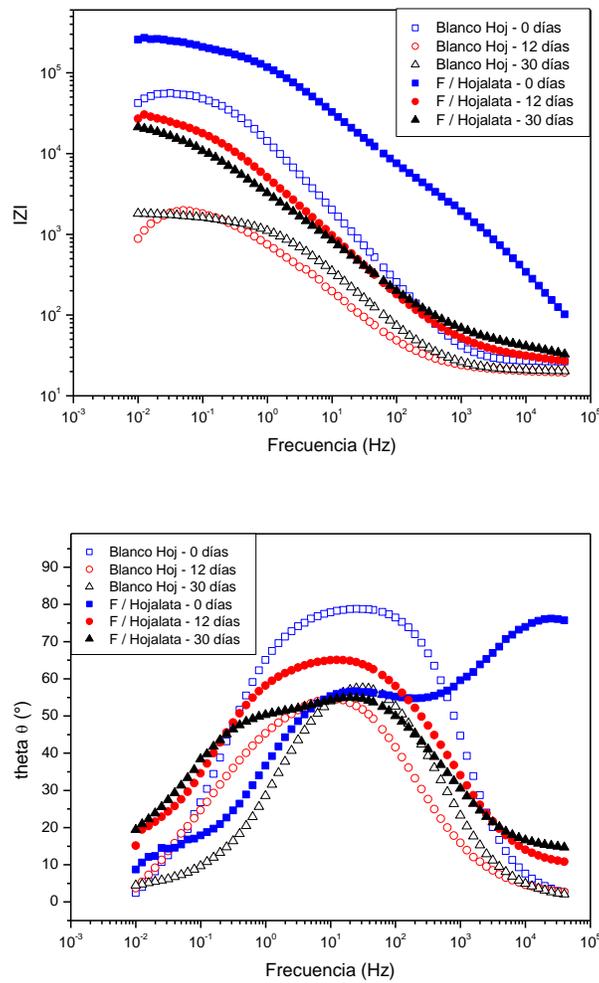


Figura VII.5. Gráficos de Bode para las placas de hojalata recubiertas con F, comparadas con los blancos sin recubrir, a tiempos 0,12 y 30 días.

La protección de los recubrimientos se puede evidenciar también por el desplazamiento de las curvas potenciodinámicas de la Figura VII.7 hacia la izquierda, con menores valores de densidad de corriente que las muestras desnudas correspondientes. Sin embargo es evidente un deterioro de la película en el tiempo por el desplazamiento de las curvas hacia mayores densidades de corriente. La aparición de defectos puntuales se observa en la Figura VII.8, aunque no se manifiesta rotura o despegue del recubrimiento.

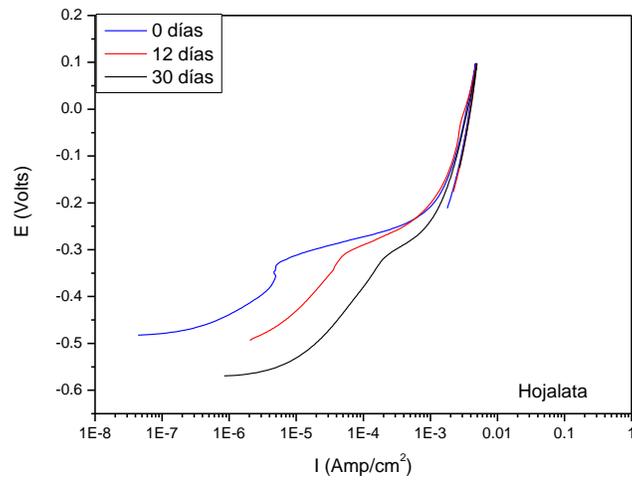


Figura VII.6 Curvas potenciodinámicas para la hojalata sin recubrir, a tiempos 0, 12 y 30 días.

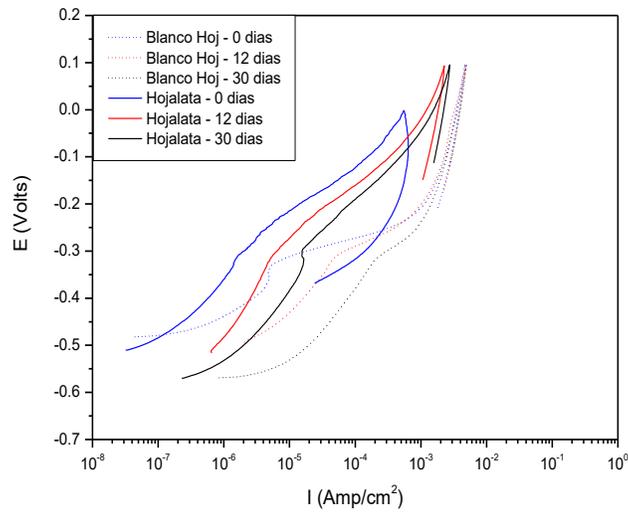


Figura VII.7. Curvas potenciodinámicas para la hojalata recubierta con F, a tiempos 0, 12 y 30 días.



Figura VII.8. Fotografía de una placa de hojalata recubierta, luego del ensayo potenciométrico (destrutivo), donde se observa la corrosión puntual.

Aluminio

En el caso del aluminio sin recubrir, se observa una fuerte disminución de la densidad de corriente en el entorno de potencial de corrosión para tiempos mayores al inicial (Figura VII.9). Esto puede asociarse al desarrollo de una película pasiva sobre el metal. Asimismo, luego del ensayo destructivo se puede observar la corrosión puntual en la superficie (Figura VII.10).

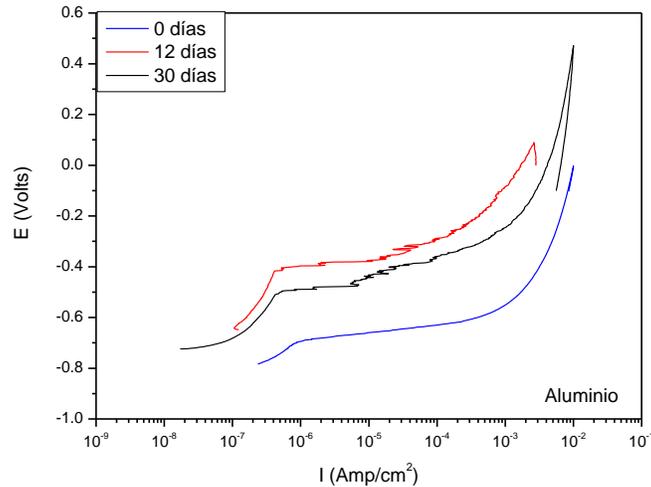


Figura VII.9. Curvas de polarización para el aluminio desnudo a los 0, 12 y 30 días.

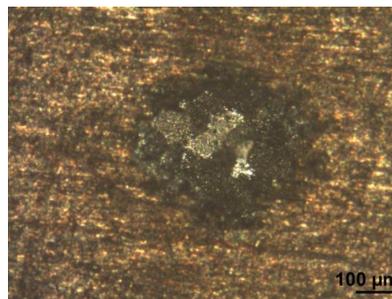


Figura VII.10. Microscopía óptica del aluminio desnudo luego del ensayo potenciodinámico.

Los resultados de los ensayos no destructivos de EIS son concordantes con los ensayos potenciodinámicos de corriente continua. Se observa un leve aumento de la resistencia total del sistema desnudo (símbolos llenos) y un leve pero progresivo aumento del ángulo de fase a bajas frecuencias a medida que aumenta el tiempo de inmersión (Figuras VII.10).

La Figura VII.11 muestra un aumento en la impedancia total del recubrimiento respecto al sin recubrir, así como un aumento en la impedancia total del sistema recubierto con el tiempo de

inmersión. El incremento del ángulo de fase del sistema recubierto en la zona de bajas frecuencias puede relacionarse con un bloqueo de poros o fisuras, probablemente asociado a la formación de la película pasiva en los lugares donde el electrolito tiene acceso al metal base.

Los gráficos de Nyquist (Figura VII.12) no resultan tan evidentes para visualizar los resultados de EIS. Sin embargo, es posible inferir un aumento de la resistencia total con el tiempo, al considerar dónde terminaría el extremo derecho del semicírculo.

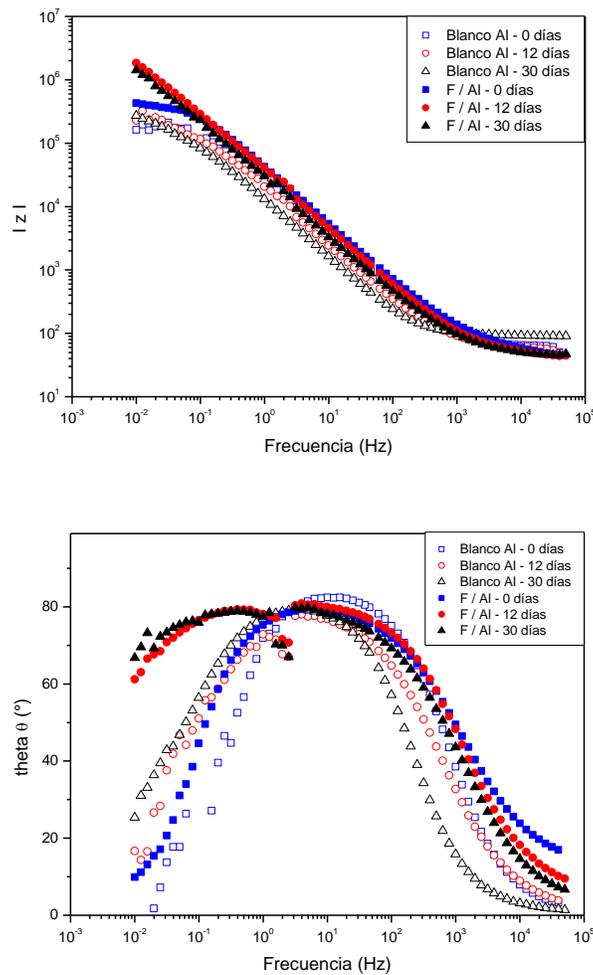


Figura VII.11. Gráficas de EIS para las placas de aluminio recubiertas con F, comparadas con los blancos sin recubrir, a tiempos 0, 12 y 30 días.

Los ensayos potenciodinámicos permiten comparar claramente los efectos del recubrimiento (Figura VII.13). Se observa una disminución de la densidad de corriente de aproximadamente un orden de magnitud con respecto al aluminio desnudo (Figura VII.9). A tiempo cero esta

disminución obedece a la reducción del área expuesta del sustrato. Luego de un periodo de inmersión más extenso, muestra la misma tendencia que el metal sin recubrir debido a la formación de la película pasiva sobre el aluminio. Es decir que a medida que aumenta el tiempo de inmersión del recubrimiento, es menor la densidad de corriente que deja pasar. A pesar de la corrosión puntual formada después de los ensayos potenciodinámicos destructivos, no se evidenció delaminación ni despegue del recubrimiento en las cercanías de los defectos.

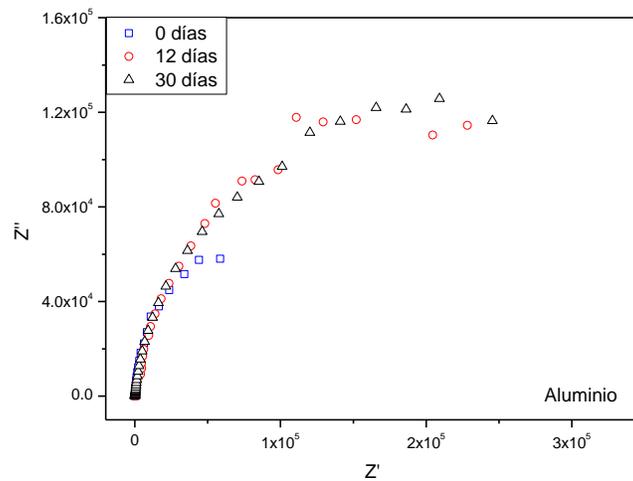


Figura VII.12. Gráficos de Nyquist para las placas de aluminio desnudo a los 0, 12 y 30 días.

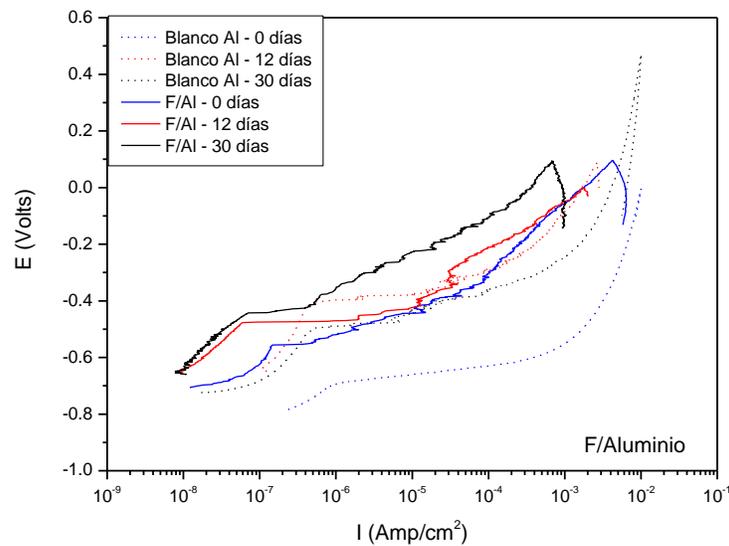


Figura VII.13. Gráficas potenciodinámicas para las placas de aluminio recubiertas con F, comparadas con los blancos sin recubrir, a tiempos 0, 12 y 30 días.

Una serie de placas de cada metal, recubiertas y sin recubrir, se mantuvo en inmersión en la solución de NaCl 0,15 mol/L durante un año. Se examinaron a ojo desnudo los materiales luego de dicho periodo. El aluminio sin recubrir (Figura VII.14.ai) presentó una coloración blanquecina y algunas zonas de deterioro, mientras que el aluminio recubierto con la resina F (Figura VII.14.a.ii) solo sufrió una leve decoloración de la película polimérica y deterioro en la zona superior no recubierta. Sin embargo, la placa de hojalata desnuda se desintegró completamente, dejando una suspensión de polvillo rojizo. La placa de hojalata recubierta con F (Figura VII.14.b) mantuvo parcialmente su integridad estructural sólo en la zona recubierta, mientras que la zona sin recubrir se desintegró casi en su totalidad. De esta manera queda en evidencia a simple vista la capacidad protectora de la resina furánica para esos metales durante largos periodos de exposición a la solución corrosiva.

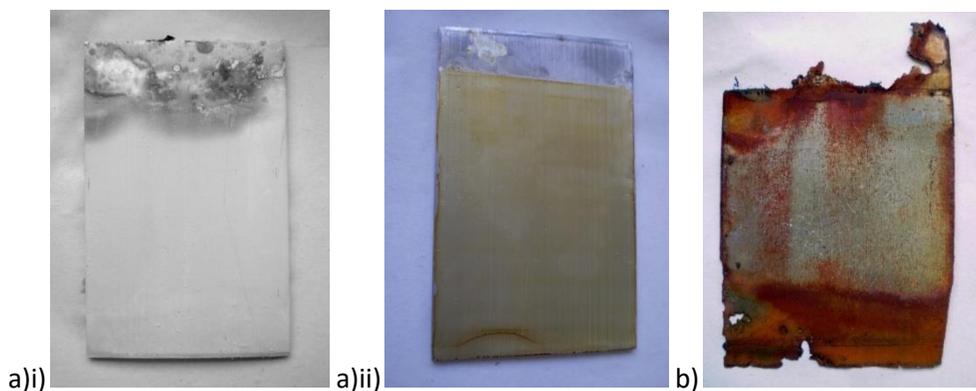
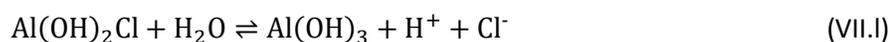
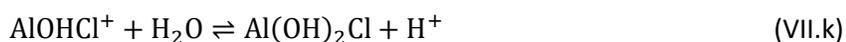
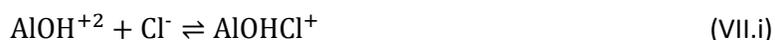
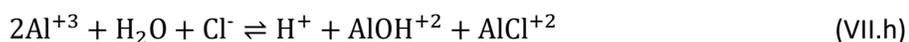


Figura VII.14. Integridad de las placas de a)i) aluminio desnudo; a)ii) aluminio recubierto con la resina F, y b) hojalata recubierta con la resina F, luego de un año de inmersión en NaCl 0,15 mol/L.

Las reacciones que ocurren para el aluminio ya se han establecido en trabajos anteriores [19], particularmente para medios con presencia de cloruros. La formación de la película de óxido

responde a la serie de reacciones reportada en las Ecuaciones VII.g-m. Se omiten las reacciones catódicas que no involucran especies con aluminio.



Los estiramientos Al-O se pueden asignar a la banda  $738 \text{ cm}^{-1}$  [10-12] y a la banda  $670 \text{ cm}^{-1}$  que responden al modo de estiramiento longitudinal Al-O, paralelo a la superficie del óxido [18, 20]. La banda a  $763 \text{ cm}^{-1}$  se asignó a la vibración del enlace Al-O [21], mientras que el pico a  $830 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones del enlace Al – OH [20-21]. Se ha reportado [20] que en algunos sistemas metal/polímero expuestos a soluciones acuosas de electrolitos, la adhesión puede verse afectada debido a la acumulación de agua en la interface, entre otros factores. Öhman y col. [7, 22] han estudiado detalladamente la interface de un sistema de aluminio/polímero, detectando, a medida que aumenta el tiempo de exposición a la solución electrolítica, la aparición de las bandas asignadas al estiramiento Al-O y las vibraciones Al-OH, debido a alteraciones por la oxidación de la superficie del aluminio.

Para confirmar la presencia de una película pasiva en el caso de las placas de aluminio recubiertas, y analizar la estructura química de las especies que se forman en la superficie de las muestras, se analizaron los grupos funcionales presentes por ATR-FTIR y se asignaron las bandas características. A pesar de que existe una dispersión considerable debido a la rugosidad de los productos de oxidación formados en las placas, las tendencias fueron claras.

A medida que aumenta el tiempo de inmersión, se puede observar el aumento de la altura relativa normalizada de las bandas de la Figura VII.15 características de las interacciones Al-O evidenciando la formación de una película.

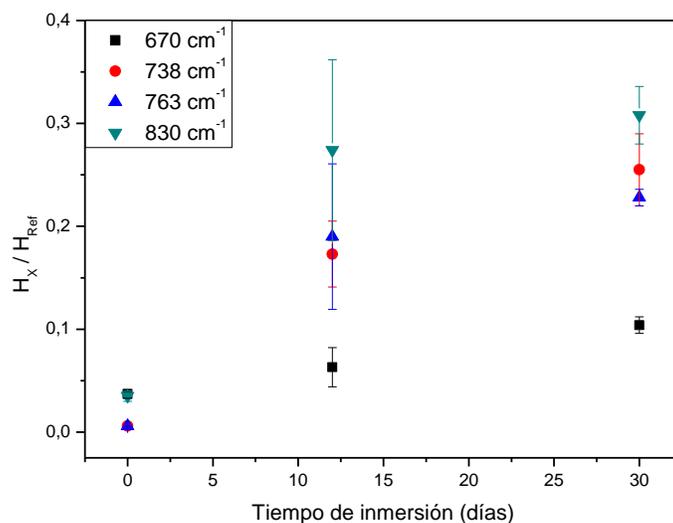


Figura VII. 15. Altura normalizada de las bandas a 670, 738, 763 y 830  $\text{cm}^{-1}$  para las placas de aluminio recubiertas con F, a los 0, 12 y 30 días de inmersión en NaCl 0,15 mol/L.

La aparición de una banda a 1010  $\text{cm}^{-1}$  a los 12 días de inmersión para las placas de aluminio recubiertas con F (Figura VII.16) puede deberse a la precipitación de óxidos e hidróxidos de aluminio en la superficie, posiblemente como resultado de un ataque localizado. La contribución de las vibraciones de enlaces AlO-OH y Al-OH así como estiramientos adicionales en la red del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pueden contribuir al pico observado. De hecho, el desarrollo de esta banda se ha reportado asociada a la reformación del óxido de aluminio como oxi- hidroxil- e hidroxil-compuestos [7, 22]. Se encontró que esta banda no se modifica notablemente entre los 12 y los 30 días de inmersión, de acuerdo con los resultados de EIS. A su vez, se observó la misma banda en el material sin recubrir.

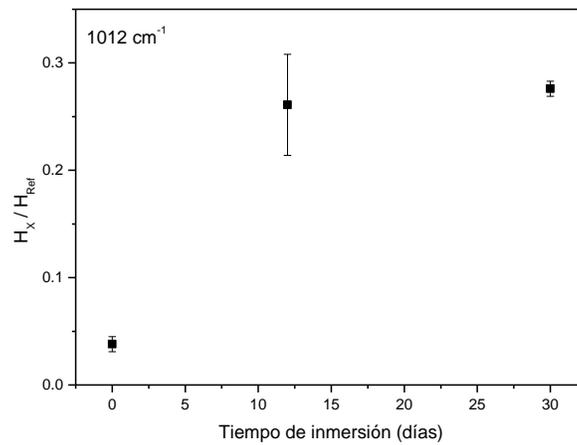


Figura VII.16. Altura normalizada de las bandas a  $1010\text{ cm}^{-1}$  para las placas de aluminio recubiertas con F, a los 0, 12 y 30 días de inmersión en NaCl 0,15 mol/L.

Con respecto a la estructura química del polímero, se detectaron las bandas características presentadas en los Capítulos anteriores. La intensidad de las bandas correspondientes a los puentes CH (Figura VII.17) se mantiene casi constante aunque los máximos se encuentran levemente corridos hacia frecuencias mayores. De este modo se evidencia que el entrecruzamiento estructural del polímero parece no verse afectado durante el tiempo de inmersión.

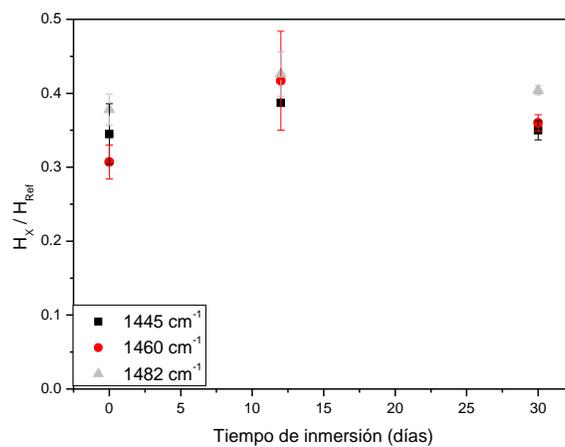


Figura VII.17. Altura normalizada de las bandas a 1445, 1460 y 1482  $\text{cm}^{-1}$  para las placas de aluminio recubiertas con F, a los 0, 12 y 30 días de inmersión en NaCl 0,15 mol/L.

#### Efecto de la incorporación de arcillas en la matriz polimérica

Se efectuaron los ensayos electroquímicos sobre los sistemas formados por películas delgadas de cada una de las resinas con arcillas sobre sustratos de aluminio. La incorporación de arcillas a la matriz polimérica modifica notablemente el comportamiento frente a la corrosión. Sin embargo, no se distinguieron diferencias significativas entre los diferentes tipos de arcillas. La Figura VII.18 muestra a modo de ejemplo las curvas de polarización a cada tiempo de inmersión para el recubrimiento F30B sobre aluminio. Se puede observar que en las cercanías del potencial de corrosión, para pequeños cambios de potencial ( $\Delta E$ ), el incremento de corriente es casi de dos órdenes de magnitud. El mismo comportamiento se advierte también para los demás nanocompuestos. A medida que se incrementa el tiempo de inmersión, se observa sólo una pequeña mejora a grandes  $\Delta E$ , que puede atribuirse a la pasivación del metal al descubierto. Sin embargo, las diferencias entre los gráficos de impedancia obtenidos por EIS para los distintos nanocompuestos no fueron significativas.

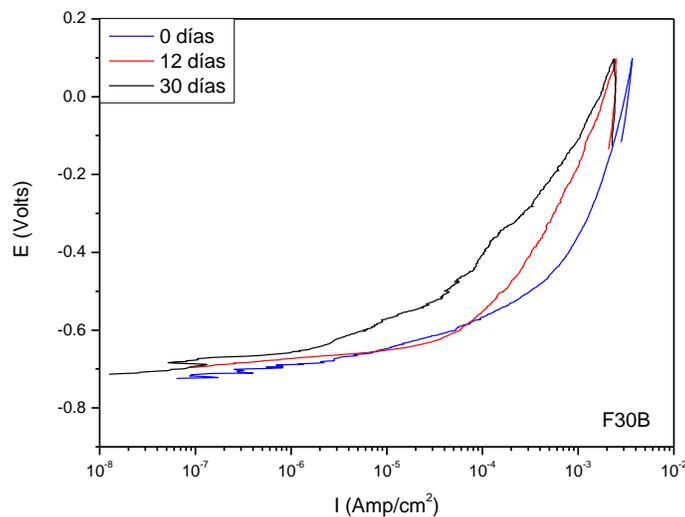


Figura VII.18. Curvas de polarización a tiempos 0, 12 y 30 días para el recubrimiento F30B. Todos los nanocompuestos mostraron el mismo comportamiento.

Según la teoría del continuo [23-26], la capacitancia y la resistencia de un recubrimiento son funciones del tamaño y las propiedades intrínsecas del material. La capacitancia está dada por la siguiente ecuación:

$$C = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot A}{d} \quad (\text{VII.h})$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío ( $8.8542 \cdot 10^{-12}$  F/m),  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del material, A es el área del capacitor (suponiendo platos paralelos) y d es el espesor del recubrimiento. La resistencia del recubrimiento por unidad de área está dada por la Ecuación VII.i:

$$R = \frac{\rho \cdot d}{A} \quad (\text{VII.i})$$

donde  $\rho$  es la resistividad eléctrica intrínseca del material, mientras que d y A tienen el mismo significado definido anteriormente. Existen estudios de resistencia a la corrosión basados únicamente en R y la capacidad efectiva medida ( $C_{ef}$ ) donde sólo se suponen cambios en el área expuesta,  $\epsilon$  o la resistividad del *film* [27]. La resistencia de los recubrimientos orgánicos puede asociarse a la conductancia iónica del electrolito debido a discontinuidades en el *film*, tales como poros o grietas [3]. El electrolito entra entonces en contacto con el metal y el proceso de corrosión tiene lugar en determinadas áreas del recubrimiento. A partir del ajuste de los datos experimentales al circuito descrito en la Figura VII.3 se obtuvieron los perfiles de resistencia de los cuatro recubrimientos en función del tiempo de inmersión en la solución de NaCl. En la Figura VII.19 se puede observar claramente que mientras la resistencia del *film* furánico aumenta a los 12 y 30 días, la baja resistencia de los nanocompuestos se mantiene constante con el tiempo. A su vez, la Tabla VII.1 presenta los valores de C y del coeficiente  $\alpha$  asociado al ajuste para todos los materiales estudiados. En todos los casos la desviación estándar fue menor al 12%.

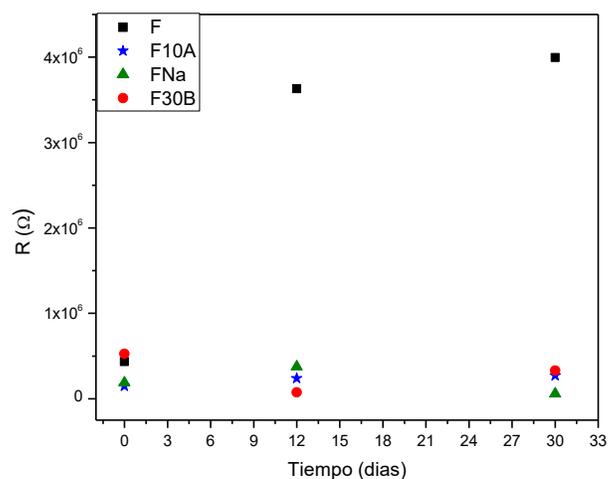


Figura VII.19. Resistencia de los recubrimientos con el tiempo de inmersión.

Tabla VII.1. Capacidad ( $C_{ef}$ ) y coeficiente ( $\alpha$ ) para los ajustes de los cuatro recubrimientos.

Tiempo de inmersión (días)	Material							
	F		FNa		F30B		F10A	
	$C_{ef}$ (F/cm <sup>2</sup> )	$\alpha$						
0	$6.88 \cdot 10^{-6}$	0.87	$4.75 \cdot 10^{-6}$	0.88	$2.91 \cdot 10^{-6}$	0.87	$4.42 \cdot 10^{-7}$	0.91
12	$8.37 \cdot 10^{-6}$	0.91	$5.58 \cdot 10^{-6}$	0.94	$5.64 \cdot 10^{-6}$	0.94	$6.52 \cdot 10^{-6}$	0.96
30	$1.01 \cdot 10^{-5}$	0.87	$5.90 \cdot 10^{-6}$	0.96	$5.88 \cdot 10^{-6}$	0.96	$7.41 \cdot 10^{-6}$	0.94

Estos resultados concuerdan con los obtenidos mediante las demás técnicas. Es posible observar que la resistencia de F aumenta con el tiempo. Es decir que, tal como se mencionó anteriormente, la protección del recubrimiento aumenta en el tiempo. Esto puede deberse a que la formación de óxidos reduce el área expuesta, por lo tanto, R aumenta según la Ecuación VII.i. Sin embargo, no se observa la disminución de los valores de  $C_{ef}$  ante la disminución de A, según predice la Ecuación VII.h. La variación de la capacidad de la película con el tiempo podría deberse al sellado de los poros que se van formando, con el óxido de aluminio producto de la pasivación. Es decir que la permitividad  $\epsilon$  se modifica al cambiar la naturaleza del material de la interface. El aumento de  $C_{ef}$  también podría estar asociado a la entrada de agua en los poros o fisuras que se forman durante el deterioro del material, ya que la permitividad  $\epsilon_{H_2O}$  es mayor a la permitividad del material  $\epsilon$ .

Por otro lado, el comportamiento de los nanocompuestos no se modifica con el tiempo, y la resistencia (Figura VII.19) y la  $C_{ef}$  (Tabla VII.1) se mantienen aproximadamente constantes. Esto concuerda con los resultados desfavorables obtenidos en las curvas de polarización de los nanocompuestos comparados con los de la resina F sola. Para los nanocompuestos, la densidad de corriente se incrementa enormemente incluso en zonas cercanas al potencial de corrosión. Al examinar los materiales con microscopio óptico a cada tiempo de inmersión (Figura VII.20) se pueden detectar diferencias no apreciables a simple vista, respecto al acabado superficial de aquellos recubrimientos preparados a partir de soluciones con arcillas. Una observación más minuciosa y ampliada (Figura VII.21) permite reconocer dos tipos diferentes de defectos en las placas luego de 30 días de inmersión. El aluminio presenta zonas oscuras lacunares, que se observan también en F pero con notable menor superficie. Sin embargo, los nanocompuestos presentan defectos perfectamente esféricos de tono rojizo desde tiempo cero, y en mayor proporción que los que se observan en F. Teniendo en cuenta los resultados de los ensayos electroquímicos que muestran un pobre efecto barrera desde el comienzo en los nanocompuestos, es posible pensar que estas áreas esféricas sean pequeñas burbujas formadas en la solución de los prepolímeros por la agitación y/o durante las primeras etapas de curado térmico. Estas burbujas actuarían debilitando el efecto barrera frente a la solución electrolítica, permitiendo una mayor permeabilidad. Conjuntamente con la disminución del espesor en la zona de burbuja, es probable que actúen como defectos puntuales, generando canales para el pasaje de agua e iones.

Por lo tanto, a pesar de que se han reportado mejoras frente a la corrosión en varios recubrimientos [23, 28-31] debido a la inclusión de arcillas de tipo montmorillonita; en este sistema las dificultades parecen deberse a la homogeneidad de la solución resultante al momento de aplicar los recubrimientos basados en nanocompuestos. Los defectos generados, ya sea por el aire incorporado durante la agitación intensiva o por las inhomogeneidades de las arcillas no exfoliadas, resultan cruciales en el comportamiento frente a la corrosión de los materiales.

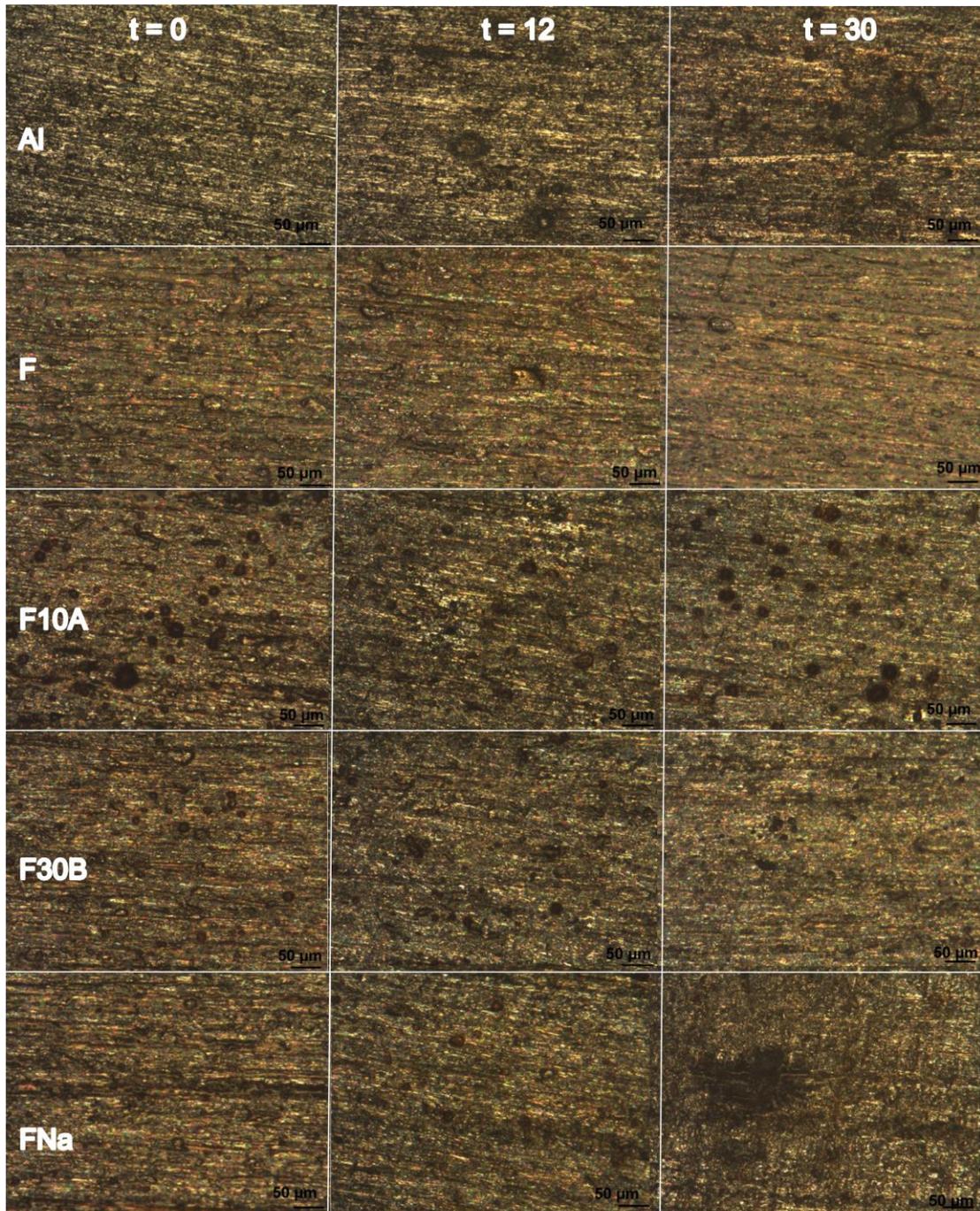


Figura VII.20. Morfología superficial de los diferentes materiales al microscopio óptico a los 0, 12 y 30 días de inmersión.

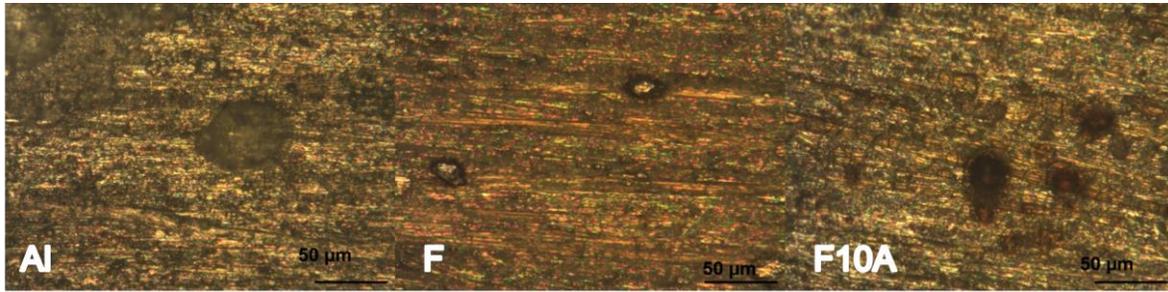


Figura VII.21. Morfología superficial de las placas de aluminio, F y F10A a los 30 días de inmersión.

#### **o. Conclusiones parciales**

El análisis de las curvas de EIS y de polarización permitió determinar en primer lugar, que los sustratos de hojalata del tipo ensayado son altamente propensos a sufrir un rápido deterioro en ambientes químicamente corrosivos. Sin embargo, el recubrimiento con resina furánica le otorga protección. De hecho, a tiempos muy prolongados de inmersión en solución salina, el recubrimiento furánico resultó indispensable para mantener la integridad del material. La respuesta del aluminio fue muy diferente, ya que la formación de una película pasiva estable permitió que la respuesta fuera incluso más favorable a mayores tiempos de inmersión. Se puede afirmar que en todos los casos el efecto barrera de la resina es efectivo y contribuye a proteger los metales frente a la corrosión en medio salinos. Sin embargo, la capacidad intrínseca de formar una película pasiva del sustrato de aluminio potenció y mejoró la resistencia a la corrosión de estos materiales. El análisis estructural de la superficie mediante ATR-FTIR corroboró la formación de compuestos que afectan la resistencia a la corrosión, tales como óxidos que puedan bloquear los poros o defectos del recubrimiento. Esta película pasiva formada por óxidos e hidróxidos de aluminio se detecta tanto en el sustrato de aluminio desnudo como en las placas recubiertas, posiblemente debido a eventuales ataques localizados. Los resultados de la resina F pudieron corroborarse mediante el ajuste de los datos experimentales a un circuito electrónico equivalente que permite obtener valores de resistencia con el tiempo.

Los recubrimientos derivados de nanocompuestos no presentaron un desempeño frente a la corrosión tan bueno como el de F. Los resultados de las curvas de polarización indicaron un

considerable pasaje de corriente a tiempos cortos de inmersión. Además, la baja resistencia inicial probablemente se deba a las pequeñas burbujas que debilitan notablemente la barrera física otorgada por el recubrimiento polimérico. Por lo tanto, la formación de óxidos de aluminio no es suficiente para reparar la deficiencia en la capa protectora.

Sin embargo, la resina furánica aplicada sobre sustratos de aluminio protege efectivamente al metal en el tiempo, potenciando la formación natural de los óxidos protectores y combinando el efecto de la barrera física resistente a medios químicamente corrosivos. No obstante, la capacidad protectora podría optimizarse mediante el agregado de aditivos (estabilizantes, agentes aceleradores de secado, agentes de dispersión, pigmentos inhibidores, etc.) o bien utilizando sistemas multicapa [32].

## Capítulo VII – Referencias

- [1] Wang D, Bierwagen GP. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*. 2009;64:327-38.
- [2] Dias SAS, Lamaka SV, Nogueira CA, Diamantino TC, Ferreira MGS. Sol-gel coatings modified with zeolite fillers for active corrosion protection of AA2024. *Corrosion Science*. 2012;62:153-62.
- [3] Duval S, Keddam M, Sfaira M, Shiri A, Takenouti H. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Epoxy-Vinyl Coating in Aqueous Medium Analyzed by Dipolar Relaxation of Polymer. *Journal of The Electrochemical Society*. 2002;149:520-9.
- [4] Zhao X-h, Zuo Y, Zhao J-m, Xiong J-p, Tang Y-m. A study on the self-sealing process of anodic films on aluminum by EIS. *Surface and Coatings Technology*. 2006;200:6846-53.
- [5] Hernández-Padrón G, Rojas F, Castaño V. Development and testing of anticorrosive SiO<sub>2</sub>/phenolic-formaldehydic resin coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2006;201:1207-14.
- [6] Niknahad M, Moradian S, Mirabedini SM. The adhesion properties and corrosion performance of differently pretreated epoxy coatings on an aluminium alloy. *Corrosion Science*. 2010;52:1948-57.
- [7] Öhman M, Persson D. An integrated in situ ATR-FTIR and EIS set-up to study buried metal-polymer interfaces exposed to an electrolyte solution. *Electrochimica Acta*. 2007;52:5159-71.
- [8] Riaz U, Ashraf SM, Ahmad S. High performance corrosion protective DGEBA/polypyrrole composite coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2007;59:138-45.
- [9] Lin S, Shih H, Mansfeld F. Corrosion protection of aluminum alloys and metal matrix composites by polymer coatings. *Corrosion Science*. 1992;33:1331-49.
- [10] Liu X, Xiong J, Lv Y, Zuo Y. Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS. *Progress in Organic Coatings*. 2009;64:497-503.
- [11] Amand S, Musiani M, Orazem ME, Pébère N, Tribollet B, Vivier V. Constant-phase-element behavior caused by inhomogeneous water uptake in anti-corrosion coatings. *Electrochimica Acta*. 2013;87:693-700.
- [12] Beaunier L, Epelboin I, Lestrade JC, Takenouti H. Etude electrochimique, et par microscopie électronique a balayage, du fer recouvert de peinture. *Surface Technology*. 1976;4:237-54.
- [13] Cole KS, Cole RH. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *Journal of Chemical Physics* 1941;9:341-52.

- [14] Bonora PL, Deflorian F, Fedrizzi L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. *Electrochimica Acta*. 1996;41:1073-82.
- [15] McIntyre JM, Pham HQ. Electrochemical impedance spectroscopy; a tool for organic coatings optimizations. *Progress in Organic Coatings*. 1996;27:201-7.
- [16] Raistrick ID, Macdonald JR, Franceschetti DR. Impedance Spectroscopy. In: Macdonald JR, editor. *Emphasizing Solid Materials and Systems*. New York, US: John Wiley & Sons; 1987. p. 27.
- [17] Hsu CH, Mansfeld F. Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y0 into a Capacitance. *Corrosion* 2001;57:747-8.
- [18] Underhill PR, Rider AN. Hydrated oxide film growth on aluminium alloys immersed in warm water. *Surface and Coatings Technology*. 2005;192:199-207.
- [19] Foley RT, Nguyen TH. The chemical nature of aluminum corrosion: V. Energy transfer in aluminum dissolution. *Journal of electrochemical society*. 1982;129:464-7.
- [20] van den Brand J, Van Gils S, Beentjes PCJ, Terryn H, Sivel V, de Wit JHW. Improving the adhesion between epoxy coatings and aluminium substrates. *Progress in Organic Coatings*. 2004;51:339-50.
- [21] Hu P, Huaming Y. Controlled coating of antimony-doped tin oxide nanoparticles on kaolinite particles. *Applied Clay Science*. 2010;48:368-74.
- [22] Öhman M, Persson D, Leygraf C. In situ ATR-FTIR studies of the aluminium/polymer interface upon exposure to water and electrolyte. *Progress in Organic Coatings*. 2006;57:78-88.
- [23] 2002/95/EC D. Restriction of hazardous substances (RoHS). European Parliament 2000.
- [24] Macdonald JR. Impedance spectroscopy. *Ann Biomed Eng*. 1992;20:289-305.
- [25] Macdonald JR. Some new directions in impedance spectroscopy data analysis. *Electrochimica Acta*. 1993;38:1883-90.
- [26] Macdonald JR. *Impedance Spectroscopy*. New York, USA: Wiley-Interscience; 1987.
- [27] Hinderliter BR, Croll SG, Tallman DE, Su Q, Bierwagen GP. Interpretation of EIS data from accelerated exposure of coated metals based on modeling of coating physical properties. *Electrochimica Acta*. 2006;51:4505-15.
- [28] Hosseini MG, Jafari M, Najjar R. Effect of polyaniline–montmorillonite nanocomposite powders addition on corrosion performance of epoxy coatings on Al 5000. *Surface and Coatings Technology*. 2011;206:280-6.
- [29] Hosseini MG, Raghbi-Boroujeni M, Ahadzadeh I, Najjar R, Seyed Dorraji MS. Effect of polypyrrole–montmorillonite nanocomposites powder addition on corrosion performance of epoxy coatings on Al 5000. *Progress in Organic Coatings*. 2009;66:321-7.
- [30] Nematollahi M, Heidarian M, Peikari M, Kassiriha SM, Arianpouya N, Esmaeilpour M. Comparison between the effect of nanoglass flake and montmorillonite organoclay on corrosion performance of epoxy coating. *Corrosion Science*. 2010;52:1809-17.
- [31] Deflorian F, Rossi S, Fedel M, Motte C. Electrochemical investigation of high-performance silane sol–gel films containing clay nanoparticles. *Progress in Organic Coatings*. 2010;69:158-66.
- [32] Hu R-G, Zhang S, Bu J-F, Lin C-J, Song G-L. Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2012;73:129-41.

## **VIII) Degradación térmica y comportamiento frente al fuego**

El uso creciente y masivo de polímeros en una infinita variedad de aplicaciones se debe principalmente a la combinación de sus propiedades, bajo costo y fácil procesamiento. Sin embargo, los plásticos se caracterizan por tener alta inflamabilidad, y en general por la liberación de gases tóxicos y humos. Consecuentemente, la mejora del comportamiento retardante al fuego es uno de los principales desafíos para la extensión del uso de polímeros a la mayor parte de las aplicaciones donde esta limitación es crítica. En la actualidad, los requerimientos de seguridad para los polímeros se han vuelto cada vez más rigurosos en términos de su desempeño y reacción frente al fuego[1-2]. Las demandas respecto a la resistencia a la ignición son tan importantes como los requerimientos mecánicos, térmicos y eléctricos que se deben evaluar en un material, dado que los plásticos representan un gran porcentaje de carga de fuego en viviendas, industrias, comercios y transportes [3].

El proceso de combustión de un plástico comienza cuando una fuente de calor provoca un incremento de temperatura capaz de inducir la rotura de enlaces del polímero. La fracción volátil de los fragmentos resultantes difunde al aire creando una mezcla gaseosa combustible que en cierto momento, alcanza la temperatura de ignición, liberando calor. En presencia de una chispa, esta ignición puede ocurrir a menor temperatura. En la fase sólida se pueden inducir nuevas reacciones de descomposición que generen más combustible [2-3]. La descomposición térmica resulta de una combinación de calor y oxígeno, donde el mecanismo depende del tipo de enlaces más débiles del polímero. En una degradación térmica no oxidante, la reacción dominante implica la rotura de cadenas por temperatura (pirólisis). Mientras que al reaccionar con oxígeno, se generan productos de bajo peso molecular, y pueden tener lugar reacciones de entrecruzamiento por recombinación de macroradicales. Los gases de descomposición liberados en la pirólisis se mezclan con oxígeno cerca de la superficie generando radicales, y luego comienza la ignición [2]. La naturaleza de los productos de combustión depende de la composición del polímero y de las condiciones donde tiene lugar el proceso de quemado. El humo resulta de la combinación completa (agua, CO<sub>2</sub>, gases ácidos) o incompleta (CO, gases combustibles parcialmente oxidados) de las especies de combustión, mientras que el residuo sólido se compone principalmente de carbono y cenizas (metales oxidados)[3]. Los humos y gases tóxicos que se generan durante todo

el proceso de combustión, junto con el calor radiante y la falta de oxígeno, representan el mayor peligro para las personas en un incendio[4]. Más del 50% de las víctimas que sucumben en un incendio, mueren por inhalación de humos, como el CO, y gases tóxicos y no por el fuego o quemaduras directas [5]. Además, la pérdida de visibilidad limita la salida de las personas del escenario del incendio. En la actualidad, la generación de humos representa un criterio fundamental para la selección de materiales.

Existen diferentes escenarios del proceso de combustión, dependiendo de la fuente de calor, la ventilación y el transporte de masa y calor: (a) la ignición, donde la flamabilidad del material es determinante; (b) los fuegos en desarrollo ( $T$  entre 200-700 °C), donde el comportamiento está regido por la dispersión de la llama y la liberación de calor, y (c) fuegos completamente desarrollados ( $T \geq 700$  °C), donde los factores determinantes del desempeño del material son la carga de fuego y la penetración [2, 6].

Los retardantes de llama, son sistemas capaces de inhibir o detener el proceso de combustión de un polímero, por acción física o química [2]. Tradicionalmente, el retardo a la llama se lograba mediante el uso de polímeros intrínsecamente retardantes como fenólicas, fluoropolímeros o PVC, o bien por la incorporación de retardantes de llama, tales como trihidrato de aluminio, hidróxido de magnesio o compuestos orgánicos bromados o forforados [1, 7]. Los hidratos de aluminio e hidróxido de magnesio resultan poco eficientes ya que las altas cargas requeridas afectan la densidad, flexibilidad y propiedades mecánicas del material, mientras que el impacto ambiental de los aditivos halogenados ha provocado la suspensión de su uso por sus efectos nocivos al medio ambiente [2-3, 7]. Por ejemplo, Europa ha restringido los retardantes de fuego halogenados desde el 2000 [8], prohibiendo incluso el uso de ciertos compuestos bromados en materiales para dispositivos eléctricos y electrónicos en 2006. Por otra parte, los aditivos que no están químicamente incorporados pueden migrar y perderse durante la combustión, generando gases tóxicos [9].

Recientemente, los nanocompuestos poliméricos surgieron como una alternativa prometedora, presentando ventajas substanciales frente a las formulaciones tradicionales [3]. La superficie específica de los nanoaditivos y las interacciones a nanoescala con la matriz polimérica no requieren grandes cargas para lograr mejoras significativas en el material, respecto a sus propiedades mecánicas, térmicas y resistencia a la llama. En particular, las nanoarcillas han sido las más empleadas debido a su gran disponibilidad, bajo costo y toxicidad nula como rellenos.

Contribuyen a la integridad estructural del material en combustión, pero además, la migración a la superficie de este tipo de aditivos resulta favorable ya que actúan como barrera de masa y al calor [6-7, 9]. Esta barrera retarda la propagación de la llama pero no disminuye su tendencia a la ignición ni el calor total liberado.

Durante los últimos años, la combinación sinérgica de partículas inorgánicas y retardantes de llama, arrojó resultados favorables en el comportamiento al fuego de ciertos sistemas [10-11]. La comunidad científica trabajó intensamente buscando estrategias para insertar retardantes de llama dentro de nanocompuestos poliméricos laminados (*blending*, enlaces químicos al catión de la arcilla, las cadenas poliméricas o el catalizador de curado, etc.). Estos trabajos ya han demostrado el efecto óptimo de los retardantes de llama en las propiedades frente al fuego de los nanocompuestos [2-3, 12]. Sin embargo, si bien existen perspectivas comerciales a gran escala para estas combinaciones, existen aún aspectos no esclarecidos respecto al efecto de la dispersión de los silicatos en el comportamiento al fuego de los materiales. No existe un marco teórico que permita una correlación, y se han publicado muchos resultados con tendencias opuestas. Las opiniones difieren al respecto, dependiendo del tipo de matriz, el procesamiento o la compatibilidad de los rellenos.

Algunos autores [6, 13-14] han reportado que el grado y tipo de dispersión determina el desempeño al fuego de los nanocompuestos, de manera tal que a mayor grado de exfoliación de las láminas, la liberación de calor es menor. En general, una mayor exfoliación se alcanza si existe buena compatibilidad química entre el modificador de la arcilla y el polímero. Sin embargo, dado que la estructura de los nanocompuestos se controla en su etapa de preparación, aspectos tales como las interacciones químicas, las estructuras físicas y el procesamiento son altamente relevantes. Por otra parte, otros trabajos [7, 12, 15-17] sugieren que aunque se requiere cierto nivel de dispersión de los nanorellenos, la nanomorfología (exfoliación, intercalación, presencia de tactoides, etc.) no tiene un rol significativo en la flamabilidad del material. El mecanismo de protección basado en el “efecto barrera” en la superficie requiere uniformidad en la distribución espacial de las nanoarcillas, pero es independiente del tipo de ordenamiento a escala nanométrica y no es imperativa la completa delaminación de las plateletas [7]. Ciertamente, muy buenos resultados fueron reportados para sistemas intercalados, no exfoliados [15-16].

Respecto de la matriz polimérica, los polímeros termorrígidos han sido muy utilizados durante décadas en numerosas aplicaciones y diversos campos de la industria, debido principalmente a su

resistencia química y su estabilidad térmica. En particular, la degradación térmica de los materiales de base fenólica ha sido reportada ampliamente [18-20], ya que son materiales con excelente resistencia al fuego y baja emisión de humos, por la formación de un residuo carbonoso o *char* aislante durante su degradación térmica.

Con estos antecedentes, dadas las similitudes estructurales de las resinas furánicas con las fenólicas, en este Capítulo se pretende evaluar el desempeño frente al fuego de la resina furánica y sus nanocompuestos con agregado de arcillas. Se pretende focalizar el estudio específicamente sobre el efecto barrera de las diferentes nanoarcillas. Teniendo en cuenta que el tipo de arcilla modifica la matriz polimérica de diferentes maneras, dando lugar a diferencias en el grado de entrecruzamiento, la dispersión, etc.; es necesaria la evaluación de las diferentes variables en la capacidad de la montmorillonita para formar una barrera en este sistema en particular. Posteriormente, una vez esclarecido este aspecto, el sistema podría ser potencialmente mejorado para aplicaciones específicas mediante la incorporación de retardantes de llama como combinación sinérgica.

#### **p. Materiales y métodos**

Los ensayos termogravimétricos se realizaron para los cuatro materiales en un equipo TGA-Seiko Instrument SII Extar 6000, utilizando 10 mg de muestra desde 20 a 1000 °C, a 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno.

El calorímetro de cono es el instrumento más utilizado para evaluar las propiedades frente al fuego de los materiales, y registrar parámetros tales como el tiempo de ignición, calor total liberado y la velocidad de producción de calor y humos. Su principio de medición, estandarizado internacionalmente por las normas ASTM E 1354 e ISO 5660, se basa en el consumo de oxígeno [7]. La técnica tiene en cuenta la observación empírica que postula que el calor de combustión por unidad de masa de oxígeno consumido es constante (13,1 kJ/g) para un amplio rango de combustibles. Al medir el consumo de oxígeno de manera precisa, es posible calcular las velocidades de liberación de calor, según la Ecuación VIII.a [21]:

$$q = (13,1 \cdot 10^3) \cdot 1,10 \cdot C \cdot \sqrt{\frac{\Delta P}{T_e}} \cdot \frac{(0,2095 - X_{O_2})}{(1,105 - 1,5 \cdot X_{O_2})} \quad (\text{VIII.a})$$

donde,  $q$  es la velocidad de calor liberado (kW),  $C$  es una constante calibrada ( $\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{K}^{1/2}$ ),  $\Delta P$  es el descenso de presión medido (Pa),  $T_e$  es la temperatura del gas (K) y  $X_{\text{O}_2}$  es la fracción molar de  $\text{O}_2$  medida en la salida del aire (adimensional).

La propagación de la llama no es una propiedad intrínseca del material, sino que depende de parámetros como la irradiación, la geometría específica, el espesor de la muestra y la conductividad térmica en la superficie posterior de la muestra. Por lo tanto, se debe tener en cuenta que la medida de calor liberado depende de estos parámetros, y los ensayos deben realizarse bajo las mismas condiciones experimentales para ser comparables.

En este caso se ensayaron placas cuadradas de  $10\times 10\times 0,5$  cm de cada material, en un calorímetro de cono Fire Testing Technology con flujo de calor de  $50 \text{ kW/m}^2$  según la norma ISO 5660-2.

Se utilizó una configuración horizontal, con la muestra a 25 cm de separación de la fuente radiante. Se ensayaron tres muestras para cada formulación. La Figura VIII.1 muestra la fotografía del equipo utilizado y de una de las muestras en combustión.

a)



b)



Figura VIII.1. Fotografías del calorímetro de cono utilizado y del ensayo de una de las muestras.

A partir de estos ensayos se registraron una gran cantidad de parámetros, tales como el tiempo de ignición (TTI: *Time To Ignition*), la velocidad de liberación de calor (HRR = *Heat Release Rate*), el pico máximo de liberación de calor (PHRR: *Peak of Heat Release Rate*), el calor efectivo de combustión (ECH: *Effective Combustion Heat*), etc. Estos valores presentan generalmente diferentes tendencias dado que dependen de distintas variables, y resulta difícil realizar una comparación general de los materiales. Es por este motivo que se utiliza el “riesgo al fuego”, que es un valor que agrupa y tiene en cuenta los parámetros más relevantes para comparar el comportamiento frente al fuego de los materiales de manera más global [4, 7, 22]. Los desempeños de los diferentes materiales se pueden visualizar mediante el gráfico del calor total liberado versus el cociente entre el pico máximo de liberación de calor y el tiempo de ignición. La lectura del gráfico permite comparar las tendencias en la duración y la velocidad de crecimiento de los fuegos, siendo el material con mejor *performance* el que se ubica más cercano al origen de coordenadas.

La cantidad de humos liberada por una muestra y concerniente al riesgo de incendio puede medirse en términos de su capacidad de bloquear la transmisión de luz, como el área total de sección transversal de todas las partículas de humo. Este valor se refiere comúnmente como área de extinción (A) del humo y se calcula haciendo uso la ecuación de Lambert-Beer para atenuación de la luz, como se detalla a continuación:

$$A = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \cdot \frac{V}{L} \quad \text{(VIII.b)}$$

donde  $I_0$  e  $I$  son la intensidad de luz incidente y transmitida respectivamente,  $V$  es el volumen que ocupa el humo y  $L$  es la longitud de la trayectoria recorrida por la luz [23].

En el calorímetro de cono, el humo se mide dinámicamente a partir de los gases generados por la muestra en combustión, y la atenuación de la luz se monitorea de forma continua. Se suele reportar el “área de extinción específica” (SEA: *Specific Extinction Area*), definida según la Ecuación VIII.c. Esta no es una medida de la cantidad de humos, sino del área de extinción del humo producido cuando una unidad de masa de combustible volátil se quema.

$$SEA = \frac{\frac{dA}{dt}}{\frac{dm}{dt}} = \frac{dA}{dm} \quad \text{(VIII.c)}$$

En el calorímetro de cono se registraron la producción total de humos (TSP: *Total Smoke Production*) y el área de extinción específica (SEA: *Specific Extinction Area*) así como la evolución de gases CO y CO<sub>2</sub>.

Ensayos complementarios de producción y densidad de humos se realizaron en una cámara (*Smoke Density Chamber*) con llama, y flujo de calor de 50 kW/m<sup>2</sup> durante 1200 segundos. Si el registro del área de extinción (A) se evalúa por unidad de superficie de la muestra, utilizando logaritmo decimal, se obtiene la densidad óptica específica (Ds<sub>m</sub>), según la siguiente Ecuación:

$$Ds_m = \frac{A}{2.303 \times \text{área de la muestra.}} \quad (\text{VIII.d})$$

Se midió la cantidad de humos generada en términos de la capacidad de impedir la transmisión de la luz en las condiciones de flamado especificadas por la norma ISO 5659. Se registraron, entre otros parámetros relevantes, el obscurecimiento de los humos durante los primeros 4 minutos (VOF<sub>4</sub>) y el valor máximo de densidad óptica específica (Ds<sub>m</sub>) para medir la intensidad de humos visible.

De manera similar a lo realizado a partir de los resultados en el calorímetro de cono, se calculó un índice de opacidad (I.O.P.) de acuerdo con la norma NFX 10702 (Ecuación VIII.e). Este índice engloba los parámetros mencionados para proporcionar un valor mucho más útil a modo comparativo, y así describir la generación de humos y su efecto sobre la visibilidad:

$$I. O. P. = \left( \frac{VOF_4}{30} \right) + \left( \frac{Ds_m}{100} \right) \quad (\text{VIII.e})$$

La interpretación de los resultados obtenidos requiere del análisis de dispersión de las arcillas en el polímero, efectuado en el Capítulo VI.

#### **q. Resultados y discusión**

Mediante ensayos termogravimétricos se observó que la degradación de los nanocompuestos ocurre en un rango de temperatura similar que para la resina furánica. La Figura VIII.2 presenta las derivadas de las curvas del porcentaje de pérdida de masa obtenidas mediante ensayos de termogravimetría. Sin embargo, esta técnica no resultó de mucha utilidad para determinar diferencias significativas entre las resinas furánicas y los nanocompuestos, ya que el

comportamiento global es similar. Además, se puede notar que las etapas de degradación que se pueden distinguir son similares a las de una resina fenólica [19]. A bajas temperaturas, hasta los 350 °C, se produce la liberación de agua, monómeros libres y oligómeros de bajo peso molecular. Luego, en la zona aproximada entre 350 y 600 °C ocurren reacciones de post-curado, degradación oxidativa y fragmentación térmica, seguidas de la zona de formación del *char*, a temperaturas mayores. La altura del pico es siempre menor para los compuestos, indicando una menor velocidad de degradación en estas condiciones.

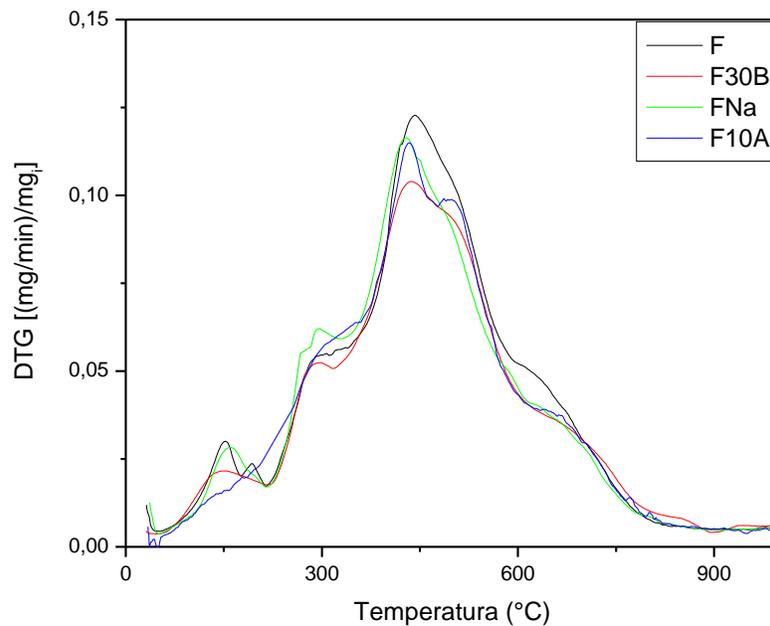


Figura VIII.2. Derivadas de las curvas de porcentaje de pérdida de masa obtenidas por termogravimetría entre 20 y 1000 °C.

### Comportamiento frente al fuego

De la gran cantidad de parámetros característicos del sistema respecto a su comportamiento frente al fuego, obtenidos en el calorímetro de cono, uno de los más importantes es la velocidad de liberación de calor (HRR) en función del tiempo que dura el ensayo. La Figura VIII.3 presenta las curvas de HRR para cada material ensayado. En estas curvas se observan zonas características que indican como es la respuesta del material en un escenario de fuego. El tiempo para el cual

comienza la combustión se conoce como tiempo de ignición (TTI). Luego aumenta la liberación de calor debido a la descomposición del material con emisión de gas inflamable. La ignición de este gas aumenta la velocidad de propagación del proceso y las llamas ganan toda el área. Esto indica el estallido del incendio (*flash over*) y es el paso previo al desarrollo completo del fuego que se evidencia por ser la etapa de mayor liberación de calor y está representada por el segundo pico. El descenso de la curva entre los dos picos corresponde a la formación de la capa aislante. Cuanto más extensa sea zona de *flash over*, más tiempo se tiene para extinguir el fuego antes de que comience a desarrollarse con más fuerza. Esta es una etapa crucial ya que luego de superada, sólo es posible controlar el incendio, pero no extinguirlo. La última etapa es el apagado, que depende de las dimensiones del incendio y de la ventilación del ambiente.

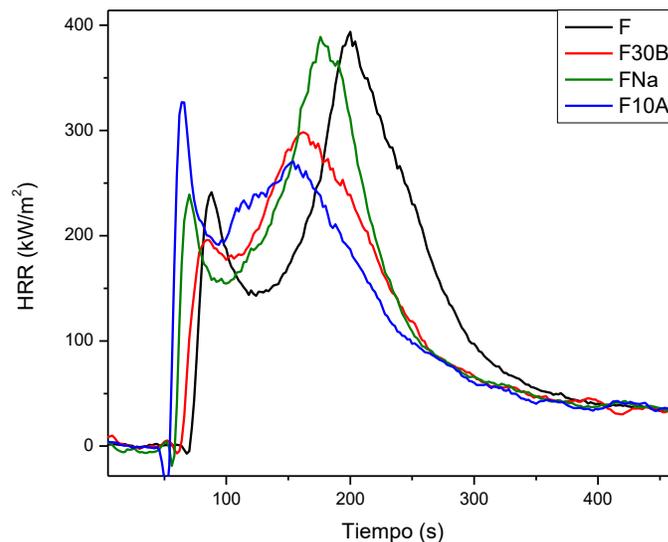


Figura VIII.3. Curva de velocidad de liberación de calor en función del tiempo, para cada material.

En la Figura VIII.4 se comparan los tiempos característicos para los cuatro materiales obtenidos a partir de las curvas de HRR. No se observan diferencias significativas en el tiempo de ignición de los materiales, tal como han reportado otros autores [6-7, 24]. Bourbigot y col. [12] han sugerido que son las propiedades termofísicas (como por ejemplo, la conductividad de calor aparente) las que gobiernan la ignición de los materiales. Además, las condiciones experimentales aplicadas (un flujo de  $50 \text{ kW/m}^2$ ) fueron seleccionadas para simular la condición de combustión, pero no los primeros estadios de un escenario de fuego real que son mucho menos severos [25]. Sin embargo,

se observa una notable disminución en la duración de la llama para los nanocompuestos, aunque los tiempos correspondientes al máximo del pico son también algo menores.

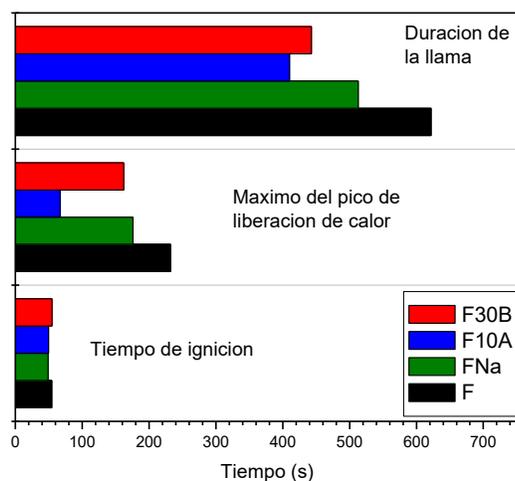


Figura VIII.4. Tiempos característicos para los cuatro materiales, obtenidos a partir de las curvas de HRR.

Entre los parámetros de calor que se comparan en la Figura VIII.5, se encuentran la velocidad de liberación de calor en el pico ( $HRR_{pico}$ ), el calor total liberado (THR) y el calor efectivo de combustión (EHC). El agregado de arcillas provoca una leve disminución en el calor total liberado, pero no se distinguen cambios apreciables en el calor efectivo de combustión. Esto es esperable, ya que el principal mecanismo de retardo propuesto para nanocompuestos con arcillas se relaciona con una barrera física por la estructura carbonosa o *char*, que se forma luego de la ignición. Dicha capa actúa como aislante y barrera frente al transporte de masa así como al oxígeno y los volátiles generados durante la degradación del polímero [3, 6-7, 9, 12]. Es decir que la barrera física proporcionada por las arcillas no altera la cantidad total de material combustible [6].

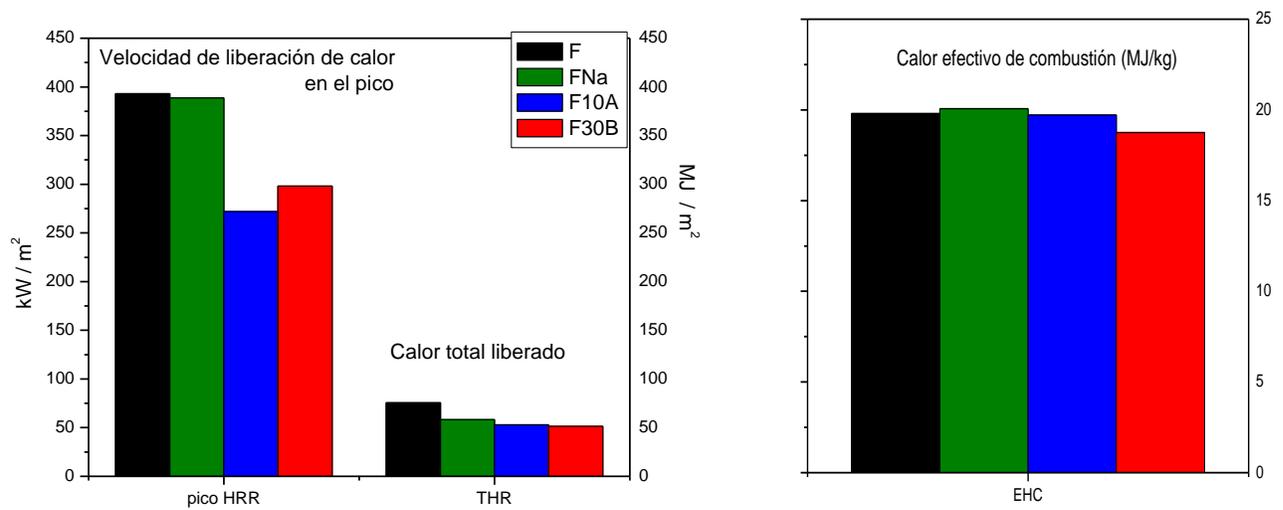


Figura VIII.5. Parámetros de calor comparativos para los cuatro materiales.

Dada la cantidad de parámetros que se pueden obtener mediante este tipo de ensayos, con diferentes tendencias, y dependiendo de distintas variables; resulta difícil realizar una comparación general de los materiales. Para tal fin, se presenta el “riesgo al fuego” en la Figura VIII.6, que es un valor que agrupa los diferentes parámetros y permite comparar el desempeño frente al fuego de los materiales de manera más global [4, 7]. La lectura sobre el eje de ordenadas permite medir la tendencia a causar fuegos de larga duración (THR), mientras que sobre el eje de abscisas se mide la tendencia a causar fuegos de rápido crecimiento como el cociente de la velocidad de liberación de calor y el tiempo de ignición ( $HRR_{pico}/t_{ign}$ ). A modo comparativo, el gráfico incluye el riesgo al fuego de diversas resinas fenólicas comerciales (Ph1, Ph2 y Ph3), que se pretenden reemplazar [4].

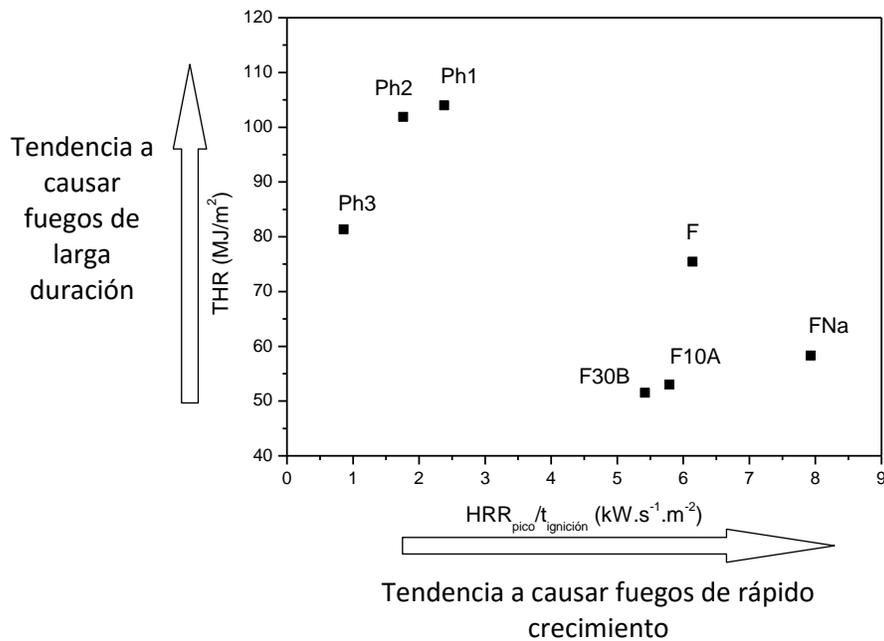


Figura VIII. 6. Parámetros globales de riesgo al fuego para la resina furánica, los nanocompuestos y distintas resinas fenólicas comerciales que se pretenden reemplazar.

Tomando como referencia las resinas fenólicas con excelente desempeño al fuego, se observa que las resinas furánicas tienden a generar fuegos más cortos pero que crecen más rápidamente. Por otra parte, la duración del fuego disminuye notablemente con el agregado de cualquier tipo de nanoarcillas. Las arcillas contribuyen al *char* carbonoso producido durante la combustión actuando como barreras de masa, y por ende limitando no solo el flujo de oxígeno sino también el escape de volátiles inflamables del polímero en degradación. A su vez, los silicatos laminados generan un ambiente sobrecalentado (ya que se comportan como barreras térmicas) promoviendo la formación del *char* carbonoso. Las cadenas de polímero en descomposición quedarían atrapadas, priorizando la formación de dicha capa aislante antes que la generación de compuestos volátiles adicionales [3]. Es probable que por esta razón, la llama se agote antes.

Sin embargo, aunque la duración de la llama es menor, el pico de liberación de calor se observa antes para los nanocompuestos que para la resina sola. Se han reportado efectos muy diferentes ante la incorporación de nanoarcillas a matrices poliméricas. Si bien durante la degradación, las arcillas generalmente actúan como aislantes del calor, la masa y los gases; las mejoras que

pueden introducir al sistema pueden estar limitadas por la misma arcilla o por los productos de descomposición del modificador orgánico. De hecho, en otros sistemas se ha reportado que éstos modificadores actúan como catalizadores de la degradación de la matriz polimérica [3].

De todos los materiales estudiados, la resina FNa presentó el peor comportamiento. De hecho, a pesar de que por “efecto barrera” tiende a causar fuegos de menor duración que el polímero solo, este material es más propenso a causar fuego de rápido crecimiento, con la mayor velocidad de liberación de calor. Coincidentemente, esta composición presentó gran cantidad de aglomerados de arcillas en la matriz, que se evidenciaron en el análisis de dispersión de las nanopartículas (Capítulo VI).

La influencia de la nanomorfología es todavía un asunto controversial entre diferentes autores. En este caso, se puede destacar la importancia de la distribución espacial uniforme de las arcillas como factor principal responsable del comportamiento de los compuestos frente al fuego. Cierta nanodispersión es necesaria para lograr un buen comportamiento. De hecho, aunque la duración de la llama fue menor para todos los compuestos que para la resina sola, FNa tiene una notable mayor tendencia a causar fuegos de rápido crecimiento, con la mayor liberación de calor. Esto puede deberse a que los grandes aglomerados de arcilla natural detectados actúen como defectos puntuales. Estas regiones confinadas sobrecalentadas podrían acelerar la degradación, incrementando el crecimiento del fuego. A su vez, las arcillas homogéneamente distribuidas, aunque no necesariamente exfoliadas, contribuyen a una barrera de *char* homogénea. El espacio interlaminar aumentó en FNa, pero la distribución espacial no resultó uniforme.

Los nanocompuestos con arcillas modificadas químicamente presentaron un comportamiento similar entre sí en cuanto a la resistencia al fuego. La liberación de calor en el pico se ve algo disminuida con respecto a F, aunque se puede observar que para la resina F10A la máxima liberación de calor ocurre en la etapa de ignición, lo cual resulta desfavorable para las aplicaciones prácticas.

Como ya se mencionó anteriormente, la incorporación de arcilla a matrices poliméricas produce cambios importantes en la estructura y las propiedades finales del polímero. Las diferencias en el grado de entrecruzamiento final dependen del tipo de arcilla incorporada. Tal como se evidenció en los ensayos del Capítulo VI, la resina F30B es la que presentó la estructura más entrecruzada,

con el mayor módulo de almacenamiento en estado goma (DMA) y una mayor descomposición de puentes éteres para formar puentes –CH- más estables (FTIR).

Mediante los ensayos termogravimétricos también es posible detectar ciertas diferencias estructurales entre la resina furánica y los distintos nanocompuestos. En la Figura VIII.7 se puede observar que el porcentaje de la masa residual no presenta diferencias significativas entre los materiales hasta los 450°C. Luego, se detecta una mayor resistencia térmica de los nanocompuestos con arcillas orgánicamente modificadas. El comportamiento de FNa es similar al de la resina sin agregados. No existe una correlación entre el contenido de arcillas y la masa residual, dado que ésta última no solo depende de la cantidad de arcilla (que es igual para todos los compuestos) sino también de la estructura química final del material. En concordancia, F30B presenta la mayor masa residual tanto en ensayos termogravimétricos como en los del calorímetro de cono (Tabla VIII.1). Los ensayos termogravimétricos se efectúan sin llama bajo atmósfera de nitrógeno, mientras que las condiciones del calorímetro de cono incluyen flujo de oxígeno combustible y chispa para provocar la ignición. Sin embargo, aunque las condiciones son diferentes, las tendencias observadas entre los materiales fueron similares.

Tabla VIII.1. Porcentaje de masa residual a partir de los ensayos con calorímetro de cono.

Material	F	FNa	F30B	F10A
Masa residual (%)	50±7	49±2	55±6	48±6

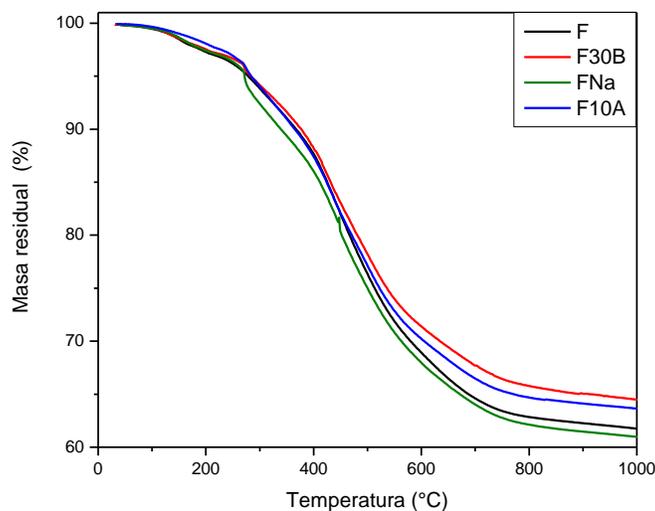


Figura VIII.7. Porcentaje de masa residual en función de la temperatura para los materiales.

La Figura VIII.8 muestra el aspecto final de las placas tras el ensayo en el calorímetro de cono. Se observa que todos los materiales dejaron un residuo carbonáceo frágil, con una coloración grisácea para los materiales con contenido inorgánico.



Figura VIII.8. Aspecto final de las placas luego del ensayo en el calorímetro de cono.

### Humos

Otro aspecto fundamental para evaluar el desempeño de estos materiales es la generación de humos durante la combustión, ya que éste es el principal peligro en caso de incendio, por su carácter irritante, tóxico y por limitar la visibilidad, dificultando el escape. En concordancia con los resultados de liberación de calor de la Figura VIII.3, la aparición de humos ocurre ligeramente más rápido en los compuestos (Figura VIII.9). Sin embargo, el efecto de las arcillas se observa claramente una vez que el *char* está formado. Cuando la llama se extingue alrededor de los 200 segundos, la producción de humos alcanza un valor constante para todos los materiales. Sin embargo, la curva correspondiente a la resina sin agregados continúa incrementándose hasta alcanzar el valor más alto de producción de humos, mientras que los compuestos no muestran incrementos posteriores. Esto puede deberse a una mayor efectividad del *char* como barrera al incorporar cualquier tipo de arcilla.

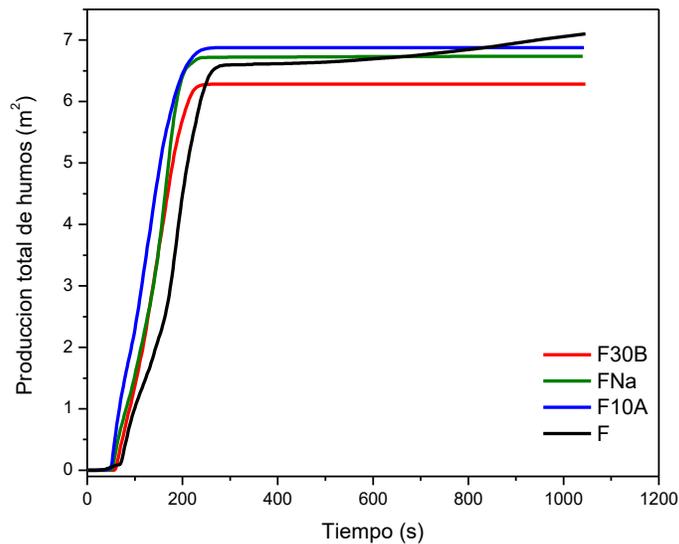


Figura VIII.9. Producción total de humos en el tiempo, para todos los materiales.

Como se mencionó anteriormente, el área de extinción específica (SEA) se reporta como la velocidad de producción de humos, ya que es una medida del área de extinción de humos producida cuando se quema una unidad de masa de combustible volátil. Esta propiedad intensiva suele considerarse como un factor de conversión, ya que mide la conversión de combustible volátil en humo, cuando el combustible se quema. El efecto de la adición de arcillas se destaca en la Figura VIII.10. Entre todos los materiales, la resina F30B fue la que presentó el mejor comportamiento.

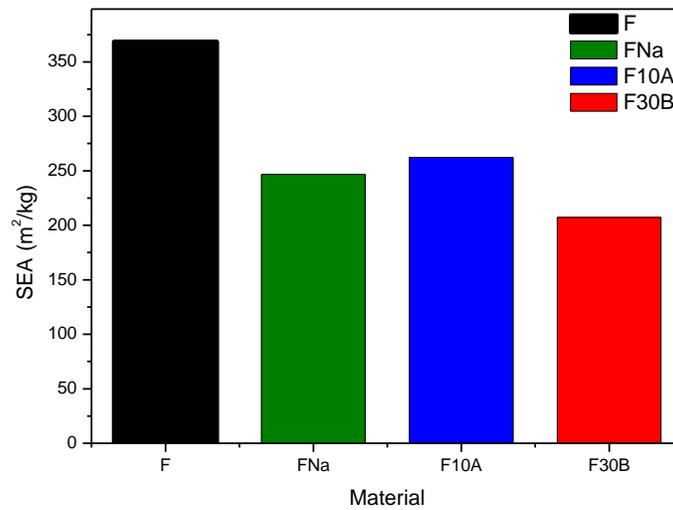


Figura VIII.10. Área de extinción específica (SEA) de los materiales.

Respecto a la evolución de monóxido de carbono presentada en la Figura VIII.11 se observa que todos los materiales producen similares emisiones durante los primeros 6 minutos, pero los nanocompuestos generan valores netos menores que la resina sola.

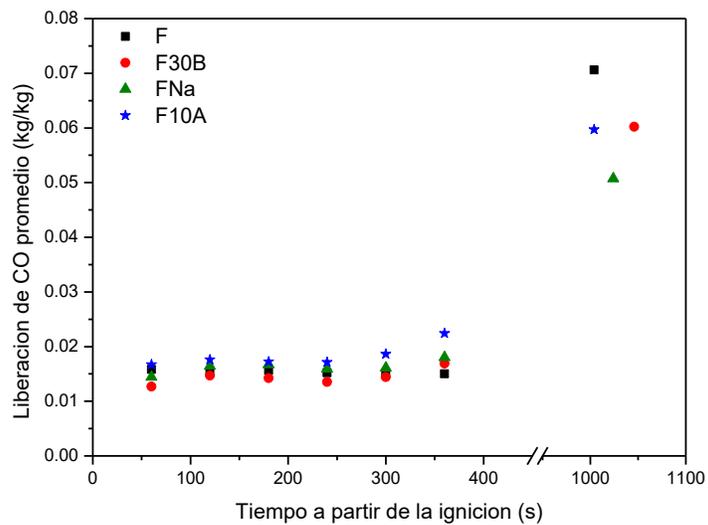


Figura VIII.11. Liberación de CO promedio en el tiempo.

Además de los parámetros mencionados anteriormente, medidos con el calorímetro de cono, también se utilizó la cámara de humos para obtener otros parámetros característicos de los materiales. La Figura VIII.12 presenta el obscurecimiento de humos en los primeros 4 minutos

(VOF<sub>4</sub>) y la máxima densidad óptica específica (DS<sub>máx</sub>). Estos parámetros adimensionales son proporcionales a la concentración de especies que absorben luz según la ley de Lambert-Beer. Se observaron resultados disímiles entre estos dos parámetros. Mientras que F30B muestra el menor valor de obscurecimiento de humos, es la resina que genera humos con la mayor densidad óptica. Para considerar ambos parámetros en conjunto, se calculó el “Índice de opacidad” para comparar los materiales (Figura VIII.13).

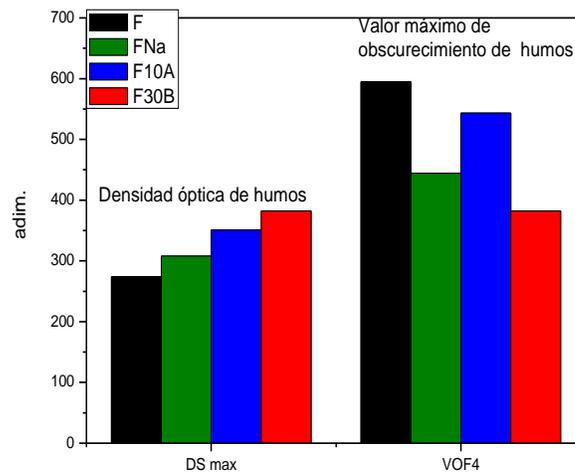


Figura VIII.12. Densidad óptica (Ds) y oscurecimiento de humos hasta los 4 minutos (VOF<sub>4</sub>).

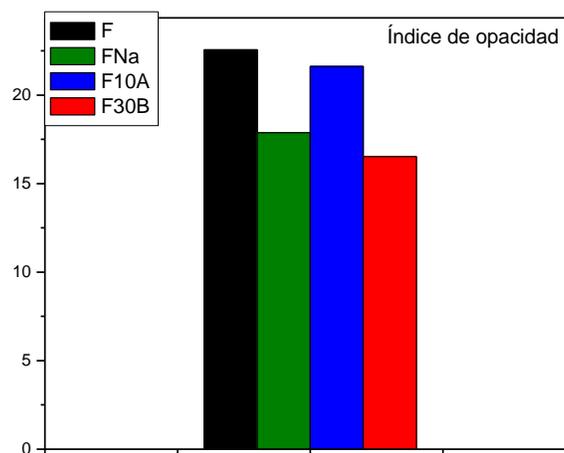


Figura VIII.13. Índice de opacidad de los materiales

Se observa que los nanocompuestos presentan un mejor comportamiento con respecto a la liberación de humos que la resina furánica, y F30B presenta el menor índice de opacidad. Estas diferencias podrían deberse a la naturaleza de los modificadores orgánicos.

Correlacionando estos resultados con los obtenidos a partir de los ensayos en el calorímetro de cono, se puede concluir que F30B presenta el mejor comportamiento global frente al fuego, considerando los resultados de liberación de calor y humos.

#### **a. Conclusiones parciales**

El análisis termogravimétrico demostró que la degradación de la resina furánica tiene lugar en un rango similar de temperaturas que los nanocompuestos. Si bien la velocidad de degradación en estas condiciones fue levemente menor para estos últimos, este tipo de ensayo no permitió detectar diferencias apreciables entre los materiales.

Bajo las condiciones experimentales utilizadas, era previsible la ausencia de diferencias significativas en el tiempo de ignición de los materiales ensayados. Los valores similares de calor total y calor efectivo de combustión liberado indican que las arcillas pueden actuar como barreras a la masa y el calor, pero sin reducir la cantidad de combustible total. Independientemente del tipo de arcilla, se observa una menor duración de la llama y un leve corrimiento hacia menores temperaturas del pico máximo de calor liberado para los nanocompuestos. Aún con la formación de la barrera a la masa y el calor durante la degradación, las mejoras introducidas por las arcillas pueden estar limitadas por la arcilla en sí o los productos de degradación de su modificador orgánico, que podrían actuar como catalizadores de la degradación de la matriz polimérica.

A partir de los resultados del calorímetro de cono, los materiales fueron clasificados de acuerdo a su desempeño en términos de “riesgo al fuego”, y comparados con las resinas fenólicas tradicionales. Las resinas furánicas generaron fuegos que crecen más rápido que en las resinas fenólicas, aunque presentaron una menor tendencia a causar fuegos de larga duración. Este último efecto se mejora al agregar cualquier tipo de nanoarcilla a la matriz polimérica. El efecto físico de la barrera al calor y la llama ciertamente impide la liberación de gases inflamables y provoca una menor liberación total de calor. En estas condiciones, los silicatos laminados

generarían ambientes sobrecalentados donde los procesos de formación del *char* carbonoso se priorizan frente a la generación de volátiles adicionales. Es probable que por esta razón, el pico de liberación aparezca antes, pero a su vez la llama se agote antes en los nanocompuestos. En estos sistemas, ambos parámetros globales respecto al comportamiento frente al fuego y la generación de humos fueron mejorados con la incorporación de arcillas. Las resinas ensayadas con contenido de arcillas generaron menos humos que la misma cantidad de resina sin agregados en idénticas condiciones, tal como se evidencia en el parámetro SEA. Además, las cantidades finales de humos totales y CO tóxico fueron menores en los compuestos. El incremento de la curva de producción total de humos para F una vez que la llama se apaga prueba la menor eficiencia del *char* de la resina sin agregados. Este deterioro de la barrera con el tiempo es evitado completamente con la presencia de rellenos inorgánicos que contribuyen a su rigidez estructural y evitan el incremento de los valores de humos en las etapas finales.

La segunda parte de este estudio se enfocó en la localización de los factores críticos en la *performance* de los nanocompuestos frente al fuego. Se determinó que la distribución espacial de las arcillas es el factor principal responsable del comportamiento frente al fuego. Así, el pobre desempeño de FNa en los ensayos puede explicarse como consecuencia de los importantes aglomerados de arcillas observados.

El comportamiento global al fuego de los nanocompuestos con modificadores orgánicos resultó bastante similar. Sin embargo, la importante liberación de calor durante la ignición es claramente desventajosa en F10A para fines prácticos. Además, el oscurecimiento de sus humos durante los primeros 4 minutos es notable, limitando las vías de escape en casos de incendio. Este criterio es actualmente determinante para la selección de materiales en la mayoría de las aplicaciones.

Teniendo en cuenta que la distribución espacial de nanorellenos es comparable en F10A y F30B (con ausencia de los grandes aglomerados presentes en FNa), las diferencias menores entre ellos pueden atribuirse al diferente grado de entrecruzamiento de las respectivas matrices poliméricas. F30B es el material más entrecruzado, tal como se evidencia en el mayor módulo de almacenamiento en estado goma (DMA), su mayor masa residual (TGA) y la mayor descomposición de puentes éteres en puentes -CH- más estables (FTIR). Además, F10A genera mayor oscurecimiento de humos y más cantidad. En casos reales, la pérdida de visibilidad causada por humos es un criterio muy relevante para la selección de materiales. En este caso, las diferencias podrían deberse a la distinta naturaleza química del modificador orgánico. Por lo tanto,

la resina F30B resulta el mejor material entre los evaluados respecto a su desempeño frente al fuego. Este material presentó una menor velocidad de crecimiento del fuego, menor calor efectivo de combustión y liberación total de calor (el menor riesgo al fuego). A su vez, exhibió el menor índice de opacidad, producción y obscurecimiento de humos.

Entre las ventajas de las arcillas en los nanocompuestos, cabe destacar su carácter amigable con el medio ambiente y las bajas cantidades requeridas para lograr además mejoras simultáneas en varias propiedades junto con la generación de una barrera térmica, de masa, y de oxígeno. En este punto, se determinó que la buena uniformidad espacial de las arcillas resulta determinante para lograr efectividad frente al fuego. El grado de entrecruzamiento de la matriz polimérica aparece sólo como un factor secundario, mientras que la naturaleza química de los modificadores orgánicos podría influir en la calidad de los humos.

Una vez esclarecido con este estudio el efecto propio de las arcillas; una verdadera optimización de este sistema para aplicaciones ignífugas específicas podría lograrse con el agregado de retardantes de llama para obtener un efecto sinérgico. Los mecanismos de acción en fase gaseosa y condensada que gobiernan el comportamiento de estos retardantes son totalmente diferentes [3, 6-7, 9, 12]. Se sugiere un estudio posterior con adición de compuestos fosforados u otro tipo de sistemas intumescentes a la resina F30B.

## **Capítulo VIII – Referencias**

- [1] Toldy A, Szabó A, Novák C, Madarász J, Tóth A, Marosi G. Intrinsically flame retardant epoxy resin – Fire performance and background – Part II. *Polymer Degradation and Stability*. 2008;93:2007-13.
- [2] Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, Lopez-Cuesta JM, Dubois P. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2009;63:100-25.
- [3] Kiliaris P, Papaspyrides CD. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science*. 2010;35:902-58.
- [4] Manfredi LB, Rodríguez ES, Wladyka-Przybylak M, Vázquez A. Thermal degradation and fire resistance of unsaturated polyester, modified acrylic resins and their composites with natural fibres. *Polymer Degradation and Stability*. 2006;91:255-61.

- [5] Wichman IS. Material flammability, combustion, toxicity and fire hazard in transportation. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2003;29:247-99.
- [6] ScharTEL B, Bartholmai M, Knoll U. Some comments on the main fire retardancy mechanisms in polymer nanocomposites. *Polymers for Advanced Technologies*. 2006;17:772-7.
- [7] Pavlidou S, Papaspyrides CD. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*. 2008;33:1119-98.
- [8] 2002/95/EC D. Restriction of hazardous substances (RoHS). European Parliament 2000.
- [9] Toldy A, Anna P, Csontos I, Szabó A, Marosi G. Intrinsically flame retardant epoxy resin – Fire performance and background – Part I. *Polymer Degradation and Stability*. 2007;92:2223-30.
- [10] Xu YY, Guo ZH, Fang ZP, Wu Y. Flame Retardancy and Mechanical Property of Bi-Layer Polypropylene Sheets with Flame Retardant Selective Distribution. *Advanced Materials Research*. 2012;396-398:2145-8.
- [11] Yang F, Yngard R, Nelson GL. Flammability of Polymer-Clay and Polymer-Silica Nanocomposites. *Journal of Fire Sciences*. 2005;23:209-24.
- [12] Bourbigot S, Samyn F, Turf T, Duquesne S. Nanomorphology and reaction to fire of polyurethane and polyamide nanocomposites containing flame retardants. *Polymer Degradation and Stability*. 2010;95:320-6.
- [13] Bartholmai M, ScharTEL B. Layered silicate polymer nanocomposites: new approach or illusion for fire retardancy? Investigations of the potentials and the tasks using a model system. *Polymers for Advanced Technologies*. 2004;15:355-64.
- [14] Duquesne S, Jama C, Le Bras M, Delobel R, Recourt P, Gloaguen JM. Elaboration of EVA-nanoclay systems—characterization, thermal behaviour and fire performance. *Composites Science and Technology*. 2003;63:1141-8.
- [15] Pandey JK, Raghunatha Reddy K, Pratheep Kumar A, Singh RP. An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2005;88:234-50.
- [16] Ray SS, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*. 2003;28:1539-641.
- [17] Samyn F, Bourbigot S, Jama C, Bellayer S. Fire retardancy of polymer clay nanocomposites: Is there an influence of the nanomorphology? *Polymer Degradation and Stability*. 2008;93:2019-24.
- [18] Pilato L. *Phenolic Resins: A Century of Progress*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg; 2010.

- [19] Puglia D, Kenny JM, Manfredi LB, Vázquez A. Influence of the chemical composition on the thermal degradation and fire resistance of resol type phenolic resins. *Materials engineering* 2001;12:55-72.
- [20] Reghunadhan Nair CP, Bindu RL, Ninan KN. Thermal characteristics of addition-cure phenolic resins. *Polymer Degradation and Stability*. 2001;73:251-7.
- [21] Lindholm J, Brink A, Hupa M. Cone calorimeter: a tool for measuring heat release rate. *Flame days*. 2009;Finnish Flame Research Committee (FFRC).
- [22] ScharTEL B, Braun U, Schwarz U, Reinemann S. Fire retardancy of polypropylene/flax blends. *Polymer*. 2003;44:6241-50.
- [23] Whiteley RH. Short communication: Some comments concerning the measurement of smoke. *Fire and Materials*. 1994;18:57-9.
- [24] Katsoulis C, Kandare E, Kandola BK. The effect of nanoparticles on structural morphology, thermal and flammability properties of two epoxy resins with different functionalities. *Polymer Degradation and Stability*. 2011;96:529-40.
- [25] ScharTEL B, Hull TR. Development of fire-retarded materials—Interpretation of cone calorimeter data. *Fire and Materials*. 2007;31:327-54.

## **IX) Conclusiones**

En un contexto que se enfrenta actualmente a la escasez de petróleo, y propicia la utilización de biomasa y recursos renovables, esta Tesis propone una alternativa a la utilización de resinas fenólicas formuladas con formaldehído, altamente tóxico. En su lugar, se utilizó furfural, un derivado de residuos agrícolas inocuo para la capa de ozono.

Se logró sintetizar una resina furánica, y se estudiaron exhaustivamente las reacciones químicas involucradas y la estructura del material. Los resultados obtenidos son un aporte importante al conocimiento general, ya que no existen reportes previos en bibliografía para este tipo de sistemas. La caracterización minuciosa del curado térmico de este sistema derivó también en el estudio de los modelos matemáticos disponibles en la actualidad para describir los perfiles de

energía de activación de sistemas termorrígidos en general. Se analizaron las limitaciones en la aplicabilidad y la precisión de cada uno de los métodos numéricos.

Con el objetivo de ahondar en una aplicación concreta de la resina sintetizada, se evaluó su capacidad para formar películas delgadas como recubrimientos de metales. Se ajustaron las variables experimentales para optimizar la obtención de recubrimientos de buena calidad mediante *dipping*, logrando películas protectoras con buen poder cubritivo. A continuación, se comparó su desempeño nanomecánico con el de las resinas fenólicas que se pretenden suplantar. De esta manera, se sustenta la propuesta de reemplazo dadas las similitudes estructurales y desde el punto de vista mecánico.

A su vez, se evaluó la capacidad protectora de la resina furánica frente a la corrosión mediante técnicas electroquímicas, utilizando dos tipos de sustratos metálicos. La barrera orgánica proporcionada al aluminio potencia su efecto protector mediante la generación de los óxidos del metal. De esta manera se podrían bloquear las fisuras o poros que se generan por el envejecimiento de la película en un medio químicamente corrosivo, potenciando su resistencia a la corrosión para periodos prolongados en medios salinos.

Por otra parte, en una época donde el auge de la exploración de los materiales en escala 'nano' es una herramienta para renovar materiales clásicos; se evaluó la resina furánica como matriz de nanorefuerzos. Ante las numerosas mejoras reportadas en bibliografía ante el agregado de nanopartículas a matrices poliméricas, se incorporaron bajos porcentajes de nanoarcillas a la resina furánica, con la intención de optimizar su desempeño. Se sintetizaron tres tipos de nanocompuestos, buscando una buena compatibilidad con la matriz mediante la utilización de arcillas químicamente modificadas. Por lo tanto, se evaluó la estructura y las propiedades físicas de los nanocompuestos, para determinar la influencia global de las arcillas en las propias del polímero. Se evidenció un efecto catalítico de las arcillas en la reacción de síntesis del prepolímero. Adicionalmente, se manifestó la importancia del tipo de modificador orgánico tanto en el grado de avance de las reacciones, como en los mecanismos que tienen lugar durante el curado térmico. Claramente, esto deriva en diferencias en las propiedades físicas y el desempeño general de los materiales. La resina con agregado de montmorillonita natural resulta más entrecruzada y alcanza mayores conversiones que el resto de los nanocompuestos durante la síntesis del prepolímero. Sin embargo, la dispersión de las arcillas y su deficiente distribución

espacial probablemente comprometa el entrecruzamiento durante el curado y las propiedades finales de este material.

Por último, varias conclusiones resultan de la evaluación del agregado de nanoarcillas a la matriz furánica respecto su comportamiento frente al fuego. En general, el agregado de cualquier tipo de estos compuestos laminados provoca una disminución importante en la tendencia a causar fuegos de larga duración, y la llama se agota antes que en el caso de la resina sin agregados. Sin embargo, el adelanto en la liberación del calor resulta perjudicial. Por otra parte, se determinó que la uniformidad de los nanorellenos es crucial para garantizar la eficiencia de la barrera carbonosa que se forma y actúa como barrera al calor y los gases combustibles. De hecho, los aglomerados de arcilla presentes en FNa debilitan en gran medida su desempeño frente al fuego. Por otro lado, la naturaleza química de los modificadores de las arcillas parece influir notablemente en la producción y densidad óptica de los humos generados durante la combustión. La resina F30B presenta las mejores aptitudes frente al fuego entre los materiales estudiados.

De esta manera, se sustenta la propuesta de reemplazo de las resinas fenólicas por resinas furánicas para diferentes aplicaciones, y se esclarece el efecto del agregado de nanoarcillas en la estructura y propiedades de la matriz polimérica.

## **X) Trabajo futuro**

Se proponen las siguientes actividades:

- Sería interesante completar el estudio de las propiedades nanomecánicas también para los nanocompuestos. De esta manera, sería posible evaluar la influencia de las arcillas desde este punto de vista.
- Contando con un panorama global del desempeño de las resinas furánicas desde diversos aspectos, a continuación se recopilan las posibles optimizaciones propuestas para aplicaciones puntuales según los resultados obtenidos:
  - Para aplicaciones particulares frente al fuego, sería conveniente incorporar un retardante a la llama a la resina F30B, que mostró el mejor comportamiento. Por

ejemplo, el agregado de compuestos fosforados apuntaría específicamente a retrasar la ignición del material mediante mecanismos diferentes a los que actúan con las arcillas. Esta combinación sinérgica optimizaría las resinas furánicas para ser utilizadas en aplicaciones frente al fuego.

- La resina furánica F es efectiva como barrera orgánica en medios químicamente corrosivos. Sin embargo, la capacidad protectora podría mejorarse mediante el agregado de aditivos (estabilizantes, agentes aceleradores de secado, agentes de dispersión, pigmentos inhibidores, etc.) o bien utilizando sistemas multicapa.
- Cabe destacar que a lo largo de esta Tesis se estudiaron únicamente recubrimientos delgados obtenidos a partir de soluciones de acetona. Sin embargo, es posible manipular las variables experimentales para obtener diferentes espesores o bien utilizar otros solventes que manifestaron también buen poder cubritivo.
- Es también factible la utilización de otros métodos de deposición para la obtención de recubrimientos, como por ejemplo, *spin coating*.
- Un paso más allá, implicaría la incorporación de recursos renovables tales como taninos u otros polifenoles que permitan reemplazar también al fenol sintético en las formulaciones.

## **Agradecimientos**

A Liliana, por su apoyo constante, sus enseñanzas y su valiosa ayuda durante estos años.

A mi familia, amigos y compañeros de trabajo, que me acompañaron y me hicieron crecer.

A Analía y a mi comisión de seguimiento, por sus consejos.

A CONICET, por el financiamiento económico.