

Redes Poliméricas Modificadas con Especies Fluoradas

Autora: Ing. Penoff Marcela Elisabeth

Director: Dr. Montemartini Pablo E.

Codirectora: Dra. Oyanguren Patricia A.

Jurado: Dr. Amalvy Javier

Dra. Barbosa Silvia

Dra. Bernal Celina

Tesis presentada para optar por el grado académico de Doctor en Ciencias de Materiales

Facultad de Ingeniería – Universidad Nacional de Mar del Plata

INTEMA - CONICET

Mar del Plata, Junio de 2012



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

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

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



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

Agradecimientos

Me resulta profundamente grato dedicar las siguientes líneas para agradecer a las personas que han hecho posible y han facilitado el desarrollo de este trabajo de tesis. En primer lugar, a mi familia, sin cuyo apoyo jamás me hubiese sido posible llegar a esta instancia. Especialmente a mi madre, quien me ha guiado y acompañado en la vida mostrándome el rumbo del *querer y poder*. A mi padre, quien me ha demostrado que siempre se puede llegar más lejos de la mano de la gente de confianza. A mi compañero quien ha estado presente en los momentos críticos de mi trabajo y mi vida y me ha brindado su apoyo incondicional.

En segundo lugar, quiero agradecer a mis compañeros de trabajo y colegas, que me han ayudado de diversas maneras para que este trabajo fuera posible. A los técnicos, a los investigadores, a los becarios, a los pasantes, a las autoridades y secretarios, quienes desde sus respectivos puestos han colaborado en este trabajo. Y por último, a mis directores, quienes me han guiado durante todo el desarrollo de esta tesis, haciendo del trabajo una tarea atractiva, reconfortante y motivadora. En especial, agradezco al Dr. Pablo Montemartini por su incomparable dedicación, no sólo en relación a las tareas que han dado lugar a esta tesis, sino por su permanente disposición para ayudarme, acompañarme y guiarme en diversos aspectos de mi vida profesional.

Abstract

This thesis has three major objectives: the successful incorporation of fluorinated modifiers into different polymeric systems extensively employed in the industry, such as the epoxy resins and the polyurethanes; to understand the effect produced by the fluorinated modifiers in the final materials properties; and to generate the knowledge for the progress in the development of techniques which could relate the surface composition and the topography at a nanoscale, with the polymeric and compounds behavior.

One part of this work consisted in the materials synthesis. The epoxy – fluorinated amine and fluorinated epoxy – amine reactions were studied, and also nanoparticles protected with a fluorinated organic monolayer were synthesized. In the polyurethanes, high and low molecular weight alcohols were incorporated. Thus, not only the chemistry of the materials was successfully modified, but also their topography, both characteristics being responsible for the surface properties behavior. On the other hand, scanning probe microscopies (AFM) development was improved. An advance in the interpretation of results obtained from Moderate and Light Tapping experiments performed in surfaces with different hydrophobicity, was achieved, as well as in HarmoniX and Localized Dielectric Spectroscopy (LDS), techniques which represent recent important developments at a worldwide level.

Through different synthesis strategies and taking advantage of the segregation process, the manipulation of the surface behavior was possible, with fluorine contents lower than 5 wt%. This way, the materials do not substantially modify their bulk behavior, a fact which

promotes the possibility of attaining industrial interest developments. In this concern, the knowledge generated opens the door for innovative products local development in the field of low surface adhesion coatings, solid lubricants and anticorrosive systems for metallic structures, among other applications. In other economic areas, the results obtained present a wide field of potential development as a matrix for composite materials for high performance applications.

First, different strategies were studied in order to incorporate $-CF_3$ groups into epoxy – amine systems. On one hand, a fluorinated thermoplastic was added with the aim of modifying a tridimensional network. On the other hand, the fluorinated (difunctional) and non-fluorinated (tetrafunctional) curing agents were mixed with the epoxy component (DGEBA). The kinetics and structural parameters of the modified networks were studied, as well as the fluorinated species migration to the air – polymer interface and the optical and electrical properties. The transparency was found to be increased, the dielectrical permittivity reduced and some properties, like the low water uptake, remained unchanged. The surface fluorine enrichment due to the low surface energy species migration towards the free surface, was proved, although the network surface properties were not altered.

Then, acid and epoxy functionalized perfluoroalkyl chains were employed in order to modify epoxy – amine systems through covalent unions. In the former case, a perfluorinated carboxylic acid was employed in order to synthesize a modifier with an amide linkage by the reaction with an amine. In the second case, a fluorinated epoxy oligomer was employed to modify the network. Also, silver nanoparticles were synthesized and stabilized with fluorinated ligands, and were then incorporated into the networks. The nanoparticles were dispersed in an organic solvent and added in the epoxy network by the solvent evaporation, before the curing process. The surface properties were studied and a fluorine surface enrichment was observed, as well as an increase in the hydrophobicity and differences in the properties related with the processing method. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used for the elemental determination and the electronic scanning and force atomic microscopies (SEM and AFM, respectively) were employed for the topography study.

Polyurethanes were also synthesized and modified with different fluorinated chain lengths monoalcohols. The effects produced by the different chain lengths of the modifiers were compared and the topography of the coatings obtained was studied by AFM. The surface composition was determined by XPS. The topography was related to the composition and other surface properties, mainly the hydrophobicity, employing a structural model from the reactants molecular formulae. It was determined that, in the AFM experiments, if certain operational conditions are met, a chemical resolution can be obtained based on differences in the hydrophilicity.

Finally, polyurethanes were modified with a fluorinated high molecular weight diol. Surface properties were studied and the topography and surface composition determination were emphasized. Many techniques were combined, such as XPS, broadband dielectric spectroscopy (BDS), AFM, HarmoniX and LDS, with the aim of relating the topography with the surface composition and properties. The relationship between the observed images from AFM and the fluorine concentration was established. The direct relationship between the

topography and a localized property represents a great advance in the surface characterization techniques.

Resumen

El trabajo de tesis tiene tres objetivos principales: lograr incorporar modificadores fluorados en diferentes sistemas poliméricos de uso extendido a nivel industrial como lo son las resinas epoxi y los poliuretanos; entender el efecto de los modificadores introducidos en las propiedades de los materiales finales; y generar conocimiento que permita avanzar en el desarrollo de técnicas que relacionen la composición superficial y la topografía a escala nanométrica con el comportamiento de polímeros y compuestos.

Una parte del trabajo consistió en la síntesis de materiales. Se estudiaron las reacciones epoxi – amina fluorada y amina – epoxi fluorada, además se sintetizaron nanopartículas protegidas con una monocapa orgánica fluorada. En poliuretanos se incorporaron alcoholes fluorados de alto y bajo peso molecular. De esta forma se logró modificar no solamente la química de los materiales en cuestión, sino también su topografía, características responsables del comportamiento de las propiedades superficiales. Por otra parte se avanzó en el desarrollo de técnicas de microscopía de barrido de puntas (AFM). Se avanzó en la interpretación de resultados obtenidos mediante *moderate* y *light tapping* en superficies con diferente hidrofobicidad, y se trabajó en la comprensión de los resultados obtenidos mediante HarmoniX y Espectroscopía Dieléctrica Localizada (LDS), técnicas que involucran desarrollos de punta a nivel mundial.

Mediante distintas estrategias de síntesis y aprovechando el proceso de segregación se pudo manipular el comportamiento superficial con contenidos de flúor globales menores al 5%. De este modo los materiales no modifican sustancialmente su comportamiento en *bulk*, lo cual amplía la probabilidad de alcanzar desarrollos de interés industrial. En este sentido, el conocimiento generado abre el camino al desarrollo local de productos innovadores en el campo de recubrimientos de baja adhesión superficial, lubricantes sólidos y sistemas utilizados como protección anticorrosiva de estructuras metálicas, entre otras aplicaciones. En otros sectores económicos, los resultados obtenidos presentan un amplio campo de desarrollo potencial como matriz de materiales compuestos para aplicaciones de alta *performance*.

En una primera instancia se estudiaron diferentes estrategias de síntesis para la incorporación de grupos $-CF_3$ en sistemas epoxi – amina. Por un lado, se introdujo un termoplástico fluorado para modificar una red tridimensional y por otro lado, se mezclaron los agentes de curado fluorados (difuncional) y no fluorado (tetrafuncional) con el componente epoxi (DGEBA). Se estudió la cinética y los parámetros estructurales de las redes modificadas, la migración de especies fluoradas hacia la superficie libre, y propiedades eléctricas y ópticas. Se encontró que la transparencia aumenta, la permitividad dieléctrica baja y algunas propiedades, como la baja absorción de agua, no se ven alteradas. Se comprobó el enriquecimiento superficial de flúor debido a la migración de especies de baja energía

superficial hacia la superficie libre, de todos modos las propiedades superficiales de la red no se vieron alteradas.

Luego se emplearon cadenas perfluoroalquílicas con funcionalidades ácido y epoxi, para modificar sistemas epoxi – amina, mediante la incorporación por unión covalente. En el primer caso, se empleó un ácido carboxílico fluorado para sintetizar un modificador con unión amida por reacción con una amina; mientras que en el segundo caso, se empleó un oligómero epoxi fluorado para modificar la red. Además se sintetizaron nanopartículas de plata estabilizadas con ligandos fluorados que se incorporaron en redes epoxi. Las nanopartículas se dispersaron en un solvente orgánico y se introdujeron en las redes por evaporación del solvente, antes del proceso de curado. Se estudiaron las propiedades superficiales, observándose un enriquecimiento superficial en flúor, aumento de la hidrofobicidad y diferencias en las propiedades según el método de procesamiento. Se empleó la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para la determinación elemental y las microscopías electrónica de barrido y de fuerza atómica (SEM y AFM, respectivamente) para el estudio de la topografía.

También se sintetizaron poliuretanos a los que se modificó con monoalcoholes de diferentes largos de cadenas fluoradas. Se compararon los efectos producidos por la diferencia en el largo de cadena del modificador, y se estudió la topografía de los recubrimientos obtenidos, por AFM. También se determinó la composición superficial, usando XPS. Se relacionó la topografía con la composición y otras propiedades superficiales, especialmente la hidrofobicidad, empleando un modelo estructural a partir de las fórmulas moleculares de los reactivos. Se determinó que en los ensayos de AFM se puede obtener una resolución química basada en diferencias de hidrofobicidad, si se opera bajo determinadas condiciones.

Finalmente, se modificaron poliuretanos con un diol fluorado de alto peso molecular. Se estudiaron las propiedades superficiales y se hizo hincapié en la determinación de la composición superficial y la topografía. Se combinaron varias técnicas, como XPS, espectroscopía dieléctrica de banda ancha (BDS), AFM, HarmoniX y LDS, con la intención de relacionar la topografía con las propiedades y la composición superficiales. Se determinó la relación entre lo observado en imágenes de AFM y la concentración de flúor. La relación directa entre la topografía y una propiedad localizada representa un gran avance en las técnicas de caracterización superficial.

Contenido

AGRADECIMIENTOS	2
ABSTRACT	2
RESUMEN	4
NOMENCLATURA Y ABREVIACIONES	8
1 INTRODUCCIÓN	14
1.1 POLÍMEROS FLUORADOS	14
1.2 POLIURETANOS	15
1.3 EPOXIS	17
1.4 MODIFICACIÓN CON NANOPÁRTICULAS.....	20
1.5 MICROSCOPIAS DE BARRIDO DE PUNTAS: FUERZA ATÓMICA (AFM) Y HARMONIX	22
1.6 OBJETIVOS	24
2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y MEDICIÓN DE PROPIEDADES	25
2.1 DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN	25
2.1.1 <i>Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier – FT – IR</i>	25
2.1.2 <i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X – XPS</i>	26
2.1.3 <i>Microscopía electrónica de barrido – SEM – EDX</i>	26
2.2 ANÁLISIS TÉRMICOS	27
2.2.1 <i>Calorimetría diferencial de barrido – DSC</i>	27
2.2.2 <i>Análisis termogravimétrico – TGA</i>	27
2.3 ANÁLISIS SUPERFICIAL	27
2.3.1 <i>Microscopía de fuerza atómica – AFM</i>	27
2.3.2 <i>Espectroscopía dieléctrica local (LDS)</i>	28
2.3.3 <i>HarmoniX</i>	28
2.3.4 <i>Ángulos de contacto (AC)</i>	28
2.3.5 <i>Preparación de películas</i>	29
2.4 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS ESTRUCTURALES	29
2.4.1 <i>Tiempos de gelación</i>	29
2.4.2 <i>Cromatografía de permeación de geles – GPC</i>	29
2.4.3 <i>Microscopía electrónica de transmisión– TEM</i>	29
2.5 DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES ÓPTICAS.....	29
2.5.1 <i>Índices de refracción – η</i>	29
2.5.2 <i>Espectroscopía UV – visible</i>	30
2.6 DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS.....	30
3 MATRICES EPOXI MODIFICADAS CON GRUPOS –CF₃	30
3.1 MATERIALES.....	30
3.2 SÍNTESIS	31
3.2.1 <i>Obtención de un polímero termoplástico fluorado (TF)</i>	31
3.2.2 <i>Mezclas binarias DGEBA – TF: solubilidad, interacciones y reacción</i>	32
3.2.3 <i>Obtención de las redes epoxi modificadas con TF</i>	35
3.2.3.1 <i>Influencia del TF en la cinética de reacción y los parámetros estructurales</i>	35
3.2.4 <i>Obtención de redes epoxi modificadas con TFA</i>	42
3.2.4.1 <i>Influencia de TFA en la cinética de reacción y los parámetros estructurales</i>	42
3.2.5 <i>Caracterización de redes epoxi modificadas con TF y TFA</i>	44
3.2.5.1 <i>Propiedades superficiales: morfología, composición y ángulos de contacto</i>	44

3.2.5.2	Propiedades dieléctricas, ópticas y difusión de agua	48
3.3	CONCLUSIONES	51
4	MATRICES EPOXI MODIFICADAS CON GRUPOS PERFLUOROALQUILO	51
4.1	MATERIALES.....	52
4.2	REDES EPOXI MODIFICADAS CON ACF	53
4.2.1	<i>Obtención del modificador fluorado.....</i>	<i>54</i>
4.2.2	<i>Caracterización del modificador fluorado</i>	<i>55</i>
4.2.3	<i>Síntesis de redes epoxi modificadas con MF.....</i>	<i>56</i>
4.3	REDES EPOXI MODIFICADAS CON NANOPARTÍCULAS FLUORADAS (FNPs)	56
4.3.1	<i>Síntesis de FNPs de plata</i>	<i>56</i>
4.3.2	<i>Caracterización de las FNPs.....</i>	<i>56</i>
4.3.2.1	Estudios espectroscópicos.....	57
4.3.2.2	Determinación de la composición	59
4.3.2.3	Determinación del tamaño de partícula.....	61
4.3.3	<i>Síntesis de redes epoxi modificadas con FNPs.....</i>	<i>62</i>
4.4	CARACTERIZACIÓN DE REDES EPOXI MODIFICADAS CON GRUPOS PERFLUOROALQUILO.....	63
4.4.1	<i>Determinación de la composición y ángulos de contacto.....</i>	<i>64</i>
4.4.2	<i>Topografía</i>	<i>68</i>
4.5	CONCLUSIONES.....	76
5	POLIURETANOS MODIFICADOS CON MONOALCOHOLES FLUORADOS (FPUS)	77
5.1	MATERIALES Y MÉTODOS	77
5.1.1	<i>Solubilidad</i>	<i>81</i>
5.1.2	<i>Reacción IPDI – EA</i>	<i>86</i>
5.1.3	<i>Obtención del precursor fluorado IPDI – EA</i>	<i>87</i>
5.1.4	<i>Obtención del prepolímero</i>	<i>88</i>
5.1.5	<i>Obtención de PU y/o FPU</i>	<i>89</i>
5.2	CARACTERIZACIÓN DE FPUS	90
5.2.1	<i>Análisis térmico</i>	<i>90</i>
5.2.2	<i>Propiedades superficiales: ángulos de contacto, composición y morfología</i>	<i>92</i>
5.3	CONCLUSIONES.....	100
6	POLIURETANOS MODIFICADOS CON POLIOL FLUORADO	101
6.1	MATERIALES Y MÉTODOS	101
6.2	CARACTERIZACIÓN DE FDS	103
6.2.1	<i>Operación normal de AFM.....</i>	<i>105</i>
6.2.1.1	Análisis de FD-025 sin tratamiento térmico	105
6.2.1.2	Análisis de FD-025 con tratamiento térmico	106
6.2.2	<i>Análisis empleando HarmoniX.....</i>	<i>107</i>
6.2.3	<i>Análisis empleando espectroscopía dieléctrica localizada (LDS)</i>	<i>114</i>
6.2.3.1	Resultados y discusión.....	115
6.3	CONCLUSIONES.....	122
7	CONCLUSIONES GENERALES.....	123
8	ANEXO 1. ESTUDIO DE LA SÍNTESIS DE POLIURETANOS.....	126
9	BIBLIOGRAFÍA	131

Nomenclatura y abreviaciones

A: en la Ecuación 16 indica la cantidad de átomos de una clase (C, N, O o F) presentes en la unidad repetitiva que se indica en el subíndice

A_0 : amplitud de oscilación libre del *cantilever*, sin influencia de fuerzas entre la punta y la muestra.

A_{co} : área de una fase continua.

A_{sp} : amplitud fijada

ac: corriente alterna.

AcF: ácido carboxílico perfluorononanoico.

AFM: microscopía/microscopio de fuerza atómica

am: amplitud modulada.

BDS: espectroscopía dieléctrica de banda ancha.

BDO: 1,4-butanodiol.

BEI: imágenes por detección de electrones retrodispersados (*backscattering*).

C: cuando aparece en fórmulas se refiere a la “capacitancia”. El resto de las veces indica “átomos de carbono”.

Cantilever: viga que soporta la punta que barre la superficie de estudio en un ensayo de AFM

d : cuando se describe la termodinámica de poliuretanos, indica el espesor de un cristal. Cuando se describen técnicas de AFM, indica la distancia de penetración de la punta en la muestra.

D_{FNPs} : una dispersión de FNPs en acetona.

DBTDL: dilaurato de dibutil estaño.

DCC: diciclocarbodiimida.

dc: corriente continua.

DEL: concentración adimensional de enlaces éter.

DGEBA: diglicidil éter de bisfenol A

dm/dT : derivada de la masa respecto de la temperatura.

DMT: modelo Derjaguin – Muller – Toporov.

Drive amplitude: F_0 , máxima amplitud de la fuerza impulsora definida como $F_{driving} = F_0 \cdot \cos(\omega t)$.

DSC: calometría/calorímetro diferencial de barrido.

e : espesor.

E : módulo de Young.

EA: genéricamente, monoalcohol fluorado, EA600 o EA800.

EA600: 1H,1H,2H,2H-tridecafluoro-1-n-octanol.

EA800: 1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-n-decanol.

EDS: espectrómetro de energía dispersiva.

EDX: energía dispersiva de rayos X.

EL: concentración de enlaces éter.

EP₀: concentración inicial de grupos epoxi

EPF-D3: ,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,9,9,9-hexadecafluoro-8-(trifluorometilnonil)-oxirano

EVM: energía de vaporización molar.

F : cuando se refiere a las interacciones en AFM, indica "fuerza". El resto de las veces, indica "átomos de flúor".

f : constante de atracción.

F_{adh} : fuerzas de adhesión involucradas entre la sonda y la muestra.

F_{100TF} : señal de flúor (determinada por EDX) del TF.

F_{20TF} : señal de flúor (determinada por EDX) de una muestra epoxi con 20 % p/p de TF.

FD: poliuretano fluorado con FD10H.

FD10H: diol Fluorolink® D10-H.

f_m : frecuencia modulada.

FNPs: nanopartículas fluoradas, consisten en nanopartículas de plata estabilizadas con F-tiol.

FPU: poliuretanos fluorados, modificados con EA600 o EA800.

F-tiol: 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluoro-1-decanotiol.

FT – IR: espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier

GPC: cromatografía de permeabilidad de geles.

$H_{e,t}$: altura de un pico epoxi en espectro FT – IR a un tiempo t .

$H_{e,0}$: altura de un pico epoxi en espectro FT – IR a tiempo inicial.

$H_{r,0}$: altura de un pico de referencia en espectro FT – IR a tiempo inicial.

$H_{r,t}$: altura de un pico de referencia en espectro FT – IR a un tiempo t .

HarmoniX: técnica de AFM en la que se induce un movimiento de torsión en el *cantilever* por desplazamiento de la punta respecto del eje del mismo.

HN: función de Havriliak–Negami.

IPDI: diisocianato isoforona.

JA: jeffamine D-230.

JKR: modelo de Johnson – Kendall – Roberts.

k_{GT} : parámetro de ajuste en el modelo de Gordon – Taylor.

LDS: espectroscopía dieléctrica local.

Lock-In: amplificador de bloqueo, sirve para proveer y filtrar señales en ac.

LTM: *light tapping mode*, modo de operación del AFM en que las fuerzas entre la punta y la muestra son débiles.

m : masa.

m_0 : masa a tiempo inicial.

MCDEA: 4,4'-metilenobis(3-cloro 2,6-dietilanilina)

MIR: región media del espectro infrarrojo.

MF: modificador fluorado, resultante de la unión covalente por enlace amida entre AcF y JA.

Mn: peso molecular promediado en número.

MTM: *moderate tapping mode*, modo de operación del AFM en que las fuerzas entre la punta y la muestra son moderadas.

Mw: peso molecular promediado en masa.

n : cuando se describen epoxis, número de repetición de la cadena central de la DGEBA. Cuando se describen poliuretanos, número de unidades repetitivas (URB o URD, según se indique).

NHS: N-hidroxisuccinimida.

NIR: región cercana del espectro infrarrojo.

PE: peso equivalente.

PEG: polietilenglicol.

PTFE: politetrafluoroetileno.

PU: poliuretanos.

r: cuando se refiere a sistemas epoxi, indica "equivalentes epoxi / equivalentes amina". Cuando se refiere a poliuretanos, indica "grupos NCO / grupos OH".

R: cuando se refiere a la técnica AFM, indica el radio de la sonda. Cuando se refiere a la técnica LDS, es parte de la señal cuyo cuadrado resulta en el módulo de la fase dieléctrica.

r_{sp} : relación A_{sp} / A_0 .

r_{URB} : relación molar de URB respecto de URD.

Rfd: $CH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_p(CF_2O)_qCF_2CH_2$ ($p, q > 0$).

S1: síntesis 1.

S1₀: producto recién obtenido de S1.

S1_∞: producto de S1 luego de transcurrido un año.

S2: síntesis 2.

S2_D: producto de S2 dispersado en THF.

S2_p: producto de S2 precipitado.

SB: segmentos blandos.

SD: segmentos duros.

SEI: imágenes por detección de electrones secundarios.

SEM: microscopía/microscopio electrónico de barrido.

Spin coating: proceso de recubrimiento llevado a cabo en un revestidor giratorio programable.

Sf: unidad repetitiva de segmentos fluorados con EA.

t: tiempo.

T: temperatura.

T_{max}: temperatura de la máxima velocidad de degradación.

T_{pico}: temperatura máxima del pico de reacción.

Tapping: modo de operación intermitente en AFM, la punta toca la superficie de la muestra y se retrae repetidamente en un movimiento oscilatorio.

TEM: microscopía/microscopio electrónico de transmisión.

TF: termoplástico fluorado.

TFA: 3-(trifluorometil)anilina.

T_g: temperatura de transición vítrea

T_{g1}: T_g del componente de una mezcla o bloque de copolímero, 1.

T_{g2}: T_g del componente de una mezcla o bloque de copolímero, 2.

T_g^{dielec.}: temperatura a la cual se observa la relajación alfa a determinadas frecuencias.

T_{g∞}: T_g a conversión completa.

TGA: análisis termogravimétrico.

THF: tetrahidrofurano.

TM – AFM: modo de operación *tapping* en AFM

TOABr: bromuro de tetraoctil amonio.

URB: unidad repetitiva de segmentos blandos.

URD: unidad repetitiva de segmentos duros.

UR: unidad repetitiva.

URRfd: unidad repetitiva de segmentos fluorados con FD10H.

UV – Vis: rango ultravioleta – visible del espectro de luz.

V: cuando se refiere a propiedades eléctricas, indica “voltaje”. Cuando se refiere a propiedades de los materiales, indica “volumen molar”.

V₀: máxima amplitud de la señal sinusoidal de voltaje aplicado a la punta en ac, en un ensayo de LDS.

V_{AC}: voltaje de excitación.

V_{DC}: cualquier excitación de corriente continua.

V_S: potencial de la superficie.

VFT: modelo Vogel – Tammann – Hess.

w₁: fracción másica de uno de los componente o bloque de copolímero.

x: fracción molar.

x : alcance de reacción.

X : señal filtrada en ensayos dieléctricos, igual a $R \cdot \sin(\theta)$.

x_{gel} : conversión de gel

x_{Sf} : fracción molar de Sf.

XPS: espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

Y : señal filtrada en ensayos dieléctricos, igual a $R \cdot \cos(\theta)$.

z : eje de coordenadas en la dirección punta – muestra en AFM

δ : parámetro solubilidad.

Δ : diferencia entre un estado final o posterior y uno inicial o anterior

ΔH : calor de reacción.

ϵ^* : permitividad dieléctrica compleja.

ϵ : constante dieléctrica.

η : índice de refracción.

η_{TF} : índice de refracción del TF.

η_{∞} : índice de refracción de una red a conversión completa.

ϑ o θ : fase dieléctrica.

σ : cambio en la constante de fuerza del *cantilever* causado por las interacciones de la punta.

σ_{ts} : cambio en la constante de fuerza del *cantilever* causado por la interacción punta – muestra.

σ_{cl} : cambio en la constante de fuerza del *cantilever* causado por la interacción entre la punta y una delgada capa de contaminación sobre la superficie de la muestra, que consiste principalmente en agua.

τ : tiempo de relajación.

τ_{HN} : un tiempo de relajación característico.

ϕ : valor volumétrico porcentual.

ω : frecuencia.

1 Introducción

1.1 Polímeros fluorados

La química fluorada macromolecular, a diferencia de la química organofluorada, es bastante nueva. Este campo nació con el descubrimiento del primer fluoropolímero, policlorotrifluoroetileno (PCTFE), seguido del politetrafluoroetileno (PTFE) en 1934 y 1938, respectivamente. Se han realizado avances significativos en la síntesis y las aplicaciones de estos nuevos materiales de alto rendimiento, de modo que el área de esta especialidad en polímeros ha florecido en las últimas tres décadas. [1]

Las destacadas propiedades de los fluoropolímeros, como la baja energía superficial, bajos coeficientes de fricción, excelente estabilidad química y térmica, junto con las muy buenas propiedades dieléctricas, han favorecido su aplicación en muchas áreas. Las características de las superficies fluoradas se deben a las propiedades asociadas al enlace C-F que les imparte una química y una física específicas en las interfases. Su baja tensión superficial, baja carga electrostática y bajos coeficientes de fricción pueden jugar un rol esencial en las aplicaciones microelectrónicas, antiniebla, antiincrustantes y son muy promisorias en las aplicaciones médicas. El PTFE es utilizado en la producción de cañerías, válvulas, fibras ópticas, implantes quirúrgicos y los bien conocidos recubrimientos antiadherentes para elementos de cocina. Las características del PTFE son el resultado de las débiles fuerzas intermoleculares y un fuerte enlace C-F en la estructura molecular. Sin embargo, las posibilidades de procesamiento del PTFE se limitan a las dispersiones acuosas o formas granuladas con alta viscosidad de la fase fundida, ya que el homopolímero es insoluble en la mayoría de los solventes. Estas particularidades poco atractivas han desafiado la investigación, en la búsqueda de materiales con propiedades comparables pero con un procesamiento más flexible. Con este propósito, se ha introducido una variedad de comonomeros en las cadenas de PTFE para obtener copolímeros de menores masas molares y viscosidades en fase fundida, mientras que se mantienen propiedades mecánicas y físicas adecuadas. [2] Smith y sus colaboradores [3] demostraron que el PTFE puede ser moldeado por métodos ordinarios de procesamiento para formar objetos con propiedades mecánicas que se asemejan a las del polietileno de alta densidad. Estos avances permitieron la fabricación de un espectro amplio de productos completamente nuevos. [4]

Por otra parte, existen materiales con menor tensión superficial que el PTFE. Estas superficies son normalmente dominadas por grupos CF_3 en la superficie, comparado con los grupos CF_2 en el PTFE. La mayor efectividad de los grupos CF_3 comparado con los CF_2 en la reducción de la tensión superficial es atribuida al alto volumen del átomo de flúor que lleva a una menor densidad de los centros atractivos por unidad de área en la. [5] Zisman estableció que la tensión superficial depende los grupos constitutivos y decrece en el orden CH_2 (36 mN/m) > CH_3 (30 mN/m) CF_2 (23 mN/m) > CF_3 (15mN/m). [6]

Las propiedades de las superficies fluoradas, no sólo dependen del cubrimiento de la superficie por parte de los fluorocarbonos, sino también del grado de orden en la superficie. Un arreglo uniforme de grupos CF_3 pueden crear una superficie con un una tensión superficial tan baja como 6 mN/m. [7]

La auto-estratificación como método para modificar la superficie de recubrimientos ha demostrado ser un concepto exitoso. La auto-estratificación es el proceso por el cual un recubrimiento sencillo se separa en un sistema de muchas capas durante la formación de la película. La fuerza impulsora para la estratificación parece estar originada en las diferencias de energía superficial entre los componentes de las diversas formulaciones posibles de recubrimientos. Los recubrimientos auto-estratificados ofrecen dos ventajas principales. Primero, la ventaja económica de aplicar efectivamente dos recubrimientos en una sola operación. Segundo, la adhesión entre capas se mejora. El objetivo final es desarrollar un recubrimiento ideal que combine las mejores propiedades del seno del material con las propiedades de superficie optimizadas. [8]

1.2 Poliuretanos

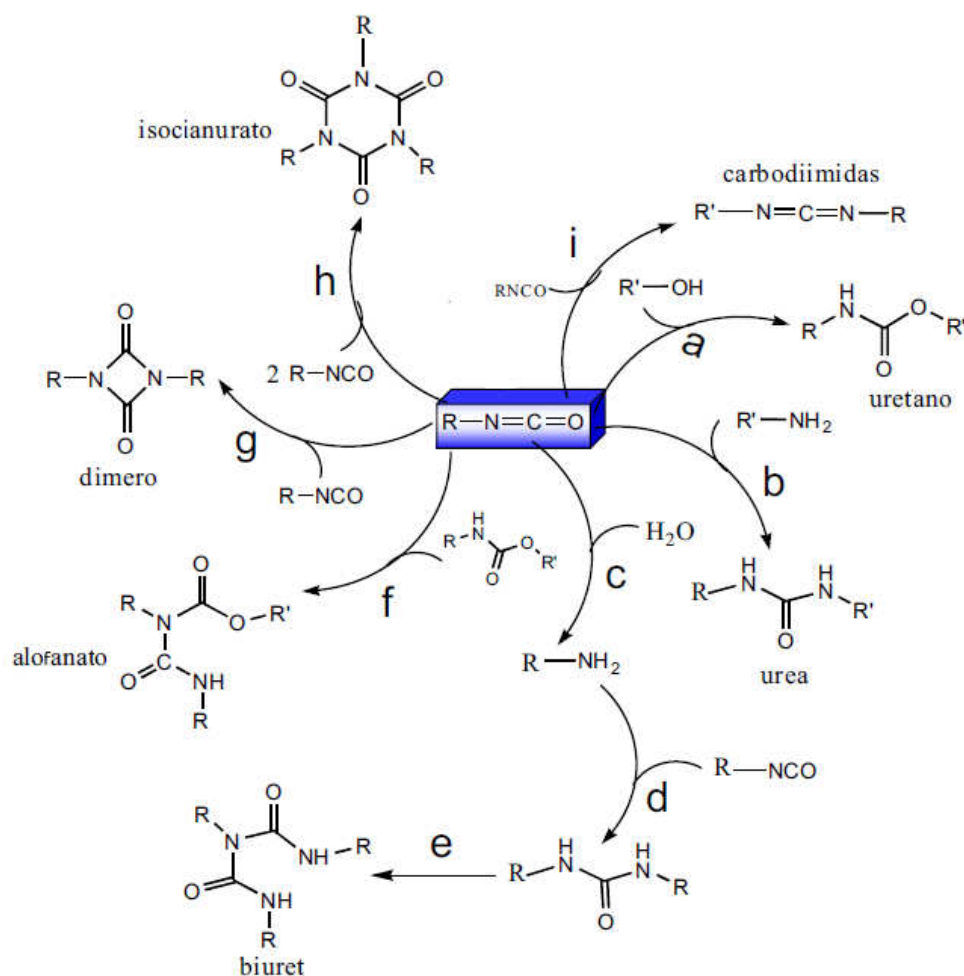
Desde una perspectiva histórica, se puede decir que el exitoso desarrollo de poliamidas de alto peso molecular realizador por E. I. Dupont estimuló a Bayer a investigar materiales similares que no estuviesen cubiertos por las patentes de Dupont, dando origen a los poliuretanos. La producción a escala industrial de poliuretanos comenzó en 1940. En 1952, cuando los poliisocianatos estuvieron comercialmente disponibles, los poliuretanos vieron sus propiedades elastoméricas notablemente mejoradas. Con el desarrollo de los polioles poliéteres de bajo costo, los recubrimientos de poliuretano abrieron las puertas a las aplicaciones automotrices. Las técnicas de procesamiento y las formulaciones se desarrollaron continuamente al tiempo que se desarrollaban sistemas comerciales de uno y dos componentes. La industria de los recubrimientos de poliuretano ha incursionado una etapa de progreso sostenido y explotación tecnológica avanzada. Hoy, los recubrimientos de poliuretano se pueden encontrar en muchos materiales, para mejorar su aspecto y vida media. En los automóviles, los recubrimientos de poliuretano ofrecen el alto brillo exterior demandado por el mercado, mejoran la retención del color y la resistencia a la corrosión y el rayado. Diferentes tipos de recubrimientos de poliuretano se emplean en la construcción, donde los pisos de los edificios, las vigas de acero y los soportes de concreto son recubiertos por rociado para hacerlos más durables frente al deterioro ambiental y menos costosos de mantener.

Los poliuretanos termoplásticos pueden describirse como un copolímero en bloque de estructura lineal, de los segmentos blando y duro. Las propiedades de los termoplásticos de poliuretano dependen de varios factores como la composición de los segmentos blandos y duros, largos y distribución de largos de cadena de los mismos, naturaleza química de las unidades que componen el polímero, peso molecular, morfología en el estado sólido, etc.

La amplia aplicabilidad de los poliuretanos se debe a la versatilidad en la selección de los materiales monoméricos de una gran lista de macrodioles, diisocianatos y extensores de cadena. La química involucrada en la síntesis de poliuretanos se centra en las reacciones de los isocianatos.

Las reacciones más comunes de los isocianatos se pueden dividir en dos grandes grupos: 1) la reacción de isocianatos con compuestos que contienen hidrógenos reactivos para dar productos de adición y 2) la polimerización de isocianatos, es decir, la reacción de autoadición.

Los isocianatos reaccionan con los grupos hidroxilo para dar uretanos (a) y con las aminas para dar ureas (b). Para los alcoholes primario y secundario, la reacción no catalizada tiene lugar a 50-100 °C, los alcoholes terciarios y los fenoles reaccionan más lentamente. Las aminas alifáticas primarias y secundarias típicas y aromáticas primarias reaccionan rápidamente con los isocianatos a 0-25 °C para formar urea. De manera similar, el agua reacciona con los diisocianatos e inicialmente forma un ácido carbámico inestable, que se descompone y produce una amina (c). La amina es un reactivo nucleofílico y luego reacciona con una funcionalidad isocianato para producir un enlace urea (d). La disponibilidad de un par de electrones solitario en el átomo de nitrógeno del grupo urea, lo hace un centro nucleofílico, cuya posterior reacción con una molécula de isocianato produce biuret (e). De manera similar, los isocianatos reaccionan con los grupos uretano y forman alofanatos (f).



Esquema 1. Reacciones básicas de isocianatos con diferentes reactivos.1

Las reacciones secundarias mostradas en el Esquema 1 ocurren en un menor grado que las primarias. Las reacciones que llevan a la formación de alofanatos y biurets están influenciadas por la temperatura, el nivel de humedad y el tipo de isocianato empleado. La autocondensación de los isocianatos resulta en anillos uretidiona (dímeros, g), isocianuratos (trímeros, h) o carbodiimidas (i). La degradación de los isocianatos ocurre a altas temperaturas

¹ Adaptado de *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 352-418

(superiores a los 100 °C). Los anillos trímeros isocianuratos, a diferencia de los anillos uretidiona, son excepcionalmente estables. La alta reactividad de los isocianatos puede causar reacciones secundarias perjudiciales y condensaciones no controladas que conduzcan a la formación de materiales entrecruzados que son muy difíciles de procesar.

El efecto catalítico de los compuestos organometálicos, se debe a la habilidad de la formación de un complejo con el isocianato y el grupo hidroxilo. Cuando se emplean isocianatos alifáticos, en la ausencia de un catalizador fuerte, las biurets y los alofanatos no se forman.

El aumento del peso molecular de los segmentos blandos manteniendo fijo el peso molecular de los de segmentos duros, incrementa la tendencia de los dominios duros a ser aislados en la matriz de segmentos blandos. Este fenómeno resulta en un mayor grado de separación de fases entre los bloques blando y duro, que produce menores valores de Tg. Además, incrementar el peso molecular del prepolímero de segmentos blandos a una funcionalidad constante (es decir, incrementar la masa molar por grupo funcional o peso equivalente) resulta en un grado de separación de fases mayor, de nuevo, por la mayor incompatibilidad termodinámica entre los dos segmentos copolímeros, que resulta del mayor parámetro de interacción de Flory-Huggins y/o la mayor posibilidad de formar fases cristalinas. Las propiedades mecánicas de los poliuretanos poliéteres dependen mayormente del contenido de segmentos duros. La presencia de enlaces de hidrógeno tridimensionales dentro de los dominios duros, usualmente lleva a una cohesión de dominios duros fuerte. Al incrementar el contenido de segmentos duros, ocurre un cambio morfológico de dominios duros interconectados a dominios aislados.

En la mayoría de los casos, el grado de microseparación de fases, como se observa en los estudios de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier, resulta incompleto. Es decir, la microfase no es pura debido al mezclado intersegmental. El mezclado dentro de la microfase blanda se ve reflejado por una elevación de su Tg, comparado con el valor del componente puro. Cuanto más contaminados estén los segmentos blandos con los segmentos duros de alta Tg disueltos, mayor será la Tg de los segmentos blandos. El grado de mezclado de segmentos blandos y duros depende del largo de cadena de ambos segmentos, el contenido global de segmentos duros y la afinidad de un tipo de segmento con el otro. [9]

Las cadenas fluorocarbonadas han sido incorporadas en los poliuretanos por diferentes vías, ya sea en isocianatos que contienen flúor, [10] en el extensor de cadena [11] o en los segmentos blandos. [12] Los poliuretanos modificados con compuestos fluorados ofrecen ventajas significativas en su aplicación donde sus propiedades en masa son requeridas al tiempo que se necesita mejorar las propiedades superficiales del material. Esta estrategia de modificación química permite diseñar nuevas estructuras dependiendo del alcance de la modificación con flúor. [9]

1.3 Epoxis

Las epoxis entrecruzadas o redes epoxi, poseen propiedades sobresalientes que las han ubicado como la opción estándar para una variedad de aplicaciones tales como adhesivos, recubrimientos, compuestos para aplicaciones estructurales, entre otras cosas. Algunas de las

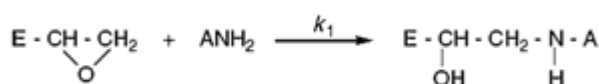
razones son que durante la polimerización no se emiten productos volátiles, la versatilidad de los monómeros disponibles a fin de producir materiales finales con una gran variedad de propiedades, desde gomas hasta materiales de alta Tg, la posibilidad de utilizar distintos mecanismos de polimerización que se adecúen a las necesidades de procesamiento, baja contracción durante la polimerización, muy alta adhesión a una gran variedad de superficies debido a la presencia de grupos polares presentes en la estructura, la posibilidad de introducir diferentes modificadores para generar propiedades (ópticas, mecánicas, superficiales, etc.) requeridas.

El monómero epoxi más popular es el diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA). Los monómeros típicos (resinas) se comercializan con valores de n (ver Esquema 2) en el rango 0.03 a 10. A temperatura ambiente estos monómeros son sólidos cristalinos para valores de n cercanos a 0, líquidos para valores de n hasta 0.5 y sólidos amorfos (con temperaturas de transición vítrea entre 40 y 90 °C aproximadamente) para mayores valores de n.

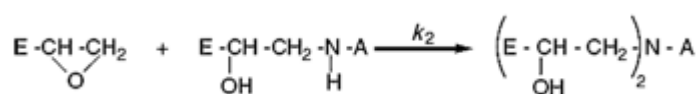
Los polímeros epoxi lineales o entrecruzados se obtienen por reacción de monómeros epoxi con co-monómeros (endurecedores) y/o iniciadores. Los polímeros epoxi se pueden producir por una polimerización en cadena o en etapas, eventualmente por una combinación de ambos mecanismos.

En la polimerización en etapas, los grupos epoxi pueden reaccionar con aminas, fenoles, mercaptanos, isocianatos o ácidos. Los agentes de curado o endurecedores más comúnmente usados para las epoxis son las aminas y el caso de la polimerización por crecimiento en etapas es mayormente representado por las reacciones epoxi – amina. Los grupos epoxi pueden reaccionar con hidrógenos amino secundarios y primarios (NH), según indican las ecuaciones siguientes:

Ecuación 1



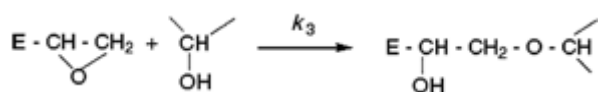
Ecuación 2



Usualmente, cuando la concentración de grupos epoxi es igual o menor que la concentración de grupos NH, las reacciones secundarias no tienen lugar. La reacción epoxi – amina es por lo tanto adecuada para la síntesis de redes “modelo”. La reactividad de la amina aumenta con su carácter nucleofílico: alifáticas > cicloalifáticas > aromáticas. Las aminas alifáticas se emplean para sistemas de curado de bajas temperaturas (adhesivos, recubrimientos, etc.) y las diaminas aromáticas para materiales compuestos. Los grupos hidroxilo catalizan la reacción a través de la formación de un complejo trimolecular, el cual facilita el ataque nucleofílico. Como los alcoholes secundarios se forman continuamente, la reacción epoxi-amina es autocatalítica. Cuando hay un exceso de grupos epoxi o cuando los

grupos amino secundarios tienen baja reactividad, una tercera reacción puede competir con las anteriores:

Ecuación 3



La reacción epoxi – hidroxilo (también llamada eterificación) modifica la relación estequiométrica inicial basada en grupos epoxi a hidrógenos de grupos amino.

En la reacción típica de DGEBA con aminas, la formación de una red polimérica requiere que la amina posea una funcionalidad mayor a 2 (más de dos hidrógenos amino en la estructura). Típicamente, las diaminas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas (co-monómeros tetrafuncionales) se emplean para generar polímeros entrecruzados por reacción con la DGEBA.

Por otra parte, la gelación, la transición crítica que tiene lugar durante la formación de la red polimérica, corresponde a la generación de una estructura macromolecular gigante que percola el medio de reacción. En general, la conversión de gel decrece cuando se incrementa la funcionalidad de los monómeros. Por ejemplo, para una polimerización ideal en etapas, de un monómero de funcionalidad f con un co-monómero de funcionalidad g , mezclados en relación estequiométrica, la conversión de gel está dada por:

Ecuación 4

$$x_{gel} = [(f - 1)(g - 1)]^{-1/2}$$

Donde el término “ideal” se refiere a i) igual reactividad de los grupos funcionales del mismo tipo, ii) ausencia de efectos de sustitución (los grupos funcionales que permanecen en un monómero parcialmente reaccionado mantienen su reactividad inicial), iii) ausencia de ciclos intramoleculares en especies finitas. Para el caso particular de la reacción de la DGEBA ($f = 2$) con una diamina ($g = 4$), la conversión de gel ideal es $x_{gel} = 3^{-1/2} = 0.577$. Si los hidrógenos amino secundarios son menos reactivos que los primarios, la conversión de gel aumenta debido al hecho de que primero se forman estructuras lineales en preferencia frente a las estructuras ramificadas. Para el caso límite, en el que las aminas secundarias reaccionan sólo cuando las primarias se han agotado, la conversión de gel predicha es de 0.618. Los valores experimentales de conversión de gel entre 0.58 y 0.60 son típicos para formulaciones estequiométricas de DGEBA con diaminas.

La temperatura de transición vítrea del sistema reactivo se incrementa con la conversión debido al incremento de la masa molar durante la etapa pre-gel y el incremento de la densidad de entrecruzamientos en la etapa post-gel. Varias expresiones que relacionan la T_g con la conversión (x) han sido propuestas en la literatura. [13]

Las propiedades de los polímeros entrecruzados a menudo dependen, de manera compleja, de la arquitectura molecular o la topología de la red así como de la composición química. Es posible diseñar y mejorar las propiedades del polímero para aplicaciones

específicas, escogiendo entre una amplia variedad de resinas epoxi y agentes de curado disponibles. Además, la funcionalidad de los reactivos, que controla el desarrollo de la densidad de entrecruzamiento de la red, puede ser variable. De esta forma, es posible construir redes epoxi de arquitectura controlada, empleando mezclas de aminas con diferente funcionalidad, como agentes de curado. [14]

1.4 Modificación con nanopartículas

La nanotecnología encuentra cada vez más espacio en nuestra vida cotidiana. Sólo por mencionar un ejemplo, la compañía Samsung es pionera en la comercialización de productos tales como lavarropas y refrigeradores que incorporan plata en la nanoescala como agente antimicrobiano. A fin de responder a la necesidad de desarrollar dispositivos finos y miniaturizados, la nanociencia se ha convertido en un campo vital. Esta área no sólo se focaliza en las aplicaciones tecnológicas, sino en su comprensión fundamental.

Las partículas que caen en el rango de tamaños entre 1 y 100 nm, presentan fenómenos en su comportamiento que no son explicados satisfactoriamente ni por la química del estado sólido ni por la cuántica. Las partículas de este régimen son demasiado grandes para ser consideradas como moléculas, pero demasiado pequeñas para considerarlas como materia en masa. Entonces son clasificadas en un campo diferente, que yace entre los sistemas de nivel molecular y en masa. Esta química es llamada "nanociencia". Las partículas en la nanoescala ofrecen muy distintas e interesantes propiedades físicas y químicas a comparación de su estado en masa. Entre las propiedades afectadas se encuentran las ópticas, magnéticas, térmicas y de superficie. Esto, en consecuencia, genera una investigación abundante en campos relevantes de la química, la física y la medicina, por nombrar algunos. Sus propiedades prometedoras y rendimiento novedoso han conducido a grandes inversiones tanto por parte de los gobiernos como de las compañías privadas con fines de investigación y desarrollo.

¿Qué es tan especial acerca de los nanomateriales? ¿Cómo revolucionan el futuro de la ciencia y la tecnología? Cuando un material en masa es reducido al tamaño submicrométrico, a medida que el diámetro se reduce hacia la longitud de onda de De Broglie, los electrones tienden a acumularse en la superficie de la materia y esto causa cambios en sus propiedades que son conocidos como efectos del tamaño cuántico. Estas propiedades únicas entonces, permiten alcanzar aplicaciones y rendimientos mejores comparado con sus contrapartes en masa. Cuando una partícula se hace más pequeña, la proporción de átomos en superficie aumenta. Por ejemplo, una nanopartícula con un diámetro de 10 nm tendría cerca del 10% de sus átomos en la superficie, mientras que una de 1 nm tendría expuestos todos sus átomos en la superficie de la partícula. Sin embargo, para los materiales en masa, el porcentaje de átomos superficiales es despreciable, comparado con el número total de átomos. Por lo tanto, los tamaños pequeños de partículas aseguran mayores proporciones del material expuesto en la superficie, hecho que es accesible para ser explotado científica y tecnológicamente.

A medida que el tamaño de las partículas se reduce, las propiedades electrónicas comienzan a cambiar. Cuando la longitud de onda del electrón es del mismo orden que el tamaño de la misma partícula, exhibe propiedades que yacen entre las del material en masa y las de los átomos o moléculas. La estructura de la banda electrónica ya no es continua desde el

metal en masa a la molécula pasando por la nanopartícula. La energía cambia de una superposición ancha y difusa de HOMO y LUMO en el material en masa, a bandas discretas en el átomo o molécula. En el caso de las nanopartículas, éstas exhiben una estructura de bandas refinadas con una combinación de ambas bandas de energía: continuas y diferenciadas. La excitación de los electrones entre los huecos de las bandas es lo que causa que las nanopartículas revelen una banda de resonancia plasmónica en la superficie en el rango de la espectroscopía UV – visible.

Las propiedades de los nanomateriales dependen fuertemente de su tamaño, morfología y método de preparación. A fin de controlar estas características, a menudo se incorporan en los procedimientos de preparación, aditivos o estabilizantes, tales como surfactantes, polímeros, ligandos, dendrímeros o matrices y soportes inorgánicos. Básicamente, las nanopartículas se pueden proteger y estabilizar contra la aglomeración por dos vías: repulsión electrostática (de cargas o inorgánica) y repulsión estérica. Esencialmente, los ligandos, átomos, iones o moléculas que se unen al átomo central de un compuesto de coordinación u otro complejo, cargan grupos dadores que poseen átomos con pares sueltos de electrones. Ejemplos de éstos son la fosfina, fosfinita, fosfonita, piridina, oxazolina y tiol. Los complejos entre el átomo dador del ligando y los átomos o iones centrales del metal, estabilizan las nanopartículas del metal u óxido. Se ha visto que los coloides metálicos estabilizados por ligandos son estables por un período de tiempo bajo ciertas condiciones de ausencia de humedad y aire. [15]

La síntesis, modificación y organización de nanopartículas de oro y plata han atraído la atención de los investigadores. La elección de moléculas estabilizadoras es de relevante importancia ya que son las que determinan el tamaño y la distribución, el medio de dispersión y la función de las nanopartículas obtenidas. Los tioles alquílicos se han usado ampliamente para preparar nanopartículas de oro y plata lipofílicas, y las nanopartículas solubles en agua se han sintetizado mediante el uso de ácido cítrico, glutatióna y moléculas con tioles de amonio cuaternario sintético. [16]

El uso de un medio fluorocarbonado podría constituir una oportunidad única en la organización de las nanopartículas, debido a su extremadamente baja tensión superficial e inmiscibilidad en los solventes orgánicos comunes. La síntesis de nanopartículas de oro estabilizadas con tioles alquílicos y arilos perfluorados, tales como los comercialmente disponibles 1H,1H,2H,2H-perfluorooctano- y 1H,1H,2H,2H-perfluorodecanotiol, presentan un campo de desarrollo incipiente. [16], [17]

Especialmente, los oligómeros terminados en fluoroalquilos son atractivos como materiales funcionales porque exhiben, además de las propiedades indicadas para los compuestos fluorados, agregados moleculares autoensamblados de tamaño controlado en la nanoescala, que no pueden alcanzarse por sus contrapartes no fluoradas. Por lo tanto, los estudios acerca de la preparación y aplicación de nanopartículas metálicas que contengan flúor, presentan especial importancia. [18]

1.5 Microscopías de barrido de puntas: fuerza atómica (AFM) y HarmoniX

Las microscopías de barrido de puntas consisten en barrer mecánicamente una punta o sonda de prueba, muy cerca de la superficie de estudio registrando la interacción entre ambas. Todos los microscopios de barrido de puntas tienen 5 elementos fundamentales: la punta, el escáner, el detector, el sistema de control electrónico y el sistema de aislamiento de vibración. Dependiendo del tipo de interacción se puede obtener un mapa tridimensional de las propiedades que dan cuenta de dicha interacción: conductividad eléctrica, fricción, magnetización, temperatura, carga superficial y otras. Estas técnicas son especialmente atractivas por su resolución de escala nanométrica.

El microscopio de fuerza atómica (AFM) monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm que se localiza al final de un *cantilever*. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del *cantilever*, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del *cantilever* es la fuerza de Van der Waals.

La Figura 1 muestra la magnitud de deflexión del *cantilever* como una función de la distancia entre la punta y la muestra. En la misma se muestran dos intervalos de operación: de contacto y no contacto. Para el primer intervalo de operación, el *cantilever* se mantiene a pocos angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre el *cantilever* y la muestra es repulsiva. Para el segundo, el *cantilever* se mantiene a decenas de angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica es atractiva. [19]

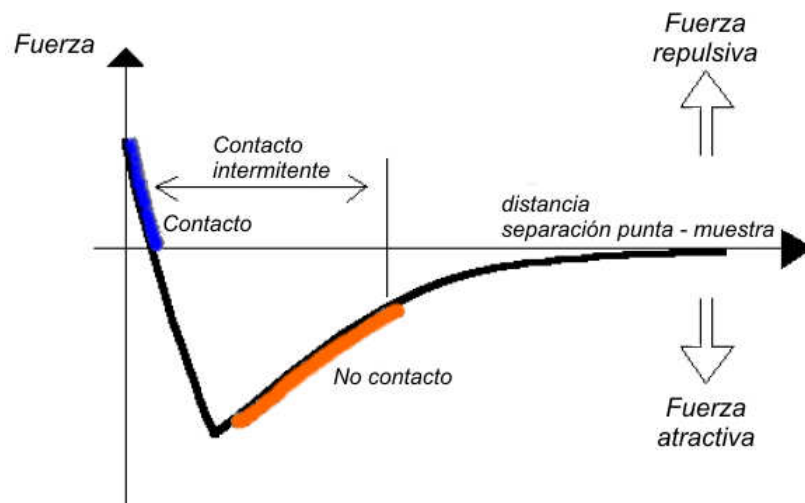


Figura 1. Magnitud de la deflexión del *cantilever* como función de la distancia entre la punta y la muestra.

El microscopio de fuerza atómica utiliza múltiples modos de operación de acuerdo a las características físicas de la muestra y de las propiedades a medir. En el modo intermitente conocido como "*tapping*", se hace oscilar el *cantilever* a su frecuencia de resonancia. A medida que la punta se acerca a la superficie de la muestra, la oscilación es amortiguada y se mantiene

en un valor de amortiguación constante por medio de un lazo de control. Dado que la punta sólo toca la muestra durante los impactos, las fuerzas laterales que son de naturaleza destructiva en los modos de fuerza constante, se reducen significativamente. Más aún, la penetración de la punta en la superficie es menor debido a las propiedades viscoelásticas de la muestra. Así, tanto el daño como la indentación de la muestra son minimizadas. [20]

En los ensayos de AFM realizados en modo “*tapping*” (TM – AFM), hay parámetros experimentales de gran importancia: la amplitud de la oscilación libre A_0 , y la relación de amplitud del punto de ajuste, $r_{sp} = A_{sp}/A_0$, donde A_{sp} es la amplitud de ajuste. Durante el barrido, la amplitud de oscilación observada se mantiene en el valor de A_{sp} ajustando la distancia de la punta a la muestra. Cuando la punta es acercada a la superficie de la muestra, las características vibracionales (estas son, la constante de fuerza, la frecuencia de resonancia, el ángulo de fase y la amplitud) del *cantilever*, cambian debido a la interacción punta-muestra y la capa de contaminación en la superficie de la muestra. En TM – AFM una región superficial de mayor amortiguación de la amplitud se registra como alto en topografía y por lo tanto más brillante en la imagen de altura. Es un tema crucial en los estudios de TM – AFM cómo se relacionan los contrastes de las imágenes de altura y fase registrados a diversos A_0 y r_{sp} con la interacción punta – muestra, y por lo tanto con las propiedades físicas de las muestras.

En la discusión de TM – AFM en condiciones ambientales, es conveniente escribir el cambio en la constante de fuerza como $\sigma = \sigma_{ts} + \sigma_{cl}$, donde σ_{ts} es causada por la interacción punta – muestra y σ_{cl} , por la capa de contaminación. Esta distinción es importante porque no siempre el término de la σ_{ts} domina la σ . Para pequeños A_0 y grandes r_{sp} (denominado modo *tapping* suave: LTM – AFM), la interacción punta – muestra es débil, de modo que se espera que σ sea bien aproximada por σ_{cl} . [21]

La imagen de fase en modo *tapping* moderado (MTM – AFM, amplitudes en el rango $r_{sp} = 0.4 - 0.7$) da información acerca de la variación en la rigidez de la superficie, relacionada con los cambios en el módulo de Young. [22], [23] Sin embargo, la imagen de fase en LTM – AFM (amplitudes en el rango $r_{sp} = 0.8 - 0.9$) ofrece una resolución química a partir de la diferencia en hidrofiliidad de las fases en la superficie. [21], [23], [24], [25]

Una inversión en el contraste ha sido informada tanto para las imágenes de altura como de fase, cuando se cambia de MTM – AFM a LTM – AFM, debido a la presencia de regiones con diferente hidrofiliidad en la muestra. Las imágenes de altura algunas veces resultan anómalas debido a fuertes interacciones atractivas entre la punta y la muestra. La capa de contaminación puede ser responsable de estas anomalías, de modo que puede o no producir la inversión de contraste en las imágenes. Las inversiones de contraste en las imágenes de fase son encontradas con mayor frecuencia.

El comportamiento dieléctrico de los polímeros se puede estudiar usando la espectroscopía dieléctrica local (LDS), una técnica recientemente desarrollada que permite medir el comportamiento dieléctrico local usando AFM. El comportamiento dieléctrico local de los sistemas poliméricos se puede medir aplicando campos de corriente, tanto alternos (ac) [26], [27] como continuos (dc). [28], [29] La relajación dinámica de películas aislantes en escala local se puede medir tanto en frecuencia modulada (fm) [27], [30] como en amplitud modulada (am) [31].

En este trabajo, la fuerza dieléctrica entre la punta conductora, que hace de electrodo, y la muestra se mide cuando una señal de corriente alterna ($V=V_0 \cdot \sin(\omega t)$) es aplicada a la punta. La componente 2ω de la fuerza eléctrica entre la punta y la muestra, dada por $F = \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial Z} V_0^2 \cos(2\omega t)$ lleva la información acerca del comportamiento dieléctrico de la muestra a través de la capacitancia del sistema punta – muestra. La fuerza punta – muestra se puede relacionar con la respuesta del *cantilever* en el fotodiodo a través de la ecuación $F = A \cdot \chi \cdot kc$, donde A es la amplitud de la señal, χ es la constante de proporcionalidad expresada en nm/V y kc es la rigidez del *cantilever*. Se usa un amplificador de bloqueo (*Lock-In*) para proveer la señal ac requerida y para filtrar la componente 2ω de la fuerza dieléctrica de la respuesta del *cantilever*. Por lo tanto, tanto el módulo como la fase de la señal filtrada llevan la información dieléctrica de la muestra. Con una punta lo suficientemente aguda, la resolución espacial obtenida mediante esta técnica ha de ser de unas decenas de nanómetros. [32]

1.6 Objetivos

El presente trabajo de tesis se plantearon dos objetivos principales: el desarrollo de polímeros fluorados auto estratificados y el desarrollo de técnicas de barrido de puntas para el análisis de superficies.

Como estrategia de desarrollo se planteó incorporar modificadores que contengan especies químicas fluoradas a matrices poliméricas de uso extendido a nivel industrial, como lo son las resinas epoxi y los poliuretanos. La incorporación de especies fluoradas se realizó mediante tres diferentes caminos: la introducción de especies químicas fluoradas de bajo peso molecular en el proceso de síntesis, la adición de polímeros termoplásticos fluorados en la síntesis de redes termorrígidas y la síntesis de nanopartículas protegidas con monocapas orgánicas fluoradas utilizadas luego como modificadores en redes epoxi. De esta manera se propone generar el conocimiento científico indispensable para la generación de innovación tecnológica que conduzca al desarrollo de productos. Tanto los sistemas epoxi como los poliuretanos utilizados en el trabajo pueden ser transferidos al sector industrial ya que presentan procesos de obtención bien conocidos y desarrollados, un bajo costo de fabricación y son susceptibles de ser manipulados mediante los procesos de síntesis y las variables de procesamiento de modo que lograr las propiedades requeridas. El desarrollo de polímeros fluorados auto estratificados con bajo contenido global de flúor y fácilmente procesables tiene posibles aplicaciones como superficies autolimpiantes, antiadherentes, antiincrustantes, etc., especialmente apropiadas para emplearse como recubrimientos, ya que poseen una excelente transparencia, son fácilmente procesables y se pueden obtener con un costo mucho menor al que actualmente existe en el mercado. El conocimiento generado en este trabajo abre el camino al desarrollo local de productos innovadores en el campo de recubrimientos de baja adhesión superficial, lubricantes sólidos y sistemas utilizados como protección anticorrosiva de estructuras metálicas, entre otras aplicaciones. [33], [34]

Luego de una introducción donde se presenta la temática de este trabajo y se explican brevemente las características más salientes de los sistemas químicos empleados y las principales técnicas desarrolladas, en el capítulo 2 se describen las técnicas de caracterización y medición de propiedades que se han empleado en este trabajo.

En el capítulo 3 se explica cómo obtener redes epoxi – amina modificadas con compuestos fluorados, solamente mediante la introducción de grupos $-CF_3$. Se plantean dos vías de síntesis: por un lado, la preparación de un termoplástico epoxi – amina al que se modifica con los grupos CF_3 y luego se lo emplea para modificar las redes. La otra vía consiste en emplear diferentes proporciones de aminas, fluorada con CF_3 y no fluorada, para curar la red epoxi. A continuación se analizan las propiedades que han resultado alteradas a raíz de la modificación química.

En el capítulo 4 se estudian matrices epoxi – amina modificadas con cadenas perfluoroalquílicas. Por un lado, se utiliza un ácido carboxílico fluorado, que es unido a la red mediante un enlace covalente (unión amida). Por otro lado se modifican las redes epoxi – amina empleando un oligómero epoxi fluorado; en paralelo, se han estabilizado nanopartículas de plata con ligandos fluorados y se han empleado para modificar las redes mencionadas. Se estudiaron las propiedades superficiales de los materiales obtenidos.

En el capítulo 5 se explica cómo sintetizar poliuretanos fluorados empleando monoalcoholes que contienen 6 y 8 átomos de carbono fluorados. Se estudian las propiedades superficiales de recubrimientos de estos materiales y se emplean las técnicas XPS y LTM – AFM para definir la topografía y las diferencias en composición superficial con resolución espacial.

En el capítulo 6 se modifican poliuretanos con un poliol fluorado y se analizan las propiedades superficiales. Se emplean las técnicas HarmoniX, BDS y LDS para definir la topografía y las diferencias en composición con resolución espacial. Al mismo tiempo, se profundiza la interpretación de resultados de las técnicas recientemente desarrolladas, HarmoniX y LDS.

Finalmente, en el capítulo 7 se presentan las conclusiones del trabajo. La tesis finaliza con un anexo, en el capítulo 8, donde se presentan características de las matrices de poliuretano y por último en el capítulo 9, se presenta la bibliografía.

2 Técnicas de caracterización y medición de propiedades

La caracterización de los materiales de estudio consistió en la determinación de la composición global, superficial, cinéticas de reacción, propiedades térmicas, mecánicas, propiedades ópticas, eléctricas y superficiales. A continuación se describen brevemente los métodos empleados.

2.1 Determinación de la composición

2.1.1 Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier – FT – IR

Se utilizó un espectrómetro Genesis II Matson para realizar mediciones de FT – IR. El equipo cuenta con una celda de transmisión calefaccionada (HT-32, Spectra Tech) y un controlador de temperatura programable (Omega, Spectra Tech, $\Delta T = \pm 1^\circ C$).

Con el fin de determinar las cinéticas de polimerización (capítulo 3) se empleó el rango cercano del espectro (NIR), 7000 – 4000 cm^{-1} . Todos los espectros fueron colectados a una resolución de 8 cm^{-1} con una velocidad de barrido de 4 cm/s y 24 barridos por corrida. La muestra se ubicó en una celda construida entre dos vidrios empleando un espaciador de goma de 1 mm. El alcance de reacción (x) a un tiempo dado se calculó a través de la altura inicial de los picos de epoxi y de referencia, $H_{e,0}$ y $H_{r,0}$, respectivamente, y sus correspondientes valores a tiempo t , $H_{e,t}$ y $H_{r,t}$, de acuerdo a la Ecuación 5:

Ecuación 5

$$x = 1 - \frac{H_{e,t}/H_{r,t}}{H_{e,0}/H_{r,0}}$$

Para realizar mediciones en el rango medio de números de onda (MIR: 4000 – 400 cm^{-1}) se depositaron soluciones en THF de la sustancia de estudio, sobre ventanas de KBr y se dejó evaporar el solvente a temperatura ambiente.

2.1.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X – XPS

Los ensayos de XPS se realizaron mediante el uso de un sistema comercial VG ESCA 3000. La presión de base en la cámara experimental se mantuvo en torno a los 10^{-9} mbar. Los espectros se colectaron utilizando radiación Mg Ka (1253.6 eV) y la resolución energética global fue alrededor de 0.8 eV. Todos los espectros se obtuvieron a un ángulo de 45° con respecto a la normal a la superficie. Los efectos de carga de la superficie se compensaron referenciando la energía de enlace a la línea C_{1s} de carbono residual establecido en 285 eV. [35] La deconvolución espectral asume curvas mixtas Gaussianas – Lorentzianas y se realizó utilizando una sustracción de fondo y un programa de ajuste de mínimos cuadrados. La pulverización catódica de la muestra se realizó con una pistola de iones de argón bajo un voltaje de aceleración de 3 kV. Los ensayos se realizaron en el Centro Politécnico, Curitiba, Paraná, Brasil, a cargo del Dr. Wido Schreiner.

2.1.3 Microscopía electrónica de barrido – SEM – EDX

El SEM puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución, SEI (*Secondary Electron Image*), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie, BEI (*Backscattered Electron Image*), y un detector de energía dispersiva de rayos X EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*), también llamado EDX, que permite colectar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas.

En este trabajo se empleó un equipo JEOL 35 CF acoplado con un sistema EDX, EDAX DX-4 con ventana ultrafina. Esta técnica se usó para detectar el contenido de flúor en las superficies fracturadas de placas de epoxi (capítulo 3). Las muestras se recubrieron con una fina capa de Au empleando una metalizadora Pelco 91000. El microscopio se operó a un

voltaje de aceleración de 15 kV. El sistema EDX se calibró a este valor voltaje. El análisis EDX cuantitativo se desarrolló mediante un procedimiento sin estándar. Los análisis SEM – EDX se llevaron a cabo en microáreas seleccionadas a lo largo de la interfase aire – polímero y la sección transversal de las muestras, para obtener resultados representativos. Se emplearon las mismas condiciones operacionales para poder comparar las mediciones de concentración elemental. Los ensayos se realizaron en los laboratorios de PLAPIQUI (Planta Piloto de Ingeniería Química), Bahía Blanca.

Además, se usó un equipo Jeol JSM-6460LV para obtener imágenes a partir de electrones secundarios y retrodispersados. Para recubrir las muestras con una capa delgada de Au se usó, en estos casos, una metalizadora Denton Vacuum Desk II.

2.2 Análisis térmicos

2.2.1 Calorimetría diferencial de barrido – DSC

Los calores de reacción y las temperaturas de transición vítrea (T_g) se determinaron por DSC. Se emplearon: DSC-50 Shimadzu y DSC-Pyris 1 Perkin Elmer, ambos operando bajo corriente de nitrógeno. Las mediciones de T_g se realizaron una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La transición se tomó como la temperatura que corresponde al comienzo del cambio en la línea de base de la capacidad calorífica.

Las reacciones de curado dinámico del capítulo 3 se llevaron a cabo a diferentes velocidades de calentamiento: 0.5, 2 y 10 °C/min. Las muestras curadas isotérmicamente dentro de las cápsulas de DSC por tiempos predeterminados, se enfriaron hasta la temperatura ambiente en menos de 1 min. Luego de enfriarse, se sometieron a los barridos en temperatura a 10 °C/min para determinar la T_g luego de un curado parcial. Los tiempos de curado se expresan como sus correspondientes conversiones empleando las cinéticas de polimerización determinadas por espectroscopía NIR. La temperatura del pico de reacción (T_{pico}) se toma como la máxima temperatura alcanzada durante la reacción.

2.2.2 Análisis termogravimétrico – TGA

Los TGA se realizaron, para el capítulo 4, bajo atmósfera de oxígeno a 10 °C/min; en el capítulo 5, en atmósfera de nitrógeno. En ambos casos se usó un equipo Shimadzu TGA-50.

2.3 Análisis superficial

Además de las técnicas mencionadas para la determinación de la composición superficial (XPS, EDX) y la morfología (SEM), se emplearon las siguientes técnicas:

2.3.1 Microscopía de fuerza atómica – AFM

En los estudios realizados mediante AFM en los capítulos 4 y 5, se empleó un equipo Agilent Technologies 5500 SPM. Los barridos se realizaron con una punta de silicio PointProbe® Plus *Non – Contact/Tapping Mode – High Resonance Frequency* adquirida de Nanosensors, con un radio de curvatura < 10 nm. La constante de fuerza del *cantilever* es de 42 N/m y su

frecuencia de resonancia 330 kHz. Las imágenes se obtuvieron con velocidades de barrido típicas de 1 – 2 líneas/s usando un cabezal con un rango máximo de barrido de 10 – 10 μm .

Se emplearon r_{sp} en el rango 0.9 – 0.97 (normalmente 0.95) a fin de llevar a cabo mediciones en LTM – AFM y en el rango 0.4 – 0.7 (normalmente 0.5) para los ensayos en MTM – AFM. Si bien estos valores han sido informados en la literatura como parámetros adecuados para generar los efectos explicados, es conveniente aclarar que otros parámetros del AFM se pueden manipular para generar fuerzas débiles o más fuertes entre la punta y la muestra y obtener los mismos regímenes de operación. Normalmente, durante la operación normal del AFM se manipula el impulso de la amplitud (*drive amplitude*). Dependiendo de las condiciones de operación y las características de la muestra, diferentes valores absolutos de este parámetro darán como resultado la operación en los regímenes LTM o MTM – AFM.

2.3.2 Espectroscopía dieléctrica local (LDS)

Estos ensayos se realizaron en los laboratorios del Centro de Física de Materiales (CFM) centro mixto dependiente de CSIC-UPV/EHU, San Sebastián, España. El desarrollo de la técnica se realiza bajo la dirección del Dr. Colmenero.

Las imágenes de topografía y fase se registraron simultáneamente en la operación estándar en modo *tapping*. La espectroscopía dieléctrica local (LDS) se realizó luego aplicando un voltaje sinusoidal a la punta en el modo “elevado” (método de doble paso) y analizando la respuesta del segundo armónico del *cantilever* con un amplificador *Lock-In* externo (Stanford Research SR830). Los *cantilever* conductores empleados en las mediciones fueron de antimonio dopado con silicio, recubiertos con Pt/Ir (puntas SCM – PIT, Bruker). Los valores nominales (Bruker) para la frecuencia natural, radio de la punta y constante de resorte del *cantilever* son 75 kHz, 20 nm y 1.5 – 3 N/m, respectivamente. Con esta configuración, la resolución espacial de la técnica es aproximadamente 20 nm. [32]

Los espectros dieléctricos se obtuvieron a temperaturas en el rango de -10 a 25 °C, empleando un enfriador Peltier con un sello que consiste en una tapa de silicona. La temperatura en el Peltier se ajustó usando un controlador de aplicaciones térmicas (TAC, Bruker).

2.3.3 HarmoniX

Se empleó un AFM Nanoscope Multimode V de Bruker y se realizaron las mediciones empleando *cantileveres* harmónicos torsionales diseñados específicamente para este tipo de ensayo (HMX – 10, Bruker). Los valores nominales de la frecuencia natural, radio de la punta y constante de resorte del *cantilever* de estas puntas son 70 kHz, 10 nm y 1.5 – 6 N/m, respectivamente.

2.3.4 Ángulos de contacto (AC)

Los ángulos de contacto se midieron usando el método de la gota estática. Se depositaron gotas de agua bidestilada en las superficies de las placas de estudio y los ángulos de contacto se midieron con un goniómetro Ramé Hart modelo 500, provisto del software *DROPImage Advanced*. El volumen de las gotas fue de 5 μl . Para cada muestra, el ángulo fue el

promedio de entre 5 y 10 mediciones. La precisión de las mediciones está dentro de los 1.5°. Como método de verificación, previamente al análisis de las muestras de estudio se determinó el ángulo de contacto de una muestra comercial de politetrafluoroetileno (MG4-FF/HD, Heroflon™).

2.3.5 Preparación de películas

Se obtuvieron películas poliméricas mediante la técnica de “*spin-coating*”, utilizando un *spin-coater* WS-400E-6NPP-lite, de Laurell con un programa de velocidades establecido: 30 s a 1000 rpm – 10 s a 4000 rpm – 20 s a 8000 rpm, para obtener películas de poliuretano en sustratos de vidrio de 2 cm x 2 cm. Se emplearon soluciones con una concentración nominal de 10 % p/p.

2.4 Determinación de parámetros estructurales

2.4.1 Tiempos de gelación

Los tiempos de gelación se midieron mediante el siguiente procedimiento: se curaron muestras a las temperaturas establecidas para el estudio durante tiempos preestablecidos, se congeló la reacción de polimerización y luego se determinó la solubilidad de las mezclas en THF. La gelación se asignó a la formación incipiente de una fracción insoluble. Los tiempos de gel se expresaron como los correspondientes valores de conversión, x_{gel} , usando las cinéticas de polimerización determinadas en las mediciones NIR.

2.4.2 Cromatografía de permeación de geles – GPC

Las distribuciones de masas molares se determinaron por cromatografía de permeabilidad de geles (GPC, Knauer K-501, detector IR Knauer K-2301) y el siguiente arreglo de columnas Phenogel de 5 μ m: 50 Å, 100 Å y M2. Como portador se usó THF a un caudal de 1 ml/min. Los pesos moleculares se refieren a una calibración de poliestireno que emplea estándares de poliestireno.

2.4.3 Microscopía electrónica de transmisión– TEM

Las imágenes de TEM fueron tomadas utilizando un microscopio Philips CM-12 con un voltaje de aceleración de 100 kV.

2.5 Determinación de propiedades ópticas

2.5.1 Índices de refracción – η

Los índices de refracción se midieron con un refractómetro Abbe (Atago 1T) siguiendo el método estándar para índices de refracción de plásticos orgánicos transparentes (ASTM D542-90).

2.5.2 Espectroscopía UV – visible

Los espectros UV – visible se obtuvieron de un espectrofotómetro UV – visible Agilent 8453 con arreglo de diodos. Las medidas se tomaron a temperatura ambiente y utilizando una cubeta de cuarzo (1 cm x 1 cm x 3 cm).

2.6 Determinación de propiedades eléctricas

Se midió la capacitancia de muestras de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ (1 mm de espesor). Se emparejaron las superficies para asegurar que las caras donde se depositan los electrodos de plata, fuesen paralelas. La capacitancia se registró a temperatura ambiente con un equipo Hewlett Packard 4284A LCR a 1 KHz. De las mediciones de capacitancia, se obtuvo la parte real de la permitividad dieléctrica.

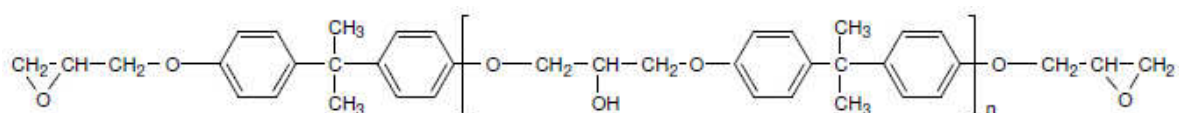
3 Matrices epoxi modificadas con grupos $-\text{CF}_3$

En este capítulo se estudió la síntesis y se evaluaron las propiedades de redes con grupos CF_3 . Es bien conocido en bibliografía que la introducción de grupos trifluorometil en polímeros mejora la resistencia química, superficial, eléctrica, mecánica y óptica cuando se comparan esos polímeros con los materiales no fluorados. [36], [37] Desde una perspectiva a nivel molecular, una superficie con grupos CF_3 uniformemente dispuestos sería una superficie con la menor tensión superficial. [38] Se proponen dos estrategias para introducir estos grupos: a) sintetizar un termoplástico con grupos trifluorometil que posee grupos epoxi libres, para ser incorporado posteriormente en una red epoxi – amina de alta Tg; b) sintetizar redes epoxi – amina estructuralmente diferentes, con distinto grado de entrecruzamiento empleando aminas de funcionalidad diversa. El objetivo final en ambos casos es analizar la influencia de la estructura de la red en la migración de las especies fluoradas, y evaluar las propiedades de los materiales desarrollados.

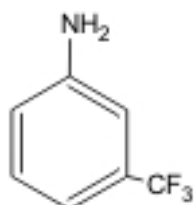
Como agentes de curado se seleccionaron una amina aromática (MCDEA, tetrafuncional) y una amina difuncional fluorada (TFA). El empleo de la amina aromática como agente de entrecruzamiento asegura una red rígida con alta Tg. Por otro lado, el empleo de aminas de diferente funcionalidad permite obtener redes con grado de entrecruzamiento variable.

3.1 Materiales

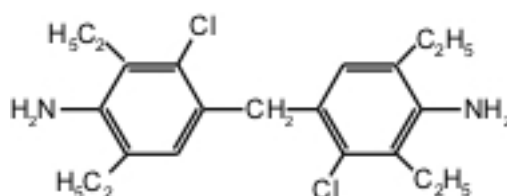
Se empleó como resina epoxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA, DER 331, Dow) de peso equivalente PE = 178.42 g/eq. La matriz se obtuvo mediante el curado con 4,4'-metilenobis(3-cloro 2,6-dietilanilina) (MCDEA, Lonza). Se utilizó 3-(trifluorometil)anilina (TFA, Aldrich) como agente fluorado para la modificación de las redes. En el Esquema 2 se presentan las estructuras químicas de los reactivos descriptos.



DGEBA (DER 331, $n \approx 0.03$)



TFA



MCDEA

Esquema 2. Estructuras químicas de los reactivos

3.2 Síntesis

3.2.1 Obtención de un polímero termoplástico fluorado (TF)

Se sintetizó un polímero termoplástico fluorado basado en una resina epoxi (DGEBA), como se muestra en la Figura 2, para emplearlo como modificador de la matriz epoxi termoestable. El termoplástico fluorado *TF*, se obtuvo a partir de la reacción entre DGEBA y TFA en una relación de equivalentes epoxi / equivalentes amina $r = 1.23$. Los monómeros se mezclaron a temperatura ambiente y la reacción se llevó a cabo a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 h en una estufa, en recipientes cerrados para evitar pérdidas de TFA por volatilización.

El producto fue caracterizado por FT – IR, DSC y GPC. En la Figura 3 se muestran los cromatogramas de exclusión de tamaños de los monómeros (TFA y DGEBA) y del TF. La DGEBA presenta los picos correspondientes a: $n = 0$, en 26.5 min; $n = 1$, en 25.3 min; $n = 2$, en 23.8 min. El cromatograma del TF muestra una distribución ancha de productos, generados por la reacción epoxi – amina y la presencia de una pequeña cantidad de DGEBA ($n = 0$) residual. El peso molecular del TF promediado en número, fue $M_n = 2600\text{ g/mol}$ medido por GPC. La temperatura de transición vítrea que se obtuvo de las mediciones de DSC fue de $74.4\text{ }^{\circ}\text{C}$. La estructura de las cadenas del polímero fue confirmada por FT – IR. El espectro MIR mostró absorciones características de los grupos CF_3 alrededor de $1321 \pm 9\text{ cm}^{-1}$ y $1179 \pm 7\text{ cm}^{-1}$, junto con otras bandas de absorción fuertes en la región $1100 - 1300\text{ cm}^{-1}$ para las vibraciones de estiramiento de los enlaces C–O y C–F.

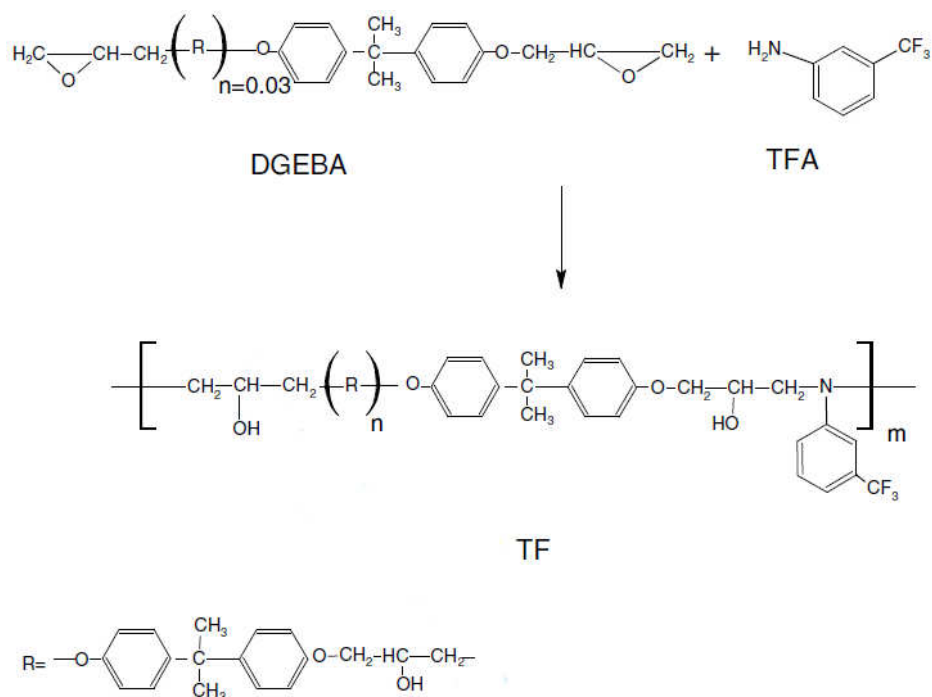


Figura 2. Obtención del termoplástico fluorado, TF

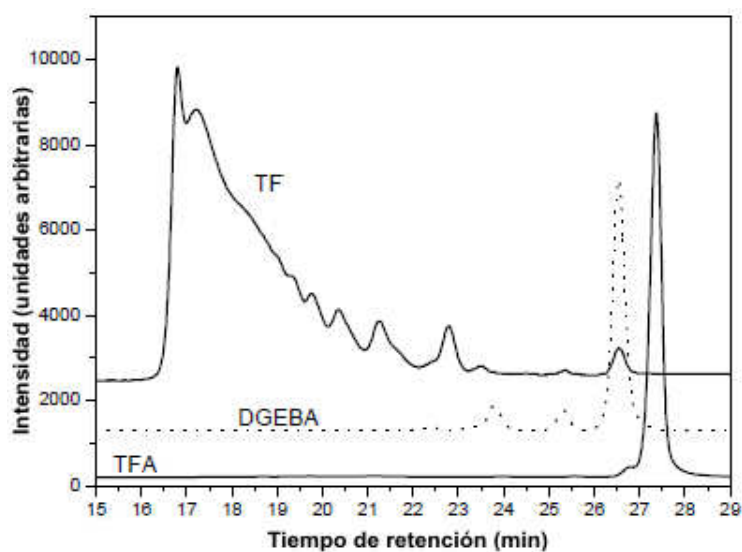


Figura 3. Cromatograma del TF y sus monómeros, DGEBA y TFA.

3.2.2 Mezclas binarias DGEBA – TF: solubilidad, interacciones y reacción

Las unidades repetitivas del TF y de la DGEBA son estructuralmente similares. Además, algunas cadenas epoxi de la DGEBA contienen grupos hidroxilo pendientes, capaces de interactuar con el TF a través de puentes de hidrógeno. En ciertas condiciones, los grupos hidroxilo pueden reaccionar con los grupos epoxi por un mecanismo de eterificación. Tanto las similitudes estructurales como las interacciones físicas y químicas tienen un importante rol en la miscibilidad de la DGEBA y el TF y la libertad de movimiento de las especies fluoradas. A fin de analizar el comportamiento de las mezclas binarias DGEBA – TF, se estudiaron muestras con

contenidos de hasta el 50 % p/p de TF, antes y después de realizar tratamientos térmicos a 150 y 200 °C durante distintos períodos de tiempo.

La espectroscopía infrarroja es una técnica poderosa para detectar interacciones entre la DGEBA y el TF. El espectro MIR de mezclas binarias antes y después del tratamiento térmico, no muestra ninguna modificación en los picos de los grupos epoxi (915 cm^{-1}) y CF_3 (1321 cm^{-1} y 1179 cm^{-1}). Desafortunadamente, la banda característica del enlace éter (1120 cm^{-1}) está solapada con las del TF. Los cambios más notorios son los asociados con la ancha región de la frecuencia de estiramiento de los grupos hidroxilo, $3000 - 4000\text{ cm}^{-1}$. Se ha visto que esta región es la más sensible a la interacción por puentes de hidrógeno. La Figura 4 muestra el espectro MIR de la resina epoxi pura, el TF y algunas composiciones de mezclas DGEBA – TF en la región $3000 - 4000\text{ cm}^{-1}$. La banda OH aparece en 3360 cm^{-1} y en 3506 cm^{-1} , para el TF y la epoxi pura, respectivamente. Estos resultados se pueden explicar en términos de las interacciones específicas entre los grupos hidroxilo presentes en el TF. Aparentemente, la presencia de enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares afecta marcadamente la absorción del –OH en el termoplástico fluorado. La diferencia en frecuencia entre ambos componentes puros es una medida de la fuerza media de la interacción inter e intramolecular. Esto implicaría que la asociación entre grupos hidroxilo es considerablemente mayor en el TF que en la epoxi pura.

Al mezclar los componentes ocurren los siguientes cambios: la banda OH se corre hacia frecuencias menores, a 3445 cm^{-1} para la mezcla con 80% p/p de DGEBA, y a 3377 cm^{-1} para la mezcla con 50 % p/p de DGEBA. En consecuencia, a medida que se reduce la concentración de resina epoxi en la mezcla, la banda del –OH se corre más hacia las menores frecuencias, indicando una mayor interacción por enlaces de hidrógeno. Luego del tratamiento térmico a 200°C , los espectros de las mezclas DGEBA – TF muestran que la banda –OH permanece constante en frecuencia, ancho y área relativa. Aparentemente, la fuerza de la interacción intermolecular entre los grupos hidroxilo del TF y la DGEBA no se ve afectada por el tratamiento térmico.

Se analizaron los cambios ocurridos en los espectros NIR de mezclas binarias con 50 % p/p de TF al calentarlas hasta 200°C . Se observó que el pico epoxi (4530 cm^{-1}) disminuye levemente al transcurrir el tiempo, indicando que tiene lugar una reacción de consumo de grupos epoxi. Si bien el alcance de esta reacción no resulta importante, el 10% de los grupos epoxi desaparecieron durante el tratamiento térmico a 200°C durante 2 h.

Las temperaturas de transición vítrea de las mezclas DGEBA – TF sin reaccionar se midieron por DSC para distintas relaciones de los dos componentes. La transparencia visual y una única T_g observada en todo el rango de composiciones de las muestras sugieren una miscibilidad completa del TF con la resina epoxi. La Figura 5 muestra las T_g medidas en función de la fracción en peso de TF (círculos blancos). La curva punteada que representa la variación de la T_g con la composición se graficó usando la Ecuación 6 de Gordon – Taylor [39]:

Ecuación 6

$$T_g = \frac{w_1 \cdot T_{g,1} + k_{GT} \cdot (1 - w_1) \cdot T_{g,2}}{w_1 + k_{GT} \cdot (1 - w_1)}$$

donde w es la fracción másica, el subíndice 1 indica un componente de la mezcla, la DGEBA, el subíndice 2 representa el TF, y el parámetro de ajuste k_{GT} vale 0.5.

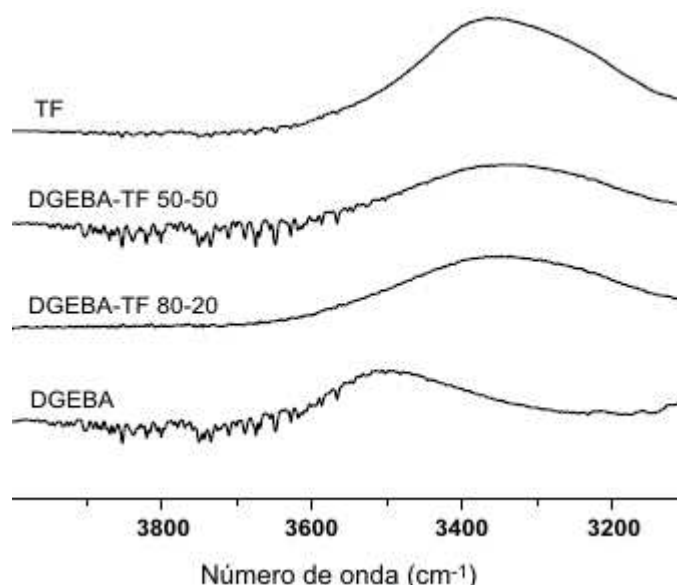


Figura 4. Espectro FT – IR en absorbancia para mezclas binarias y componentes puros, DGEBA y TF.

Luego de añadir la diamina, el sistema a tiempo = 0 (sin reacción) se torna un sistema cuasiternario. Las T_g de los sistemas iniciales DGEBA-MCDEA-TF se comparan con los binarios DGEBA – TF en la misma Figura 5 (círculos llenos). Como se puede ver, el agregado de la diamina no modifica la miscibilidad del sistema reactivo. Se observó una única T_g que se incrementa con el contenido de TF, para todas las muestras.

Las mezclas binarias tratadas térmicamente a 200 °C durante 2 h y el sistema resultante se caracterizaron por DSC a fin de determinar el comportamiento de la T_g . En la misma Figura 5 se comparan las T_g de las mezclas a temperatura ambiente (círculos blancos) y tratadas a 200 °C (asteriscos) como función de la composición. Luego del tratamiento térmico, las mezclas aún exhiben una única T_g , sugiriendo el comportamiento monofásico de las mezclas. Sin embargo, los valores de T_g de las mezclas tratadas térmicamente, se incrementan en comparación con las mezclas sin tratar, de la misma composición. La magnitud del incremento depende de la concentración de TF. Se debe destacar que cuando el tratamiento se realizó a 150 °C, el tiempo requerido para alcanzar el mismo valor de T_g fue aproximadamente el doble que el requerido a 200 °C, es decir, 4 h. Por otro lado, para la misma mezcla tratada a una cierta temperatura el valor de T_g se incrementa con el aumento del tiempo de tratamiento.

Se realizaron pruebas de resistencia a solventes en las mezclas binarias reaccionadas para evaluar los posibles efectos del tratamiento térmico en la formación de las redes. Todas las composiciones de las mezclas se disolvieron completamente en THF, indicando que no se formó una estructura de red entre los dos componentes.

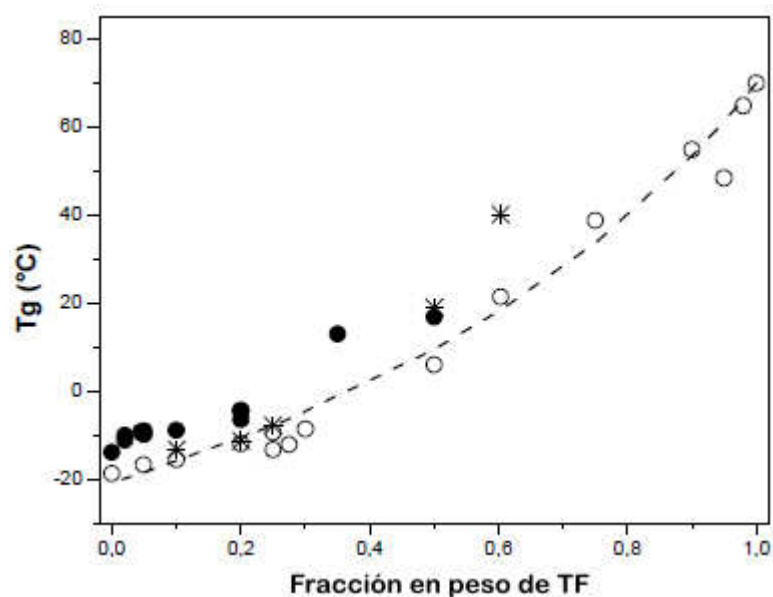


Figura 5. Relación entre Tg (medida) y composición en mezclas: (o) mezcla DGEBA – TF a temperatura ambiente; (*) mezcla DGEBA – TF tratadas térmicamente a 200°C, 2h; (•) mezcla DGEBA-MCDEA-TF antes de reaccionar; (---) Ecuación 6, con $k_{GT} = 0.5$.

A la luz de los resultados de DSC y FT – IR, se puede concluir que: i) las mezclas DGEBA – TF exhiben completa miscibilidad, y ii) ocurre reacción de eterificación entre DGEBA y TF al calentar la mezcla. Sin embargo, el comportamiento de la solubilidad del sistema indica que el alcance de la reacción de eterificación no es significativo para modificar las propiedades de la mezcla.

3.2.3 Obtención de las redes epoxi modificadas con TF

Se sintetizaron redes epoxi con contenidos de TF entre 0 y 20 % p/p del siguiente modo: DGEBA y la cantidad necesaria de TF se disolvieron a 150 °C durante 30 min. La cantidad estequiométrica de MCDEA ($r = 1$) se agregó al sistema en la etapa de enfriamiento, a 90 °C.

3.2.3.1 Influencia del TF en la cinética de reacción y los parámetros estructurales

Las reacciones químicas que tienen lugar durante la reacción de una resina epoxi son bien conocidas y han sido ampliamente estudiadas. [40], [41] Bajo condiciones cinéticas apropiadas, son posibles las siguientes reacciones en una mezcla epoxi – amina: amina primaria – epoxi, amina secundaria – epoxi, hidroxilo – epoxi y epoxi – epoxi. La última reacción, llamada homopolimerización, requiere la presencia de un catalizador tipo base (o ácido) de Lewis [42] y se puede despreciar en su ausencia. La relevancia de la reacción de eterificación con respecto a las dos reacciones de las aminas, depende de la naturaleza de las diaminas. En el caso de las diaminas aromáticas, la baja reactividad de la amina secundaria con respecto a la primaria y las mayores temperaturas requeridas para producir el curado, son las razones principales para considerar el desarrollo de esta reacción. [43] Por otro lado, la introducción de modificadores en un sistema epoxi, inevitablemente altera el mecanismo de curado. La comprensión del rol que pueden tener los grupos hidroxilo de las cadenas del TF en las interacciones, catálisis de la reacción epoxi – amina, y/o reacción de los mismos con los grupos epoxi durante el curado, es esencial.

Como se ha analizado en el capítulo 3.2.2, la reacción de eterificación efectivamente ocurre entre el TF y la DGEBA en las condiciones experimentales de curado empleadas. En la Tabla 1 se muestran los calores de reacción del sistema puro (sin TF) y de materiales modificados con TF. A los efectos de analizar la presencia de limitaciones cinéticas, se llevaron a cabo barridos de DSC a diferentes velocidades de calentamiento, para la formulación epoxi – amina sin agregado de TF. Las restricciones topológicas son evidentes, posiblemente debido a la menor velocidad de reacción de la amina secundaria, comparado con la primaria. Los calores de reacción de formulaciones epoxi – amina sin TF obtenidos a la menor velocidad de calentamiento concuerdan con los valores teóricos (105 ± 5 kJ/eq). Por lo tanto, se seleccionó una velocidad de calentamiento de 0.5 °C/min para los estudios a realizar agregando modificador fluorado. De los resultados experimentales, resulta que los calores de reacción están influenciados por la presencia del TF, incrementándose el valor al aumentar el contenido de TF en las mezclas epoxi.

Tabla 1. Calores de reacción y temperaturas pico

% TF	Velocidad de calentamiento (°C/min)	ΔH (kJ/eq)	T_{pico} (°C)
0	0.5	99.98	167.0
0	2	77.70	
0	10	59.80	
10	0.5	106.30	155.6
20	0.5	123.82	145.0
50	0.5	273.26	125.7

Mezclas en relación estequiométrica $r = 1$

La contribución del calor de la reacción de eterificación se incrementa significativamente con el aumento en el contenido de TF. Además, cuanto mayor es la concentración de TF, mayor es la disminución de la temperatura del pico, indicando que la velocidad de reacción de la polimerización epoxi – amina aumenta con la presencia del TF.

Se utilizó espectroscopía infrarroja cercana (NIR) para monitorear las reacciones *in situ* dado que la cuantificación de los cambios de concentración de diferentes grupos funcionales en sistemas epoxi – amina se encuentra ampliamente documentada. [40] La asignación de diferentes bandas empleadas para el análisis cuantitativo se lista en la Tabla 2.

Se procedió a monitorear los cambios en los espectros NIR durante la reacción de los sistemas puros DGEBA – MCDEA y sus mezclas con 20 % p/p de TF, curadas isotérmicamente a diferentes temperaturas. Las tendencias mostradas por los principales picos de relevancia en las reacciones epoxi – amina son evidentes en los espectros de ambos sistemas: una disminución de la absorción de epoxi (4530 y 6080 cm^{-1}); una disminución de la absorción de amina (5056 y 6670 cm^{-1}); un incremento en la absorción de hidroxilos (7000 cm^{-1}). No se encontraron diferencias entre los espectros NIR de los sistemas con y sin TF. Se esperaba este resultado debido a la similitud entre las estructuras de las cadenas de TF, monómeros y productos de reacción. La evolución experimental de la conversión epoxi (calculada con la Ecuación 5) con el tiempo para sistemas modificados, se presenta y compara con el sistema puro en la Figura 6 a 150 (círculos), 170 (triángulos) y 200 °C (cuadrados). El pico a 4530 cm^{-1} (asignado a la banda de deformación del enlace CH_2 del grupo epoxi conjugado con el

estiramiento fundamental del CH aromático, [44]) se usó para monitorear la desaparición del grupo epoxi y la banda de combinación de aminas primarias a 4940 cm^{-1} [45], ambos normalizados con la banda de referencia en 5056 cm^{-1} (asignado a la banda de combinación del fenilo). [46]

Tabla 2. Asignación de bandas NIR relevantes en epoxi y aminas

Número de onda (cm^{-1})	Asignación de bandas
4065	Banda de combinación aromática
4530	Banda de combinación epoxi
4623	Banda de combinación de C=C conjugado aromático
4681	Banda de combinación del estiramiento del C=C conjugado aromático con el estiramiento fundamental del -CH aromático
5056	Combinación de amina primaria (vibraciones de estiramiento y flexión)
5240	Interacción agua – hidroxilo
6080	Primer armónico de epoxi terminal (estiramiento C-H)
6670	Absorción combinada de aminas primaria y secundaria (primer armónico de estiramiento N-H)
7000	Primer armónico de grupo hidroxilo

Los espectros infrarrojos en el rango medio (MIR) se colectaron entre $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$. Las ventanas utilizadas en la celda de transmisión fueron discos de KBr.

La Figura 6 también muestra: i) el modelado cinético del sistema puro reportado por Girard – Reydet *et al.* [47] considerando los mecanismos catalítico y no catalítico, así como las reacciones de eterificación entre grupos epoxi e hidroxilo [48], teniendo en cuenta la concentración inicial de OH en la resina epoxi (líneas llenas); y ii) la predicción cinética para el sistema modificado, teniendo en cuenta la cantidad de hidroxilos presentes inicialmente en el medio de reacción como la suma de los hidroxilos de la resina epoxi y aquéllos provistos por el TF (líneas punteadas). También se consideró el efecto de dilución inducido por la presencia del modificador.

Los resultados demuestran que la velocidad de reacción de la resina epoxi es incrementada por la presencia del TF. Este comportamiento es consistente con los resultados calorimétricos analizados anteriormente (ver Tabla 1). En otras palabras, los grupos hidroxilo provistos por el modificador catalizan las reacciones DGEBA – MCDEA. Sin embargo, el alcance de este efecto catalítico depende de la temperatura de curado. La predicción del modelo es excelente para 170 y 200 °C, sin embargo subestima la conversión experimental del sistema modificado a 150 °C.

A partir del balance de masa del sistema, la concentración de enlaces éter (EL) se puede calcular como una función de la conversión epoxi. [45] La Figura 7 muestra la concentración adimensional de enlaces éter (DEL), definida como $DEL = EL/EP_0$, donde EP_0 es la concentración inicial de grupos epoxi, a diferentes temperaturas de curado y contenidos de TF. Como se puede observar, la reacción de eterificación calculada resulta mayor para la mezcla con 20% p/p de TF curada a 150 °C, comparada con otras temperaturas y composiciones.

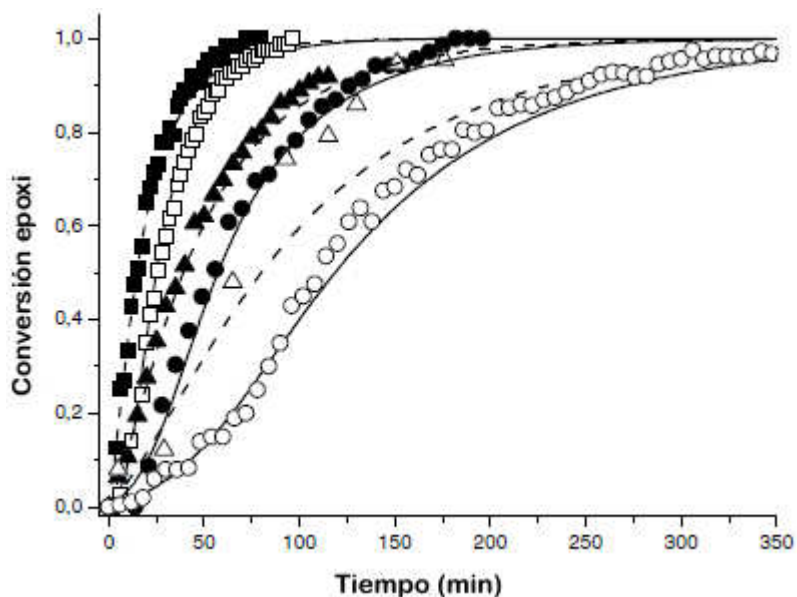


Figura 6. Cinéticas de reacción. Puntos blancos: sistema puro; puntos negros: sistema modificado con 20 % p/p de TF; círculos: 150 °C; triángulos: 170 °C; cuadrados: 200 °C. Línea llena: modelado de la cinética del sistema puro; línea punteada: modelado de la cinética de sistemas modificados considerando el efecto de dilución impartido por el TF.

El hecho de que el grado de eterificación sea mayor para las mezclas modificadas con TF es comprensible dada la mayor concentración de hidroxilos en el curado. En cambio, no resulta obvio que la formación de enlaces éter sea más significativa al curar a 150 °C comparado con 170 y 200 °C. Este comportamiento probablemente se deba a una dependencia diferente de las constantes de velocidad de reacción con la temperatura, para las reacciones aminas secundarias – epoxi que para hidroxilos – epoxi, las cuales han sido informadas en la literatura como aproximadamente iguales. [49]

A medida que la eterificación tiene lugar, la estequiometría epoxi – amina cambia, resultando formulaciones ricas en MCDEA ($r < 1$). Si este fuera el caso, se esperaría una mayor velocidad de curado.

Existe importante evidencia experimental que indica que la velocidad de reacción epoxi – amina aumenta con el incremento del componente amina. [50], [51] Una posible explicación para el aumento de la velocidad de mezclas modificadas con 20 % p/p de TF curadas a 150 °C es que la formación de enlaces éter produce un exceso de diamina, que exhibe una acción catalítica bien conocida, sobre la velocidad de reacción epoxi – amina.

En la Tabla 3 se listan valores experimentales de conversión de gel, x_{gel} , para los sistemas puro y modificado. Como la estructura de red es una función única de la conversión, x_{gel} para el sistema puro se puede considerar constante e independiente de la temperatura. Las muestras modificadas muestran una x_{gel} más alta, que tiende a incrementarse cuando la temperatura de curado disminuye. Esta evolución de x_{gel} es consistente con la modificación de la estequiometría epoxi – amina inducida por la reacción de eterificación.

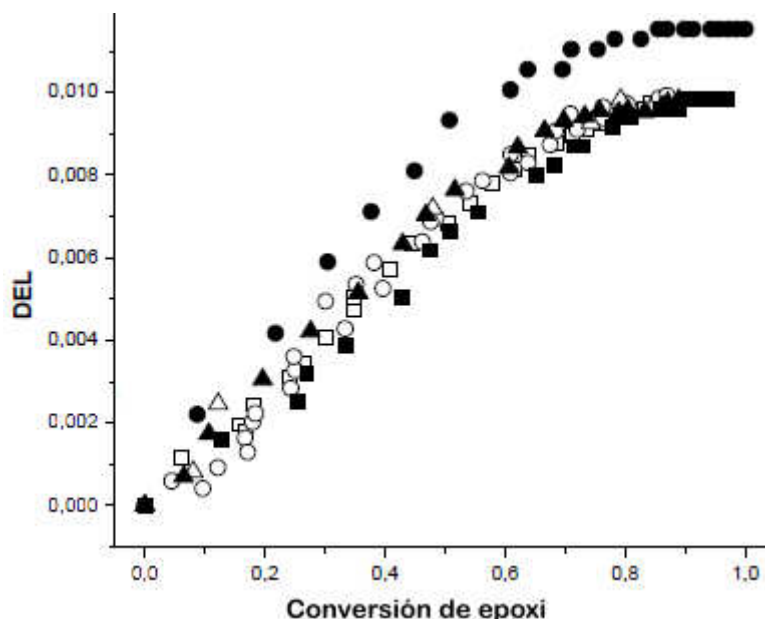


Figura 7. Concentración adimensional de enlaces éter como función de la conversión de epoxi. Puntos blancos: sistema puro; Puntos negros: sistema modificado con 20 % p/p de TF; círculos: 150 °C; triángulo: 170 °C y cuadrados: 200 °C.

Tabla 3. Conversiones de gel

T (°C)	% p/p TF	X _{gel}
150	0	0.56
150	20	0.60
200	0	0.55
200	20	0.57

Las mezclas que contienen DGEBA, MCDEA y 20 % p/p de TF se curaron a 150 °C y 200 °C. Se llevó a cabo un análisis por GPC de los productos solubles de estas mezclas a diferentes tiempos de reacción antes y después de la gelación. En la Figura 8 se muestran los cromatogramas parciales donde se ve la distribución de especies del TF (a) y los picos de los productos de reacción a diferentes tiempos (Figura 8 b-d). Antes de la gelación, algunos tiempos de elución de productos de reacción se superponen con los del TF. No es posible asegurar la existencia de injertos de especies epoxi – amina en las unidades del TF (ver Figura 8 b). Sin embargo, en el cromatograma que se obtiene después de la gelación para las especies que pertenecen a la fracción soluble, no se observa la fracción de alto peso molecular del TF (Figura 8 d), confirmando que estas especies forman parte del gel cuando se cura a 150 °C. Sin embargo la situación es diferente para las muestras curadas a 200 °C. Como se evidencia en la Figura 8 c, prácticamente todas las especies del TF pertenecen a la fracción soluble. Estos resultados son consistentes con los resultados cinéticos analizados anteriormente.

En la bibliografía se reportan diferentes comportamientos en la cinética de reacción cuando se presenta una separación de fases. Por ejemplo, Girard – Reydet *et al.* han informado una disminución en la velocidad de reacción cuando usan una polieterimida como modificador de formulaciones DGEBA – MCDEA y ningún cambio repentino en la velocidad de reacción cuando se utiliza diaminodifenilsulfona (DDS) como agente de curado. [52] Sin embargo, otros

autores han detectado una aceleración de la curva cinética para epoxis modificadas con termoplásticos con contenidos relativamente altos de modificador en la mezcla inicial. [53], [54]

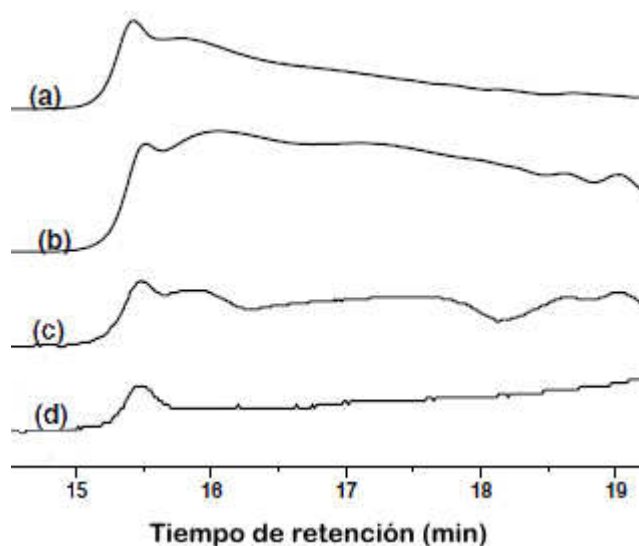


Figura 8. Cromatogramas de TF (a), muestras DGEBA – MCDEA modificadas con 20 % p/p TF a $x < x_{gel}$ (b), $x > x_{gel}$ curado a 200 °C (c) y $x > x_{gel}$ curado a 150 °C (d).

En los resultados reportados en la Figura 6 no se observan cambios bruscos en las velocidades de reacción. Debido a esto no es posible asegurar que tenga lugar una separación de fases de las especies del TF durante la reacción de curado.

La relación entre el avance de reacción y la Tg del sistema puro se analiza mediante ensayos de DSC. Los resultados muestran que las mezclas epoxi curadas completamente poseen un solo valor de Tg, independientemente de su contenido de TF. Su evolución experimental con la conversión para 20 % p/p de TF, curado a 150 y 200 °C, se presentan en la Figura 9. La figura también muestra la predicción de Fox respecto a la mezcla como una solución de TF en la mezcla de reacción. La Tg del sistema a cualquier conversión, se calcula con la Ecuación 7 de DiBenedetto, [55] con los siguientes parámetros: Tg del sistema sin reaccionar de monómeros ($x = 0$), $Tg_0 = -14$ °C; Tg de la red completamente curada ($x = 1$), $Tg_\infty = 155.5$ °C; y el parámetro de ajuste $\lambda = 0.7$.

Ecuación 7

$$\frac{(Tg - Tg_0)}{(Tg_\infty - Tg_0)} = \frac{\lambda \cdot x}{1 - (1 - \lambda) \cdot x}$$

La excelente correlación observada de los puntos experimentales con la predicción de la ecuación de Fox, sustenta las afirmaciones acerca de la miscibilidad de las mezclas y que la estructura de la red es determinada exclusivamente por el grado de conversión. Por lo tanto, la Tg del sistema reactivo se puede predecir considerándolo una solución durante el curso de la polimerización.

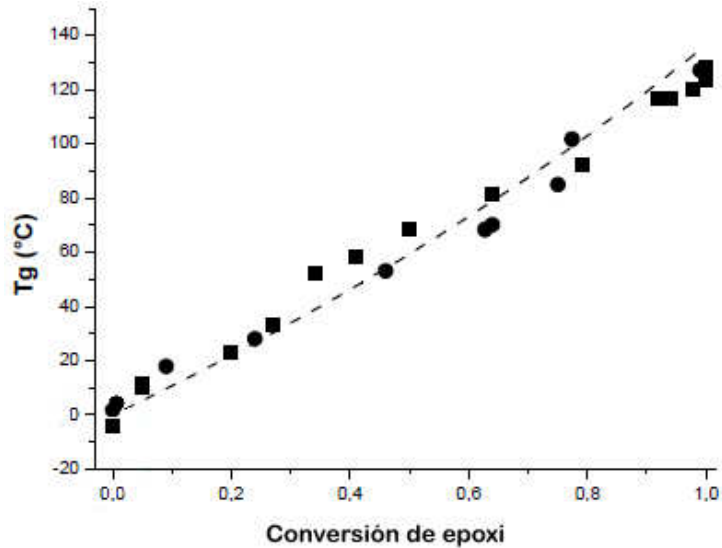


Figura 9. Tg en función de la conversión de epoxi a (●) 150 °C y (■) 200 °C para muestras modificadas con 20 % p/p de TF. (---) Predicción de Fox.

La Figura 10 muestra la Tg final de las mezclas curadas bajo diferentes condiciones experimentales como función del contenido de TF.

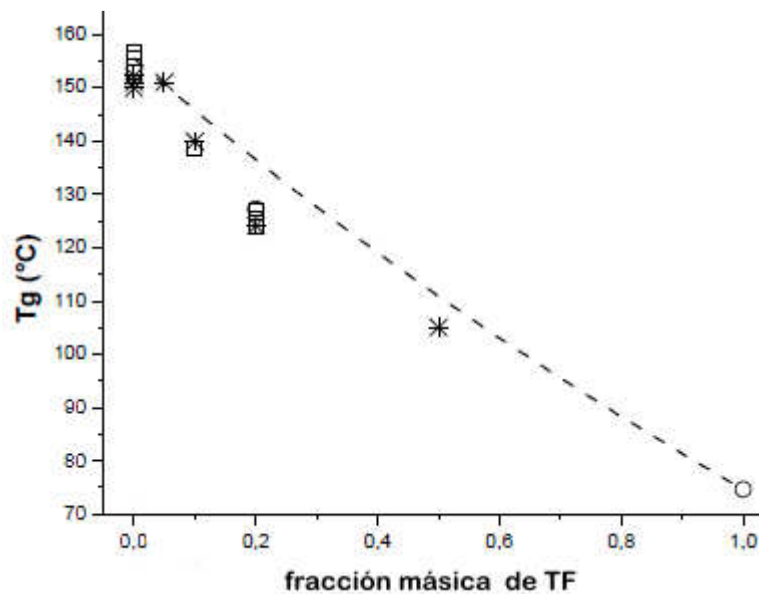


Figura 10. Tg en función de la fracción másica de TF, teórica y experimentales. (---) Predicción de Fox; muestras curadas a (○) 150 °C, 4 h; (□) 200 °C, 2 h; (*) 0.5 °C/min

Esta figura también compara la predicción de Fox de la Tg del sistema. La dependencia de la Tg con la composición muestra una reducción constante al aumentar el contenido de TF, independientemente de las condiciones de curado. Esta tendencia puede ser resultado de, por lo menos, dos efectos. Por un lado, el TF funciona como plastificante independientemente de estar o no unido a la red epoxi – amina por enlaces químicos. La eterificación reduce la densidad de entrecruzamientos, mientras que la presencia de TF disuelto actúa como diluyente miscible. Ambos efectos, tienden a disminuir la Tg. Por otro lado, el fenómeno de la eterificación entre grupos epoxi y TF, hace que la MCDEA se encuentre presente en exceso

estequiométrico ($r < 1$) respecto de la formulación original ($r = 1$), causando una disminución de la Tg final.

3.2.4 Obtención de redes epoxi modificadas con TFA

Se sintetizó una serie de redes epoxi modificadas con TFA, serie DGEBA-TFA-MCDEA, empleando las siguientes relaciones de equivalentes entre las aminas TFA/MCDEA: 0/1; 0.2/0.8; 0.5/0.5; 1/0 (estas relaciones se emplean para identificar las muestras). La relación total de equivalentes epoxi a equivalentes amina se mantiene igual a la unidad, a fin de obtener redes modelo sin cadenas pendientes. Para cada formulación, DGEBA y TFA se disolvieron a temperatura ambiente y se hicieron reaccionar a 150 °C durante 4 h. Luego, durante la etapa de enfriamiento, se disolvió la MCDEA a 90 °C. La reacción de curado se llevó a cabo en una estufa a 200 °C durante 2 h.

Este sistema, a diferencia de las redes epoxi modificadas con TF estudiadas en el ítem anterior (serie DGEBA-TF-MCDEA), consiste en materiales epoxi curados con agentes de entrecruzamiento de distinta funcionalidad. Los mismos tendrán diferencias estructurales importantes, distinta concentración de flúor, lo cual puede afectar las propiedades superficiales.

En la Tabla 4 se muestran los contenidos de TFA y de flúor como porcentajes en peso, para las diferentes formulaciones de las dos series.

Tabla 4. Contenidos de TFA y de flúor en las series DGEBA-TF-MCDEA y DGEBA-TFA-MCDEA

Muestra	Eq TFA/eq MCDEA	% p/p TFA	% p/p F
<i>DGEBA-TF-MCDEA</i>			
2 % p/p TF	0.02/0.98	0.54	0.19
5 % p/p TF	0.05/0.95	1.34	0.47
10 % p/p TF	0.09/0.91	2.68	0.95
15 % p/p TF	0.14/0.86	4.02	1.41
20 % p/p TF	0.18/0.82	5.37	1.90
<i>DGEBA-TFA-MCDEA</i>			
0.2/0.8	0.20/0.80	5.96	2.10
0.5/0.5	0.50/0.50	15.14	5.36
1/0	1.00/0.00	31.10	11.01

3.2.4.1 Influencia de TFA en la cinética de reacción y los parámetros estructurales

Se estudió la conversión de epoxi en función del tiempo en mezclas DGEBA – amina para diferentes relaciones de los reactivos TFA/MCDEA, en la Figura 11 se muestran los resultados para el sistema curado a 150 °C.

La basicidad de la TFA se ve disminuida por la presencia del grupo CF₃, atractor de electrones. Sin embargo, la MCDEA reacciona a una velocidad considerablemente menor que la TFA. Los efectos combinados del impedimento estérico que provoca la orto-sustitución

dietil, y la sustitución de los átomos de cloro que poseen una alta electronegatividad, son los responsables de la menor reactividad de la MCDEA respecto de TFA.

Como ya se ha visto, los mayores cambios provocados por la reacción del sistema puro DGEBA – TFA (Figura 11, asteriscos), son un aumento del peso molecular y de la T_g , que resultan en una estructura lineal de cadenas caracterizada por un $M_n = 2600$ g/mol y $T_{g\infty} = 74.7$ °C. Cuando se estudia el sistema puro DGEBA/MCDEA (Figura 11, círculos blancos), además del incremento del peso molecular, ocurren la gelación y la formación de una red tridimensional. Como se puede ver en la Figura 11, las velocidades de las reacciones de curado de las mezclas DGEBA-TFA-MCDEA se encuentran entre las de los sistemas puros.

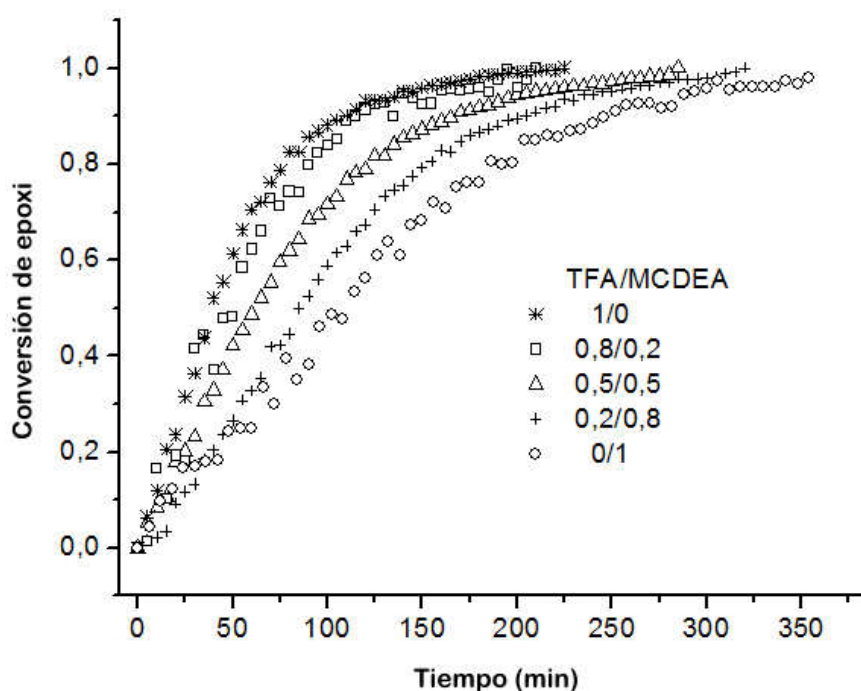


Figura 11. Conversión de epoxi en función del tiempo para el curado a 150 °C, para diferentes relaciones TFA/MCDEA

En la Figura 12 se muestran los valores del avance de reacción para los que ocurre la gelación (x_{gel}), indicado con triángulos, y la T_g final (de los sistemas curados, a conversión completa), indicado con círculos, para todas las formulaciones estudiadas.

En la serie DGEBA-TFA-MCDEA (símbolos blancos), el incremento del contenido de TFA no sólo aumenta la conversión de gelación, sino también el peso molecular entre puntos de entrecruzamiento en la red y por lo tanto, los valores de la $T_{g\infty}$ disminuyen. Las $T_{g\infty}$ aparecen comprendidas entre las de los sistemas puros DGEBA – TFA (termoplástico con $T_g = 74.7$ °C) y DGEBA – MCDEA (red con $T_g = 152$ °C). Esta tendencia es comúnmente observada cuando se emplean diluyentes y es una consecuencia de la disminución de la densidad de entrecruzamientos. Para la serie DGEBA-TFA-MCDEA, la dependencia de T_g con la composición exhibe una tendencia similar que la que se observó para la serie DGEBA-TF-MCDEA (símbolos llenos). El comportamiento observado en este sistema ya se ha discutido en el capítulo 3.2.2. Respecto de la gelación, como la estructura de la red es una función única de la conversión, x_{gel} , se considera constante e independiente de la temperatura para el sistema puro. Para una

polimerización ideal bifuncional con unidades tetrafuncionales, la conversión de gel es $x_{gel}(ideal) = 0.577$. Este valor teórico concuerda con los experimentales. Las muestras modificadas, en cambio, exhiben mayores valores de x_{gel} . Esta evolución de la conversión de gel es consistente con la modificación de la estequiometría inducida por la reacción de eterificación.

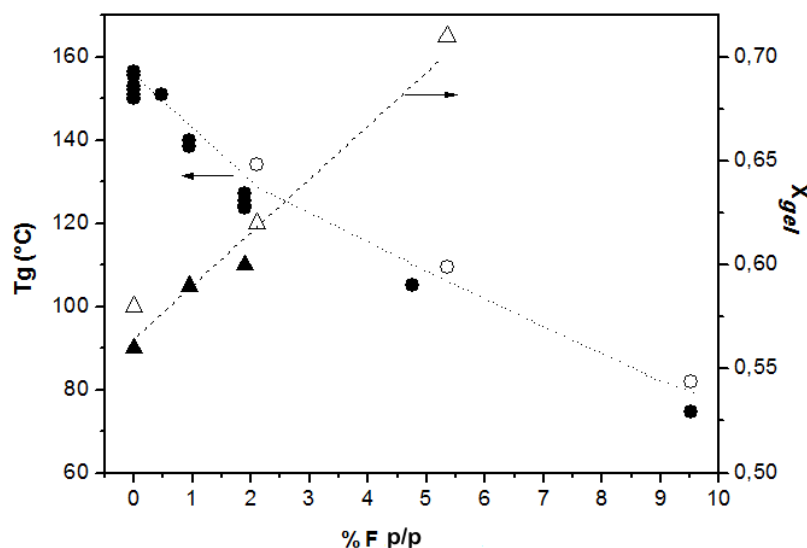


Figura 12. Tg final (círculos) y conversión de gel (triángulos) en función del contenido de flúor para el sistema DGEBA-TFA-MCDEA (puntos blancos) y DGEBA-TF-MCDEA (puntos llenos).

3.2.5 Caracterización de redes epoxi modificadas con TF y TFA

Se caracterizaron las dos series de redes epoxi modificadas con flúor, DGEBA-TF-MCDEA, modificada con el termoplástico fluorado como se describe en el capítulo 3.2.3, y DGEBA-TFA-MCDEA, descrita en el capítulo 3.2.4.

3.2.5.1 Propiedades superficiales: morfología, composición y ángulos de contacto

[56] La baja energía superficial de los componentes fluorados provee la fuerza impulsora para su migración hacia la superficie libre aire – polímero. En los modificadores fluorados estudiados en este capítulo, los responsables de la fuerza impulsora para la migración serían los grupos CF_3 presentes en el TF. Además, el TF tiene un peso molecular relativamente bajo, funcionalidades terminales epoxi y grupos OH capaces de reaccionar con los componentes del termorrígido vía eterificación. Existen dos efectos que se contraponen en la migración del termoplástico. El bajo peso molecular del TF facilitaría la difusión dentro de la matriz, mientras que los enlaces covalentes entre el TF y la matriz restringirían la migración del mismo. El fenómeno de la migración de las especies fluoradas se estudió por SEM – EDX.

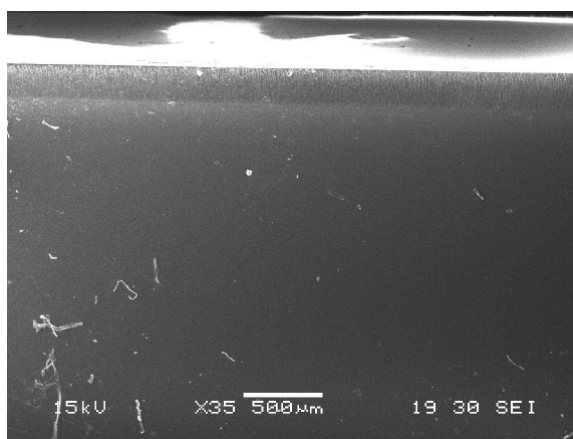
Se curaron muestras con 20 % p/p de TF (1.9 % p/p de F): i) en diferentes moldes, usando el mismo ciclo de curado y ii) a diferentes temperaturas de curado en moldes abiertos. En la Figura 13 se compara las morfologías de las secciones transversales de las placas al curar en presencia o ausencia de una superficie libre. La muestra curada en un molde abierto, Figura 13 a-b, posee una estructura anisotrópica: se observa una capa localizada aproximadamente 200 μm próxima a la interfase aire – polímero, todo a lo largo de la placa (ver Figura 13 b). En

cambio, la muestra preparada sin superficie libre, es decir que fue curada en molde cerrado, entre dos placas de vidrio, muestra una estructura homogénea (ver Figura 13 c).

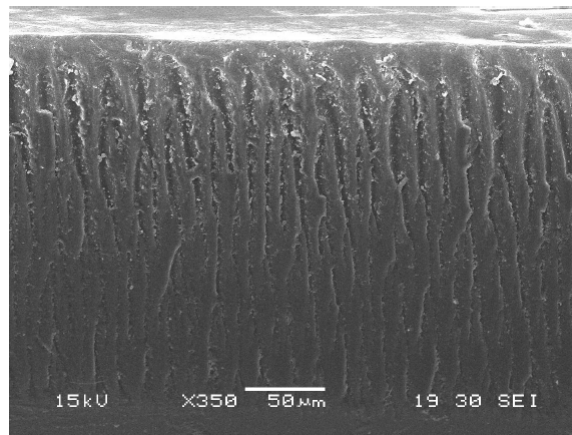
En la Figura 14 se muestran los perfiles de composición de flúor en función de la distancia a la superficie para los sistemas mostrados en la Figura 13. La concentración atómica de flúor a lo largo de la sección transversal de la muestra, medida por EDX, se expresa en términos de la relación entre la concentración atómica en la muestra modificada con 20 % p/p de TF, F_{20TF} , respecto del flúor en el TF puro, F_{100TF} .

En la Figura 14 hay dos conjuntos de datos que muestran la evolución de la relación F_{20TF}/F_{100TF} , con la distancia desde la interfase aire – polímero, hacia la interfase molde – polímero, al curar en un molde abierto; o desde ambas paredes molde – polímero, para las muestras curadas en molde cerrado. El primer conjunto (asteriscos y estrellas) muestra los resultados obtenidos en muestras curadas isotérmicamente a diferentes temperaturas, bajo condiciones experimentales que favorecen la migración de los componentes fluorados, es decir, en presencia de aire.

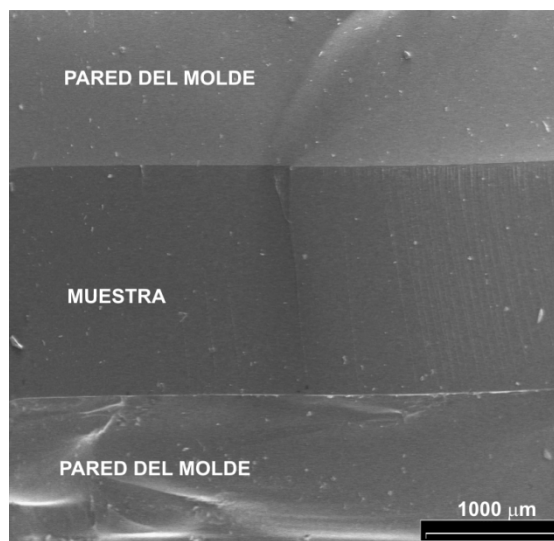
Se puede ver, a partir de la Figura 14 que la concentración de TF en la capa superficial sería mucho más alta que en el seno (más del 50%), donde el valor es aproximadamente constante. Dentro de la capa superficial, se observa un alto enriquecimiento en TF hacia la interfase aire – polímero. Los resultados obtenidos son prácticamente independientes de la temperatura de curado. El segundo conjunto de datos (círculos), son resultados para la muestra curada en un molde cerrado muestra una relación F_{20TF}/F_{100TF} aproximadamente constante a lo largo de toda la sección transversal, es decir, de pared a pared del molde en la muestra. Esta muestra presenta una composición uniforme en flúor.



(a)



(b)



(c)

Figura 13. Morfologías de sección transversal por SEM, de muestras con 20 % p/p TF curadas a 150 °C, 4 h, en (a) molde abierto; (c) molde cerrado, entre dos placas de vidrio. (b) ampliación de (a) mostrando la interfase aire – polímero.

La Figura 15 compara los perfiles de concentración atómica de flúor medidos por EDX de las series modificadas con TF y con TFA.

El análisis EDX podría mostrar que el flúor migra a la superficie libre en ambos sistemas. El enriquecimiento superficial medido por esta técnica, es decir, la razón entre la concentración atómica de flúor en superficie respecto de la concentración global, resulta mayor en las muestras con menores contenidos globales de flúor. Es decir, la muestra con 20 % p/p de TF, cuyo contenido másico de F es del 1.9%, presenta mediante EDX un mayor enriquecimiento que la muestra 0.2/0.8 de la otra serie, que tiene 2.1% de flúor, y ésta a su vez, mayor enriquecimiento que la 0.5/0.5 con una concentración global de 5.36 % p/p F.

Entre las técnicas de análisis de dinámicas superficiales, las de mojado y ángulo de contacto se consideran métodos estándares para establecer la calidad de la superficie de un material dado. En la Tabla 5 se listan los ángulos de contacto medidos según los diferentes contenidos de flúor para ambas series.

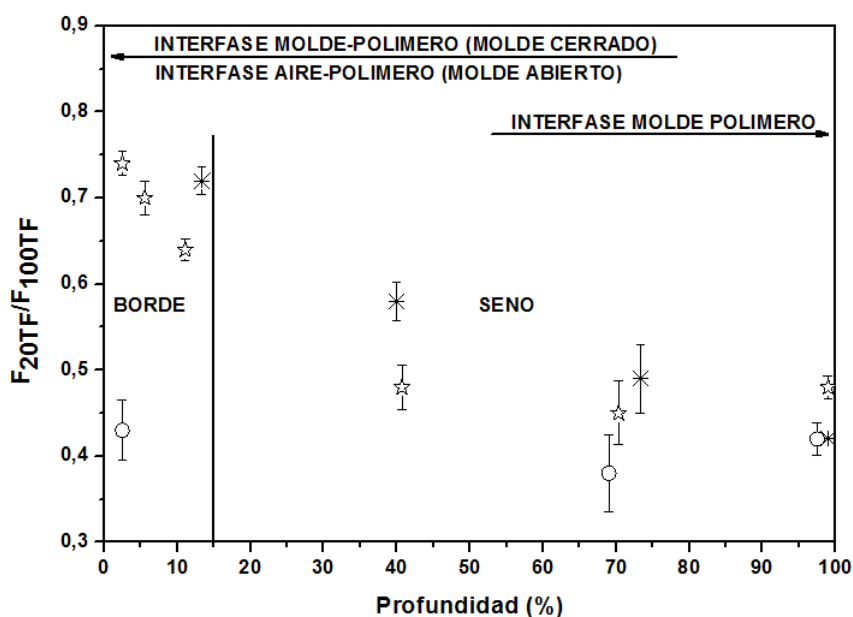


Figura 14. Perfiles de composición de flúor en profundidad (EDX). Muestras curadas (☆) en molde abierto a 150°C, 4 h y 200°C, 1 h; (*) en molde abierto a 200°C, 2 h; (○) en molde cerrado a 150°C, 4 h y 200°C, 1 h.

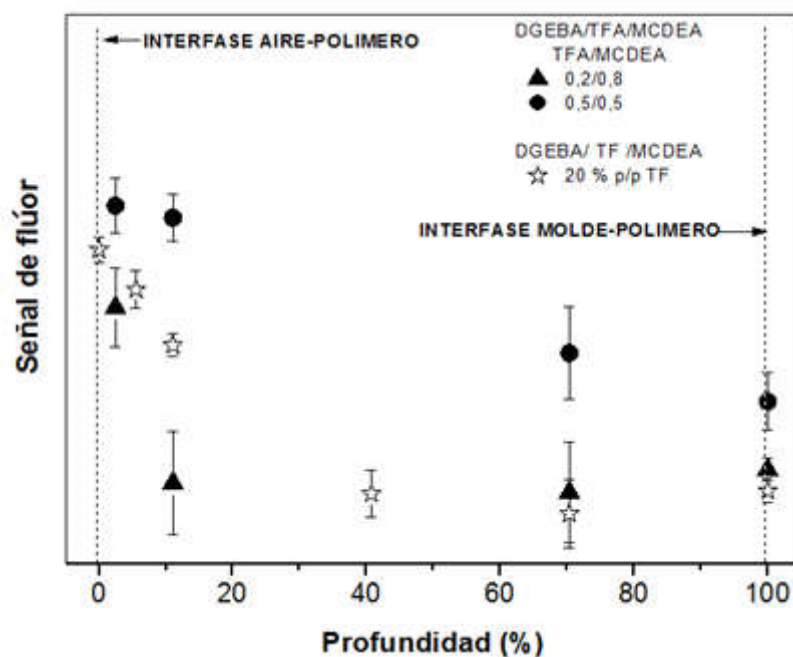


Figura 15. Perfil en profundidad de la señal de flúor en unidades arbitrarias, en ambas series, DGEBA-TFA-MCDCEA y DGEBA-TF-MCDEA, a través de la sección transversal de la muestra

Aunque las especies fluoradas han migrado a la superficie libre, todas las muestras analizadas exhiben valores de AC prácticamente iguales, independientemente del contenido de flúor. Este comportamiento se debe a la menor tendencia de los grupos CF_3 a formar estructuras ordenadas en la interfaz aire – sólido, la organización alcanzada por los grupos perfluoroalquil en la superficie, mejora con el aumento del largo de cadena. [57]

Tabla 5. Ángulos de contacto (°) con el agua para ambas series modificadas de epoxi

% p/p F	DGEBA-TFA-MCDEA	DGEBA-TF-MCDEA
0.00	77.2 ± 2.9	77.2 ± 2.9
0.19	—	78.1 ± 3.3
0.47	—	78.1 ± 1.8
0.95	—	75.3 ± 2.9
1.41	—	74.9 ± 2.9
1.90	—	77.9 ± 3.4
2.10	80.2 ± 2.4	—
5.36	77.7 ± 3.2	—
11.01	80.0 ± 2.7	—

3.2.5.2 Propiedades dieléctricas, ópticas y difusión de agua

Las propiedades dieléctricas para ambas series se estudiaron a través de la medición de la constante dieléctrica. La Figura 16 muestra la variación de la constante dieléctrica (ϵ) de las muestras como función del contenido de flúor. Pequeñas cantidades de flúor provocan una marcada disminución en la ϵ , desde un valor de 6.3 para la formulación pura DGEBA – MCDEA, hasta 5.2 para un contenido de 2 % p/p de F, para ambas series. La caída en el valor de ϵ se puede atribuir a la fuerte electronegatividad del flúor que genera momentos dipolares permanentes de los grupos CF_3 , reduciendo la constante dieléctrica.

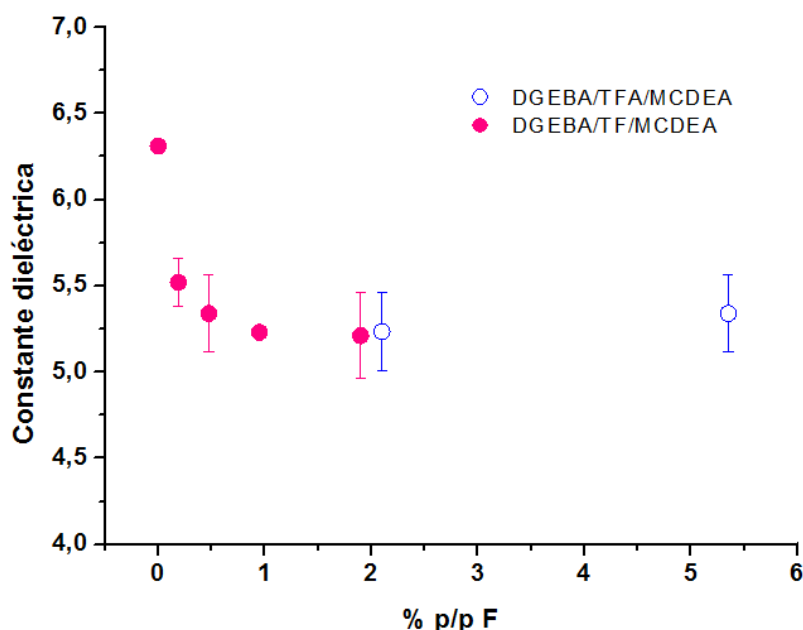


Figura 16. Variación de la constante dieléctrica en función del contenido de flúor para las dos series epoxi modificadas.

Las propiedades ópticas de los materiales fluorados fueron evaluadas mediante mediciones de espectroscopía UV – Visible e índice de refracción; los resultados se presentan en la Tabla 6. En la Figura 17 se muestra el espectro UV – visible para el sistema puro y ambas series de materiales fluorados: DGEBA-TFA-MCDEA y DGEBA-TF-MCDEA.

Tabla 6. Propiedades ópticas de las series epoxi modificadas

% p/p F	Muestra	Longitud de onda de corte (nm) ⁵	Transmitancia a 500 nm ⁶
0.00		392	60
	<i>DGEBA-TF-MCDEA</i>		
0.95	10 % p/p TF	378	66
1.90	20 % p/p TF	360	72
	<i>DGEBA-TFA-MCDEA</i>		
2.10	0.2/0.8	378	71
5.36	0.5/0.5	370	71
11.01	1/0	357	80

⁵ Definida como el punto en que la transmitancia es menor al 1%

⁶ Transmitancia UV a 500 nm, %

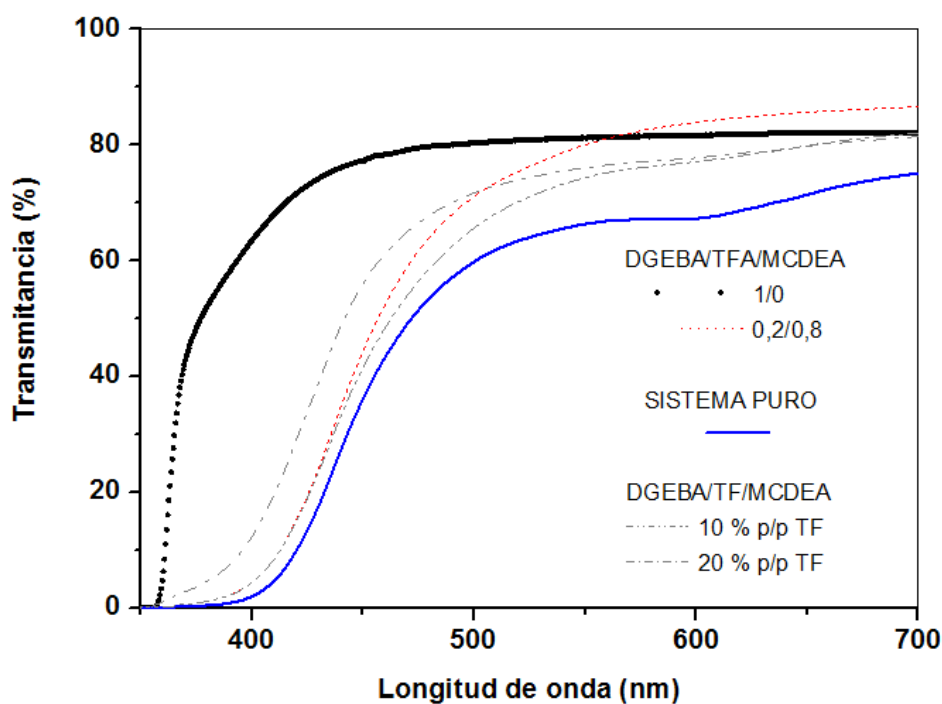


Figura 17. Espectro UV – visible para las series de sistemas modificados, comparados con el sistema puro

Ambas series muestran una buena transparencia en la región visible del espectro y la misma tendencia a aumentar la transparencia cuando se incrementa el contenido de flúor. En cada serie, cuanto mayor es el contenido de flúor, menor es la longitud de onda de corte y mayor la transparencia óptica. Por ejemplo, las formulaciones que contienen un 20 % p/p de TF muestran una longitud de onda de corte en 360 nm, 32 nm menos que el sistema puro; el material modificado con un 10 % p/p de TF, 18 nm menos que el sistema puro, indicando que el material con el mayor contenido de TF muestra la mejor transparencia en la región UV del espectro. La excelente transparencia óptica de estos materiales probablemente se deba a la presencia de los sustituyentes CF_3 del modificador. Además, un efecto secundario positivo de

los grupos CF_3 en la transparencia, es el debilitamiento de la fuerza cohesiva intermolecular debido a la baja polarizabilidad del enlace C–F, que entonces reduce la formación de complejos de transferencia de carga entre cadenas. [58]

En el caso de los materiales modificados con TF, la diferencia despreciable que existe entre los índices de refracción de la matriz epoxi termorrígida y el modificador, es otro factor a tener en cuenta cuando se evalúan las propiedades ópticas de los materiales finales. El índice de refracción de la red a conversión completa, medida a temperatura ambiente, es $n_\infty = 1.5880$. El valor correspondiente para el termoplástico fluorado, también a temperatura ambiente, es $n_{\text{TF}} = 1.5905$. Por lo tanto, estos materiales no han de exhibir dispersión de luz, lo cual abre la posibilidad para el desarrollo de aplicaciones ópticas y de comunicaciones. [59]

Los materiales fluorados muestran una baja absorción de agua, comparables al material sin flúor, a pesar de la caída de T_g inducida por la incorporación de especies fluoradas. Por ejemplo, la formulación que contiene 20 % p/p de TF absorbe sólo 1.47 % p/p de agua, comparado con el sistema puro, con 1.52 % p/p de agua. En la Figura 18 se muestran las curvas de absorción de agua obtenidas para el sistema puro y el sistema modificado con 20 % p/p TF. Las curvas se definieron como el porcentaje de aumento del peso de la probeta, respecto de la masa inicial, en función del tiempo de absorción de agua, expresado como la raíz cuadrada del tiempo, en $\text{h}^{1/2}$, sobre el espesor, en mm. Los resultados se obtuvieron a partir de muestras de 2 a 3 mm de espesor nominal.

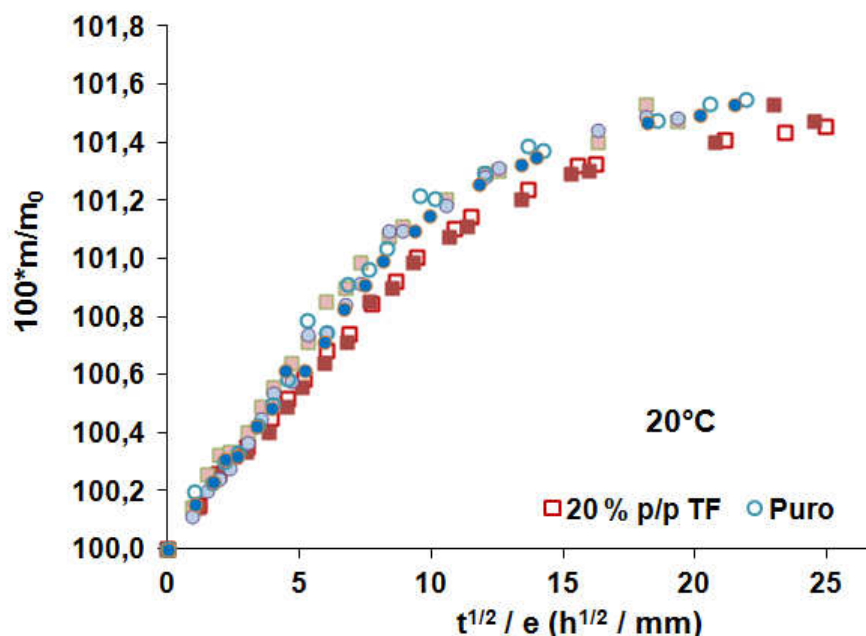


Figura 18. Curvas de difusión de agua para el sistema puro y modificado con 20 % p/p TF, con réplicas de cada uno. m es la masa de la muestra a un tiempo dado, m_0 es la masa inicial y e es el espesor de la probeta.

3.3 Conclusiones

Se sintetizaron dos series de polímeros termoestables basados en una resina epoxi modificados con grupos trifluorometilo, con diferentes arquitecturas moleculares y contenidos de flúor (entre 0.2 y 11% p/p).

Por un lado, se sintetizó un termoplástico fluorado (TF). Las mezclas DGEBA – TF presentan una completa miscibilidad a lo largo de todo el rango de composiciones. Las mediciones de DSC y FT – IR revelan que ocurre una reacción de eterificación entre el TF y los componentes de la matriz epoxi, durante el curado. Considerando los mecanismos catalítico y no catalítico, se modelaron las reacciones DGEBA – MCDEA para formulaciones modificadas con 20 % p/p de TF a diferentes temperaturas de curado. Durante el curado a 150 °C ocurren desviaciones de los resultados experimentales respecto de las predicciones. Se encontró que a esa temperatura, el alcance de la eterificación es mayor, conduciendo a un exceso de amina en la formulación que causa un aumento de la cinética de reacción. Las conversiones de gel resultaron mayores para los sistemas modificados. Esto es resultado de la alteración de la estequiometría provocada por la reacción de eterificación.

La relación entre T_g y la conversión epoxi se predijo para las formulaciones modificadas, considerando la mezcla como una solución durante el curso de la reacción.

Se investigaron las composiciones y la morfología de la sección transversal de muestras modificadas con 20 % p/p de TF en función de las condiciones de curado. Los análisis SEM – EDX muestran que el TF migra hacia la superficie libre al curar en presencia de aire, generando una estructura anisotrópica debido al enriquecimiento superficial generado por la migración. Se encontró también que la distribución resultante de TF es independiente de la temperatura de curado en el rango estudiado.

Por otro lado, se sintetizó una serie de redes epoxi empleando TFA como modificador, a partir de la reacción de TFA con DGEBA en diferentes relaciones de grupos epoxi / grupos amina. La cinética de reacción mostró un incremento de la velocidad para DGEBA – TFA en comparación con DGEBA – MCDEA debido a la orto-sustitución dietil y la sustitución de los átomos de cloro en MCDEA. La variación de T_g y x_{gel} con la conversión de epoxi para esta serie concuerda con la encontrada para la serie modificada con TF.

Ambas series de polímeros fluorados se caracterizan por una alta transparencia óptica, baja constante dieléctrica, así como la baja absorción de agua característica de las resinas epoxi. Estas características permitirían utilizarlos como recubrimientos para aplicaciones ópticas y en el campo de las comunicaciones.

4 Matrices epoxi modificadas con grupos perfluoroalquilo

El efecto de las cadenas perfluoroalquílicas en los polímeros es conocido por producir materiales con baja energía superficial, hidrofobicidad, oleofobicidad, características útiles a la hora de desarrollar, por ejemplo, productos autolimpiantes o recubrimientos funcionales con

aplicaciones en la microelectrónica, entre otras. [60] La capacidad de este tipo de agentes fluorados para modificar las características de las superficies, se debe a la posibilidad de acomodarse en estructuras ordenadas, siendo las propiedades resultantes una consecuencia tanto de la naturaleza química como de la morfología superficial.

Con el objetivo de promover la migración de especies fluoradas el reactivo utilizado como entrecruzante es del tipo poliéteramina. La utilización de entrecruzantes que generen redes más flexibles tiende a facilitar el movimiento de especies durante la reacción de entrecruzamiento. Se sintetizaron películas poliméricas parcialmente fluoradas a partir de monómeros fluorados (epoxi y/o ácido) y los precursores de la red (resina epoxi y diamina), y se analizaron las propiedades superficiales de las películas obtenidas con: a) el tipo de enlace monómero fluorado – precursor de la red, b) el contenido de flúor, y c) la presencia de nanopartículas de plata estabilizadas con una cadena perfluorada.

4.1 Materiales

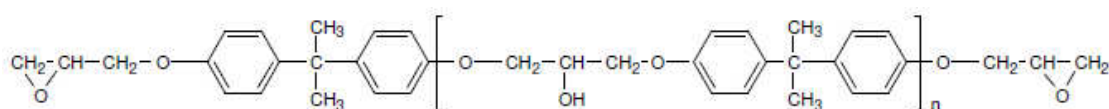
La red epoxi se basa en diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA, DER 332, Dow) de peso equivalente PE = 172.6 g/eq y el agente de entrecruzamiento seleccionado fue Jeffamine D-230 (JA, Huntsman).

El monómero epoxi fluorado 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,9,9,9-hexadecafluoro-8-(trifluorometilnonil)-oxirano (EpF-D3, Aldrich) se ha empleado para incorporar flúor en muy baja proporción en las redes epoxi – amina sintetizadas. Estas redes se modifican además con nanopartículas de plata estabilizadas con cadenas perfluoradas.

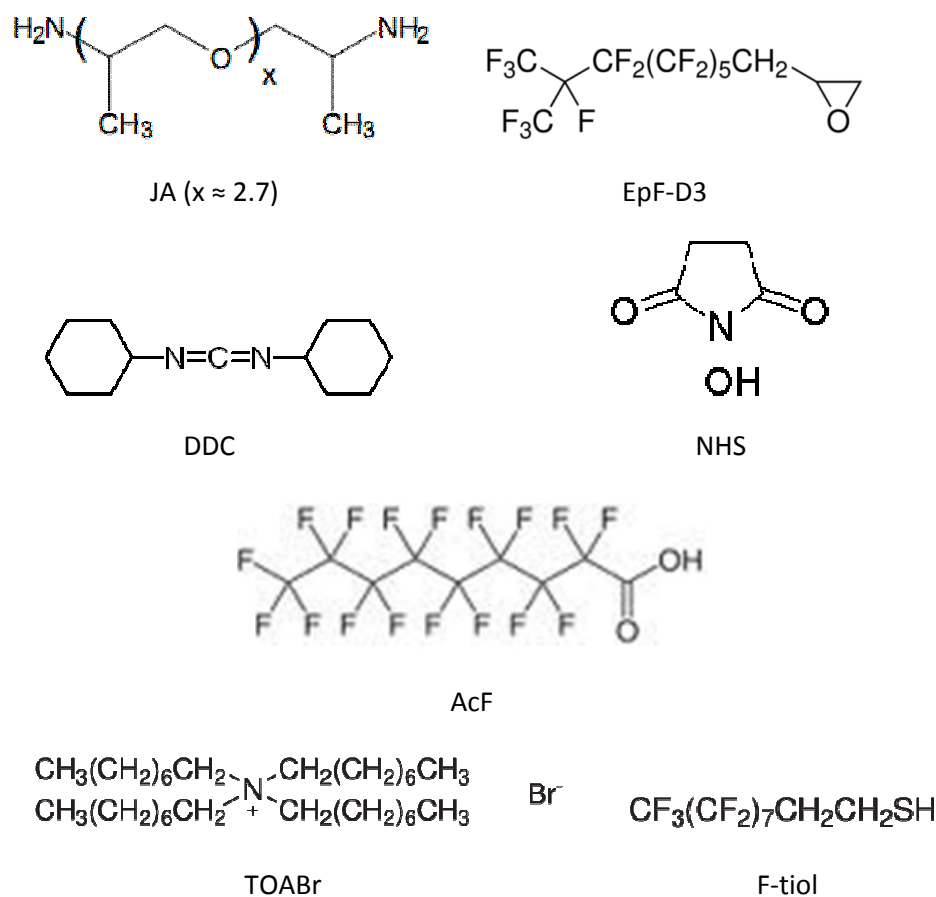
Para sintetizar nanopartículas de plata estabilizadas con un agente fluorado, se usó nitrato de plata (AgNO_3 , Cicarelli), bromuro de tetraoctilamonio (TOABr, Aldrich), borohidruro de sodio (NaBH_4 , Aldrich), como reactivos; 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluoro-1-decanotiol (F-tiol, Aldrich), como estabilizante; acetona (Cicarelli) y tetrahidrofurano (THF, Cicarelli), como solventes.

Otro de los monómeros fluorados que se empleó para incorporar flúor en la redes es el ácido perfluorononanoico (AcF, SynQuest Labs Inc.). Los reactivos necesarios para sintetizar el modificador a partir del ácido son: dicitlocarbodiimida (DCC, Aldrich), N-hidroxisuccinimida (NHS, Aldrich), jeffamine D-230 y diclorometano (DCM, Cicarelli) como solvente. Para obtener las redes se usan también los solventes tolueno y etanol.

En el Esquema 3 se presentan las estructuras de los reactivos descriptos.



DGEBA (DER 332, $n \approx 0.02$)



Esquema 3. Estructuras de los reactivos

La red epoxi – amina de base, sin flúor, se obtiene por la reacción en relación estequiométrica de DGEBA y JA. La reacción se lleva a cabo en estufa, durante 2 h a 100°C, y luego se poscura a 140 °C durante 45 – 60 min.

En el caso de las redes de base fluoradas, se sigue el procedimiento descrito en bibliografía. [61], [62], [63] No obstante, en el rango de composiciones en que se obtienen estas redes, con contenidos de flúor entre 0.05 y 0.2 % p/p, las reacciones se pueden desarrollar sin la presencia de solventes. También se mantiene la etapa de poscurado a 140 °C durante 45 – 60 min.

4.2 Redes epoxi modificadas con AcF

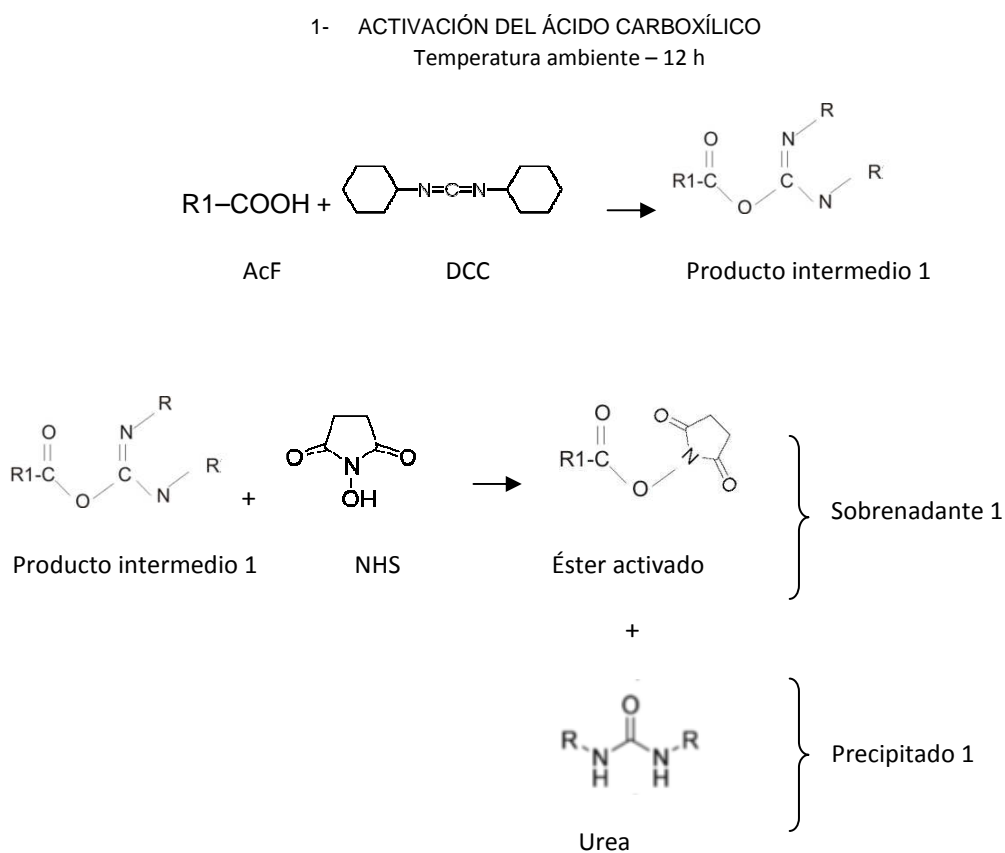
Miccio *et al.* [64] han estudiado la reacción entre ácidos carboxílicos fluorados y Jeffamine D-230 y encontraron que las propiedades hidrofóbicas de resinas epoxi modificadas con estos compuestos no mejoraban, aún cuando las especies fluoradas tienden a migrar a la superficie libre aire – polímero. El enlace iónico que se forma al reaccionar el ácido con el nucleófilo amino desfavorece las propiedades hidrofóbicas del producto final. J.J. Yoon *et al.* [65] han informado un procedimiento para obtener un compuesto con grupos amida partiendo de los reactivos ácido carboxílico y amina. El método implica la activación del ácido carboxílico con N-hidroxisuccinimida (NHS) usando diciclohexilcarbodiimida (DCC); el ácido activado luego es conjugado con la amina.

4.2.1 Obtención del modificador fluorado

El objetivo de esta etapa es obtener un modificador fluorado (MF), en el que el ácido carboxílico fluorado (AcF) y la amina polifuncional (JA) se encuentren unidos de forma covalente (grupo amida), para luego ser introducido en redes epoxi.

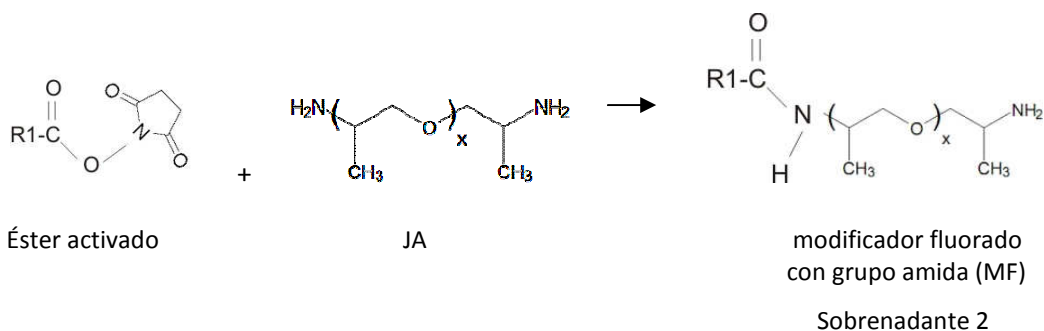
Se disuelven los reactivos DCC, NHS y AcF en relación de equivalentes 2:2:1, en diclorometano. La reacción procede a temperatura ambiente, con agitación, durante 12 h. Esta síntesis genera un producto secundario en forma de precipitado, esencialmente dicitclohexilurea (precipitado 1), y el producto deseado queda en el sobrenadante (sobrenadante 1). Este último es el éster activado que puede reaccionar con la amina formando enlaces amida, en lugar de enlaces iónicos, como hubiera ocurrido si se mezclaban directamente AcF y JA.

El producto heterogéneo de la reacción se filtra y al sobrenadante se le agrega JA en relación 2:1 con el AcF. La reacción nuevamente se desarrolla a temperatura ambiente, con agitación, durante 12 h. Una vez más, los productos son: un subproducto que precipita (precipitado 2), y un sobrenadante (sobrenadante 2), el cual se ha de recuperar purificado. Cada producto y subproducto de síntesis fue espectroscópicamente analizado. En el Esquema 4 se detallan las principales reacciones que tienen lugar durante la síntesis.



2- OBTENCIÓN DEL MODIFICADOR FLUORADO CON GRUPO AMIDA

Temperatura ambiente – 12 h



Donde R1: CF_3- (CF_2)₇- ; R:

Esquema 4. Reacciones principales que tienen lugar en la obtención del modificador fluorado

4.2.2 Caracterización del modificador fluorado

Se estudió la síntesis del modificador fluorado por FT – IR a fin de determinar si efectivamente ocurre la activación del ácido y se logran separar los productos y subproductos. En la Figura 19 se muestran los espectros IR de las distintas fases de la síntesis.

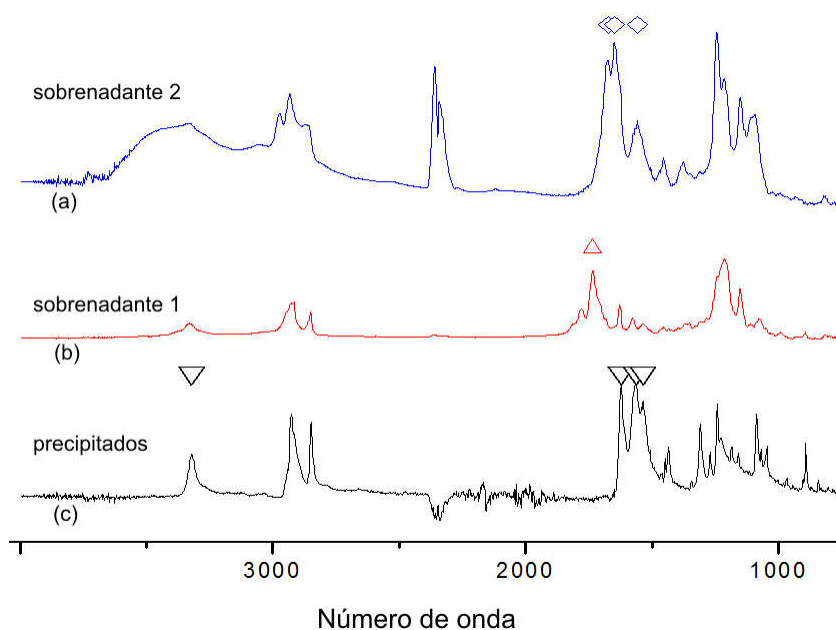


Figura 19. Espectro FT – IR de los sobrenadantes y precipitados en la síntesis del modificador fluorado. Se indican las señales de absorción de (◆) amida; (▲) éster activado y (▼) urea.

En la curva (b) se puede ver el espectro del sobrenadante 1 obtenido por la reacción del sistema AcF-DDC-NHS, luego de las primeras 12 h. La banda característica del monómero carboxílico AcF en $3580 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ desaparece, indicando que se ha consumido en la reacción. En cambio, aparece la banda del éster en $1780 - 1725 \text{ cm}^{-1}$. Las bandas de NHS en 1780 y 1703 cm^{-1} están superpuestas con las del éster, por lo que no ha de seguirse la evolución de esta especie en esta fase de la síntesis. En el precipitado 1 (curva c) se ven las

bandas características de la urea en 1622 cm^{-1} (amida I), 1567 y 1535 cm^{-1} (amida II), y entre 3400 y 3360 cm^{-1} (N–H).

El sobrenadante 2, producto de la reacción entre el éster activado y la JA, presenta las bandas características de amida (dos bandas entre $1630 - 1750\text{ cm}^{-1}$), restos de urea y NHS regenerado. El precipitado 2 todavía muestra restos de dicitclohexilurea, aparentemente disuelta en la primera etapa de síntesis, en el sobrenadante.

4.2.3 Síntesis de redes epoxi modificadas con MF

La obtención de placas epoxi con contenidos variables del modificador fluorado cuya síntesis se describió en el capítulo previo, consiste en disolver los reactivos MF y DGEBA empleando un 10 % p/p de tolueno y un 10 % p/p de etanol a modo de solventes. La mezcla se coloca en placa calefactora durante unos instantes para homogeneizar el sistema y evaporar el exceso de solvente. Posteriormente se agrega JA empleando una relación DGEBA – JA tal que $r = 1$. Se prepararon placas con contenidos de 0.1, 0.25 y 0.5 % p/p de flúor. Los cálculos suponen que todo el AcF utilizado para obtener el MF fue incorporado en la síntesis.

El ciclo de curado es de 2 h a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un post curado de 2 h a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, en estufa. La reacción ocurre en recipientes cerrados para evitar pérdidas de la amina durante el calentamiento.

4.3 Redes epoxi modificadas con nanopartículas fluoradas (FNPs)

4.3.1 Síntesis de FNPs de plata

Se empleó el método de Brüst [66] para sintetizar nanopartículas de plata recubiertas con el F-tiol. Se mezclan 36 ml de una solución acuosa de AgNO_3 (0.03M) con 24,5 ml de una solución de TOABr (0.2M) en acetona y se agita durante 1 h. Se añaden 250 μL de F-tiol y se deja agitar durante 5 min. Por último se agregan 30 ml de solución acuosa de NaBH_4 (0.44M) y se agita durante 15 a 18 h. Las partículas precipitadas se recuperan por centrifugación en un sistema agua/acetona. Luego, se dispersan en acetona y en THF.

4.3.2 Caracterización de las FNPs

Se observó una considerable variabilidad en el comportamiento de diferentes lotes de síntesis de FNPs. Los productos dispersados en acetona no se mostraron estables en el tiempo, produciéndose la precipitación de las partículas a partir del transcurso de 2 o 3 meses.

Se realizaron dos síntesis de nanopartículas siguiendo el método descrito en el capítulo 4.3.1, que se denominarán S1 y S2. Las FNPs producidas en la síntesis S1 se dispersaron en acetona. Luego de transcurridos 3 meses, comenzó a verse la formación de agregados y más tarde, la precipitación de partículas. Las FNPs obtenidas de la síntesis S2 se dispersaron en THF sólo en parte, quedando un precipitado sin dispersar. Se denominará $S1_0$ al producto recién obtenido de S1, y $S1_{\infty}$ al producto de S1 luego de transcurrido un año. Con $S2_D$ se indicará el producto de S2 dispersado en THF, y con $S2_P$ al producto precipitado de la misma síntesis S2.

4.3.2.1 Estudios espectroscópicos

En la Figura 20 se muestran los espectros FT – IR de los diferentes lotes de FNP: S1₀, S1_∞, S2_D y S2_P. En la Tabla 7 se detallan las asignaciones de los picos encontrados. [67] En primer lugar, se destaca la ausencia de la señal en 2548 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento del enlace S–H (ν S–H), lo que indicaría la ausencia de tioles no adheridos a las partículas. No obstante, una pequeña cantidad de estos grupos libres podría no ser detectable a causa de la débil señal que emiten, por lo que la técnica no es concluyente en cuanto a la ausencia de tioles libres. Las señales entre 1000 y 1300 cm⁻¹ corresponden a la cadena fluorada del F-tiol; están presentes en todas las muestras excepto en S1_∞. En esta muestra, la presencia de partículas aglomeradas concuerda con la ausencia del estabilizante F-tiol, pero no ocurre así en la S2_P, donde la dispersión no se alcanzó a pesar de la presencia del componente fluorado. Las señales entre 2800 y 3000 cm⁻¹ corresponden a los grupos CH₂ y CH₃. En este rango, el F-tiol puede aportar señal sólo a la intensidad de los grupos CH₂, pero no al pico encontrado en 2954 cm⁻¹, el cual es asignado al estiramiento asimétrico planar del grupo CH₃. De manera que la presencia del pico en 2954 cm⁻¹ sólo puede deberse a la presencia de TOABr como impureza. De hecho, en el espectro IR de las FNPs no purificadas (procedimiento sin la etapa de centrifugación), mostrado en la Figura 21, se ve esta señal amplificada respecto del resto. Los productos de S1 no presentan esta señal.

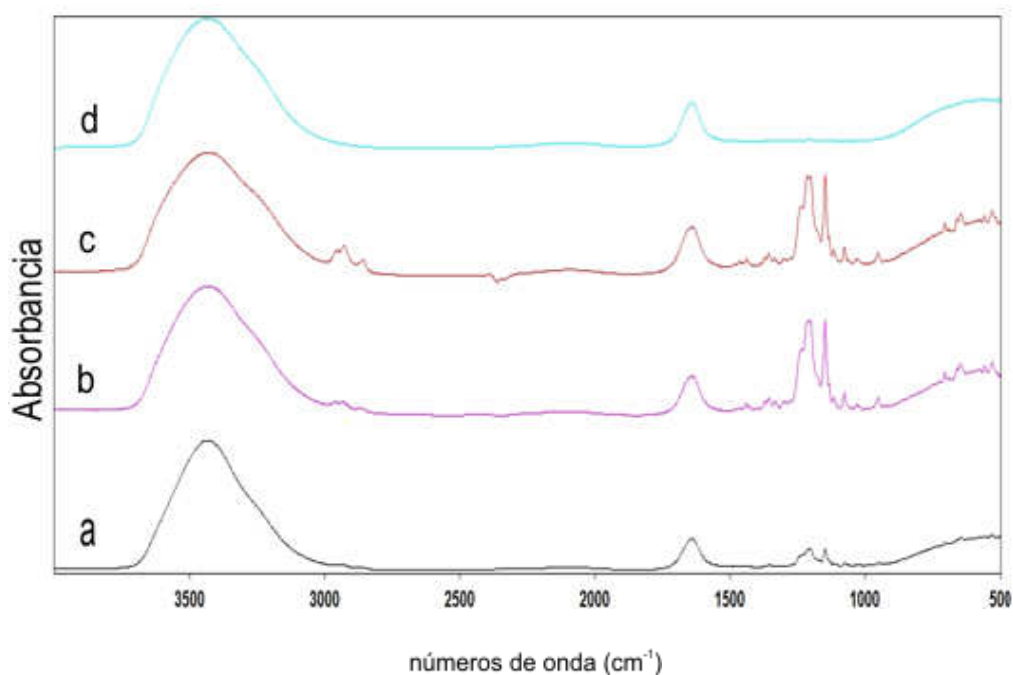


Figura 20. Espectro FT – IR de FNPs de a) S1₀; b) S2_P; c) S2_D; d) S1_∞.

Tabla 7. Asignación de bandas de absorción infrarroja en el rango medio (MIR).

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación de bandas
2945	ν _a CH ₂
2548	ν S–H
1445, 1436	ν _a CF ₂ , δ CH ₂ , ν CF ₂ (A ₂ [*])
1375, 1372	ν CF ₂ (ax [*])
1355	ν _s CF ₂ (A ₁) + ω CF ₂ (A ₂)

1340, 1338	ν CF ₂ (ax*)
1255, 1247	ν CF ₂ (pd*), γ CF ₂ , ν CF ₂ (E ₁ *)
1229	δ CCC, ν CC
1220, 1219, 1215	ν_a CF ₂ (E ₁ *), ν CF ₂ (E ₁ *)
1156, 1154	ν_s CF ₂ (E ₁ *), ν_s CF ₂ (pd*), δ CF ₂
1136, 1135	ν_a CF ₂
1115	ν C–C (trans planar)
1080	ν C–C (gauche)
1068, 1067	ν C–C (trans planar)

*Ver referencia [67]

A la luz de los resultados mencionados, se puede decir que: i) S1₀ da un producto bien purificado, con un cierto contenido del componente fluorado, se puede utilizar para modificar las redes; ii) S1_∞ no muestra contenido de flúor y no se dispersa, por lo que no es apta para efectuar la modificación de redes; iii) S2_D contiene flúor y no está perfectamente purificada, pero se podría emplear en la modificación de las redes; iv) S2_P contiene flúor pero no se dispersa adecuadamente, se prefiere no emplearla en la modificación de redes.



Figura 21. Espectro FT – IR de la FNP sin purificar (curva 4) y purificadas (S2_D: curva 3; S2_P: curva 2; S1₀: curva 1).

El espectro UV – Vis de S1₀, Figura 22, muestra una banda en 440 nm, indicando la presencia de partículas de plata esféricas, con una distribución de tamaños ancha.

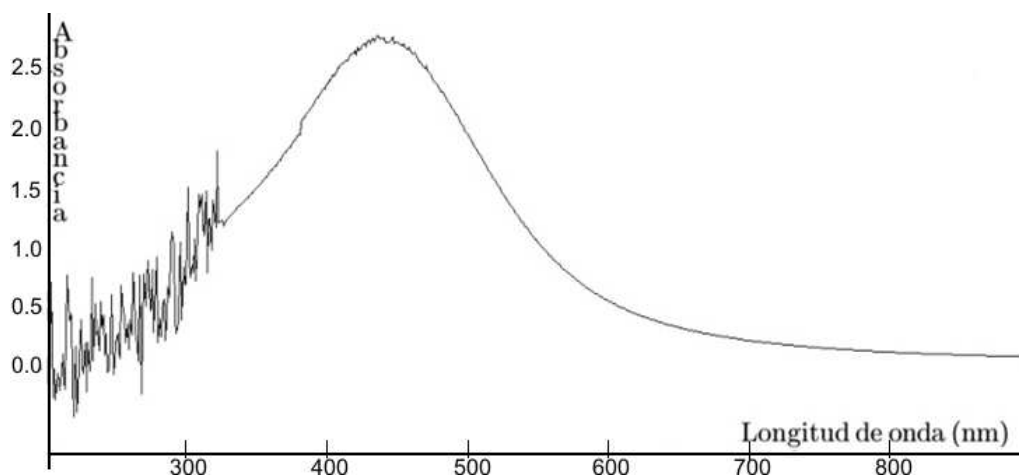


Figura 22. Espectro UV – VIS de S1₀.

4.3.2.2 *Determinación de la composición*

Se realizaron estudios termogravimétricos de las FNP_s de plata (S1₀) en atmósfera de aire para asegurar la descomposición de la materia orgánica y se calculó la relación másica Ag – materia orgánica suponiendo que las partículas están recubiertas por las cadenas fluorocarbonadas del F-tiol y que el residuo de coloración plateada que queda luego del ensayo es Ag⁰. Esta relación da entre 24% y 30% de materia orgánica. La relación molar Ag/R (donde R es la cadena fluorocarbonada) variaría entre 1,4 y 1,9. Esto equivale a decir, relaciones Ag/C en el rango 0.14 – 0.19, o F/Ag entre 8.9 – 12.1, ya que cada cadena fluorocarbonada del F-tiol tiene 10 átomos de carbono y 17 de flúor.

En la Tabla 8 se muestran las relaciones atómicas obtenidas experimentalmente mediante XPS para las FNP_s y los valores teóricos correspondientes al F-tiol. Si bien la relación F/S no concuerda exactamente con el valor teórico, hay que tener presente que el límite de detección del equipo empleado se halla alrededor del 3% atómico. La intensidad de la señal aportada por el S es suficiente para dar un valor cuantitativo cercano al verdadero, pero la cuantificación de los elementos que se encuentran en tan baja concentración es bastante imprecisa para establecer cálculos rigurosos. También la concentración de Ag es bastante baja y los errores porcentuales en este elemento son mayores que en el resto.

Tabla 8. Porcentajes y relaciones atómicas en FNP_s medidos por XPS.

	Ag (%)	S (%)	F (%)	C (%)	F/C	F/Ag	Ag/C	F/S
FNP _s (Experimental)	7.2	2.4	52.2	38.2	1.4	7.25	0.19	22
F-tiol (Teórico)		3.6	60.7	35.7	1.7		–	17
Error (%)	–	–	–	–	17.6		–	29.4

A fin de comparar los resultados obtenidos por TGA y XPS, se calcularon las relaciones F/C, F/Ag y Ag/C. La relación Ag/C obtenida de los resultados de XPS concuerda con el límite superior establecido por TGA, de modo que los resultados Ag – materia orgánica son confiables. La relación F/Ag en cambio, presenta cierta discrepancia, debido al error en F/C respecto del valor teórico calculado para el F-tiol.

La diferencia entre los valores teóricos y experimentales (XPS) de F/C se podría explicar por la presencia de cadenas carbonadas provenientes de un precursor de la síntesis de FNPs (como el TOABr), debido a defectos en el proceso de purificación de las partículas. Al respecto, entonces, si se asumiera que la concentración de F define la cantidad de cadenas de F-tiol presentes, puesto que los átomos de flúor sólo son incorporados a través de este compuesto, y se usara el valor experimental de Ag hallado por XPS, los cálculos indicarían que hay 2.3 átomos de plata por cada cadena fluorocarbonada, c_{FC} (ver Ecuación 8):

Ecuación 8

Sobre un total de 100 átomos:

$$\frac{52.2 \text{ átomos } F}{17 \text{ átomos } F / c_{FC}} = 3.07 c_{FC}$$

$$\frac{7.2 \text{ átomos } Ag}{3.07 c_{FC}} = 2.3 \text{ átomos } Ag / c_{FC}$$

En tal caso, mirando el valor experimental de C, quedaría un 7.5% de átomos de C (ver Ecuación 9) que no pertenecería a la cadena fluorocarbonada del F-tiol y provendría de alguna otra especie empleada durante la síntesis, por ejemplo, TOABr.

Ecuación 9

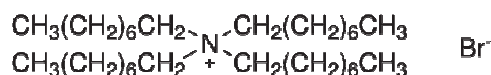
$$\frac{F}{C_{teórico}} = 1.7 = \frac{52.2 \text{ átomos } F}{30.7 \text{ átomos } C_{teórico}} \rightarrow C_{experimental} = 38.2 \text{ átomos } C$$

$$\frac{38.2 - 30.7}{100 \text{ átomos } totales} = 7.5 \text{ átomos } C / 100 \text{ átomos } totales \text{ pertenecientes}$$

a especies diferentes de F-tiol

El espectro FT – IR de estas muestras (Figura 20, S1₀) apenas revela la existencia de grupos CH₂ o CH₃. En el caso que TOABr fuese el contaminante, habría 0.225% de moléculas de TOABr, que aportan un 5.4% de grupos CH₂ respecto del total de átomos de carbono (ver Ecuación 10). La contribución de este bajo porcentaje de grupos a la intensidad en 2945 cm⁻¹ de FT – IR es consistente con la apenas perceptible señal en ese rango.

Ecuación 10



$$\frac{32 \text{ átomos C}}{\text{molécula TOABr}} \rightarrow \frac{7.5 \text{ átomos C}}{100 \text{ átomos totales}} \cdot \frac{0.225 \text{ moléculas TOABr}}{\frac{32 \text{ átomos C}}{\text{molécula TOABr}}} = \frac{0.225 \text{ moléculas TOABr}}{100 \text{ átomos totales}}$$

$$\frac{24 \text{ grupos CH}_2}{\text{molécula TOABr}} \cdot \frac{0.225 \text{ moléculas TOABr}}{100 \text{ átomos totales}} = \frac{5.4 \text{ grupos CH}_2}{100 \text{ átomos totales}}$$

El análisis termogravimétrico muestra dos máximos en la velocidad de degradación, como se puede observar en la Figura 23, con temperaturas de 229 °C y 301 °C. Los resultados de la literatura concuerdan con que el residuo del análisis termogravimétrico es el metal puro y no su óxido y la pérdida de masa ocurre en el rango de temperaturas comprendido entre 180 y 330 °C tanto de manera gradual como en etapas [68], [17], [69].

En este caso la pérdida de las moléculas adsorbidas F-tiol se produciría por la desorción de las cadenas fluoradas y la formación de disulfuros de manera gradual y en etapas debido a la baja volatilidad de los disulfuros fluorados.

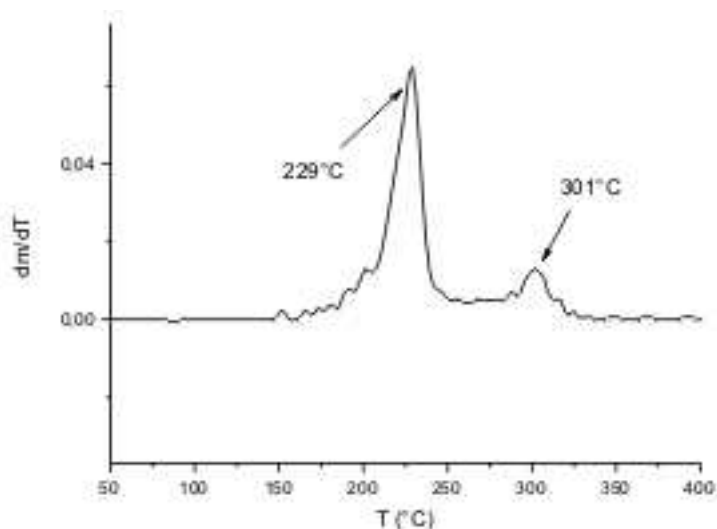


Figura 23. Derivada de la masa respecto de la temperatura obtenido a partir del termograma de FNPs.

4.3.2.3 *Determinación del tamaño de partícula*

Imágenes de TEM de las nanopartículas obtenidas de S1₀ (cuyo espectro UV – VIS se muestra en la Figura 22) se muestran en la Figura 24. Se puede observar que las FNPs son esféricas y poseen un diámetro medio de 8 a 10 nm.

El hecho de que en distintos lotes de síntesis se hayan obtenido productos con características de solubilidad no reproducibles, sugiere que existe un factor en el proceso de obtención y recuperación del producto, que no ha sido identificado aún. Similares inconvenientes han sido informados en literatura: Korgel *et al* [70] sintetizaron FNPs de plata y las dispersaron en acetona y en CO₂ supercrítico; sin embargo, Kimizuka *et al*. [16] realizaron el mismo proceso de síntesis y no consiguieron la redispersión. En este caso, Kimizuka *et al*. explicaron la solubilidad encontrada por Korgel por la insuficiente purificación de las NPs, de modo que la fisorción del estabilizante fluorado o la permanencia de agente de transferencia de fases residual condujera al comportamiento informado. En cambio, Kimizuka *et al*. [16] y

Murray *et al.* [17] trabajaron con estabilizantes fluorados logrando dispersar las FNPs en solventes fluorados, pero no en solventes orgánicos. Por otra parte, Schiffrin *et al.* [71] encontraron que en la técnica de síntesis de NPs en dos fases, donde se usa TOABr, los procedimientos comúnmente utilizados para la purificación de las NPs no eliminan por completo el TOABr, sino que persiste como impureza en un bajo porcentaje (1%).

Estos antecedentes sugieren que las FNPs sintetizadas en este trabajo que se han dispersado en acetona y en THF, contendrían TOABr residual en una cantidad tal que permite modificar su solubilidad.

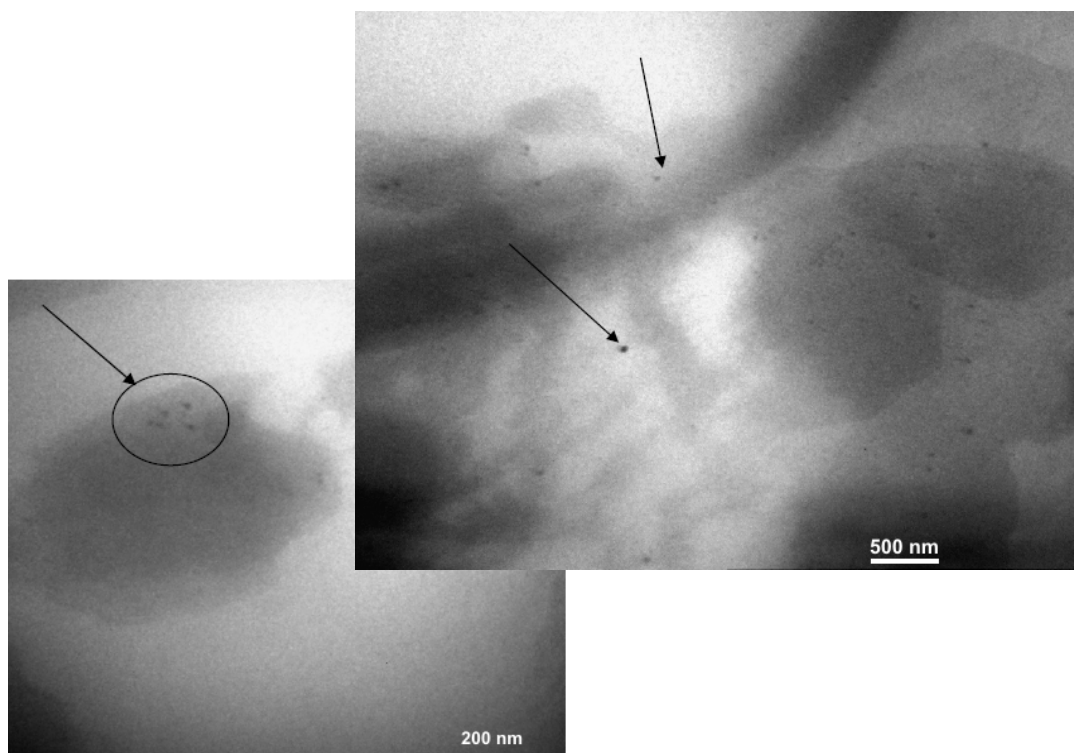


Figura 24. Imágenes de TEM de FNPs

4.3.3 Síntesis de redes epoxi modificadas con FNPs

Las FNPs dispersas en acetona, se mezclaron con DGEBA deshidratada. Se evaporó el solvente en estufa a 100 °C durante al menos 2 horas. Luego se completó el proceso de eliminación de solvente en estufa de vacío a 80 °C durante un día. Esta DGEBA modificada con FNPs se utilizó para obtener la matriz epoxi de la forma descrita en el capítulo 4.1, pudiendo agregarse, o no, EpF-D3 en la etapa inicial. De esta forma, se obtienen placas epoxi que contienen FNPs y placas epoxi fluoradas con EpF-D3 que además contienen FNPs. Se prepararon muestras con 0.1 % p/p de flúor proveniente de EpF-D3 y 3 ml/g DGEBA de una dispersión de FNPs (D_{FNPs}); muestras con solo 3 ml/g DGEBA de FNPs, otras con 6 ml/g DGEBA, 20 ml/g DGEBA y 40 ml/g DGEBA. Las placas han sido denominadas según se indica en la Tabla 9 en virtud del contenido de los diferentes modificadores fluorados.

Tabla 9. Nomenclatura de las redes modificadas con FNPs²

Denominación	Descripción
FE-01	Red epoxi modificada con EpF-D3. Concentración: 0.1% p/p F.
Combinada (FE-01-3-NP)	Red epoxi modificada con EpF-D3 y FNPs (3 ml de D_{FNPs}/g DGEBA). Concentración: 0.14% p/p F.
FE-3-NP	Red epoxi modificada con 3 ml de D_{FNPs}/g DGEBA. Concentración: 0.04% p/p F.
FE-6-NP	Red epoxi modificada con 6 ml de D_{FNPs}/g DGEBA. Concentración: 0.08% p/p F.
FE-20-NP	Red epoxi modificada con 20 ml de D_{FNPs}/g DGEBA. Concentración: 0.27% p/p F.
FE-40-NP	Red epoxi modificada con 40 ml de D_{FNPs}/g DGEBA. Concentración: 0.55% p/p F.

4.4 Caracterización de redes epoxi modificadas con grupos perfluoroalquilo

Las redes epoxi modificadas con los diferentes compuestos perfluoroalquílicos se analizaron en términos de sus propiedades superficiales: composición, morfología y ángulos de contacto. Con el fin de identificar los materiales y compararlos, en la Tabla 10 se resume la nomenclatura a emplear de aquí en más.

Tabla 10. Resumen para la identificación de las redes

Denominación de la red	Agente perfluoroalquílico	Modificador	% p/p F	Descripción de la síntesis
FE				
FE-005	EpF-D3	EpF-D3	0.05	[61]
FE-01	EpF-D3	EpF-D3	0.10	[61]
FE-02	EpF-D3	EpF-D3	0.20	[61]
FE-A				
FE-A-025	AcF	MF	0.25	Cap. 4.2
FE-A-05	AcF	MF	0.50	Cap. 4.2
FE-A-1	AcF	MF	1.00	Cap. 4.2
FE-NP				
Combinada	EpF-D3 –	EpF-D3 –	0.141	Cap. 4.3

² El cálculo del contenido másico de flúor en las muestras modificadas con FNPs se explica más adelante

	F-tiol	FNPs		
FE-3-NP	F-tiol	FNPs	0.041	Cap. 4.3
FE-6-NP	F-tiol	FNPs	0.082	Cap. 4.3
FE-20-NP	F-tiol	FNPs	0.270	Cap. 4.3
FE-40-NP	F-tiol	FNPs	0.550	Cap. 4.3

4.4.1 Determinación de la composición y ángulos de contacto

La medición de los ángulos de contacto es una forma simple y efectiva de determinar el efecto de la modificación realizada en el comportamiento superficial. Esta técnica permite detectar cambios en la composición y/o morfología de la superficie, a través del aumento, la disminución o la invariabilidad del AC.

En la Tabla 11 se presentan los valores de ángulos de contacto medidos para las diferentes redes epoxídicas modificadas con grupos perfluoroalquilo, empleando agua como líquido de prueba, junto con la concentración atómica de C y F hallada por XPS, la relación F/C y el enriquecimiento superficial calculado como $F/C_{(experimental)} / F/C_{(teórico)}$; donde los valores experimentales son los obtenidos por XPS y los teóricos que se calculan a partir de la formulación, son valores globales.

Tabla 11. Composición y AC de redes modificadas con grupos perfluoroalquilo

<i>Red</i>	<i>AC (°)</i>	<i>C (%)</i>	<i>F (%)</i>	<i>Ag (%)</i>	<i>F/C</i>	<i>Enriquecimiento superficial en F</i>
<i>Pura</i>	74.9 ± 2.6	77.8	–	–	–	–
<i>FE-005</i>	81.8 ± 4.3	73.2	1.0	–	0.0136	28
<i>FE-01</i>	87.8 ± 2.0	67.2	12.0	–	0.1786	190
<i>FE-02</i>	94.4 ± 2.6	65.1	18.8	–	0.2888	154
<i>FE-A-025</i>	82.9 ± 2.0	79.1	0.90	–	0.0114	5.1
<i>FE-A-05</i>	83.1 ± 2.2	78.7	1.6	–	0.0203	4.5
<i>FE-A-1</i>	83.5 ± 2.5	77.2	2.5	–	0.0324	3.6
<i>Combinada</i>	96.3 ± 1.0	60.3	27.2	0.12	0.4511	132.7
<i>FE-3-NP</i>	77.8 ± 1.9	71.3	11.3	0.80	0.1585	63.4
<i>FE-6-NP</i>	82.9 ± 2.7	72.6	5.0	0.75	0.0689	11.5
<i>FE-20-NP</i>	82.9 ± 2.3	67.2	12.0	1.00	0.1786	9.4
<i>FE-40-NP</i>	88.7 ± 4.4	68.2	12.3	0.29	0.1803	4.6

El valor teórico F/C para la serie FE-NP se obtuvo por comparación con el contenido de plata hallado para la muestra FE-40-NP, a través de mediciones de TGA. El residuo del análisis termogravimétrico realizado en atmósfera de aire (en presencia de oxígeno) es plata (Ag⁰), como se ha explicado en el capítulo 4.3.2. A partir de los resultados hallados sobre la composición de las nanopartículas en ese capítulo, conociendo el contenido de plata se puede inferir la cantidad de cadenas fluorocarbonadas asociadas en las FNPs y, por ende, el contenido de flúor en la red. El TGA realizado para FE-40-NP dio como resultado un contenido

de 1.87% de Ag°. Como la relación molar Ag/R (donde R representa la cadena carbonada del F-tiol) había arrojado un resultado entre 1.4 y 1.9, entonces, combinando los datos de la Tabla 12 con la Ecuación 11 se obtiene:

Ecuación 11

$$\frac{\frac{mol_{Ag}}{g_{FE-NP}}}{\frac{mol_{Ag}}{mol_R}} = \frac{mol_R}{g_{FE-NP}} \quad \frac{mol_F}{g_{FE-NP}} = 17 \cdot \frac{mol_R}{g_{FE-NP}}$$

$$\frac{mol_{C'}}{g_{FE-NP}} = 10 \cdot \frac{mol_R}{g_{FE-NP}} \text{ donde } C' \text{ son los moles de } C \text{ provenientes del F-tiol}$$

$$\frac{F}{C} = \frac{\frac{mol_F}{g_{FE-NP}} \cdot g_{FE-NP}}{\frac{mol_{C'}}{g_{FE-NP}} \cdot g_{FE-NP} + \frac{mol_{C''}}{g_{FE}} \cdot g_{FE}}$$

donde C'' son los moles de C provenientes de la red y se calculan con los datos de la Tabla 22

y los gramos de FE se calcula como:

$$g_{FE} = g_{FE-NP} - g_{Ag^\circ} - g_{F-tiol} \quad g_{F-tiol} = \frac{mol_R}{g_{FE-NP}} \cdot g_{FE-NP} \cdot M_{F-tiol}$$

g_{Ag} se obtiene del ensayo de TGA, pues es la masa residual.

Tabla 12. Datos para el cálculo del número de átomos de carbono en la red pura

x	Mol C _x /mol _x	Mw _x (g/mol)	Masa _x (g) para r = 1	Mol C _x /g _x
DGEBA	21.324	348.4	1	0.0612
JA	11.1	230	0.33	0.0159
FE (r = 1)	—	—	1.33	0.0500
0.0500 = (0.0612+0.0159)/1.33				←

Los resultados de estos cálculos indican que las relaciones teóricas F/C de las diferentes FE-NP son los que se indican en la Tabla 13.

Tabla 13. Relaciones F/C teóricas para las FE-NP

Muestra	F/C TEÓRICO
FE-3-NP	0.002 – 0.003
FE-6-NP	0.005 – 0.007
FE-20-NP	0.016 – 0.022

El rango de F/C surge del rango en los resultados de TGA para las FNPs (Ag/R = 1.4 – 1.9)

En términos generales, se puede observar que el enriquecimiento superficial en flúor aumenta a bajos contenidos de este elemento. En el caso de las redes modificadas con EpF-D3 esto es cierto con la excepción de la muestra FE-005, la cual presenta un valor de enriquecimiento bajo comparado con su serie, pero aún mucho más alto que la serie de redes modificadas con AcF. En las otras muestras de esta serie (FE) se obtuvieron los valores más altos de enriquecimiento de todas las series analizadas. Probablemente este comportamiento esté relacionado con el bajo contenido de flúor en esta serie de redes. Este fenómeno se ha observado en sistemas de poliésteres fluorados, en donde se informó que el enriquecimiento superficial disminuía a medida que el contenido de flúor incorporado aumentaba. [72] La presencia de grupos perfluorados en la superficie del material impediría la migración adicional de especies fluoradas hacia la misma cuando el contenido de flúor en el seno del material alcanza un valor crítico.

La serie FE-A presenta la particularidad de variar muy poco su relación F/C y su enriquecimiento para los contenidos máxicos de flúor estudiados. A pesar de haber duplicado el porcentaje máxico de flúor en las sucesivas muestras, las relaciones atómicas F/C en superficie no presentan cambios importantes y el ángulo de contacto refleja este hecho, siendo prácticamente invariable. El cambio que se logra en el AC al agregar flúor en la serie FE-A es el mismo que se consigue con un contenido de 0.05% p/p de EpF-D3.

El hecho de que la relación F/C y los AC no cambien en la serie FE-A puede deberse a los errores experimentales implicados en la preparación de las muestras; tras los sucesivos pasos de purificación (filtrados, lavados, trasvases, etc.) es posible que finalmente, en la práctica, existan especies de JA con grupos perfluoroalquilo en ambos extremos. La invariabilidad del AC podría deberse a dos efectos contrapuestos: los grupos amida son polares, mientras que los grupos perfluoroalquilo no lo son. De todos modos, es notable el hecho de que un pequeño porcentaje de flúor como el 0.25 % p/p sea suficiente para incrementar el ángulo de contacto en un 10%. Esto da cuenta de la efectividad de la presencia de las especies fluoradas en la superficie.

Con respecto a las FE-NPs, se observa un enriquecimiento creciente a menores contenidos de flúor, como en el resto de las series. El valor de enriquecimiento de la muestra Combinada es del orden de los valores de la serie FE, dejando claro el destacable efecto que produce el modificador EpF-D3 en la red.

En la Figura 25 se concentran todos los resultados de AC y muestra la variación de los mismos con la relación F/C para las diferentes series de redes modificadas. En la misma se muestran los AC de la serie FE (cuadrados), de la serie FE-A (triángulos) y de la serie FE-NP (círculos). En esta última serie se indica el volumen de D_{FNPs} en ml/gDGEBa añadido en la preparación, para identificar rápidamente de qué muestra se trata. Con un rombo se indica el AC de la red pura. Además, para comparar el efecto que produce añadir FNPs y EpF-D3 en simultáneo en la muestra, se calculó un valor teórico de AC como la suma del exceso respecto

de la red pura generado por la adición de 3 ml/gDGEBA de D_{FNPs} más el exceso respecto de la red pura generado por la adición de 0.1 % p/p de F proveniente de EpF-D3 (ver Ecuación 12).

Ecuación 12

$$AC_{combinada}^{teórico} = AC_{FE-01} - AC_{red\ pura} + AC_{FE-3-NP} - AC_{red\ pura}$$

Todos los AC de las muestras modificadas son mayores que los de la red pura. Tal como se discutió previamente, la serie FE muestra una tendencia prácticamente lineal de AC en función de F/C (ya se discutió esta tendencia en el capítulo 4.4.1). La serie FE-A, como se indicó anteriormente, no presenta variaciones apreciables del ángulo de contacto, por otra parte la diferencia en el contenido de F superficial (F/C) es bajo en comparación con los valores obtenidos y prácticamente constante en las tres muestras analizadas.

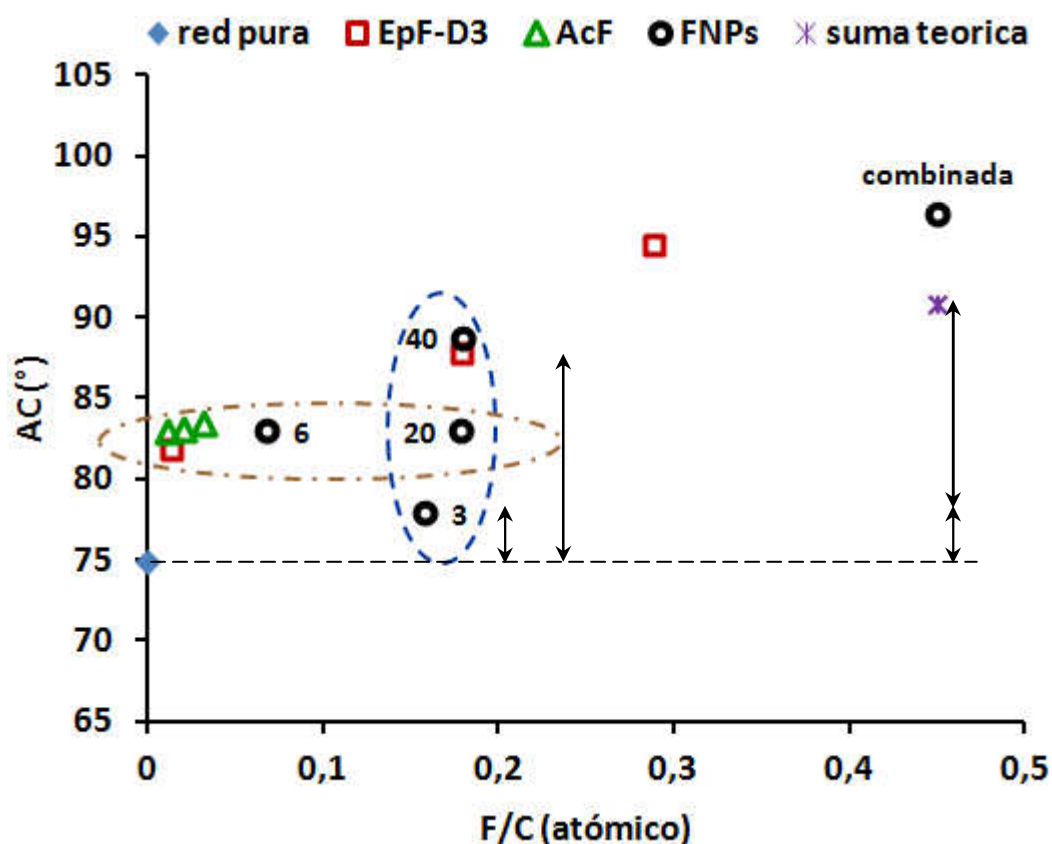


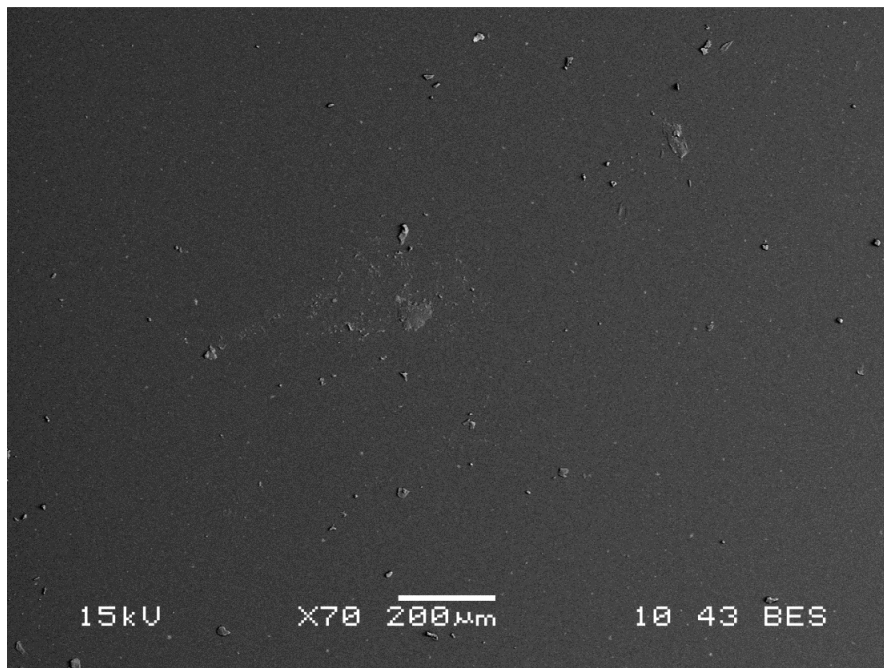
Figura 25. Ángulos de contacto en función de la relación atómica F/C (XPS) para las diferentes series de redes modificadas. Se indican con números los valores de D_{FNPs} en ml/gDGEBA correspondientes en la serie FE-NP. Con un asterisco se muestra el AC teórico (Ecuación 12) de la muestra combinada.

La muestra Combinada presenta un valor experimental de AC algo mayor que el valor que se obtendría de sumar el incremento del AC respecto de la red pura, ocasionado por los diferentes modificadores, EpF-D3 y FNPs, el primero aportando 0.1 % p/p de F y el segundo, 3ml/gDGEBA de D_{FNPs} . La particularidad de los datos mostrados en la Figura 25 es que existen valores similares de AC para muestras con diferente relación F/C, señalado con una elipse orientada horizontalmente (raya-punto) y muestras con diferentes valores de AC para similares valores de F/C, señalado con una elipse orientada verticalmente (línea punteada).

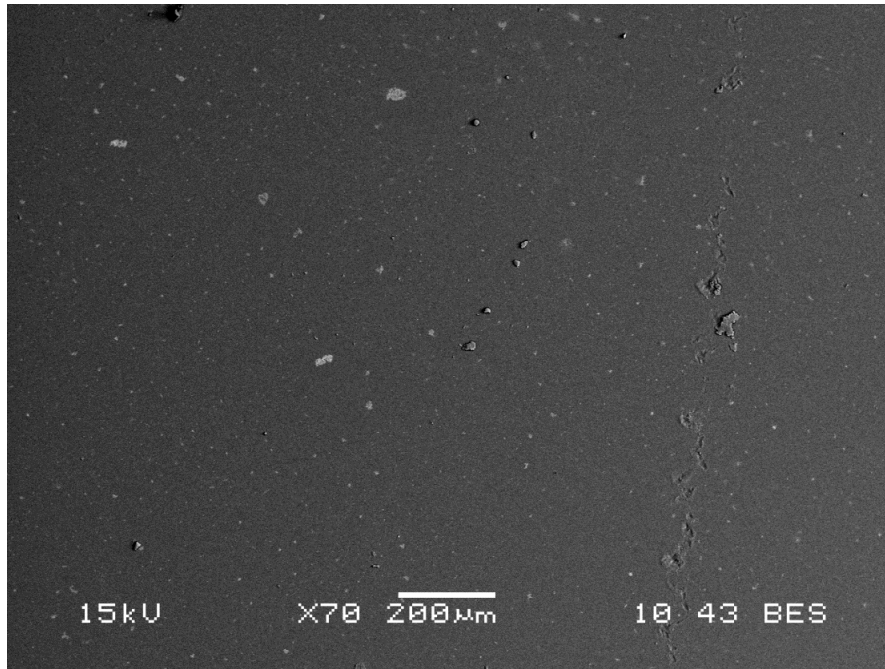
Mientras que la adición de diferentes porcentajes máxicos de AcF genera el mismo efecto que 0.05 % p/p de F por medio de EpF-D3, la adición de 6 ml de D_{FNPS} también produce un incremento de alrededor del 10% en el AC. Entre la serie FE-A y la muestra FE-005 los resultados son consistentes, pues la relación F/C en superficie que surgió de la modificación química, es muy similar. Sin embargo en la muestra FE-6-NP el contenido de F/C es algo mayor y el AC se mantiene prácticamente constante con respecto a las muestras indicadas anteriormente. La composición química superficial tampoco permite explicar el resultado de AC obtenido en la muestra con 20 ml/g_{DGEBA} de D_{FNPS} . Para analizar el comportamiento del AC (Figura 25) el análisis químico superficial resulta por lo tanto, insuficiente.

4.4.2 Topografía

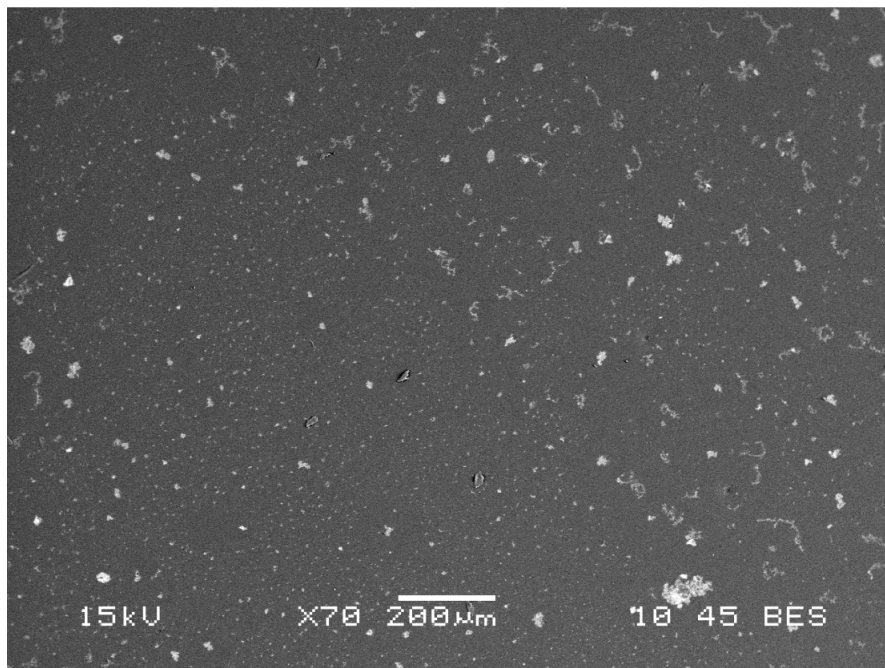
En la Figura 26 se muestran micrografías de SEM (modo *backscattering*), para las muestras FE-6-NP y FE-20-NP. En ambas imágenes se pueden observar incrustaciones de tamaño micrométrico. La muestra FE-20-NP presenta una mayor densidad de incrustaciones que FE-6-NP, pero en ambas placas el tamaño promedio de las incrustaciones es similar.



FE-6-NP



FE-20-NP



FE-40-NP

Figura 26. Micrografías de SEM para FE-6-NP y FE-20-NP, FE-40-NP, modo *backscattering*.

Las imágenes en modo *backscattering* permiten obtener una resolución química, siendo las zonas más brillantes las que corresponden a elementos de mayor número atómico, de modo que las incrustaciones representarían aglomerados de nanopartículas. En este sentido, la muestra FE-20-NP mostró una mayor relación F/C, lo cual es consistente con la presencia de mayor cantidad de aglomerados de nanopartículas de plata, recubiertas con ligando fluorado. En la Figura 27 se muestran ampliificaciones de las superficies en escalas de 10 µm (arriba) y de 500 nm (abajo). Las imágenes de la izquierda corresponden a FE-6-NP y las de la derecha a FE-

20-NP. En esta figura se puede observar que el tamaño de las aglomeraciones es similar para ambas muestras y cubren rangos de diferentes escalas. Mientras que se ven aglomerados del orden de las unidades de micrones en las imágenes superiores, en las imágenes de la parte inferior se ven nanopartículas o aglomerados de éstas en el orden de los cientos de nanómetros. En la escala de los 200 μm de la Figura 26 se ve que hay pocos aglomerados de mayor tamaño.

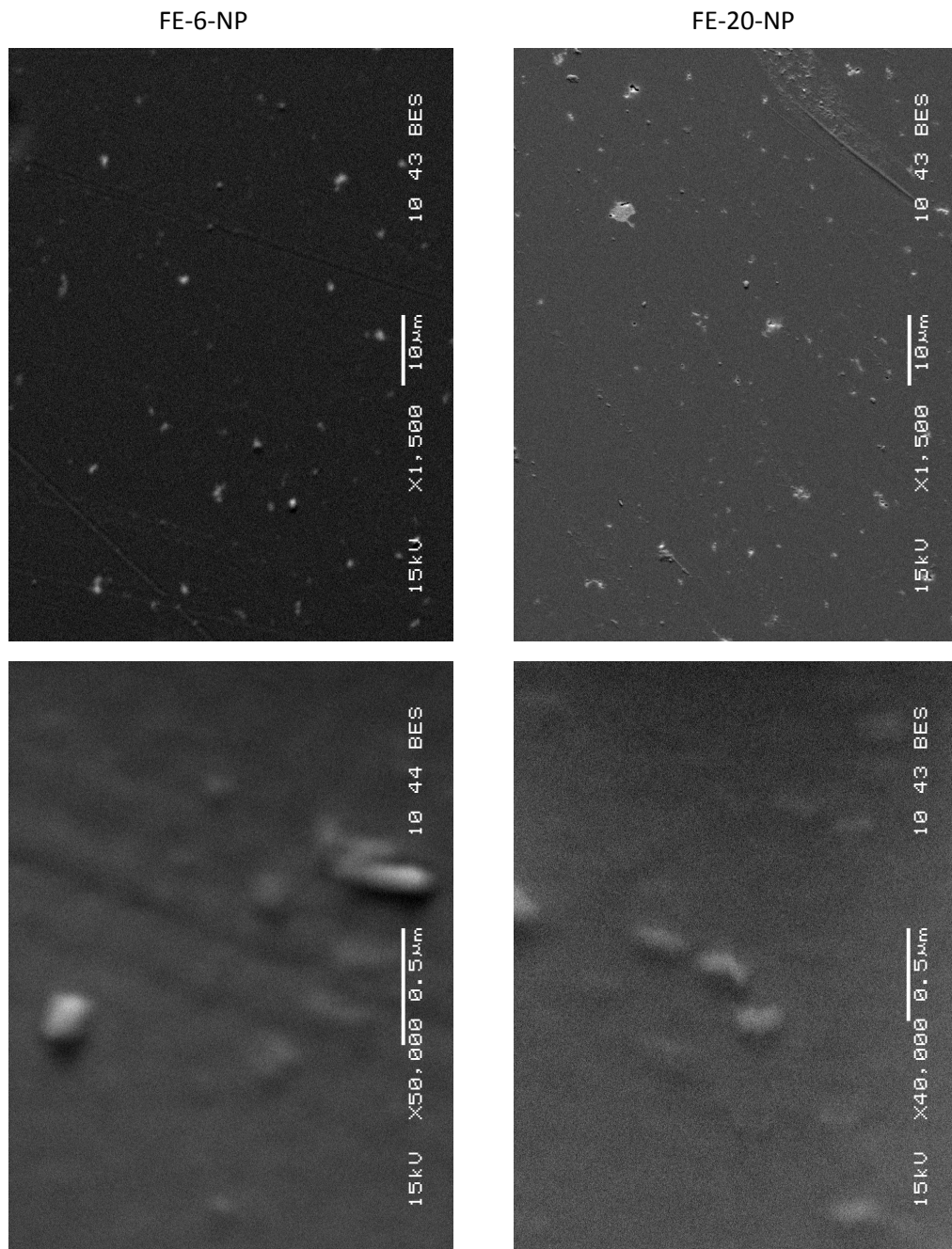


Figura 27. Amplificaciones de las micrografías de SEM de las muestras FE-6-NP y FE-20-NP. Arriba: x400, abajo: x50000 (izquierda), x40000 (derecha).

Otras muestras con similar contenido de flúor superficial que presentan variaciones en el AC son FE-3-NP, FE-20-NP, FE-40-NP y FE-01, en todos los casos los valores de F/C se

encuentran alrededor de 0.18 pero sus AC varían entre 78 y 90°. En estos casos se pueden notar diferencias entre las morfologías descritas anteriormente con respecto a la de la muestra FE-40-NP. Las diferencias incluyen tanto la densidad de aglomerados presentes, como el tamaño y el brillo de los mismos. La imagen inferior de la Figura 26 (morfología de FE-40-NP en escala de 200 μm) en comparación con las superiores (FE-6-NP y FE-20-NP en escala de 200 μm), muestra una mayor cantidad de aglomerados, así como una mayor concentración de aglomerados de mayor tamaño. La Figura 28 presenta las ampliaciones en escalas de 50, 10 y 1 μm para la muestra FE-40-NP. Aquí puede observarse con mayor claridad que los aglomerados presentes en la muestra FE-40-NP (Figura 26) son, efectivamente, de mayor tamaño que los encontrados en las otras placas. En la imagen inferior de la Figura 28, donde la escala es de 1 μm , se alcanzan a distinguir esferas de orden nanométrico apiladas, formando un aglomerado que excede el espacio de 1 μm^2 .

Las diferencias en el contraste entre las fases observadas en las figuras 26-28 podría deberse a que las nanopartículas se encuentren por debajo de una delgada capa de polímero en las muestras de menor contraste o bien, a que los aglomerados que se muestran con mayor contraste contienen menor cantidad de fase orgánica en forma de estabilizante fluorado. Esto último es consistente con el tamaño de los aglomerados, que ha de ser mayor cuanto menor sea el contenido de estabilizante adherido a las nanopartículas. Esta diferencia en el contenido de estabilizante permite explicar el hecho de que la relación F/C sea similar en la muestra FE-40-NP y FE-20-NP, conteniendo la primera mayor cantidad de aglomerados, pero con menor cantidad de flúor que la segunda, y nivelando así la relación total F/C entre ambas placas.

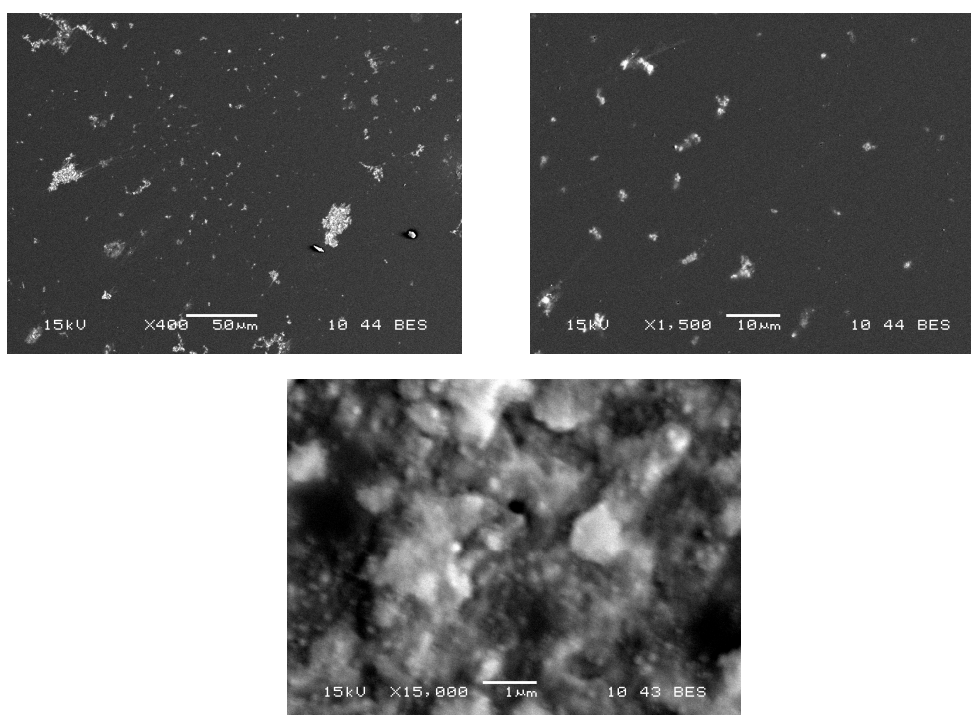


Figura 28. Micrografías SEM de la muestra FE-40-NP (*backscattering*). Las escalas corresponden a: 50 μm (arriba, izquierda), 10 μm (arriba, derecha) y 1 μm (abajo).

Con el objetivo de identificar los factores que influyen en la definición de la morfología observada mediante SEM se realizaron mediciones de AFM. Los resultados de topografía y fase se presentan en la Figura 29. Las imágenes permiten observar que las muestras Combinada y FE-3-NP poseen incrustaciones de tamaño nanométrico, sin presentar ninguna estructura de mayor escala³. Esta ausencia de estructura de mayor escala se observó también en el caso de una red pura para la cual se empleó el mismo procedimiento de preparación con fines comparativos, es decir, agregando acetona a la DGEBA y eliminándola del mismo modo que en las redes modificadas (el volumen empleado para reproducir las condiciones de procesamiento fue de 3 ml/g_{DGEBA} de solvente, igual que para Combinada y FE-3-NP).

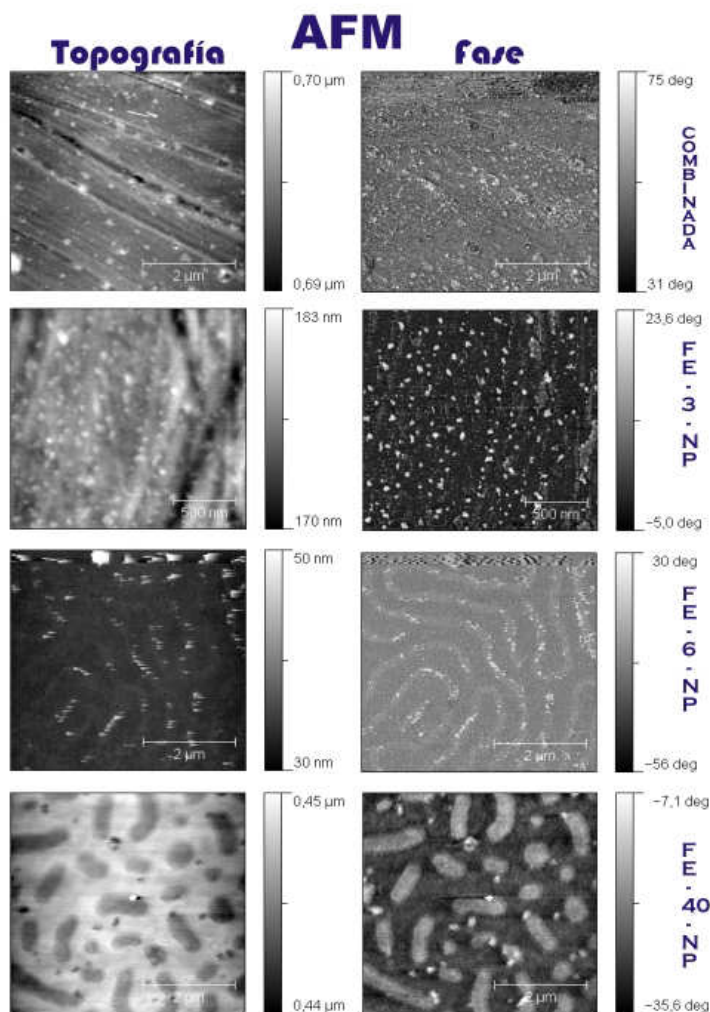


Figura 29. Imágenes de AFM de topografía y fase de placas FE y FE-NP. El área de barrido es de 5x5 μm^2 , excepto en FE-3-NP, donde es de 2x2 μm^2 .

En cambio, en las muestras FE-6-NP y FE-40-NP (y también en FE-20-NP, que no se muestra) aparecen estructuras con forma de cordones conectados y desconectados, respectivamente. Estas estructuras podrían ser el resultado de la evaporación de solvente durante el procesamiento de las muestras. [73], [74], [75], [76] Si bien el proceso de síntesis

³ Las líneas que se observan en las muestras Combinada y FE-3-NP en la Figura 29 se deben a la fractura practicada para reducir su tamaño e introducirlas en el equipo.

incluye una etapa previa al curado en la que el solvente se elimina de la DGEBA modificada con FNPs, las imágenes de AFM indican que no se habría eliminado en forma completa durante esta etapa y continúa evaporándose durante la polimerización. Cabe indicar que las morfologías descritas no se observaron en las placas con menor volumen de solvente (3 ml/g_{DGEBA})

La morfología que surge del procesamiento puede ser responsable de las diferencias en AC entre muestras de similar relación F/C. La formación de una topografía debida a la evaporación del solvente parece favorecer el incremento del AC. La placa FE-3-NP muestra una mayor relación F/C pero menor AC que la placa FE-6-NP. La primera, no presenta topografía debida al procesamiento mientras que en la segunda sí se observa. La muestra FE-40-NP tiene igual relación F/C que FE-3-NP, pero mayor AC y presenta una estructura de cordones interrumpidos, generados por el procesamiento. La muestra FE-20-NP también se estudió por AFM y mostró cordones interrumpidos, pero dando una topografía menos marcada que FE-40-NP, es decir, el ancho y la altura de los cordones respecto del nivel de la matriz, es menor que en la muestra FE-40-NP. Esto hace que su AC sea algo menor aunque la relación F/C resulte similar a la de la muestra FE-40-NP.

En la Tabla 14 se resumen las características químicas y morfológicas de las diferentes muestras comparadas, y el efecto producido en el AC.

Tabla 14. Resumen de las características químicas y morfológicas de FE-NPs.

Característica	FE-3-NP	FE-6-NP	FE-20-NP	FE-40-NP
Morfología por modificación química.				
<i>Aglomerados de NPs</i>				
Cantidad (relativa)	nd	Baja	Media	Alta
Tamaño (orden)	nd	Unidades de μm	Unidades de μm	Decenas de μm
Contraste (relativo)	nd	Bajo	Bajo	Alto
Topografía por procesamiento.				
<i>Cordones</i>				
Conexión	–	Conectados	Interrumpidos	Interrumpidos
Tamaño (ancho x alto, nm^2)	–	200 x 2	200 x 2	500 x 4
Propiedades superficiales.				
<i>Composición</i>				
F/C (aproximado)	≈ 0.16	≈ 0.07	≈ 0.18	≈ 0.18
<i>Hidrofobicidad</i>				
AC	78	83	83	89

nd: No determinado experimentalmente

Resumiendo las propiedades superficiales y su relación con la morfología, se puede puntualizar que:

- La diferencia en el AC entre FE-3-NP y FE-6-NP estaría relacionada con la topografía generada durante el procesamiento.
- La diferencia en el contenido de F/C entre FE-6-NP y FE-20-NP es concordante con la densidad de aglomerados de FNPs observada.
- La similitud entre los AC de FE-6-NP y FE-20-NP se explicaría por el tamaño de los aglomerados de FNPs y las dimensiones de la estructura topográfica generada por el procesamiento, las cuales son similares.
- La diferencia entre el AC de FE-6-NP (y FE-20-NP) y el de FE-40-NP estaría asociada a las dimensiones de las estructuras topográficas originadas por el procesamiento y, en el caso de la muestra FE-40-NP el mayor tamaño de los aglomerados de nanopartículas.

La similitud en la relación F/C entre FE-20-NP y FE-40-NP podría explicarse por la menor estabilidad de la nanopartículas en la muestra FE-40-NP lo cual induce la generación de aglomerados. Los aglomerados estarían asociados a una menor presencia del estabilizante fluorado adherido a las nanopartículas. Estas conclusiones significan que el procesamiento de las muestras afectaría tanto la relación F/C lograda en superficie como los AC. Tanto el volumen de D_{FNPs} añadido como la forma de eliminar el solvente, afectarían la estabilidad de las FNPs en la matriz polimérica, por un lado, y la topografía generada en la superficie, por otro. Estos factores conjuntos determinan la hidrofobicidad de la superficie.

El estudio mediante AFM también se extendió a la serie FE. Además, en este caso, se empleó la técnica de *light-tapping* para avanzar en la identificación de zonas con diferente hidrofobicidad.

Como se observa en la Figura 30, las muestras de la serie FE presentan una topografía particular. Comenzando por la muestra de mayor contenido de flúor, FE-02, que se muestra en la parte inferior de la figura, en la imagen de topografía se pueden distinguir zonas oscuras de entre 1 y 3 μm de diámetro, rodeadas parcialmente por una fase dispersa clara, es de decir que la fase dispersa se encuentra encima de las zonas oscuras, cubriéndolas. Como se discutió en la introducción (y se profundizará más adelante en el capítulo 5), la técnica AFM permite distinguir zonas de diferente hidrofobicidad. Cuando se ajustan los parámetros del ensayo de modo que las fuerzas aplicadas correspondan al régimen LTM (*light-tapping mode*) las regiones más hidrofóbicas se observan más oscuras en las imágenes de fase. En la imagen de fase de la muestra FE-02, donde se empleó LTM, resulta más oscura la región de la fase dispersa. De este modo, dichas estructuras se corresponderían con áreas de mayor hidrofobicidad y, por consiguiente, de mayor concentración de especies fluoradas. Esta fase dispersa cubre esferas (especialmente apreciable en la muestra FE-02), que, en una vista en dos dimensiones, se observan como círculos. Al aumentar la concentración de la fase dispersa, estas regiones comienzan a unirse o superponerse formando cordones curvos en el contorno de la esfera (ver imagen c del Esquema 5).

En las imágenes de topografía de la muestra FE-01, se observan una alta concentración de picos (más claros) cubriendo la superficie, sin embargo no resulta clara la presencia de zonas con diferente profundidad que formen círculos. Esto puede deberse a que el menor contenido de especies fluoradas en superficie genera una estructura más dispersa. De todos

modos, la topografía superficial podría corresponderse con la imagen b) del Esquema 5 con una menor concentración de especies fluoradas en superficie lo cual impide apreciar la disposición en círculos.

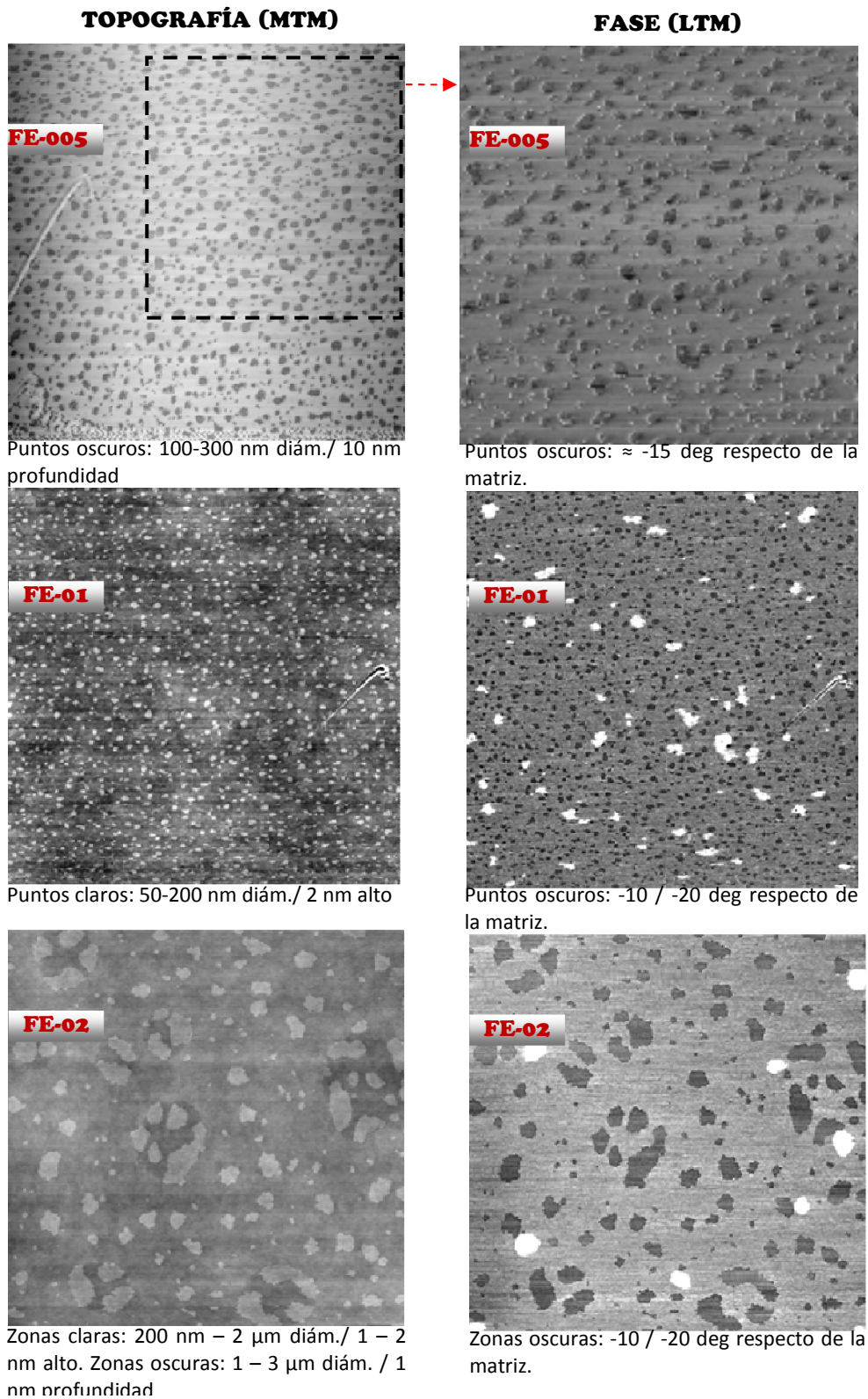
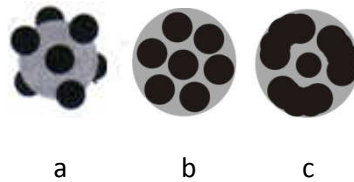


Figura 30. Imágenes de AFM de la serie FE. A la izquierda, topografía (MTM) y a la derecha fase (LTM). El área de barrido es de 10 μ m² excepto en la imagen de fase de FE-005, de 5 μ m² (ampliación de la zona delimitada en la imagen de topografía)



Esquema 5. Disposición de esferas pequeñas (parches esféricos) sobre una esfera de mayor tamaño: a) vista tridimensional, con pocos parches, b) vista plana con pocos parches, c) vista plana con muchos parches superpuestos.

Finalmente, en las imágenes de AFM de la muestra FE-005, se ve un efecto análogo al explicado para la muestra FE-01. En este caso, sin embargo, las regiones que corresponden a fases ricas en flúor son zonas deprimidas (oscuras en la imagen topografía). Aparentemente con estos contenidos de flúor, las especies no logran migrar a una zona más elevada de la superficie, lo que podría ser responsable del menor AC medido para esta muestra.

En la Figura 31 se muestra una imagen de topografía de la muestra Combinada, donde se pueden observar fases dispersas como las que se describieron para la muestra FE-02 y se ilustraron en el Esquema 4. El hecho de que estas regiones sean, en promedio, de mayor tamaño que las encontradas en la muestra FE-01 podría explicar el incremento medido en el AC de esta muestra en comparación con lo que surge de los efectos individuales producidos por FE-01 y FE-3-NP.

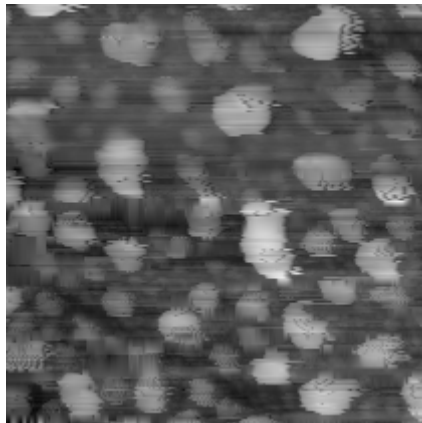


Figura 31. Imagen de topografía en AFM de la muestra Combinada. El área es de aproximadamente $1.7 \mu\text{m}^2$. Los parches miden entre 150 y 350 nm.

4.5 Conclusiones

En este capítulo se estudió la síntesis y caracterización de redes epoxi – amina a las que se les incorporó monómeros fluorados basados en reactivos de funcionalidad ácida y epoxi. A las redes modificadas con el monómero epoxi perfluorado se les incorporó nanopartículas de plata estabilizadas con cadenas perfluoradas. La otra serie de redes, contiene el ácido fluorado unido covalentemente mediante unión amida con el agente de entrecruzamiento.

Se analizó y cuantificó el enriquecimiento superficial de todas las redes sintetizadas a través de la medición del ángulo de contacto y XPS. Se determinó que no solo el contenido de flúor incorporado sino también factores tales como: topografía, unión química entre el

monómero fluorado y los precursores de red, son los responsables de las propiedades superficiales finales de las redes. Para el análisis topográfico de las muestras se emplearon las técnicas SEM y AFM. Ambas técnicas se complementan para definir la topografía, tanto a escala micro como nanométrica.

La incorporación de cadenas perfluoroalquílicas como modificadores de redes epoxi presenta un amplio campo de estudio. Respecto de los casos aquí analizados, resultaría interesante profundizar acerca de los métodos de incorporación de MF a las redes, con el fin de incrementar el contenido de flúor en superficie. En cuanto a la modificación con nanopartículas, existen muchos caminos que pueden conducir a la modificación superficial con agentes fluorados. Desde el empleo de diferentes tipos de nanopartículas (de otros metales, minerales, ferromagnéticas, etc) hasta la estabilización con distintos tipos de ligandos (con diferente funcionalidad, con diferentes largos de cadena, con diferente estructura química y espacial) e incluso mezclas de estabilizantes, unos fluorados y otros no, a fin de compatibilizar la dispersión con el solvente. En ambos casos se podrían explorar otros métodos de eliminación del solvente introducido en la red al incorporar los modificadores, como el empleo de CO₂ supercrítico, y evaluar, además de la modificación química, la modificación topográfica resultante.

5 Poliuretanos modificados con monoalcoholes fluorados (FPU)

En este capítulo se describe la síntesis, caracterización y propiedades de poliuretanos parcialmente fluorados. El flúor se incorporó mediante la reacción de monoalcoholes fluorados con diferente peso molecular con el diisocianato. De esta forma se obtuvieron poliuretanos con especies perfluoradas en el extremo de cadena.

5.1 Materiales y métodos

Los reactivos empleados en la síntesis de poliuretanos (PUs) fueron diisocianato de isoforona (IPDI, Aldrich), polietilenglicol de peso molecular Mw = 1500 g/mol (PEG, Aldrich), para usar como poliol, 1,4-butanodiol (BDO, Aldrich) como extensor de cadena y dilaurato de dibutil estaño (DBTDL, Aldrich) como catalizador. Se usó tetrahidrofurano (THF, Cicarelli) como solvente. En el caso de los poliuretanos modificados con compuestos fluorados (FPU), además se emplearon los agentes fluorados 1H,1H,2H,2H-tridecafluoro-1-n-octanol (EA600, Fluowet) y 1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-n-decanol (EA800, Fluowet), gentilmente suministrados por Clariant Ltd. En el Esquema 6 se presentan los reactivos mencionados.

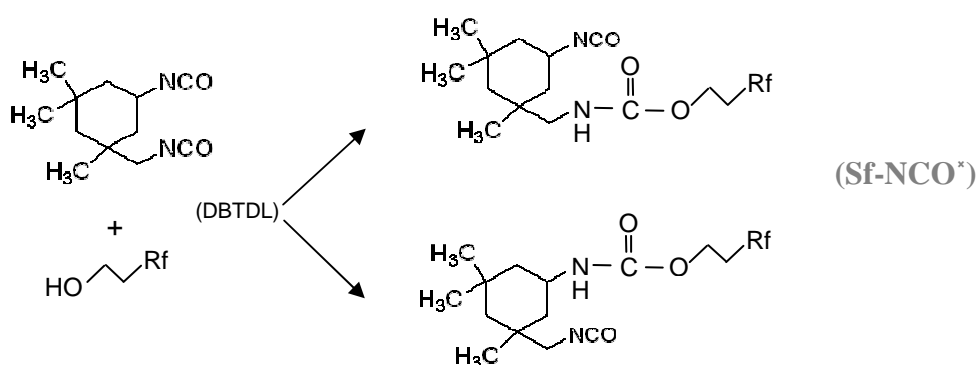
Todos los reactivos y solventes se emplearon sin tratamiento previo, excepto el PEG que se secó al vacío a 90 °C durante al menos 2 h y se almacenó en desecador antes de ser incorporado al medio de reacción.

El método de obtención de poliuretanos (PUs) utilizado se conoce como polimerización en dos pasos, ya que consiste en una primera mezcla en la que ocurre la formación de un prepolímero y una etapa posterior, en la que ocurre la extensión de las cadenas. El prepolímero resulta de la reacción entre el diisocianato y el poliol y tiene una funcionalidad que depende de la relación NCO/OH utilizada. Si los grupos NCO se encuentran en suficiente exceso se formará un prepolímero con funcionalidad NCO en ambos extremos. En la segunda etapa de reacción se incorpora el extensor de cadena, un diol de cadena corta que dará lugar a los segmentos duros del PU. Los grupos OH de este diol reaccionan con los grupos NCO del prepolímero, incrementando el peso molecular del poliuretano y formando el material definitivo.

En el esquema de síntesis de este trabajo se incorpora una etapa de reacción previa con el objetivo de introducir el agente fluorado en los FPU. Mediante la reacción del monoalcohol con el diisocianato se obtiene una especie fluorada que consiste en una molécula de IPDI sustituida en uno de sus extremos por la cadena fluorada. Esta especie tiene una sola funcionalidad NCO y formará un extremo de cadena en el material final. En el Esquema 7 se describen los pasos de la síntesis de estos FPU. A fin de minimizar la presencia de humedad y proporcionar un buen mezclado, la reacción se realiza en atmósfera de N₂, el cual se incorpora a los reactivos añadidos al reactor, con agitación y a la temperatura de reacción, al menos 20 min antes de comenzar la síntesis.

Dado que el objetivo de este trabajo es sintetizar materiales con propiedades superficiales impartidas por los compuestos que contienen flúor, pero minimizando su contenido para reducir los costos de fabricación, en los poliuretanos se han empleado porcentajes máxicos de flúor por debajo del 5%. Además de reducir considerablemente los costos, esta estrategia permite trabajar con materiales más fáciles de procesar, especialmente si se consideran las grandes incompatibilidades que existen entre los sistemas fluorados y los sistemas químicos comunes, solventes orgánicos, monómeros, oligómeros, etc.

1. FORMACIÓN DEL PRECURSOR FLUORADO

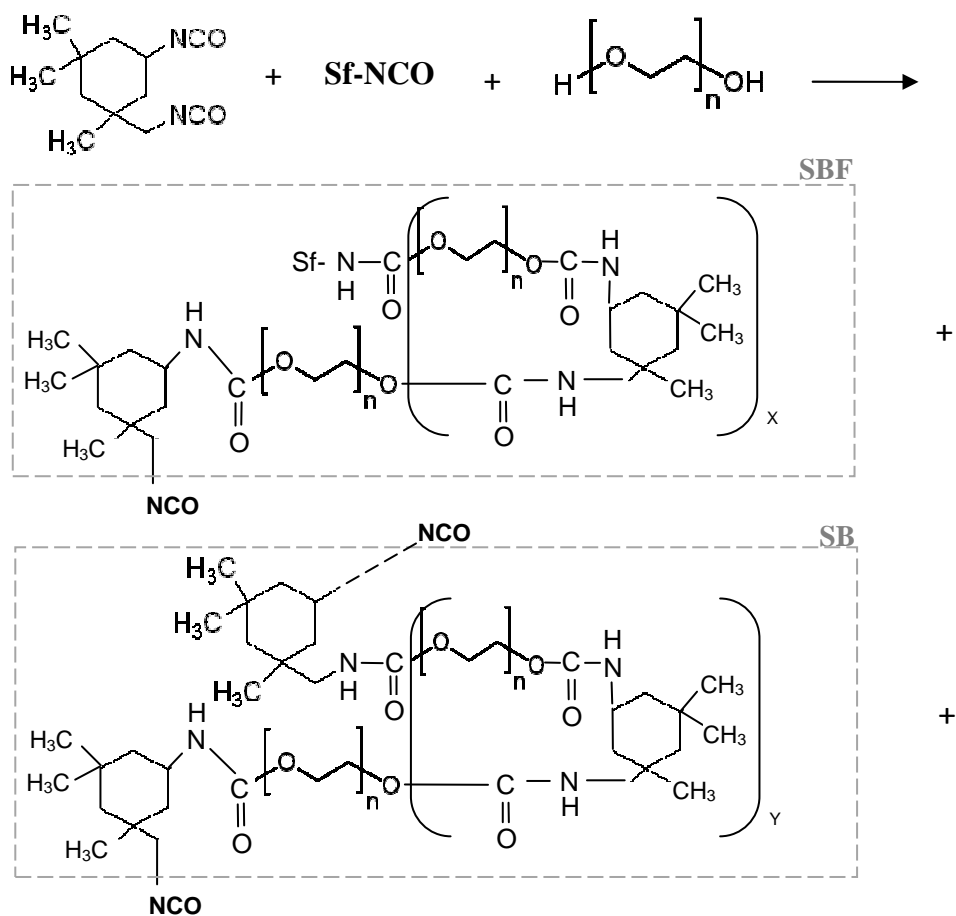


Rf: (CF₂)₅CF₃ o (CF₂)₇CF₃

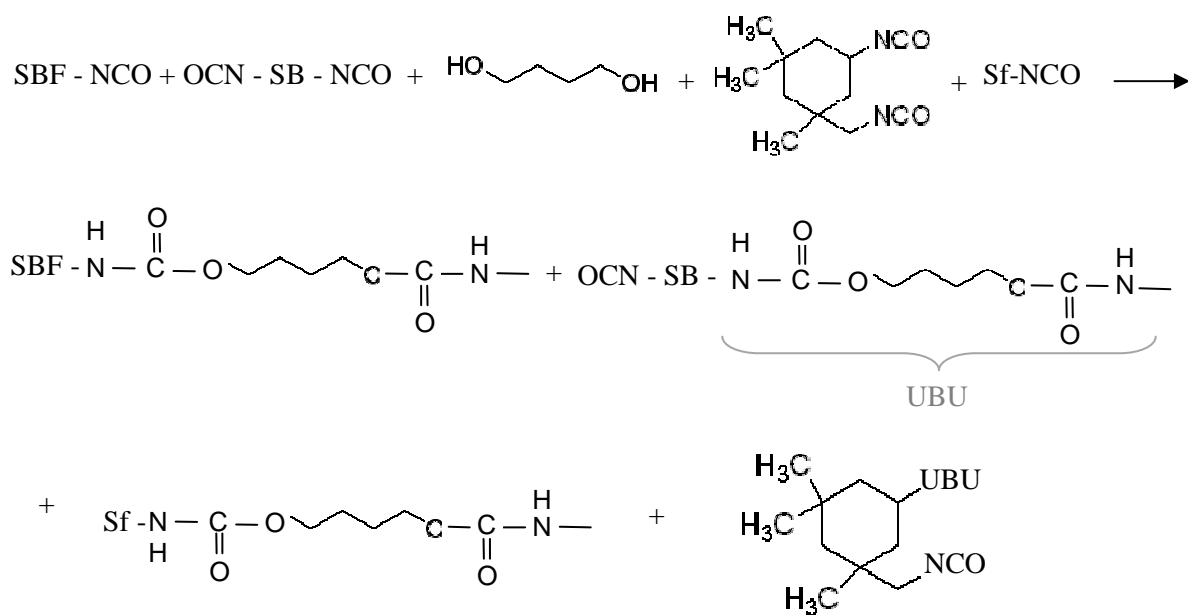
*en presencia del catalizador ambos grupos NCO del IPDI presentan una reactividad similar, dando lugar a la formación de las dos especies fluoradas presentadas en el esquema, las cuales se denominarán Sf-NCO sin distinguirlas.

2. SÍNTESIS DE POLIURETANOS FLUORADOS

2.1 OBTENCIÓN DEL PREPOLÍMERO



2.2 EXTENSIÓN DE CADENAS



Esquema 7. Síntesis de poliuretanos fluorados con EA

Los poliuretanos fluorados obtenidos a partir de los agentes fluorados EA600 y EA800 (series de FPU: F6 y F8, respectivamente) contienen entre 1 y 5% de flúor, lo que da fracciones molares de EA, en el sistema de reacción IPDI+EA, entre $1/100$ y $8/100$.

5.1.1 Solubilidad

Cuando se trabaja con compuestos con altos contenidos de flúor, se presenta un problema de incompatibilidad o inmiscibilidad con la mayoría de los solventes comunes. Mientras que habitualmente es suficiente con referirse a las fases acuosa y orgánica como dos grandes grupos que abarcan a la mayoría de los sistemas químicos, la fase fluorada aparece como un grupo independiente que a menudo no es posible compatibilizar a temperatura ambiente con ninguna de las anteriores. Los compuestos fluorados son al mismo tiempo oleofóbicos e hidrofóbicos, y resultan solubles en los sistemas de su mismo tipo, es decir, los fluorados. Habitualmente se realizan grandes esfuerzos por compatibilizar estos sistemas con solventes orgánicos tradicionales y la solución más práctica y exitosa suele ser ajustar las composiciones con bajos contenidos del componente fluorado. [16], [77], [78]

En este trabajo se emplean dos tipos de agentes fluorados para llevar a cabo la modificación química. En este capítulo se explicará la síntesis de poliuretanos modificados con monoalcoholes fluorados y en el capítulo siguiente, con un poliol fluorado (FD10H) cuyo peso molecular es notablemente mayor al de los monoalcoholes. La causa de la mayor incompatibilidad del modificador FD10H con los reactivos de la síntesis de poliuretanos, en comparación con los agentes fluorados EA600 y EA800, se puede estudiar a partir de los parámetros de solubilidad δ de las distintas especies fluoradas. Los parámetros de solubilidad se pueden estimar por medio del método de contribución de grupos y la energía cohesiva. De acuerdo a este método, cada grupo individual contribuye al valor final de δ . Los valores de la energía de cohesión se pueden aproximar bien empleando la energía de vaporización molar (EVM), de modo que se emplea el método de contribución de grupos aplicando los valores de la Tabla 15.

Tabla 15. Contribución de grupos de la energía de vaporización molar (EVM)

Grupo	EVM (J/mol)
(‡)	
C	1470
CH	3430
CH ₂	4940
CH ₃	4710
NCO	28500
OH	29800
-O-	3350
(¥)	
-O- (perfluoro éter)	30
CF ₂	3280
CF ₃	8090

Valores tomados de tablas (‡): 3 y (¥): 5, capítulo 6, "Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesive Parameters" [79]

Los volúmenes molares V se calculan a partir de la densidad y el peso molecular de las especies, a menos que no se disponga del valor de la densidad, en cuyo caso también se recurre al método de contribución de grupos para su estimación. El parámetro de solubilidad se calcula aplicando la Ecuación 13 y se obtienen los resultados mostrados en la Tabla 16.

Ecuación 13

$$\delta = \frac{EVM^{1/2}}{V}$$

Los valores de δ calculados corresponden a los parámetros de solubilidad a temperatura ambiente. Si bien la reacción se lleva a cabo a temperaturas por encima de la ambiente, los cálculos resultan de utilidad a los fines de comparar la compatibilidad de los diferentes reactivos e intermediarios de reacción.

Tabla 16. Parámetros de solubilidad de reactivos y productos

Sustancia	V (cm ³ /mol)	δ (MPa ^{1/2})	$\Delta\delta$ (MPa ^{1/2})	
			$\delta - \delta_{IPDI}$	
<i>Reactivos</i>				
EA600	224.1	16.6	4.5	
EA800	242.9 ³	16.2	4.9	
FD10H	857.0	13.2	7.9	
IPDI	212.7	21.1	–	
PEG	1250.0	20.0	0.1	
BDO	89.2	29.4	8.3	
<i>Productos parciales de reacción</i>				
Sf6–NCO	410 ³	18.0	3.1	
Sf8–NCO	457 ³	17.7	3.4	
P _{Rfd}	1254 ³	16.4	4.7	
P _{PEG}	1665 ³	20.7	0.4	
			$\delta - \delta_{URD}$	$\delta - \delta_{URB}$
<i>Unidades Repetitivas</i>				
Sf6	371 ³	17.8	8.2	2.9
Sf8	417 ³	17.4	8.6	3.3
URRfd	882 ³	16.2	9.8	4.5
URB	1595 ³	20.7	5.3	–
URD	254 ³	26.0	–	5.3

³ Valores calculados mediante el método de contribución de grupos, datos tomados de "Handbook of Solubility Parameter and Other Cohesion Parameters" [79]

Como se puede ver, los monoalcoholes EA600 y EA800 tienen parámetros de solubilidad que se desvían del parámetro de solubilidad del IPDI en 4.5 y 3.6 MPa. El FD10H, en cambio, se desvía en 7.9 MPa, lo cual concuerda con la incompatibilidad observada experimentalmente.

Para sistemas ternarios, se predice que coexistirán tres fases cuando: [79]

$$|\delta_j - \delta_i|/\text{MPa}^{1/2} \leq 5 \leq |\delta_k - \delta_i|/\text{MPa}^{1/2}$$

Entonces, por ejemplo, si se considera el sistema IPDI – FD10H – PEG tenemos:

$$|\delta_{\text{IPDI}} - \delta_{\text{PEG}}| = 0.1 \leq 5 \leq |\delta_{\text{FD-10H}} - \delta_{\text{IPDI}}| = 7.9$$

lo que indica que el sistema no es miscible. Lo mismo ocurre para el sistema IPDI – PEG – BDO a temperatura ambiente:

$$|\delta_{\text{IPDI}} - \delta_{\text{PEG}}| = 0.1 \leq 5 \leq |\delta_{\text{BDO}} - \delta_{\text{IPDI}}| = 8.3$$

Dado que la polimerización se lleva a cabo en etapas, a alta temperatura y en presencia de solvente para reducir la viscosidad, el sistema se compatibiliza satisfactoriamente.

A medida que transcurren las etapas de síntesis, se forman especies de mayor peso molecular y son éstas las que deben resultar miscibles en el sistema de reacción. Para analizar las etapas intermedias, se definen los siguientes productos parciales de reacción:

Prepolímero, P_{PEG}: NCO – IPDI' – U – PEG' – U – IPDI' – NCO

Precursor fluorado, P_{Rfd}: NCO – IPDI' – U – Rfd – U – IPDI' – NCO

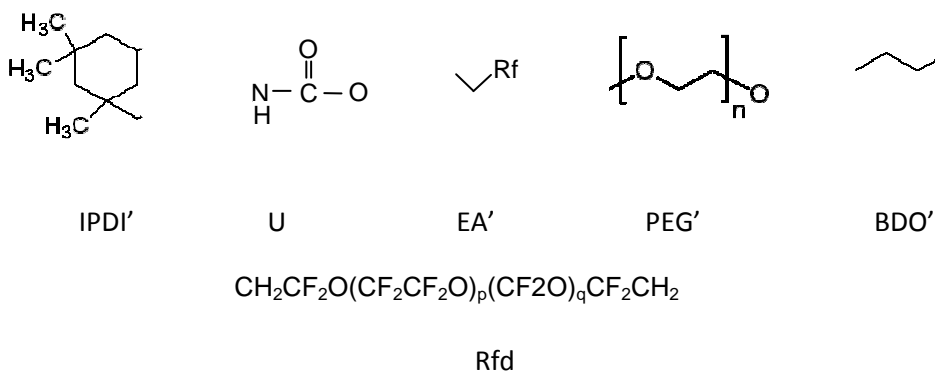
Precursor fluorado, Sf – NCO: NCO – IPDI' – U – EA'

y las siguientes unidades repetitivas de segmentos blandos, duros y fluorados, URB, URD y Sf, URRfd, respectivamente:

URB: U – IPDI' – U – PEG' URD = U – IPDI' – U – BDO' Sf = U – IPDI' – U – EA'

URRfd: U – IPDI' – U – Rfd

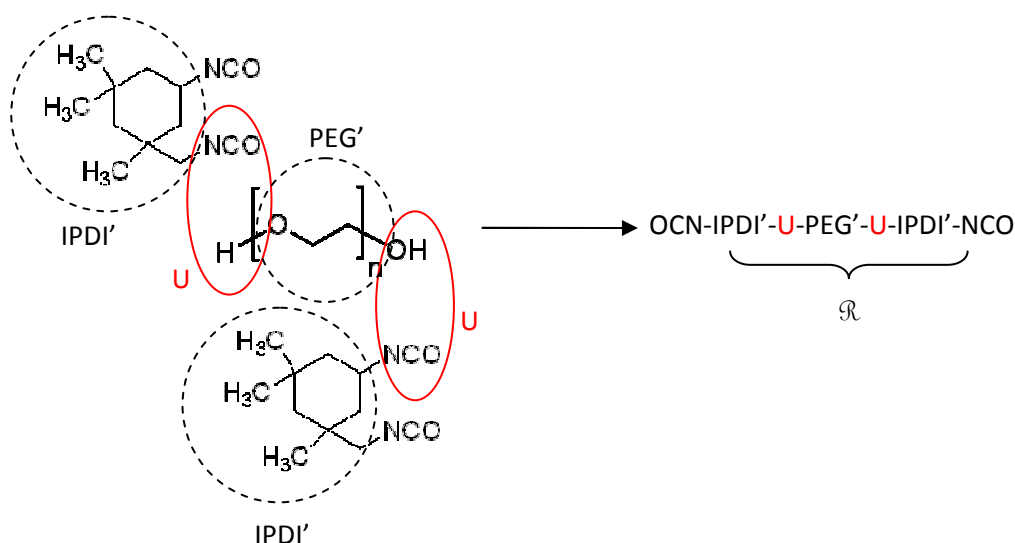
donde las especies IPDI', U, EA', PEG' y Rfd se definen en el Esquema 8:



El segmento Rf puede ser: (CF₂)₅CF₃ dando origen al EA600' y ésta al Sf6, o (CF₂)₇CF₃ para dar un EA800' y un Sf8. El valor de n promedio es 33.67 para el PEG de Mw = 1500.

Esquema 8

Para definir los productos parciales de reacción, se consideró el gran exceso de IPDI presente en el sistema reactivo en las etapas de incorporación de flúor y de formación del prepolímero. Este exceso es responsable de que estadísticamente, las especies formadas sean del tipo NCO- \mathcal{R} -NCO, donde \mathcal{R} es una cadena genérica, producto de la reacción. Esta especie surge de considerar la reacción de dos moléculas de IPDI, que aportan los NCO terminales, con una molécula difuncional del polioliol, ya sea FD10H o PEG (en el caso de la reacción de los alcoholes monofuncionales EA600 o EA800 con una molécula de IPDI, la especie se modifica en que tiene un solo grupo NCO terminal). El resto del IPDI queda libre para reaccionar en las etapas subsiguientes. A modo de ejemplo, en el Esquema 9 se describe la formación del producto parcial de reacción P_{PEG} :



Esquema 9. Obtención de P_{PEG} , basado en el exceso de IPDI durante la reacción

Análogamente se definieron las llamadas unidades repetitivas, UR , que se diferencian de los productos parciales de reacción en que no poseen los grupos reactivos, sino que son especies totalmente reaccionadas. Además, la elección de secuencias de estas UR representa el material final una vez completada la síntesis.

Para calcular los parámetros de solubilidad de los productos parciales y las UR , se emplean datos de contribución de grupos de constantes de atracción F , para los que se dispone de datos específicos obtenidos para oligómeros y polímeros (tablas 11, 13 y 15 de “*Handbook of Solubility Parameter and Other Cohesion Parameters*”, [79]). Las constantes de atracción F se relacionan con el parámetro de solubilidad por medio de la Ecuación 14:

Ecuación 14

$$\delta = \frac{\sum_g F_g}{V}$$

Los valores de δ de los productos parciales de reacción y de las UR se listan en la Tabla 16. Estos valores permiten estudiar la compatibilidad, de las especies que se van formando con los reactivos, y el cambio en el parámetro de solubilidad cuando las unidades repetitivas se combinan para dar diferentes productos.

En el caso de los productos parciales, se observa que tanto los precursores fluorados obtenidos con los modificadores EA, como el prepolímero P_{PEG} , son compatibles con el IPDI, el cual se encuentra en el medio reactivo en exceso y hace de solvente en las primeras etapas de síntesis. El precursor fluorado P_{Rfd} posee una menor compatibilidad que el resto de los productos parciales. Además posee un alto volumen molar, lo que implica una mayor fracción volumétrica de esta especie en el sistema reactivo que en el caso de las Sf-NCO, para fracciones molares comparables. Como los δ de las mezclas son funciones de las fracciones volumétricas, esto indica que no es posible mezclar P_{Rfd} y PEG o P_{PEG} en el sistema de síntesis, cuando el primero se encuentra en grandes cantidades.

En cuanto a las unidades repetitivas, la combinación de URB y URD representa el producto de reacción del PU. La Figura 33 muestra la variación de δ en función del número n de URB, manteniendo constante el número de URD ($n = 1$) y viceversa.

Como es de esperarse, para valores de n grandes, los δ tienden a los valores de las UR puras, (indicadas con puntos llenos). La combinación equimolar de UR da un valor de δ más cercano al de URB, pues su fracción volumétrica es mayor. En la formulación del PU la relación molar URD/URB es aproximadamente 15. La curva que muestra la variación del URD cuando URB vale 1 (curva violeta), indica un valor de δ del producto de $24.4 \text{ MPa}^{1/2}$ para un $n = 15$. La diferencia entre el δ_{sf} y el de esta mezcla de segmentos, sigue siendo mayor a 5: $|\delta_{sf} - 24.4| \text{ MPa}^{1/2} = 6.8 \text{ MPa}^{1/2}$, pero es menor que la diferencia con δ_{URB} . Estos resultados indican que el sistema de reacción puede mantener la compatibilidad empleando un solvente adecuado; los parámetros de solubilidad de las especies que se van formando son relativamente similares entre sí. La mayor incompatibilidad se da con el agregado de BDO en la última etapa de síntesis, y especialmente ante la presencia de especies fluoradas en el medio. En este caso se deben escoger adecuadamente las proporciones de reactivos, la temperatura de reacción y el solvente para que la polimerización no provoque la separación de fases. También se puede mejorar la solubilidad mediante el agregado lento de los reactivos cuyos δ toman valores extremos.

Otra observación que se puede hacer acerca de los datos de la Tabla 16, es que se necesitan cadenas largas conformadas por las unidades repetitivas para que los segmentos blandos y duros puedan dar lugar a la microsegregación, tal como es informado en la bibliografía. [9] Si las UR se combinan alternadamente, sus parámetros de interacción se nivelan, pero si se logran alcanzar un largo de cadena suficiente, la diferencia en los parámetros de solubilidad de URB y URD podría dar lugar a una segregación. El agregado de solvente ayuda a compatibilizar los segmentos blandos y duros. Además, debido a que en la etapa de formación del prepolímero se emplea un gran exceso de IPDI, como se verá a continuación, los segmentos blandos de PEG quedarán estadísticamente alternados, es decir, el exceso de IPDI previene el aumento del peso molecular del prepolímero. Cuando se aplique un procesamiento como el *spin coating* para la preparación de películas, la rápida eliminación del solvente y la diferencia en los δ_{URB} y δ_{URD} podrán dar lugar a una segregación, pero es probable que ésta no alcance una escala micrométrica, sino que se limite a la nanoescala, debido a la alternancia de segmentos mencionada.

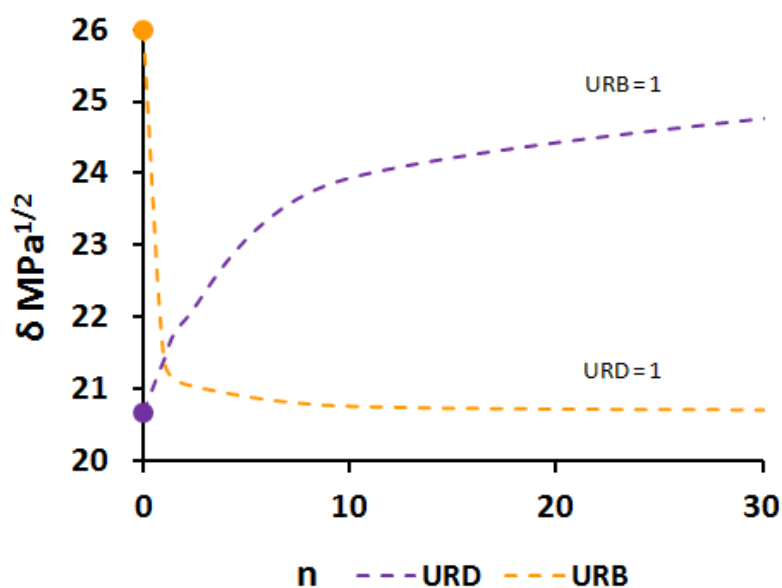


Figura 33. Parámetro de solubilidad para mezclas de URs en función del número n de un tipo de UR, cuando el valor n del otro tipo de UR es igual a 1.

Respecto de los segmentos fluorados, el hecho de que los δ_{sf} difieran de los δ_{URD} en valores de 8.2 y 8.6, indica que las especies fluoradas se separarían. Además de esto, la disminución de la energía superficial del sistema cuando dichas especies se encuentran en la interfase aire – polímero, conforma la fuerza impulsora para que las Sf enriquezcan la superficie libre del polímero. Las URD, por su parte, son más incompatibles con ambos segmentos, duros y blandos, que las Sf, por lo que también resultaría razonable que pequeñas cantidades de FD10H sean suficientes para enriquecer la superficie.

En el trabajo con poliuretanos se comparan los efectos producidos por diferentes modificadores fluorados presentes en distintas concentraciones. A fin de analizar los efectos producidos por estas variables, es necesario minimizar la influencia de otros factores, como podrían ser la separación de fases del sistema inicial o la separación de fases producida en diferentes estadios de la polimerización, diferentes distribuciones de largos de cadena originados en cambios considerables de la estequiometría, al inicio o durante la reacción, diferentes necesidades de temperatura y/o solventes para lograr compatibilizar el sistema, etc. La selección de las condiciones de síntesis, donde se emplea un notable exceso de IPDI en las primeras etapas de reacción, permite obtener un sistema compatible sin el uso de solventes y a temperaturas moderadas, que minimizan el avance de reacciones secundarias. Los sistemas homogéneos presentan menor variabilidad en los resultados que los sistemas heterogéneos, de modo que mantener la miscibilidad del sistema reactivo, aún cuando se deba incorporar un solvente en la última etapa de síntesis, será de utilidad en el aislamiento de las variables que se quieren estudiar.

5.1.2 Reacción IPDI - EA

A efectos de comprobar la viabilidad de la modificación de poliuretanos con los monoalcoholes fluorados, se establecieron condiciones de síntesis que, aunque difieren de las empleadas para la obtención de los FPU, permiten verificar la unión química entre los

reactivos y estudiar las especies formadas durante la reacción. Específicamente, se redujo el exceso de IPDI en el medio de reacción respecto del empleado para la polimerización, para que la dilución de los productos no obstaculizara el análisis mediante las técnicas cromatográficas.

En este estudio se efectuó la reacción IPDI + EA a 70 °C durante 30 – 40 min, con un exceso de grupos NCO, NCO/OH = 2, mediante la técnica de GPC. En la Figura 34 se muestran los cromatogramas con los tiempos de elución de los reactivos (a: IPDI; b: EA600) y de los productos de la reacción IPDI + EA600 (c). Para los productos aparecen dos picos a tiempos de elución cercanos, menores al correspondiente al reactivo fluorado. En estas condiciones de reacción ocurre la mono y disustitución del IPDI. Esto permite inferir que un gran exceso de grupos NCO favorecerá estadísticamente la monosustitución de IPDI, generando especies funcionales capaces de reaccionar con grupos –OH en las etapas subsiguientes de reacción, y quedando así incorporadas a la cadena como grupos terminales.

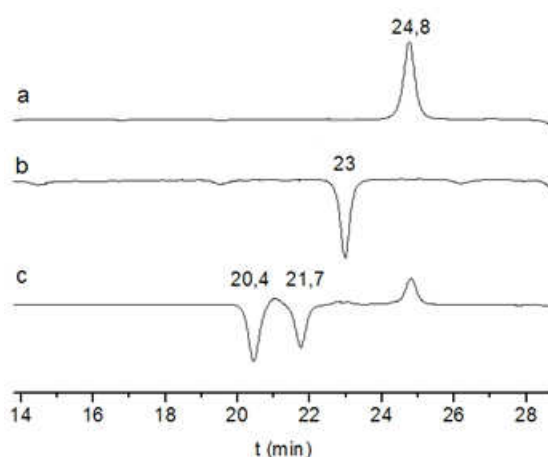


Figura 34. Cromatograma correspondiente a a) IPDI; b) EA600; c) producto de reacción EA600 + IPDI.

5.1.3 Obtención del precursor fluorado IPDI - EA

El precursor fluorado que se emplea como modificador en los F6PUs (y F8PUs) se obtiene a partir de la reacción entre IPDI y EA600 (o EA800) en presencia del 0.15 % p/p DBTDL/IPDI, a 65 – 75 °C durante 2 h, con agitación, en atmósfera de nitrógeno que previamente circula a través de gel de sílice. La cantidad que se emplea de cada reactivo está definida por las características deseadas en los materiales finales (en la Tabla 17 se presenta la nomenclatura definida para identificarlos). La cantidad de diisocianato que se introduce en el reactor es la masa total de IPDI que se necesitaría para completar la síntesis del FPU; la cantidad del agente fluorado es la que defina el porcentaje de flúor deseado en el material final.

En la Tabla 18 se pueden ver las relaciones de equivalentes NCO/OH empleadas en las primeras etapas de síntesis. Dichos valores ponen de manifiesto el exceso de grupos isocianato utilizado en relación a los equivalentes del agente fluorado, lo que previene la disustitución del IPDI con los monoalcoholes, así como el incremento relativo de agente fluorado para obtener las diferentes formulaciones (segunda columna) y la constancia de la relación NCO/OH en la penúltima etapa de síntesis (tercera columna) en virtud del mantenimiento de un porcentaje

fijo de segmentos blandos y duros (ver Ecuación 15). Los agentes fluorados se han excluido de los cálculos de estos porcentajes.

Tabla 17. Nomenclatura para la identificación de los materiales

Material	Agente fluorado	F (%p)
<i>PU</i>		
PU	–	0
<i>F6PUs</i>		
F6-1	EA600	1
F6-2	EA600	2
F6-5	EA600	5
<i>F8PUs</i>		
F8-1	EA800	1
F8-2	EA800	2
F8-5	EA800	5

Tabla 18. Relación de equivalentes empleada en la síntesis de FPU

FPU	NCO/OH	NCO/OH
	<i>En la formación del precursor fluorado</i>	<i>En la formación del prepolímero</i>
F6-1	121.5 : 1	121.5 : 6.8
F6-2	121.5 : 2	121.5 : 6.8
F6-5	121.5 : 5	121.5 : 6.8
F8-1	164.7 : 1	164.7 : 9.4
F8-2	164.7 : 2	164.7 : 9.4
F8-5	164.7 : 5	164.7 : 9.4

5.1.4 Obtención del prepolímero

El prepolímero se obtiene mediante la reacción de PEG con IPDI o con la mezcla de IPDI más el precursor fluorado sintetizado previamente, según se obtenga un PU o un FPU, respectivamente. Esta reacción se realiza a 65 – 75 °C durante 3 h, con agitación, en atmósfera de nitrógeno, en presencia del catalizador. Se emplea 0.05 % p/p DBTDL/IPDI para la obtención de un PU y 0.15%, para F6PU y F8PU. El catalizador es añadido en la formación del precursor fluorado. Debido al exceso de grupos NCO en el medio de reacción (tercera columna de la Tabla 18), el prepolímero consiste estadísticamente en especies terminadas en grupos NCO. La cantidad de PEG utilizada se calculó con el objetivo de generar poliuretanos con un contenido del 75 % p/p de segmentos duros (SD).

5.1.5 Obtención de PU y/o FPU

La temperatura del medio de reacción se ajusta entre 55 – 60 °C y se agrega THF. Luego se añade la cantidad estequiométrica de BDO en solución de THF, para obtener un producto final sin grupos reactivos libres ($r = \text{NCO} / \text{OH}_{\text{TOTAL}} = 1$). Debido al consumo de grupos NCO en reacciones secundarias (como la dimerización o reacción con agua introducida en el sistema a través de solvente, reactivos, flujo de N₂ o un sellado imperfecto) se debe trabajar con un leve exceso de IPDI, de modo que los cálculos se realizan para un valor de r final igual a 1.05 [80], [81]. Se asume que las reacciones secundarias consumen el exceso de NCO y los productos impurifican el material final. La concentración másica de la solución está en el rango 60 – 80%, para ajustar la solubilidad y viscosidad de los sistemas. Como se mencionó anteriormente, la cantidad relativa de PEG/BDO es consecuencia de la formación de poliuretanos con un contenido de segmentos duros del 75 % p/p.

El porcentaje de SD se calcula como:

Ecuación 15

$$\%SD = \frac{m_{BDO} + m_{BDO} \cdot \frac{PE_{IPDI}}{PE_{BDO}}}{m_{BDO} + m_{PEG} + m_{BDO} \cdot \frac{PE_{IPDI}}{PE_{BDO}} + m_{PEG} \cdot \frac{PE_{IPDI}}{PE_{PEG}}} \cdot 100$$

Donde m es la masa, PE es el peso equivalente y los subíndices indican las especies a las que corresponde esa masa o peso equivalente.

La Ecuación 15 considera segmentos blandos y duros “puros”, porque tiene en cuenta toda la masa del extensor de cadena y del IPDI que reacciona con él, para los segmentos duros, y toda la masa del PEG más la del diisocianato que reacciona con él, para los segmentos blandos. En estos cálculos no se tienen en cuenta las cadenas fluoradas, cometándose un error menor al 1.4%.

Los poliuretanos obtenidos se conservaron en solución de THF en recipientes de vidrio a temperatura ambiente.

En FT – IR los grupos NCO presentan una señal característica intensa en 2260 cm⁻¹, lo que permite verificar el avance de la reacción por su disminución relativa a una referencia, así como la conversión completa de estos grupos cuando la señal desaparece por completo. Al tiempo que la señal en 2260 cm⁻¹ se reduce, aparece un pico de absorción en el rango de 1740 – 1700 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento del enlace C=O de los grupos uretano. Los uretanos también presentan una banda de absorción ancha en 3500 – 3300 cm⁻¹ debido al estiramiento del enlace N–H, que es menos sensible que la señal de los carbonilos y se encuentra solapada a la señal de los grupos hidroxilos.

En la Figura 35 se observa el espectro FT – IR correspondiente al F6-2, donde se puede observar la señal de los C=O de los grupos uretano en 1698 cm⁻¹, una señal en 3323 cm⁻¹ atribuible al estiramiento de los N–H de los uretanos y la ausencia del pico en 2260 cm⁻¹

indicando la conversión completa de los grupos NCO. El solapamiento de las señales del enlace éter (C–O–C) entre 1300 y 1000 cm^{-1} con las de los enlaces C–F, sumado a las bajas proporciones en que se encuentran estos últimos en la masa total analizada, impide la identificación de especies fluoradas por esta técnica, de modo que la presencia de flúor se determinó por otras técnicas de detección elemental, como XPS, y de caracterización de propiedades superficiales, como el AC.

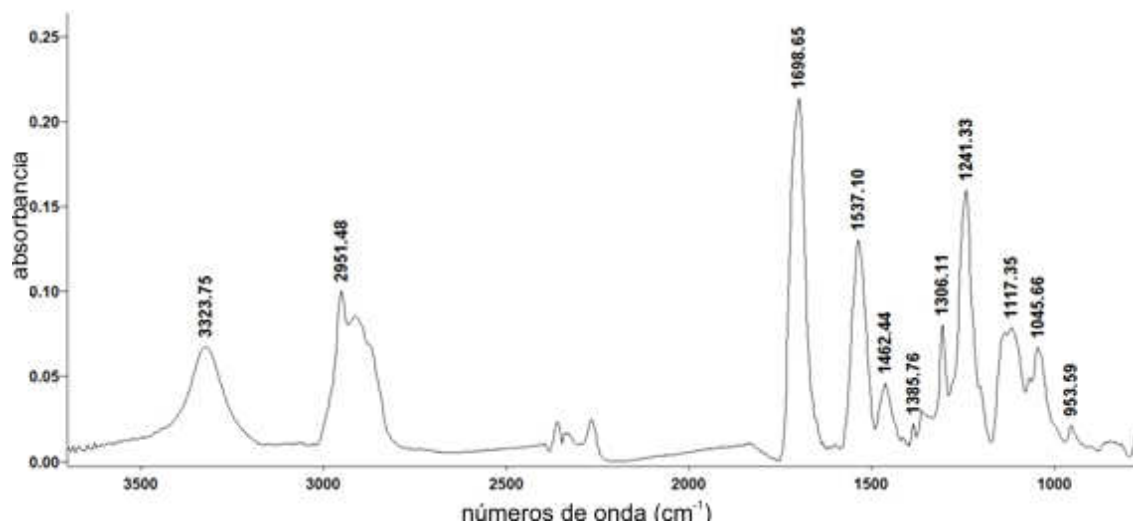


Figura 35. Espectro infrarrojo del F6-2

5.2 Caracterización de FPU

Los PU y FPU se estudiaron en términos de sus propiedades térmicas, superficiales y composición.

5.2.1 Análisis térmico

Se pudo ver mediante la técnica de DSC una transición vítrea a una temperatura de aproximadamente 34°C, tanto en las muestras F6 como en las F8.

Las transiciones térmicas del PEG empleado en la síntesis incluyen picos de cristalización y fusión (24 y 50 °C respectivamente), la Tg no se ha detectado debido a que la ventana experimental se encuentra restringida por el equipamiento disponible. Los segmentos duros presentan una Tg en 107 °C; esta transición se midió en un material sintetizado exclusivamente con IPDI y BDO. También se sintetizaron PU con menor porcentaje de segmentos duros donde se observaron menores temperaturas que en el polioliol, transiciones correspondientes a la cristalización y fusión de segmentos blandos. Esto probablemente se deba a la disminución del tamaño de los cristales formados cuando el PEG ha reaccionado con IPDI en contraste con el PEG solo, dado que las moléculas de IPDI dificultan el ordenamiento de las cadenas de PEG y los segmentos entre enlaces uretano capaces de acomodarse formando los cristales serían más cortos. Strobl ha informado en su trabajo, [82] que tanto la temperatura de cristalización como la de fusión son inversamente proporcionales a la magnitud 1/d, donde d es el espesor del cristal.

En PUs ricos en segmentos blandos se detectó una transición vítrea alrededor de los -50°C. Conforme se incrementa el porcentaje de segmentos duros, van desapareciendo las señales de las transiciones térmicas de primer orden y sólo se ha podido detectar un valor de Tg cercano a la temperatura ambiente. Este único valor de Tg a una temperatura intermedia entre la detectada para PUs ricos en SB y la de los SD, indicaría que no existe macrosegregación. En el Anexo 1 se detallan los estudios sobre PUs con diferentes contenidos de SD y muestra el ajuste de las Tg mediante el modelo de Gordon – Taylor.

Los estudios termogravimétricos se desarrollaron a 10 °C/min en una atmósfera de nitrógeno para todas las muestras estudiadas: PU, F6-X y F8-X con X = 1, 2 y 5.

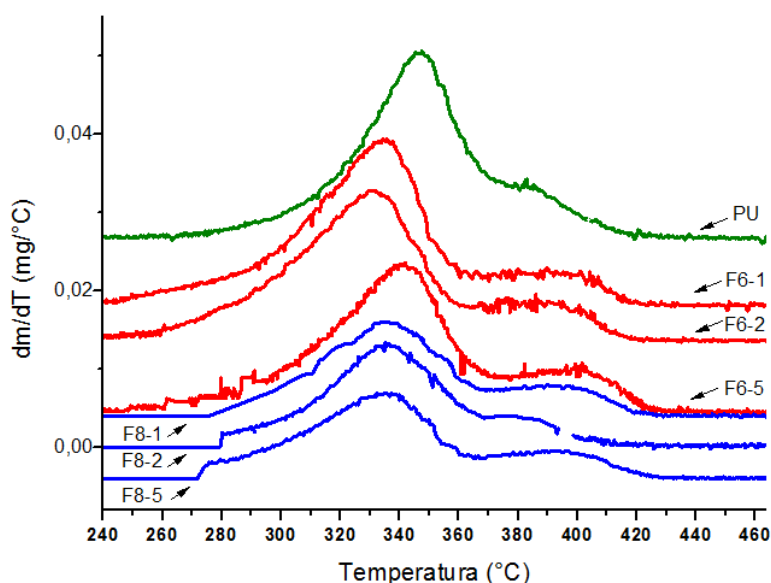


Figura 36. Derivada de la masa adimensional respecto de la temperatura como función de la evolución de temperatura.

Cada curva de derivada de la masa respecto de la temperatura, tiene dos máximos, aproximadamente a 340°C y 390°C. Las temperaturas de máxima velocidad de degradación (T_{max}) no muestran una variación importante con el contenido de flúor. Además, las temperaturas de pérdida del 50% de masa disminuyen levemente (5%) al introducir el agente fluorado en la composición. Lu *et al.* [83] han estudiado la degradación de poliuretanos e informaron acerca de pequeñas variaciones en las T_{max} debido a leves cambios en el peso molecular. Por lo tanto, estos resultados sugieren que la estabilidad térmica no se ve influenciada con la introducción del monoalcohol fluorado como terminal de cadena en el rango de concentraciones estudiado. Los materiales analizados presentan dos etapas de degradación claramente diferenciadas (Figura 36). La primera muestra una masa degradada (que es proporcional al área bajo la curva de dm/dT) superior a la masa que se degrada en la segunda. Esto indicaría que la descomposición de los segmentos duros, que representan el 75 % p/p nominal, se da en una etapa de menor temperatura y los segmentos blandos, el 25 % p/p restante, en una instancia posterior. [84] Estas conclusiones concuerdan con resultados reportados en la bibliografía para sistemas similares. [85], [84]

5.2.2 Propiedades superficiales: ángulos de contacto, composición y morfología

Se prepararon muestras empleando la técnica de *spin coating* y se midieron ángulos de contacto (AC) con agua. Los valores se muestran en la Figura 37, se puede ver un incremento del AC con la adición de los agentes fluorados, desde más del 60% para la serie F6 y hasta casi el 100% para la serie F8. En el caso de los F6, la tendencia de la variación del AC con el contenido de flúor es ascendente alcanzando un plateau hacia los 100°. La serie F8 muestra una variación mayor del AC con respecto al PU, pero la influencia de la concentración de flúor (1, 2, 5 % p/p) se encuentra dentro del error experimental. Es probable que se pueda apreciar una tendencia ascendente para contenidos de flúor menores a los estudiados y que los valores entre 1 y 5% representen el plateau de una curva análoga a la que se encontró para la serie F6.

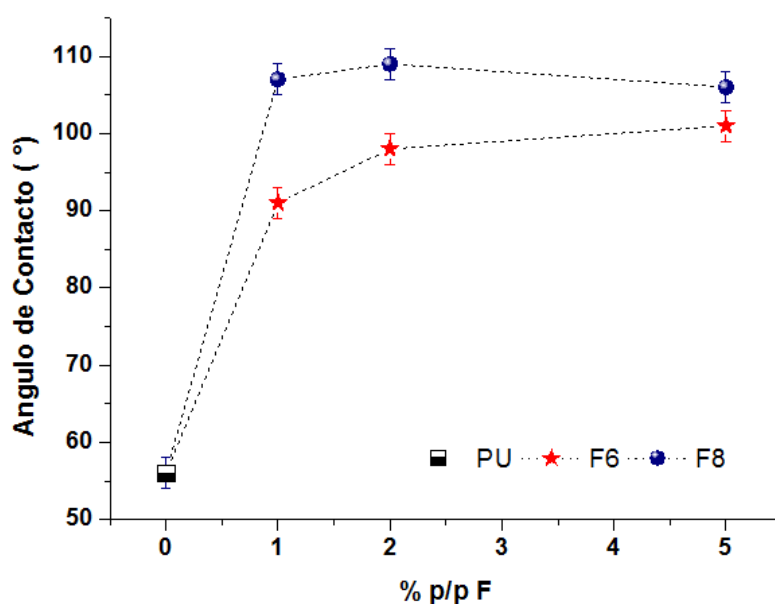


Figura 37. Comparación de los ángulos de contacto con el agua, de las series F6 y F8, en función del contenido de flúor

Como se ha mencionado, las superficies de los materiales pueden diferir considerablemente en su composición y morfología respecto del seno del material. Las especies presentes en la superficie serán aquellas, y estarán dispuestas espacialmente de manera tal, que la energía superficial global se reduzca al mínimo. Por ello, con el fin de deducir la migración preferencial de especies hacia la superficie aire – polímero, se recurrió a la cuantificación elemental a partir de los datos obtenidos mediante XPS.

Por un lado, se ha podido confirmar el enriquecimiento superficial en flúor experimentado por películas de F6 y F8. En la Tabla 19 se muestran los porcentajes atómicos hallados experimentalmente y los valores teóricos calculados a partir de la formulación. También se muestran los valores de enriquecimiento superficial en F calculado como la razón entre la relación atómica F/C experimental y teórica. Algunas formulaciones que aparecen repetidas, indicadas con una *b*, se diferencian en tratamientos térmicos que se han aplicado, lo que ha cambiado la composición de la superficie con respecto a la del estudio de base.

Como se puede apreciar existe un enriquecimiento superior en las formulaciones F8, en concordancia con los mayores AC encontrados para estos materiales. En concordancia con la

bibliografía los sistemas con menor contenido de flúor muestran mayor enriquecimiento superficial [8], [61], [64], [86], generando que el enriquecimiento sea creciente en el orden F6-5 < F6-2 y F8-5 < F8-2 < F8-1.

Tabla 19. Cuantificación elemental por XPS

Muestra	C	N	O	F	F/C	C/N	C/O	F/C _{teórico}	Enriquecimiento ^γ	AC (°)
PU (a) *	71.6	6.9	21.5	—	—	10,42	3,33	—	—	56 ±2
PU (b) *	71.0	4.1	24.9	—	—	17,32	2,85	—	—	10 ± 5
F6-2 (a) †	66.8	0.9	17.4	14.9	0,223	77,42	3,84	0.0269	8.3	98 ±2
F6-2 (b) *	61.6	5.9	16.4	16.0	0,260	10,41	3,76	—	9.7	78 ±2
F6-5 (a)	59.5	6.4	14.2	19.9	0,334	9,25	4,18	0.0670	5.0	101 ±2
F6-5 (b) *	59.3	6.3	13.9	20.5	0,346	9,45	4,25	—	5.16	96 ±2
F8-1	56.7	4.9	12.0	26.3	0,465	11,47	4,72	0.0109	42.7	107 ±2
F8-2 (a)	53.0	5.2	11.6	30.2	0,570	10,23	4,57	0.0223	25.6	109 ±2
F8-2 (c)	56.4	5.1	11.4	27.1	0,481	11,01	4,94	—	21.6	106 ±2
F8-5	59.4	5.7	13.7	21.1	0,356	10,43	4,33	0.0565	6.3	105 ±2

* Las muestras indicadas (b) fueron tratadas térmicamente y sus AC varían con respecto a las muestras sin tratar. En algunos casos varían con el tiempo transcurrido y se muestra el valor estabilizado a tiempos largos. Estos valores se excluyen en la Figura 38.

$$\gamma = F/C_{\text{experimental}} / (F/C_{\text{teórico}})$$

† la cuantificación de N es muy baja, probablemente debida a errores experimentales, por que se excluye de los análisis.

Los resultados de AC se correlacionan en forma lineal con la relación F/C en superficie indicando la relación existente entre la hidrofobicidad y la composición superficial en flúor (Figura 38).

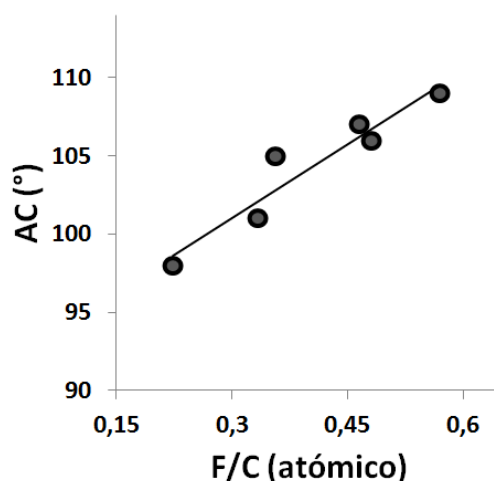


Figura 38. Ángulos de contacto en función de la relación atómica F/C medida por XPS para varias muestras F6 y F8

En cuanto al análisis de los picos del espectro obtenido por XPS, B. S. Kim *et al.* [87] han estudiado poliuretanos con diferentes tipos de segmentos blandos y asignaron las señales resultantes de la deconvolución del C1s del siguiente modo: la de menor energía de enlace, en

285 eV, a los enlaces C–C, C–H; un corrimiento de 1.5 eV (287.5 eV) para los átomos de carbono unidos a un átomo de oxígeno mediante un enlace simple (C–O), un desplazamiento de 4.5 eV para el carbono en el grupo N–C=O de los uretanos. Dada la complejidad de los polímeros y la cantidad de posibles ajustes de la envolvente de las curvas, los autores ignoraron los efectos de los vecinos secundarios y consideraron un corrimiento similar de la energía de enlace respecto del C–C, para los enlaces C–O y C–N. En el presente trabajo también se realizó esta simplificación y se consideró la misma señal desplazada 1.5 eV tanto para los enlaces C–O como los C–N, por lo que la deconvolución de la curva del C1s dio origen a tres picos: uno correspondiente a los enlaces C–C/C–H en 285 eV, otro atribuido a los enlaces C–O y C–N, con un corrimiento de la energía de enlace de 1.4 – 1.7 eV y el de mayor energía, correspondiente al N–C=O de los uretanos, desplazado 4.6 – 4.7 eV. En el caso de las muestras fluoradas, se puede ver la señal en C1s desplazada en 7 y 9.3 eV correspondientes a los enlaces C–F₂ y C–F₃, respectivamente [88]. En la Figura 39 se observa la deconvolución de la señal del C1s para las muestras PU y F8-1 y en la Tabla 20 se presentan los valores de la localización de los picos, la asignación dada a cada uno y sus áreas relativas.

A partir de los datos de la Tabla 20, se tiene una relación de grupos CF₂ a CF₃ en el F8-1 de 7.26. La relación teórica CF₂/CF₃ en el agente fluorado Fluowet EA800 que se emplea en esta formulación es 7, lo que indica una buena correspondencia con los datos experimentales.

Por otra parte, si se calcula el porcentaje de átomos de C unidos a átomos de F en la formulación F8-1 (grupos CF₂ y CF₃ respecto de los C totales), el valor es de 0.51%, mientras que los datos experimentales arrojan un resultado de 14.42, dando cuenta del enriquecimiento superficial en flúor, como se vio anteriormente.

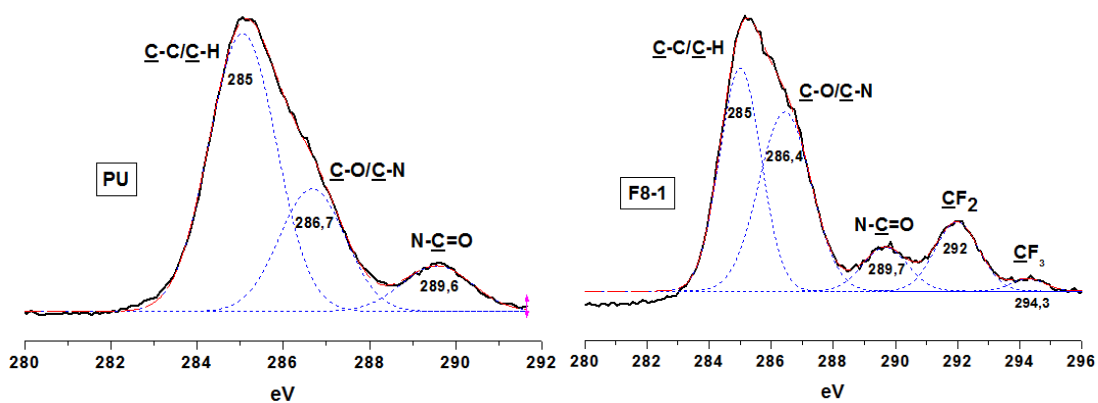


Figura 39. Deconvolución de la señal C1s para las muestras PU y F8-1. En línea llena negra se muestra la curva experimental.

Por otro lado, además de la confirmación de un mayor contenido de átomos de flúor en superficie, los resultados de las mediciones de XPS pueden dar información respecto de la distribución de las demás especies en el poliuretano, como puede ser la migración preferencial de segmentos blandos o duros hacia la superficie. Si bien se podrían utilizar los resultados de la deconvolución de la señal del C1s para estudiar la composición superficial, este tratamiento resulta más bien cualitativo, ya que como se ha indicado, es difícil diferenciar la contribución de los enlaces C–N y C–O, perdiéndose información útil para el análisis. Para diferenciar las especies presentes en la superficie es conveniente emplear los resultados cuantitativos

elementales del XPS. El análisis consiste en establecer las relaciones entre las cantidades de átomos: F/C, C/N, C/O, para las distintas muestras y compararlas con las relaciones esperadas en formulaciones teóricas modeladas a partir de las unidades repetitivas (UR), definidas en el capítulo 5.1.1: URB, URD y Sf.

Tabla 20. Cuantificación de C en los diferentes enlaces

Muestra	Localización del pico (eV)	% Área
PU		
C-C/C-H	285.0	62.4
C-O/C-N	286.7	26.9
N-C=O	289.6	10.7
F8-1		
C-C/C-H	285.0	38.5
C-O/C-N	286.4	38.9
N-C=O	289.7	8.2
C-F ₂	292.0	12.7
C-F ₃	294.3	1.7

Ajuste de las curvas: se empleó un modelo gaussiano para ajustar los picos y se calculó su área, estableciendo el porcentaje que representa respecto de la curva envolvente.

Las especies URB, URD y Sf pueden combinarse linealmente para dar origen a los segmentos blandos, duros y fluorados. Una especie Sf se puede combinar con una SD, por ejemplo, ya que al U terminal del Sf la sigue un BDO' de la URD. A una URD la puede seguir una URD o una URB, pues de nuevo, al U le puede seguir un BDO' o un PEG' de estas unidades repetitivas. De esta forma, las especies descritas se combinan linealmente para conformar la superficie que se propone analizar. En la Tabla 21 se muestran las cantidades de moles de átomos de cada tipo, por mol de las diferentes UR.

Tabla 21. Cantidades teóricas de átomos en las UR

UR	C	N	O	F
URB	79.4	2	37.67	-
URD	16	2	4	-
Sf8	22	2	4	17
Sf6	20	2	4	13

Los datos experimentales de la Tabla 19 se cotejan con los valores teóricos que se obtienen a partir de los datos de la Tabla 21. El procedimiento consiste en aplicar la Ecuación 16:

Ecuación 16

$$A_{total} = x_{Sf} * A_{Sf} + (1 - x_{Sf}) * \left[\frac{r_{URB}}{1 + r_{URB}} * A_{URB} + \frac{1}{1 + r_{URB}} * A_{URD} \right]$$

Donde A es la cantidad de átomos de una clase (C, N, O o F) totales (A_{total}) o presentes en la unidad repetitiva que se indica en el subíndice, x_{Sf} es la fracción molar de Sf y r_{URB} es la relación molar de URB respecto de URD. En el Ejemplo 1 se indica el cálculo para la muestra F6-5 (b). Las cantidades de C, N, O y F se obtienen aplicando la Ecuación 16. Las variables x_{Sf} y r_{URB} se manipulan simultáneamente de manera de reducir el error al mínimo. Los resultados de estos cálculos se resumen en la Tabla 22.

Ejemplo 1. Cálculo de la composición superficial de F6-5 (b)

Variables de ajuste	C	N	O	F	F/C	C/N	C/O	Err % (C/N)	Err% (C/O)	Err% total	
x_{Sf}	0.502	18.8	2	4.4	6.5	0.346	9.419	4.242	-0.3	-0.3	0.6
r_{URB}	0.027										
r_{URD}	1										

Tabla 22. Determinación de la composición superficial en base a unidades repetitivas

Muestra	x_{Sf}	r	Err % C/N	Err % C/O	Err % total	
En orden creciente de		r_{URD}	r_{URB}			
<i>F/C</i>						
PU (a)	0.000	1	0.083	-0.1	-4.6	4.7
PU (b)	0.000	1	0.415	-0.1	-12.7	12.8
F6-2 (b)	0.416	1	0.093	0.0	-2.3	2.4
F6-5 (a)	0.484	1	0.029	1.9	0.4	2.3
F6-5 (b)	0.502	1	0.027	-0.3	-0.3	0.6
F8-5	0.405	1	0.024	-7.4	-0.2	7.6
F8-1	0.532	1	0.009	-15.2	-0.3	15.5
F8-2 (c)	0.545	1	0.000	-12.5	-2.5	15.1
F8-2 (a)	0.711	1	0.055	3.7	3.0	6.7

Además, los resultados de este análisis se emplearon para calcular el porcentaje volumétrico de las unidades repetitivas en cada muestra. Los volúmenes de las unidades repetitivas se calcularon mediante el método de contribución de grupos, empleando datos para el estado vítreo en polímeros, tomados de “*Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesive Parameters*” [79]. En la Tabla 23 se listan los valores calculados de los volúmenes molares (V) para cada UR y el valor volumétrico porcentual (ϕ), en cada muestra analizada. Los valores de ϕ se calculan a partir de los resultados de composición de la Tabla 22 y los volúmenes molares de las UR, según se muestra en la Ecuación 17.

Este análisis permite explicar por qué muestras de igual composición global, como PU (a) y PU (b), presentan diferentes valores de ángulo. La muestra PU (a), luego de ser analizada fue sometida a un tratamiento térmico a 80 °C durante 5 días y se la redefinió como PU (b). El resultado fue una caída abrupta del ángulo de contacto, de 56° a 10°. Como se puede ver en la Tabla 23, estas muestras difieren en la fracción volumétrica de segmentos duros y blandos en superficie. La muestra F6-2 (b) también es una película sometida a un tratamiento térmico a 80 °C, en este caso durante 13 días. El ángulo de contacto nuevamente cayó a 78° respecto del

valor original de 101° y no se recuperó con el transcurso del tiempo. De nuevo, la fracción volumétrica de segmentos difiere del resto de las muestras fluoradas.

Tabla 23. Volumen molar y volumen porcentual en superficie, de las UR en muestras de las series F6 y F8

UR	V	Φ (%)								
		PU (a)	PU (b)	F6-2 (b)	F6-5 (a)	F6-5 (b)	F8-1	F8-2 (a)	F8-2 (c)	F8-5
URB	1595	34.1	72.3	22.3	7.1	6.4	1.9	5.7	1.9	6.6
URD	254	65.9	27.7	38.1	39.2	37.9	34.2	19.3	34.2	44.0
Sf6	371	–	–	38.6	53.7	55.7	–	–	–	–
Sf8	417	–	–	–	–	–	63.8	75.0	63.9	49.3

Ecuación 17

$$\varphi_i = 100 \cdot \frac{x_i \cdot V_i}{\sum_{k=j}^n x_k \cdot V_k}$$

Donde: x son fracciones molares, V es el volumen molar e i, k son los tipos de unidades repetitivas: URB, URD, Sf6, Sf8. Los valores de x se deben calcular a partir x_{sf} y rUR de la Tabla 22.

En la Figura 40 se grafican los porcentajes volumétricos de Sf y URB en función de los ángulos de contacto medidos para diferentes muestras. Se puede ver que los AC aumentan cuando ϕ_{URB} en la superficie del material disminuye, guardando una relación prácticamente lineal. En el eje de la derecha de la figura se muestra la relación entre los porcentajes volumétricos de URB y URD (ϕ_{URB}/ϕ_{URD}). Se pueden distinguir cuatro zonas en el gráfico: la zona (I) de muy bajo AC (10°), correspondiente al PU alterado térmicamente, que presenta una alta relación ϕ_{URB}/ϕ_{URD} ; la zona (II) de AC mayor, donde el material de base PU no se ha alterado y presenta una menor relación ϕ_{URB}/ϕ_{URD} ; la zona (III) en la que, si bien la relación ϕ_{URB}/ϕ_{URD} se mantiene en el valor del PU, la incorporación de un agente fluorado incrementa el AC y finalmente, una cuarta zona donde las muestras no fueron alteradas térmicamente y se ha incorporado flúor, de modo que la relación ϕ_{URB}/ϕ_{URD} es menor que en las muestras anteriores, pero prácticamente invariable entre ellas, dando valores de AC más altos y muy similares entre ellos, que apenas se alteran mostrando un incremento con el aumento del porcentaje volumétrico Sf en superficie. En esta cuarta zona se podrían diferenciar dos regiones, una que correspondería a ángulos más bajos, para las muestras de la serie F6 y otra con AC superiores, para la serie F8, todas con similares valores de ϕ_{URB}/ϕ_{URD} . Es decir, en la zona IV se distingue el efecto de cambiar las cadenas fluoradas del Sf6 por las cadenas más largas del Sf8.

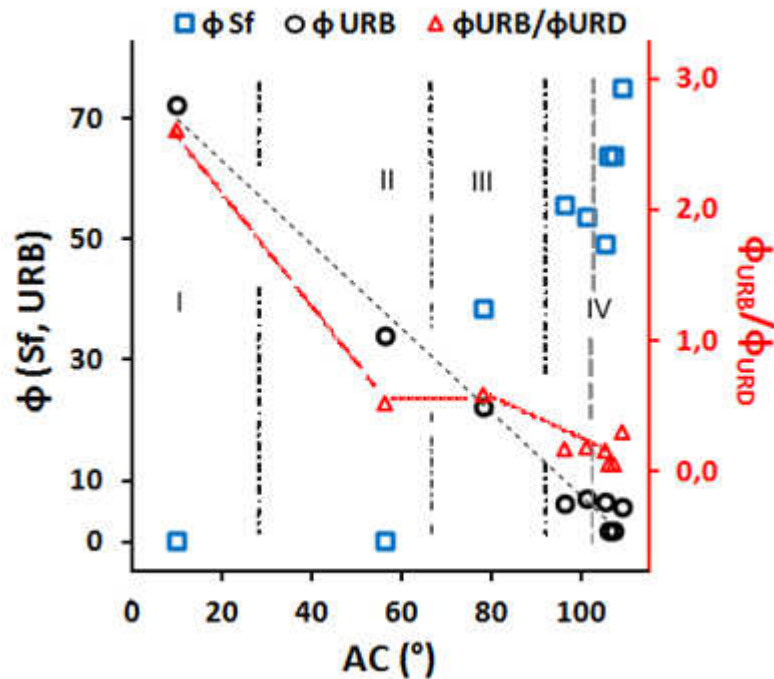


Figura 40. Porcentajes volumétricos de Sf y URB (eje izquierdo) y relación de porcentajes volumétricos URB/URD (eje derecho) en función del ángulo de contacto

La topografía de las películas obtenidas *por spin coating* fue analizada mediante AFM. El PU sin modificación presenta una matriz con depresiones de dimensiones nanométricas, sin orden de largo alcance. La profundidad de estas depresiones, medida por AFM, es de aproximadamente 2 nm y los diámetros son de alrededor de 200 nm, con una dispersión de tamaños considerable. [24], [74], [76], [89]. Existen reportes en la bibliografía de topografías similares también en muestras procesadas mediante *spin coating*, distintos autores adjudican la formación de estas depresiones a la condensación de agua durante el procesamiento. Teniendo en cuenta esta consideración resulta razonable asignar la morfología de pozos a la fase más hidrofílica de la superficie. En las muestras estudiadas, el PU sin modificación exhibe la morfología más poceada (un mayor porcentaje de área ocupada por las depresiones/pozos). Esto se puede observar en la imagen de topografía para el PU en la Tabla 24, en la cual también se indica el porcentaje ocupado por la fase sin pozos. Aunque los pozos están presentes en todas las muestras estudiadas, hay una buena correspondencia entre el porcentaje de área ocupada por la fase continua (menos hidrofílica) y el ángulo de contacto medido, así como del volumen porcentual ocupado por las URB que se ha calculado previamente. Cuando la fase continua cubre un gran porcentaje de la superficie (70-90%), como en el caso de PU y F6-2 (b), el ángulo de contacto se ubica debajo de 80°, mostrando la hidrofiliidad de la superficie. Cuando el porcentaje del área ocupada por la fase continua (A_{co}) es mayor al 95%, los ACs son mayores a 95°, exhibiendo la hidrofobicidad del material. El porcentaje volumétrico ocupado por las URB que se calculó previamente, muestra una buena correspondencia con el área ocupada por los pozos: conforme el área disminuye de 15-30% a 1-2%, el ϕ_{URB} calculado también cae de 34% a 7%.

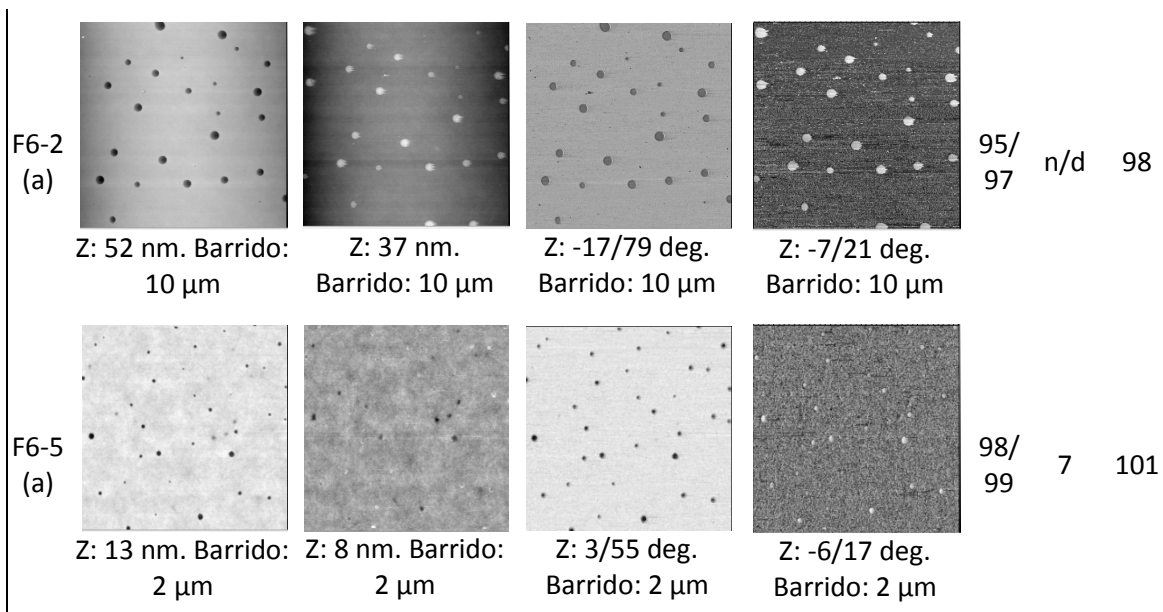
De acuerdo a los resultados obtenidos existirían dos efectos que determinan los ACs en las películas obtenidas *por spin coating*: el contenido de flúor, que imparte hidrofobicidad al

material en una relación lineal con el cociente atómico F/C en superficie, y la morfología superficial. Esta morfología concuerda con zonas de depresiones/pozos que se forman en la superficie al condensar agua durante el procesamiento. Para las superficies ricas en flúor, es menor la probabilidad de que el agua encuentre un sitio hidrofílico donde nuclear, por lo que se forman menos depresiones/pozos en la superficie. Además, el crecimiento de la fase continua con el contenido de flúor también indica que sería la más hidrofóbica, es decir, la fase rica en flúor. Los pozos/depresiones estarían asociados a la presencia de segmentos blandos, ricos en PEG, lo cual concuerda con la buena correspondencia encontrada entre ϕ_{URB} y el área ocupada por los pozos.

En la Tabla 24 también se distinguen los resultados de las mediciones de MTM – AFM y LTM – AFM. La muestra F6-2 (b) exhibe una inversión en las imágenes de altura: las áreas oscuras en MTM – AFM aparecen claras en TM – AFM. Cuando la capa de contaminación afecta las imágenes resultantes, las fuerzas de atracción que actúan en la punta amplifican la amortiguación de la amplitud del *cantilever*, y la respuesta del escáner es alejar la punta de la muestra. Esto es registrado como “alto” en topografía (claro). De este modo, las áreas que se convierten en claras deberían ser más hidrofílicas que la matriz oscura. Las imágenes topográficas mostradas en la Tabla 24 no exhiben una inversión de contraste en topografía para las muestras PU y F6-2 (b), pero sí para el resto de las películas. En el caso de la muestra F6-5, sólo algunas áreas se han revertido. El contraste en las imágenes de fase se invierte en todas las muestras estudiadas, cambiando de oscuro en MTM – AFM a claro en LTM – AFM.

Tabla 24. Imágenes de AFM de algunas formulaciones de poliuretanos

	Imagen Topografía		Imagen Fase		A_{co} :	ϕ	AC
	MTM	LTM	MTM	LTM	%	URB	(°)
PU (a)					70/ 85	34	56
	Z: 10 nm. Barrido: 2 μ m	Z: 10 nm. Barrido: 2 μ m	Z: -40/45 deg. Barrido: 2 μ m	Z: -8/16 deg. Barrido: 2 μ m			
F6-2 (b)					85/ 90	22	78
	Z: 45 nm. Barrido: 2 μ m	Z: 45 nm. Barrido: 2 μ m	Z: 6/62 deg. Barrido: 2 μ m	Z: -7/20 deg. Barrido: 2 μ m			



‡ Porcentaje de área ocupada por la fase continua.

5.3 Conclusiones

Se han sintetizado poliuretanos fluorados a partir de IPDI y PEG empleando monoalcoholes fluorados que se introducen como terminales de cadena. El enriquecimiento superficial en flúor se verificó en todas las muestras, resultando mayor en las formulaciones con menores contenidos promedio de flúor. Los ángulos de contacto con el agua se incrementan por la adición de 1 – 5 % p/p de flúor. El modificador EA800 ha demostrado ser más efectivo que EA600 para aumentar el ángulo de contacto, ya que favorece el enriquecimiento superficial de especies fluoradas. En las películas obtenidas por *spin coating* se ha observado una nanoestructura con depresiones que no presentan orden de largo alcance. Las depresiones son más ricas en segmentos blandos que la fase continua, es decir que son sitios más hidrofílicos. Al incorporar flúor, los segmentos blandos ocupan la superficie en menor medida. El tratamiento térmico a 80°C, produce que los segmentos blandos se reaorganicen y cubran una mayor área superficial, reduciendo así los ángulos de contacto de la muestra, aun a pesar de la presencia de flúor. De este modo, tanto la composición como la morfología superficial determinan el grado de hidrofobicidad del material. Las técnicas MTM y LTM-AFM permitieron probar tanto la morfología como las diferencias químicas de las superficies de las muestras.

El método de síntesis y procesamiento descrito es satisfactorio para obtener materiales reproducibles, cuya única variación sea el contenido de flúor, a fin de estudiar los cambios inducidos por los modificadores. Para aplicaciones como recubrimientos, se debería trabajar con productos de mayor Tg.

6 Poliuretanos modificados con poliol fluorado

6.1 Materiales y métodos

Los reactivos empleados en la síntesis de poliuretanos fluorados (FDs) han sido diisocianato de isoforona (IPDI, Aldrich), polietilenglicol de peso molecular $M_w = 1500$ g/mol (PEG, Aldrich), para usar como poliol, 1,4-butanodiol (BDO, Aldrich) como extensor de cadena y dilaurato de dibutil estaño (DBTDL, Aldrich) como catalizador. Se usó tetrahidrofurano (THF, Cicarelli) como solvente. El agente fluorado es el diol Fluorolink® D10-H (FD10H) de peso equivalente promedio 700 g/eq, gentilmente suministrado por Solvay Solexis S.p.A. En el Esquema 6 del capítulo 5, se presentan los reactivos mencionados y en la Figura 41 se muestra el poliol fluorado FD10H.

Todos los reactivos y solventes se emplearon sin tratamiento alguno, excepto el PEG que se secó al vacío a 90°C durante al menos 2 h y se almacenó en desecador antes de ser incorporado al medio de reacción.

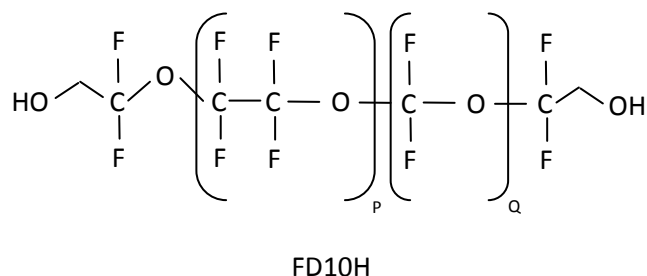
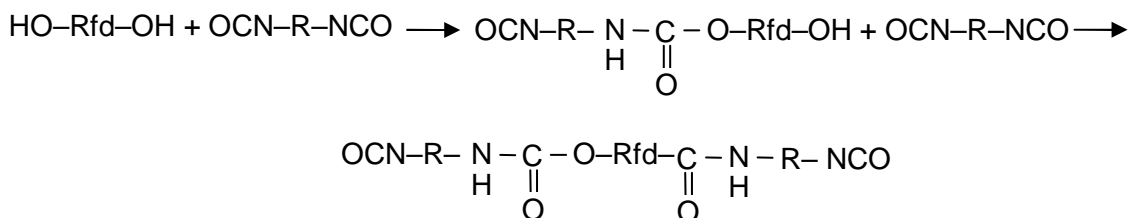


Figura 41. Esquema del poliol fluorado

El equipo de reacción es el mismo que se empleó para obtener los FPU descritos en el capítulo 5 (ver Figura 32), también se utilizó el mismo método de síntesis. En una primera instancia, se obtuvo el precursor fluorado IPDI – FD10H, a partir de la reacción entre IPDI y FD10H en presencia de 0.1 % p/p DBTDL/IPDI, a 80°C durante 2 h, con agitación, en atmósfera de nitrógeno el cual previamente circula a través de gel de sílice. Esta etapa de formación del precursor fluorado es equivalente a la de obtención de un prepolímero, es decir, igual al proceso en que se obtuvo un prepolímero a partir de IPDI y PEG (ver capítulo 5.1.4), en este caso se obtiene una especie terminada en grupos $-\text{NCO}$ debido al gran exceso de IPDI en el medio reactivo (Esquema 10).



Rfd: $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p(\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2$

Esquema 10. Formación del precursor fluorado con FD10H

De esta forma, al agregar PEG en la siguiente etapa de polimerización, los grupos OH del PEG reaccionan con los grupos NCO del IPDI que no ha reaccionado aún y con los NCO del precursor fluorado. Esta etapa de formación del prepolímero propiamente dicho, se lleva a cabo, al igual que en caso de obtención de FPU, a 65 – 75°C durante 3 h. Nuevamente, las especies formadas consisten estadísticamente en cadenas terminadas en grupos –NCO. En la última etapa de síntesis se agrega el BDO en solución de THF. El solvente es necesario para compatibilizar el sistema y reducir la viscosidad de la mezcla reactiva. La temperatura en esta etapa se mantiene por debajo del punto de ebullición del solvente, 55 °C. Al igual que en la formación de FPU, la cantidad de agente fluorado agregada se calcula de acuerdo con el porcentaje másico deseado de flúor en el producto final, la cantidad relativa PEG/BDO incorporada conduce a un producto con 75 % p/p de SD.

Se denominan FD-01 y FD-025 a los poliuretanos modificados con 0.1 y 0.25 % p/p de flúor, respectivamente. En la Tabla 25 se muestran las relaciones de equivalentes NCO/OH en las primeras etapas de síntesis. Para lograr sistemas compatibles en la etapa de obtención de FD se debe trabajar con cantidades mucho menores del agente fluorado que en el caso de los FPU descritos en el capítulo 5, de modo que la fracción molar en el sistema reactivo FD10H + IPDI se mantiene muy por debajo de la mínima empleada en las series F6 y F8. Se ha trabajado con fracciones molares de FD10H inferiores a $1/1000$ en la mezcla con IPDI, de modo que el sistema se mantiene miscible en todos los pasos de síntesis.

Tabla 25. Relación de equivalentes empleada en la síntesis de FDs

FPU	NCO/OH <i>En la formación del precursor fluorado</i>	NCO/OH <i>En la formación del prepolímero</i>
FD-01	2217 : 1	2217 : 123
FD-025	2217 : 2.5	2217 : 123

En el Ejemplo 2 se puede ver cómo se calculan las masas de reactivos para la formulación del FD-01. En línea llena se indica cómo se calcula el porcentaje de flúor, en línea punteada se indica la relación final NCO/OH y el cálculo del porcentaje de segmentos duros se puede seguir aplicando la Ecuación 15 (ver capítulo 5) con los valores de la tabla.

En la Figura 42 se observa el espectro FT – IR correspondiente al FD-025, donde se puede observar la señal de los C=O de los grupos uretano en 1700 cm^{-1} , una señal en 3321 cm^{-1} atribuible al estiramiento de los N–H de los uretanos y la ausencia del pico en 2260 cm^{-1} indicando la conversión completa de los grupos NCO. Al igual que en el caso de los FPU, el solapamiento de las señales del enlace éter (C–O–C) entre 1300 y 1000 cm^{-1} con las de los enlaces C–F, y la baja proporción en que se encuentran estos últimos en la masa total analizada, no permite determinar por esta técnica la presencia de las especies fluoradas en el poliuretano, lo cual ha sido confirmado por XPS, y AC.

	Peso equivalente	Masa (g)	Equivalentes OH	Equivalentes NCO	%F p/p
IPDI	111.15	2.8828	—	0.02594	—
FD10H	700	0.0082	$1.17 \cdot 10^{-5}$	—	61
PEG	740	1.0547	0.00143	—	—
BDO	45.06	1.0514	0.02333	—	—
DBTDL		0.0029	—	—	—
Total		5	0.02477	0.02594	0.1

$0.0082 / 5 \cdot 0.61 = 0.1$
 $0.02594 / 0.02477 = 1.05$

%SD = 75 (ver Ecuación 15⁴)

Ejemplo 2. Cálculos para la formulación de FD-01

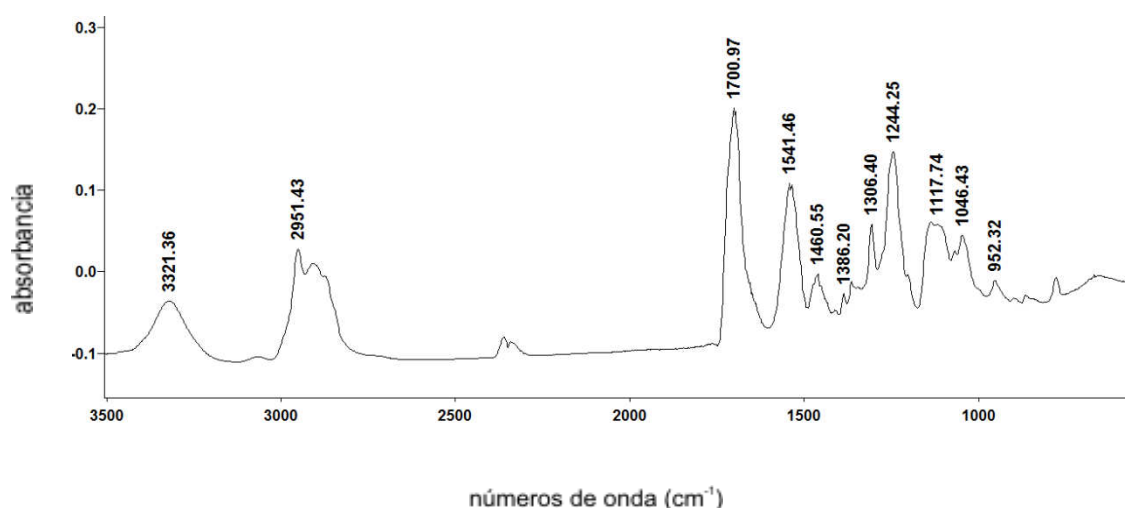


Figura 42. Espectro infrarrojo del FD-025

6.2 Caracterización de FDs

Como se indicó anteriormente, la serie FD posee contenidos de flúor considerablemente menores a las series F6 y F8. No obstante, a pesar de los bajos porcentajes máscicos de flúor en las formulaciones, los resultados son satisfactorios en tanto el AC se incrementa en forma apreciable respecto del PU. El FD01 presenta un AC de 84° y el FD-025, un AC de 95°, valor que se encuentra en el rango de ángulos de contacto medidos para la serie F6, donde se emplearon porcentajes de flúor mayores.

El FD fue estudiado mediante técnicas de AFM, en diversos modos de operación y acopladas con nuevas técnicas experimentales que se encuentran aún en desarrollo. El trabajo fue llevado a cabo en colaboración con el Grupo del Dr. Colmenero (CFM, San Sebastián, España). El material resultó especialmente útil para avanzar en la interpretación de resultados de las técnicas propuestas, ya que como se explicará, por un lado presenta regiones en la

⁴ La ecuación no considera el modificador fluorado en el cálculo de SD.

escala nanométrica con una diferencia de hidrofobicidad suficiente para mostrar ciertas características en las imágenes de AFM, como la inversión del contraste de altura y fase. Por otro lado, la Tg es tal que coloca al material en la ventana de frecuencias que pueden operarse en el empleo de la técnica LDS. De esta forma, las técnicas propuestas se complementan en el estudio de los FDs.

Como se ha descrito en la introducción (capítulo 1), la microscopía de fuerza atómica admite diversos modos de operación. Por un lado, dependiendo de la magnitud de las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra, puede operarse en lo que se define como *Light Tapping* o *Moderate Tapping*, según las fuerzas generadas sean débiles, o moderadas, respectivamente. En el capítulo 5 se ha mostrado la utilidad que ofrece esta técnica en el análisis químico superficial y topográfico.

Por otro lado, la técnica HarmoniX es una técnica de AFM que genera información adicional a los canales tradicionales de altura, fase y amplitud, que se obtienen normalmente. En este caso, gracias a una oscilación de torsión del *cantilever*, adicional a la oscilación de flexión empleada comúnmente, es posible obtener mayor información simultánea, en un mismo barrido de la muestra. Al emplear esta técnica se puede ver en tiempo real la curva de fuerza, generada entre la punta y la muestra, a medida que la punta se aproxima a la superficie de estudio. La descripción teórica de la curva de fuerza se encuentra informada en la bibliografía. [90] Por medio de los algoritmos apropiados, HarmoniX permite obtener estas curvas en tiempo real y además, a partir de los modelos existentes y algoritmos de cálculo pertinentes, ofrece información de parámetros (Figura 1) que se relacionan con el módulo del material, la adhesión, la disipación de energía, la fuerza pico y la fuerza promedio generada en cada interacción punta – muestra.

Por último, en una operación normal de *tapping*, si se emplea una punta conductora, se puede realizar un ensayo de espectroscopía dieléctrica localizada (LDS). Para ello, a partir de la imagen de topografía o fase mecánica obtenida en la operación normal, se escoge un sitio de interés para realizar la espectroscopía, se eleva la punta unos nanómetros respecto de la superficie (10 nm, por lo general) y se aplica a la punta un voltaje sinusoidal (método del doble paso). Luego, mediante el uso de un amplificador *Lock – In* se analiza el segundo armónico de la señal de respuesta del *cantilever*. Para cada frecuencia de excitación aplicada a la punta, se registra el cambio en la fase de la respuesta del *cantilever*. El espectro dieléctrico se obtiene graficando la diferencia de fase dieléctrica en función de la frecuencia.

El poliuretano modificado con FD10H se estudió mediante estas técnicas de AFM con dos objetivos diferentes. El objetivo inicial fue explicar el comportamiento superficial del material sintetizado. Luego, debido a las características propias de la serie FD y el conocimiento recogido mediante otros métodos de caracterización, se propuso utilizar el material como modelo para avanzar en la comprensión del alcance de los resultados obtenidos y aportar a la definición de las fortalezas y debilidades de las técnicas en desarrollo (HarmoniX y LDS).

6.2.1 Operación normal de AFM

6.2.1.1 Análisis de FD-025 sin tratamiento térmico

Muestras de FD-025 obtenidas por *spin coating* y almacenadas a temperatura ambiente, fueron analizadas a la misma temperatura, sin más tratamientos. Los ensayos de MTM – AFM mostraron una topografía como la que se puede ver en la Figura 43. La estructura es la de una matriz con depresiones/pozos, sin orden de largo alcance, de entre 2 y 10 nm de profundidad. El diámetro de los pozos es de entre 40 y 150 nm. Esta estructura es análoga a la que se vio para la matriz de poliuretano sin modificar químicamente. Como se explicó en el capítulo 5, se espera que los sitios que aparecen como depresiones/pozos sean la fase más rica en los componentes más hidrofílicos de la muestra, en este caso, PEG. Otra hipótesis es que estas imágenes de puntos desordenados tendrían una topografía tipo pozo o región deprimida, ya que se formaría por la condensación de gotas de agua proveniente del ambiente.

La Figura 44 es una imagen de topografía, al igual que la Figura 43, en la misma zona de la muestra, pero realizada en diferentes condiciones de operación. En este caso se empleó el LTM – AFM, operando con valores de *drive amplitude* más bajos. Como se puede observar, los puntos que antes aparecían como depresiones se observan por sobre la superficie (lunares), con las mismas dimensiones.

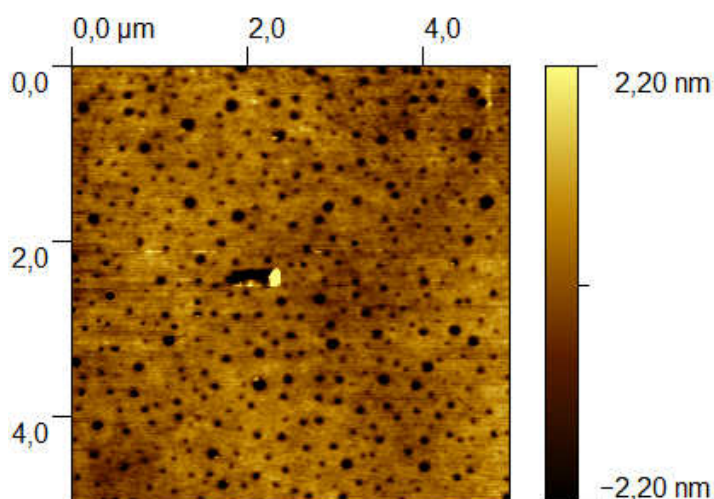


Figura 43. Imagen topográfica obtenida en MTM – AFM a temperatura ambiente

Estos ensayos de AFM en los cuales la única variación introducida fueron las condiciones de operación, cambiando de MTM a LTM, muestran una clara inversión del contraste de topografía. Ninguna diferencia existe en la muestra ni en la región de estudio, sino que la misma superficie que en un caso presenta puntos por debajo de la superficie media (“matriz”), en el otro caso presenta los mismos puntos, pero por encima de la “matriz”. Resulta evidente que las condiciones de aplicación de la técnica generan diferentes interacciones punta – muestra y que estas interacciones no sólo son sensibles a la topografía, la cual ha de ser única, sino a otras características de la superficie, lo que genera diferencias en las imágenes obtenidas. Como se discutió en el capítulo 5, la característica de la superficie que puede explicar estas variaciones en las imágenes de AFM es la diferencia de hidrofiliidad entre distintas regiones localizadas en la muestra, y la punta.

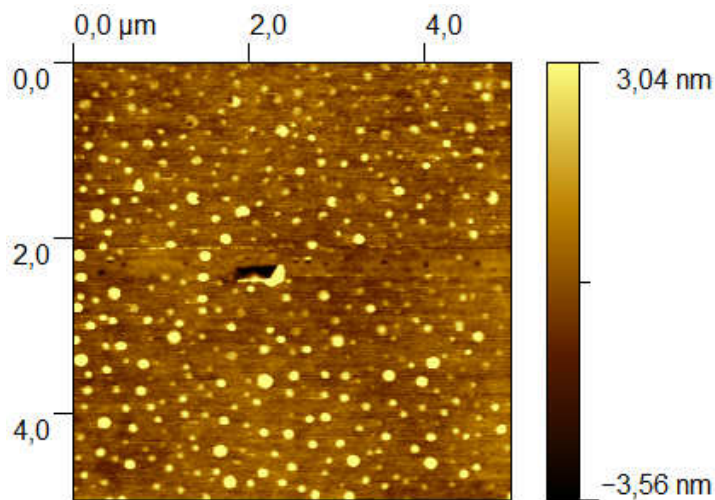


Figura 44. Imagen topográfica obtenida en LTM – AFM a temperatura ambiente. Es la misma región que se muestra en la Figura 43, sólo cambian las condiciones de operación

6.2.1.2 *Análisis de FD-025 con tratamiento térmico*

Se analizó por AFM la misma muestra FD-025, obtenida por *spin coating* a temperatura ambiente, luego de tratarla térmicamente en una estufa a 80 °C durante una semana.

Si se comparan las imágenes de la Figura 44 y la Figura 45, ahora, las condiciones de operación del AFM son las mismas, LTM en ambas imágenes, pero las muestras analizadas difieren en que la segunda (Figura 45) ha sido sometida a tratamiento térmico posterior a su preparación por *spin coating*. Las diferencias en topografía en ambas muestras se encuentra en el tamaño de la fase que se observa por encima de la superficie media (lunares): cuando la película se somete al tratamiento térmico, esta fase que en la muestra sin tratar presenta un diámetro de aproximadamente 150 nm, incrementa su diámetro promedio hasta 300 nm. En la Figura 46 y la Figura 47 se presentan los perfiles de altura en función de la distancia lateral de algunos lunares de la Figura 44 y la Figura 45, respectivamente. Además de ser de mayor diámetro, estos “lunares” aparecen en menor número, de modo que el área cubierta por los mismos se mantiene constante, lo que sugiere que el tratamiento térmico de la muestra genera la reagrupación de la fase que se observa por encima de la superficie. Por otra parte, la muestra tratada térmicamente presenta “lunares” cuya altura en LTM – AFM resulta mayor que en la muestra sin tratar. Mientras que para la muestra sin envejecer la altura observada de los lunares se mantiene debajo de los 10 nm, en la muestra envejecida llega a valores de 20 y 30 nm.

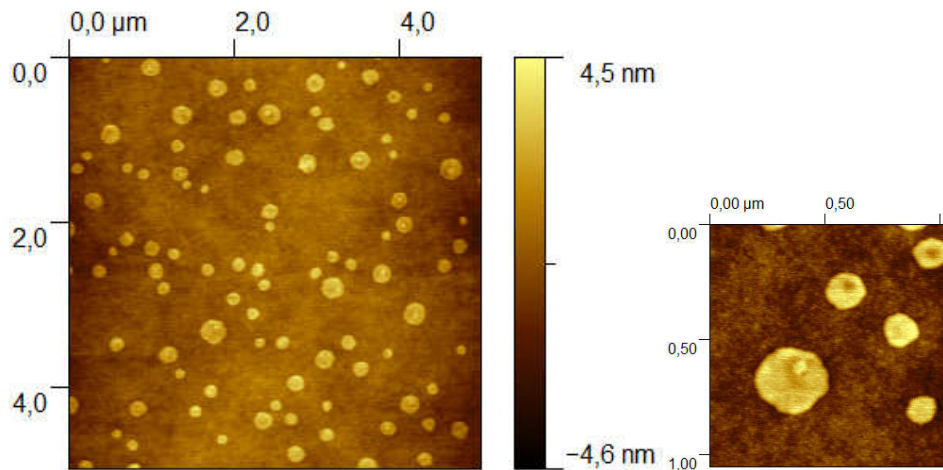


Figura 45. Imagen topográfica en LTM – AFM para la muestra FD-025 tratada a 80°C durante una semana. A la izquierda, la escala de barrido es de 5 μm^2 . A la derecha, la escala de barrido es de 1 μm^2 .

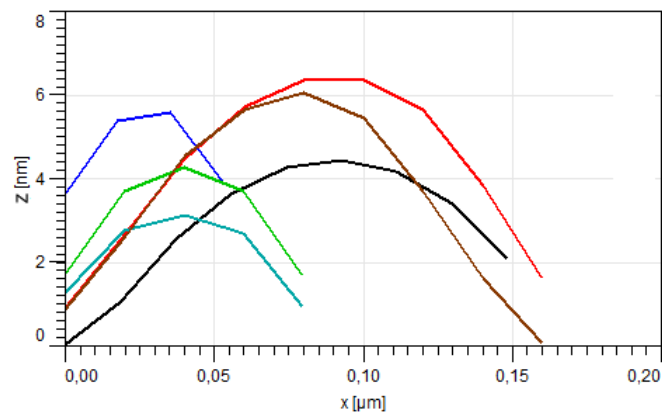


Figura 46. Perfiles de altura en función de la distancia lateral para algunos puntos de la Figura 44.

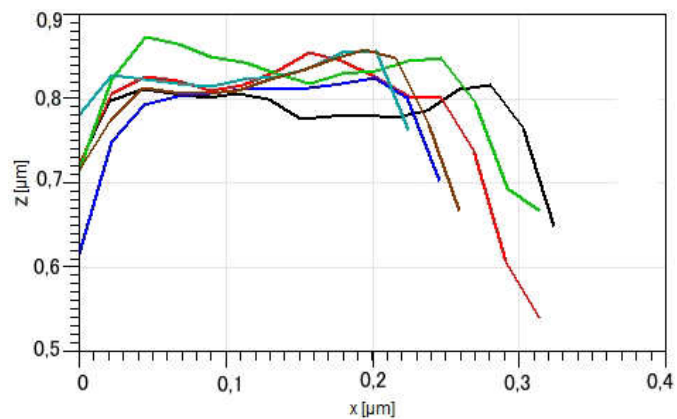


Figura 47. Perfiles de altura en función de la distancia lateral para algunos puntos de la Figura 45.

6.2.2 Análisis empleando HarmoniX

La técnica HarmoniX se utilizó para complementar los estudios realizados sobre muestras FD-025, con y sin tratamiento térmico.

O. Sahin [91] ha demostrado que, midiendo la amplitud torsional a un múltiplo entero (armónico) de la frecuencia de *tapping*, es posible extraer la variación de la fuerza entre la punta y la muestra, cuando la punta recorre un período de la oscilación de *tapping*. Un solo armónico correctamente elegido puede proveer una imagen de la distribución de componentes de un material compuesto, con la misma resolución que una imagen de *tapping*. Los armónicos múltiples también se pueden observar y convertir al dominio temporal, proveyendo los datos de fuerza – distancia análogos a los de una curva de fuerza promediada.

La microscopía HarmoniX utiliza sondas especialmente diseñadas para incrementar la relación señal – ruido del armónico, mediante el acoplamiento de la fuerza normal en la punta, con un movimiento de torsión del *cantilever*. Este acoplamiento resulta de descentrar la punta del eje axial del *cantilever* (ver Figura 48).

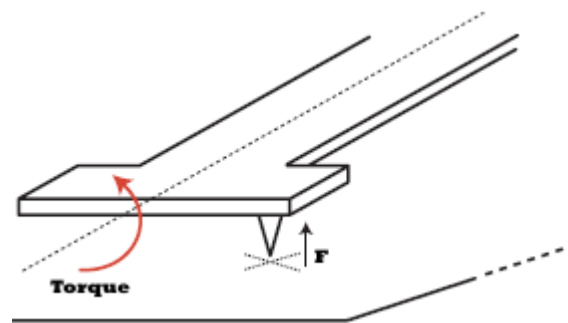


Figura 48. Representación de la punta en el *cantilever* para las sondas empleadas en Microscopía HarmoniX

Cuando el modo de flexión del *cantilever* (Figura 49) es excitado usando el modo *tapping* y la punta toca la superficie, la fuerza normal en la punta desplazada, causa una deflexión de torsión en el *cantilever* (Figura 48).

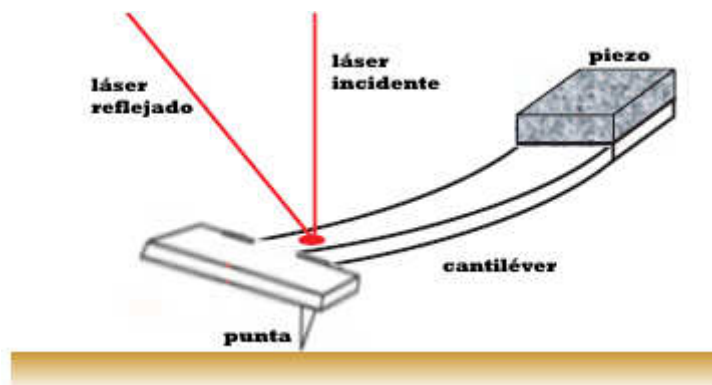


Figura 49. Deflexión del *cantilever* en flexión y la correspondiente reflexión del láser.

Estos *cantilveres* acoplados con la torsión aumentan los datos de los armónicos ya que su primera resonancia de torsión equivale a muchas veces aquella del modo fundamental de flexión. Esto mejora significativamente la relación señal – ruido por sobre la existente en los armónicos de flexión. Cuando la punta de un *cantilever* acoplado con torsión golpea la superficie durante el barrido de imágenes en modo *tapping*, la fuerza en la punta es aproximadamente una onda sinusoidal distorsionada con un período igual al período del

tapping. Los pulsos más cortos corresponden a menores tiempos de contacto y son consecuencia de materiales más duros. Dado que la respuesta torsional del *cantilever* posee una respuesta bastante plana, esto generalmente lleva a obtener mayor señal en los armónicos más altos.

El controlador del equipo (NanoScope V, Bruker) provee dos características que permiten la observación de los armónicos del *cantilever*. Un *Lock-In* genérico admite la selección de un armónico específico para el mapeo de la imagen, mientras que la Captura de Datos a Alta Velocidad (HSDC) permite capturar simultáneamente el espectro resonante completo en un punto de la superficie de la muestra. Una curva de fuerza – tiempo en un ensayo de HarmoniX se ve como se muestra en la Figura 50.

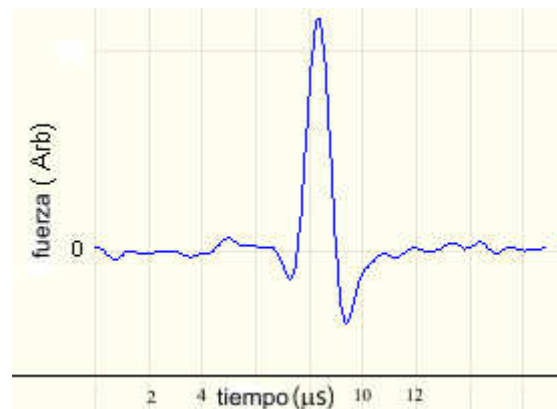


Figura 50. Curva de fuerza punta – muestra resuelta en el tiempo.

La forma de la curva es la de un pulso, donde las fuerzas positivas son interacciones repulsivas entre la punta y la superficie, que surgen cuando la punta indenta la muestra. La posición vertical de la punta es aproximadamente sinusoidal, con una amplitud y fase conocidas. Entonces, se puede eliminar la variable temporal y graficar todas las medidas de fuerza mostradas en la Figura 50 en función de la distancia punta – muestra como se ilustra en la Figura 51. Estas curvas de fuerza revelan la riqueza de la interacción punta – muestra en el modo *tapping*. La velocidad de aumento de la fuerza de repulsión durante la indentación de la muestra es proporcional a la dureza del material. Las magnitudes de las fuerzas negativas dependen de los parámetros de van der Waals del sistema punta – muestra, así como de las fuerzas de capilaridad debidas a un menisco de líquido que actúa sobre la punta. Las mediciones también revelan una histéresis en las fuerzas atractivas en la aproximación y retracción de la punta, con una fuerza atractiva mayor asociada a la porción de descarga de las fuerzas de indentación (línea sólida en la Figura 51).

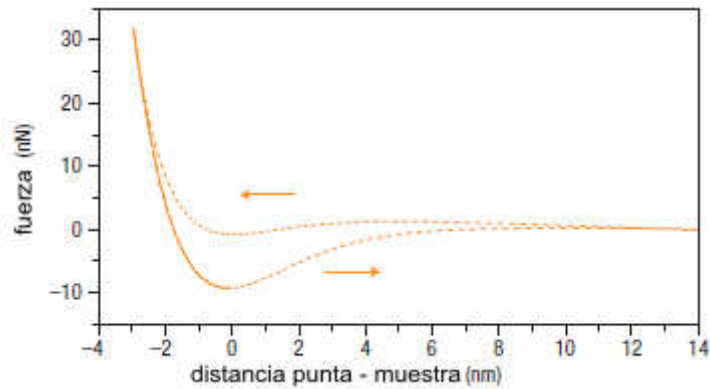


Figura 51. Curva de fuerza punta – muestra en función de la separación entre ambas. La dirección del movimiento de la punta en la oscilación, se indica con flechas.

La variación en las fuerzas repulsivas en la indentación de la muestra, depende de las propiedades de los materiales de la punta y de la muestra, así como de la geometría de la punta. En los materiales más duros se requiere una fuerza de carga mayor para producir la misma profundidad de indentación. Un modelo aproximado para los cuerpos macroscópicos que describe la indentación de una superficie plana con una sonda esférica predice la variación de la fuerza sonda – cuerpo, en función del radio de la sonda (R), la profundidad de indentación (d), las fuerzas de adhesión (F_{adh}) involucradas entre la sonda y la muestra y el módulo de Young (E) de la muestra, según la Ecuación 18. Cuando la fuerza de adhesión es constante durante la indentación, se obtiene el modelo de Derjaguin – Muller – Toporov (DMT), y el modelo de Hertz, si la fuerza de adhesión se desprecia.

Ecuación 18

$$F_{sonda-muestra} = \frac{4}{3} \cdot E \cdot \sqrt{R} \cdot d^{3/2} + F_{adh}$$

La interacción *tapping* ha sido estudiada a fondo por muchos grupos de investigación desde su aparición. [92] El modelo DMT ha demostrado describir satisfactoriamente el proceso físico de *tapping*. Las puntas usadas en AFM generalmente tienen geometrías con extremos esféricos. La adhesión a menudo compromete una parte de las fuerzas de interacción punta – muestra. Estas características se ajustan bien al modelo DMT, siendo el más adecuado para las muestras relativamente duras con niveles de adhesión moderados y puntas agudas. El modelo de Johnson – Kendall – Roberts [93] es más adecuado para muestras blandas y muy adhesivas, o cuando se emplean puntas grandes. No obstante, la computación involucrada es más complicada, lo cual lo hace desfavorable para el mapeo de imágenes en tiempo real. El cálculo fuera de línea usando el modelo JKR respecto de DMT da una desviación del 15% (más detalles en [94], [95]). El cálculo de la disipación se realiza integrando el producto escalar de la fuerza y la velocidad en el tiempo, para un período de la vibración de flexión del *cantilever*, dando un resultado de energía, generalmente en eV. Es decir, está representada por el área entre las curvas de aproximación y retracción de la punta. La adhesión se toma de la histéresis de la curva fuerza – distancia. La fuerza pico es el valor máximo de la fuerza de interacción punta – muestra registrado en la oscilación de la punta. La fuerza de adhesión es la máxima fuerza atractiva registrada en la retracción de la punta. El

promedio de fuerzas se hace sobre la totalidad de la curva de fuerza – distancia. Todas estas magnitudes surgen de promediar los resultados de alrededor de 20 curvas de fuerza.

En este trabajo se han registrado los datos de diferentes canales en los ensayos de HarmoniX: altura, fase, fuerza pico, adhesión, disipación, fuerza promedio, módulo y logaritmo del módulo. Los ensayos se realizaron sobre las muestras FD-025 con y sin tratamiento térmico. Además, durante el barrido, se cambiaron las condiciones operativas de LTM a MTM y nuevamente a LTM, registrándose en una misma imagen, los cambios ocasionados por los parámetros del experimento. En la Figura 52 se resumen los resultados que surgieron de realizar estas variaciones.

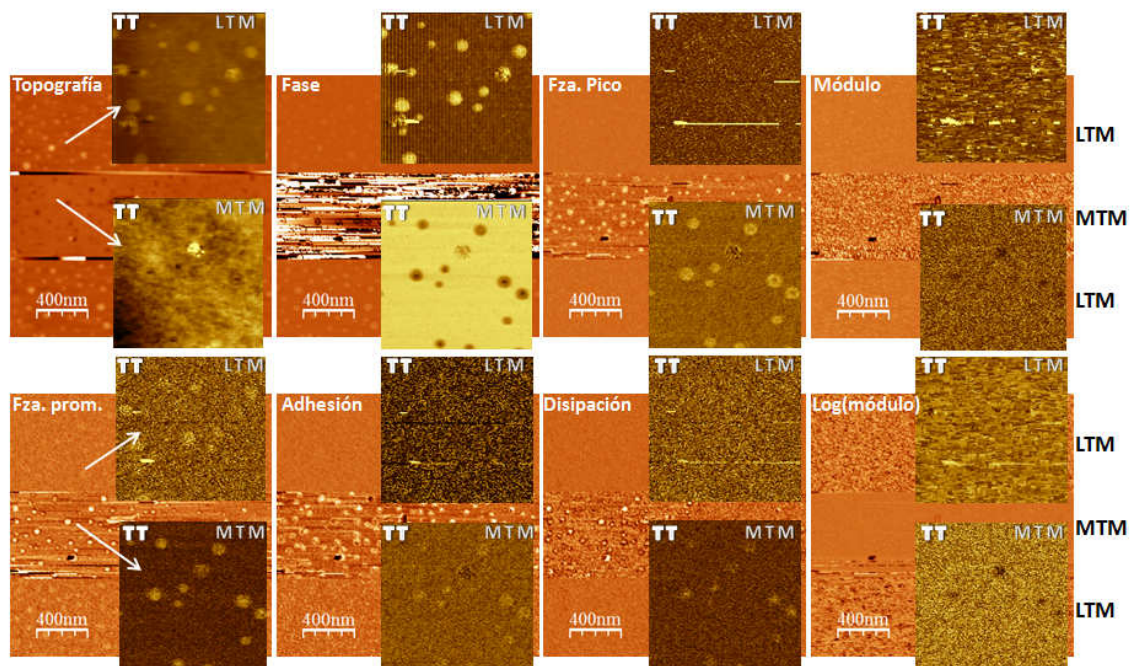


Figura 52. Imágenes de HarmoniX. Imágenes del fondo: FD-025 sin envejecer. Imágenes superpuestas: FD-025 envejecida a 80°C. Las condiciones de operación cambian durante el barrido de LTM a MTM, como se indica en la figura. Los canales extraídos se indican en las esquinas izquierdas superiores de las imágenes de fondo. La escala es la misma para todas las imágenes.

De nuevo, de la comparación entre las muestras FD-025 envejecida y sin envejecer, se nota la diferencia en los tamaños de los puntos (pozos o lunares). Al tener mayores dimensiones, los puntos de la muestra envejecida facilitan la visualización de los cambios. En términos generales, se puede ver un mayor contraste en todos los canales cuando se trabaja en condiciones de MTM. Para la operación en LTM el contraste es bueno en las imágenes de: altura y fase, y regular para el canal de fuerza promedio. El resto de las señales no presentan contraste en LTM. Se analizarán los resultados obtenidos para cada canal en las diferentes condiciones y luego se relacionarán entre sí para poder determinar las propiedades de la muestra a partir del análisis.

En MTM la topografía es de pozos o agujeros, sin orden de largo alcance. Este tipo de topografía es típica de las películas obtenidas por *spin coating* en condiciones ambientales. La humedad del ambiente y la rápida evaporación de solvente durante el proceso permiten la condensación de pequeñas gotas de agua en la superficie de la película, la cual luego se

evapora y deja un pozo en el sitio donde estuvo nucleada. Los pozos formados tendrán diferentes tamaños según las dimensiones de la gota que haya condensado, lo cual depende de muchos factores, como la humedad relativa del ambiente, su temperatura, las características físico-químicas del material, la rapidez de giro y evaporación durante el proceso, etc. [73], [76] Es evidente que la nucleación de las gotas de agua ocurrirá en la zona más hidrofílica del material, por lo que, en principio, puede suponerse que esta morfología superficial es tal, que la región de pozos es una fase más rica en componentes más hidrofílicos que el área continua que los rodea. En la formulación se empleó un componente muy hidrofílico, el PEG y uno muy hidrofóbico, el FD10H. Los segmentos duros presentan un ángulo de contacto de 70° , es decir, una hidrofiliidad intermedia entre los otros componentes. Como el poliuretano base presenta una topografía análoga, con pozos y área continua (ver Tabla 24), se puede suponer que: i) en el PU los pozos serían más ricos en segmentos blandos, y el área continua, más rica en segmentos duros; ii) en el FD-025 los pozos podrían ser tanto más ricos en segmentos blandos no fluorados, como menos ricos en cadenas fluoradas, pues ambas condiciones darían como resultado un pozo más hidrofílico.

Cuando se cambian las condiciones de MTM a LTM la topografía se revierte. En estas condiciones de bajas fuerzas, se detecta la influencia de la capa de contaminación compuesta principalmente por agua de la humedad ambiental. Las fuerzas involucradas son atractivas por los efectos de adhesión y capilaridad entre la película de agua y la punta hidrofílica. Estas fuerzas atractivas son mayores cuando el material que subyace es más hidrofílico, pues atrae con más fuerza al agua que se deposita sobre él. La punta, por su parte, también atrae a las moléculas de agua y compite con el material de estudio por mantenerlas adheridas a su superficie. Esto se registra en la señal de AFM como mayor altura (al registrar mayores fuerzas, es mayor la amortiguación de la amplitud, que genera el lazo de control), es decir, más brillante o más claro. Por esta razón, el material más hidrofílico da lunares en lugar de pozos, como contraste, y el mismo se ve revertido respecto de la operación en condiciones de MTM.

Con respecto a la señal de fase, en condiciones de MTM, cuando existe sensibilidad a las interacciones punta – muestra, se obtiene información acerca de la variación de rigidez de la superficie debido a cambios en el módulo de Young. [22], [23] En cambio, en LTM se ve la diferencia de hidrofiliidad debido a la interacción con la capa de agua contaminante. [21], [24] En el caso de las condiciones operacionales de MTM, la relación entre la señal de fase y el módulo de Young ha sido comprobada. [23] Los resultados hallados indican que un contraste de fase más brillante proviene de materiales de mayor módulo de Young. En la película de FD-025 el mayor módulo correspondería a la fase continua, y el menor, a los pozos. Esto quiere decir que la fase continua podría contener ya sea mayor proporción de segmentos duros o bien, menor proporción de cadenas fluoradas (que también son cadenas largas y flexibles de bajo módulo) para una base no fluorada de similar composición que en los pozos. No obstante, se ha mencionado ya que los resultados indicarían que los pozos son más hidrofílicos, por lo que no es muy probable contengan la mayor proporción de cadenas fluoradas. Esto deja sólo la posibilidad de que un mayor módulo se deba a una mayor riqueza de segmentos duros en la fase continua.

La relación entre el módulo y el cambio en la señal de fase es algo indirecta, en el sentido de que no es posible separar los efectos producidos por la combinación de la

disipación, la elasticidad y la adhesión. Cualquiera de los tres orígenes físicos puede cambiar la fase o cancelar las contribuciones de las otras componentes. Cuando cambian los parámetros de medición, la influencia de las propiedades cambia, por lo que es posible ver una inversión del contraste. Esto es lo que ocurre en las mediciones hechas en LTM, caso en que la fase es más brillante en los pozos. Este efecto es causado por las fuerzas de capilaridad y adhesión de la capa de agua contaminante, como se ha comprobado experimentalmente, lo que de nuevo indica que los pozos son la región más hidrofílica.

La fase es extremadamente útil para producir contrastes provenientes de diferentes materiales, sin embargo es difícil separar las contribuciones los efectos físicos que la definen, y aún más difícil realizar un análisis cuantitativo de las propiedades físicas. Esto hace de la técnica HarmoniX una herramienta muy valiosa para obtener el módulo a partir del análisis de las curvas de fuerza.

Las imágenes de módulo (MTM) muestran que existe un material más blando en los pozos. Es decir, en condiciones de MTM se ha arribado a la misma conclusión a través de la observación directa del módulo a partir de las curvas de fuerza, que de los resultados provenientes de las imágenes de fase, en términos cualitativos. En cambio, en condiciones de LTM el contraste del módulo se pierde. Si se observa la Ecuación 18, se puede ver que cuando la profundidad indentada es pequeña y presenta pocas variaciones, y además la fuerza de adhesión contribuye al término de la fuerza punta – muestra, en diferente medida para diferentes regiones del material, entonces cuando los módulos de los materiales no difieren demasiado, las fuerzas totales punta – muestra serán más bien similares. Es decir, no se podrán ver diferencias en el módulo de Young cuando las fuerzas totales sean pequeñas y el cambio en la adhesión tenga un rol importante. Las condiciones de LTM reúnen estas características, conduciendo a una pérdida del contraste.

La fuerza pico (MTM) se registra más alta para la región de los pozos, es decir, en el material de menor módulo. Esto también se puede explicar a partir del modelo DMT descrito por la Ecuación 18. Diferentes relaciones de penetración (d) y fuerza de adhesión, entre las zonas dentro y fuera de los pozos, dan distintos valores de fuerza punta – muestra. Para fuerzas de adhesión mayores en los pozos (lo que se verifica según la imagen correspondiente a *adhesión, MTM* de la Figura 52), si la penetración de la punta es suficientemente mayor que en el área continua, entonces la fuerza pico será mayor en los pozos. La fuerza promedio es mayor en la región de pozos, lo cual es consistente con los mayores valores de fuerza pico y de adhesión encontrados en esa región. La disipación es mayor en los pozos ya que es donde se forma el menisco de agua entre la punta y la superficie, generando fuerzas de atracción que se vencen por la realización de trabajo adicional al retirar la punta, es decir, disipando energía. Los contrastes de la mayoría de los canales en LTM se pierden debido a las bajas fuerzas involucradas y a que las diferencias entre las dos zonas descritas, en ese régimen, son menores y quedan enmascaradas en el ruido de la señal.

Hasta aquí los resultados analizados concuerdan con las hipótesis originales: i) los puntos que se observan en la imagen de altura son pozos, ii) la región de pozos es más hidrofílica, iii) la región de pozos es más blanda y la región continua es más rica en segmentos

duros, iv) las cadenas fluoradas se hallarían en mayor concentración en la región continua que en los pozos.

6.2.3 Análisis empleando espectroscopía dieléctrica localizada (LDS)

El comportamiento dieléctrico de una superficie se puede estudiar a escala nanométrica mediante la espectroscopía dieléctrica localizada. Esto es posible gracias al acoplamiento de la técnica de AFM y BDS (espectroscopía dieléctrica de banda ancha). El ensayo consiste en barrer una zona de la muestra con una punta conductora y obtener, primero, las imágenes de topografía y fase tradicionales mediante AFM, para seleccionar una zona local de interés donde realizar la espectroscopía. Luego, sobre la zona seleccionada se eleva la punta algunos nanómetros (5 o 10 nm) y se la excita con un voltaje sinusoidal. La punta conductora funciona como electrodo, entonces, la interacción eléctrica entre la punta y la muestra se registra en la diferencia de fase y amplitud de la oscilación de respuesta del *cantilever*. La fuerza que actúa sobre la punta está dada por la Ecuación 19:

Ecuación 19

$$F_{eléctrica} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial C(z, \epsilon)}{\partial z} \cdot (V_S + V_{DC} + V_{AC})^2$$

Donde V_{AC} es la excitación, V_{DC} es cualquier excitación de corriente continua y V_S el potencial de la superficie. Como la señal de excitación es un voltaje sinusoidal de frecuencia ω , al introducirlo en la Ecuación 19 se obtiene una respuesta compleja, con componentes de $\omega=0$, ω y 2ω . Utilizando un *Lock-In* externo para filtrar la respuesta con frecuencia 2ω , se obtiene la información dieléctrica de la muestra. En el *Lock-In* se registran dos señales, $X (R \cdot \text{sen}(\theta))$ e $Y (R \cdot \text{cos}(\theta))$, de las que a su vez se calculan el módulo y la fase de la respuesta de acuerdo a la Ecuación 20 y a la Ecuación 21.

Ecuación 20

$$R^2 = X^2 + Y^2$$

Ecuación 21

$$\text{tg}(\theta) = \frac{Y}{X}$$

De esta manera, durante un ensayo de AFM – LDS se obtienen: i) las imágenes de topografía y fase mecánica, y adicionalmente, X e Y, si en un barrido de AFM se está excitando a la punta conductora con un voltaje sinusoidal, a una frecuencia fija. ii) Luego, a partir de las imágenes obtenidas, se escoge una zona de interés y se eleva la punta unos 10 nm sobre la superficie de la muestra (método de doble paso). En este caso, se excita la punta con el voltaje sinusoidal, haciendo un barrido en frecuencias y registrando la respuesta en el *cantilever*. Se filtra la componente 2ω y se grafica el espectro de la fase dieléctrica en función de la frecuencia. Este procedimiento se repite para las temperaturas de interés, en el caso de este trabajo, entre -10 y 60 °C.

La información dieléctrica obtenida está relacionada con la capacidad de relajación de los dipolos presentes en la muestra a la frecuencia de excitación. En particular, la relajación alfa está dada por el movimiento cooperativo de varias unidades de la cadena, por lo que está estrechamente ligada a la temperatura de transición vítrea del polímero. Empíricamente se

encuentra que la temperatura de transición vítrea responde a velocidades de relajación entre 10^{-3} y 10^{-2} Hz, por lo que usualmente se llama T_g^{dielec} a la temperatura a la cual se observa la relajación alfa a dichas frecuencias. A partir del movimiento en temperatura de los picos de relajación del material se puede contruir un “mapa de relajaciones”, donde se grafica el tiempo de relajacion en función de la inversa de la temperatura. En general la relajación alfa sigue un comportamiento tipo Vogel – Tammann – Hess (VFT), y muestra picos asimétricos que pueden ser bien ajustados mediante la función de Havriliak–Negami (HN, ver Ecuación 22):

Ecuación 22

$$\varepsilon_{HN}^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^{\beta})^{\gamma}}$$

Donde τ_{HN} es un tiempo de relajación característico y los parámetros de forma fraccionales β y γ ($0 < \beta, \beta\gamma \leq 1$) corrigen el ensanchamiento simétrico y asimétrico de la función dieléctrica compleja respecto del modelo de Debye. [4]

6.2.3.1 *Resultados y discusión*

La espectroscopía dieléctrica es altamente sensible a la presencia de dipolos en el material, más cuanto mayor sea la densidad y el momento dipolar de los mismos. Los dipolos que se encuentren en diferentes cadenas poliméricas tendrán diferente dificultad para orientarse con el campo eléctrico. Por este motivo, es esperable que aquellas zonas con diferente estructura química tengan diferentes tiempos de relajación. De esta manera, el pico de fase dieléctrica aparecerá diferentes frecuencias para la misma temperatura.

Antes de adentrarse en el estudio de la superficie, se obtuvieron todas las relajaciones de los materiales a partir de un estudio macroscópico de espectroscopía dieléctrica de banda ancha (BDS). En la Figura 53 se observan los espectros obtenidos. Como se puede apreciar, el Pico 2 que aparece en el PU se corresponde con el pico observado en FD-025. Por efecto de la conductividad a bajas frecuencias no se llega a apreciar en la muestra fluorada el equivalente al Pico 1 del PU. Por otra parte, en los espectros de la muestra FD-025 se recuadra un proceso a mayores frecuencias, cuya intensidad es muy baja en comparación con el resto. Es probable que este proceso esté relacionado con la relajación correspondiente a los segmentos fluorados, dado que en la medición macroscópica la presencia de cadenas fluoradas en la muestra es muy escasa. Debido a que los componentes fluorados migran hacia la superficie y su concentración allí es mucho más alta que en el volumen del material, se utilizó LDS para estudiar la dinámica de la superficie de los materiales y con ello obtener información adicional acerca de la composición química.

En primer lugar se obtuvieron imágenes de la topografía y la fase mecánica de la superficie de FD-025 (ver Figura 54). Como se puede apreciar, existen dos zonas claramente diferenciadas, una zona minoritaria que aparece clara en fase, y una mayoritaria que aparece oscura.

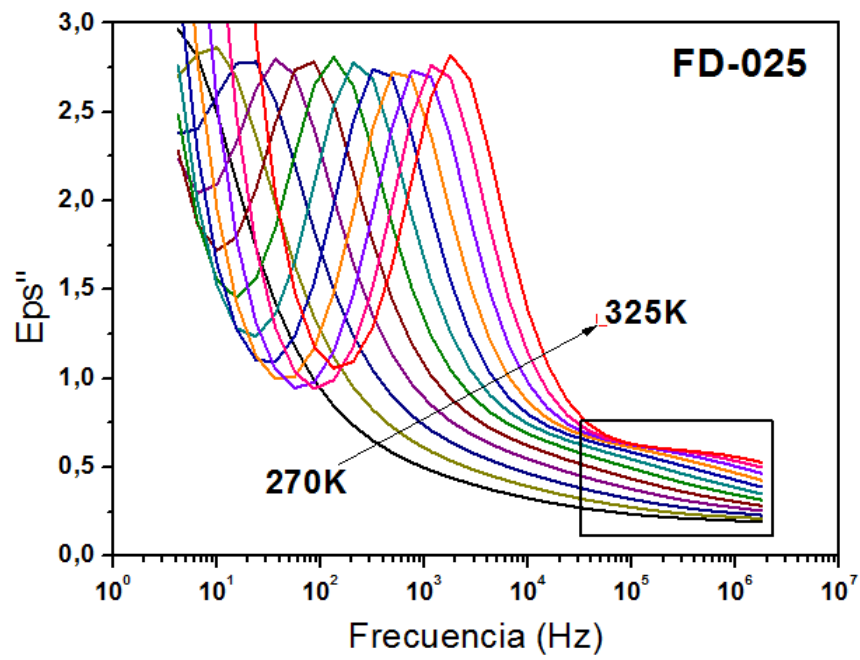
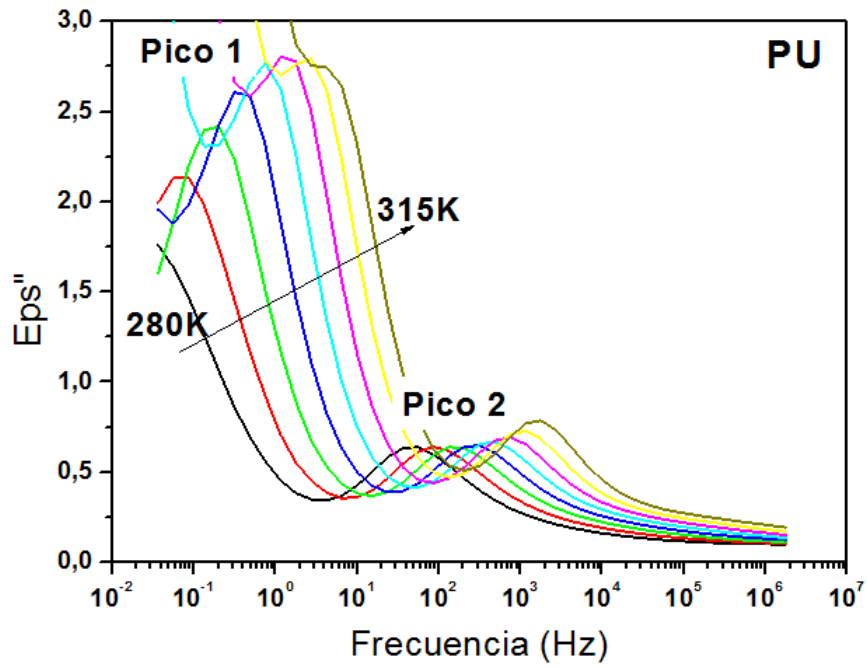


Figura 53. Espectros dieléctricos (BDS) de PU (arriba) y FD-025 (abajo).

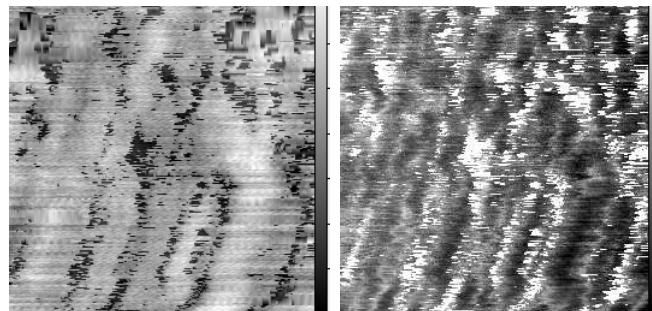


Figura 54. Imágenes de altura (izquierda) y fase mecánica (derecha) de la muestra FD-025. El barrido es de 300 nm^2 y las escalas son: 4 nm y 12° , respectivamente.

Luego se realizaron barridos en frecuencia y en temperaturas para determinar las relajaciones presentes. En la Figura 55 se observan los resultados obtenidos a bajas temperaturas para la zona mayoritaria. Ambas zonas, mayoritaria y minoritaria, presentaron picos de relajación a la misma frecuencia, lo cual en principio indica que la especie responsable de dicha relajación se encuentra en ambas fases.

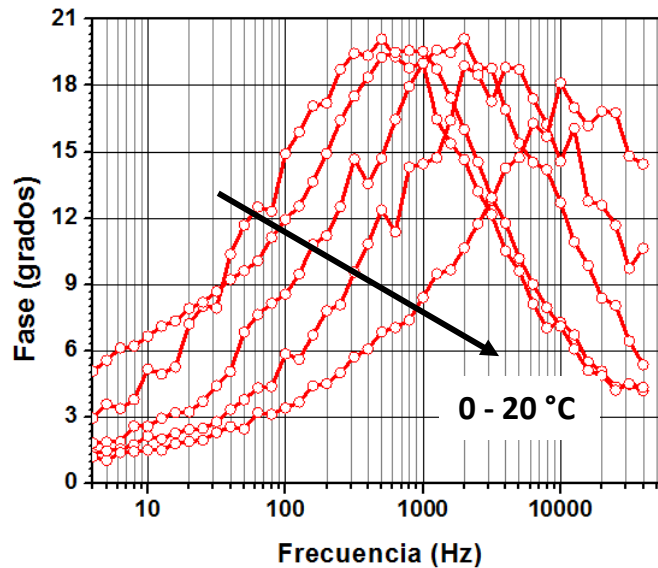


Figura 55. LDS de FD-025 a diferentes temperaturas.

El pico de relajación se mueve a mayores frecuencias conforme aumenta la temperatura. Los tiempos de relajación obtenidos de la expresión de HN se graficaron como función de la inversa de la temperatura para obtener el mapa de relajación del material, como se observa en la Figura 56. Como puede apreciarse, existe una correlación prácticamente lineal con la temperatura lo cual indicaría en principio, un comportamiento de tipo Arrhenius. Sin embargo, es arriesgado adelantar conclusiones respecto del comportamiento del pico de relajación, dado lo estrecho de los intervalos de frecuencias y temperaturas analizados.

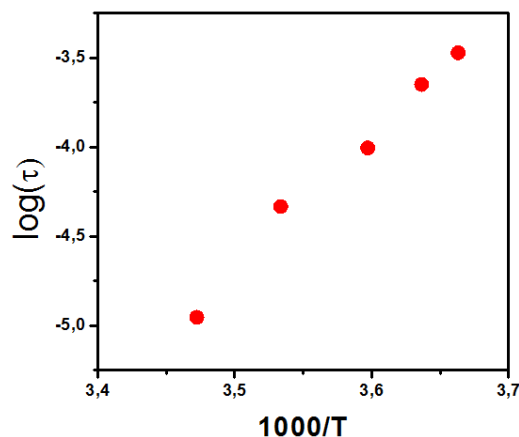


Figura 56. Mapa de relajación de FD-025. τ en s y T en K.

El estudio dieléctrico a mayores temperaturas dio como resultado otra relajación, cuya forma y movimiento se asemejan más a las relajaciones observadas para el PU. En la Figura 57

se muestran los barridos en frecuencias de LDS a distintas temperaturas para ambas muestras (FD-025 y PU). Es probable que este corrimiento relativo en frecuencias entre FD-025 y PU esté relacionado con la cantidad de solvente remanente en cada muestra.

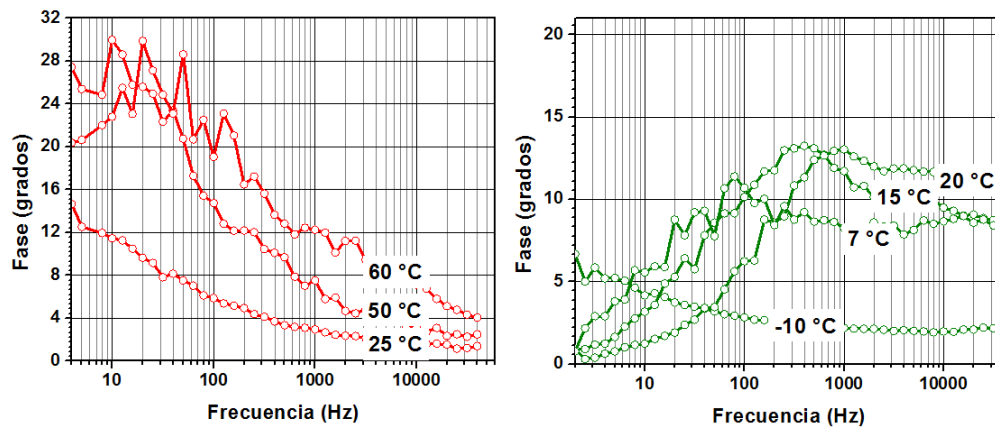


Figura 57. Relaciones dieléctricas de FD-025 (izquierda) y PU (derecha) a diferentes temperaturas, determinadas por LDS.

Los resultados hasta aquí encontrados indicarían que el pico presente a bajas temperaturas, medido en LDS en la muestra FD-025, está relacionado con la presencia de especies fluoradas, más precisamente con el dipolo $(CF_2)_2O$, el cual es asimétrico, presenta un momento dipolar y se encontraría en una importante proporción en la especie fluorada. Este proceso sería el mismo que el que se observó a altas frecuencias en BDS, puesto que tanto la frecuencia como la temperatura, prácticamente coinciden en las mediciones realizadas por ambas técnicas. El mapa de relajaciones completo se muestra en la Figura 58. En el mismo se observan claramente los diferentes procesos. Esto indica que la relajación observada por LDS en FD-025 está relacionada con la presencia de especies fluoradas, como se había deducido. Nuevamente, las pequeñas diferencias en los tiempos de relajación obtenidos están relacionadas con diferentes contenidos de solvente en los materiales.

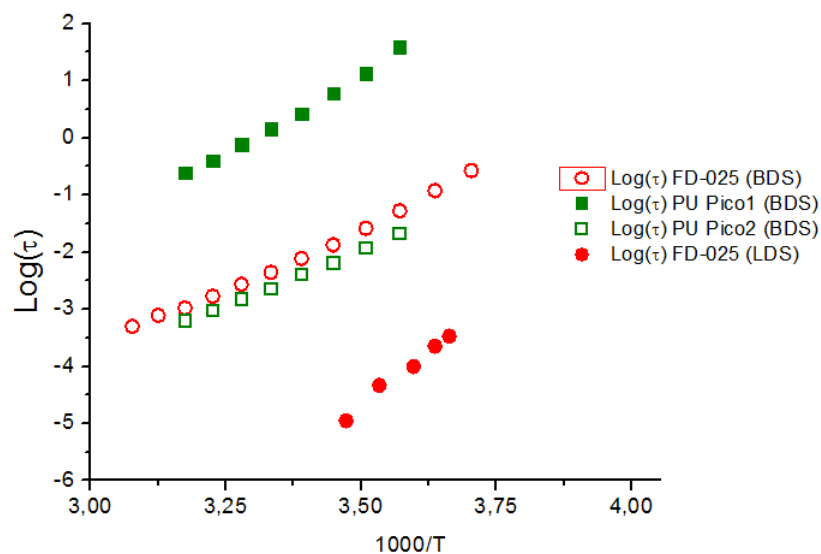


Figura 58. Mapa de relajaciones a partir de las mediciones BDS y LDS, para las muestras PU y FD-025. τ en s y T en K.

Además de definir las relajaciones presentes en el material, es de interés conocer la distribución espacial de la composición en superficie. Como se adelantó al comienzo de este capítulo, para realizar los espectros de LDS se escogió una zona basándose en las diferencias encontradas a escala nanométrica en las imágenes de topografía y fase. Además del contraste en altura y fase, la muestra FD-025 también presenta un contraste dieléctrico en las señales Y y X. En la Figura 59 se muestra, a la derecha, una imagen de la señal Y dieléctrica que se corresponde con las imágenes de altura y fase de la Figura 54. El espectro de cada zona se muestra en el gráfico de la izquierda, donde se puede apreciar que la frecuencia de los picos se mantiene invariable, pero la intensidad de cada uno difiere notablemente. Esto se correspondería con una diferencia en la composición química, como se explicará luego.

Antes de continuar con la definición de la composición de las diferentes regiones, a fin de asegurar que los picos espectrales obtenidos en ambas zonas se encuentran efectivamente en la misma frecuencia, se debe asegurar la resolución espacial de la técnica. Una forma de verificar la resolución espacial de LDS es generar las mismas imágenes de topografía y fase, pero con un área de mayores dimensiones, correspondiente a la región minoritaria. Esto es posible gracias a las transformaciones que sufre la muestra FD-025 al tratarla térmicamente. Como se ha visto mediante el estudio por HarmoniX, cuando se calienta la muestra a 80°C durante varios días (típicamente, una semana), ocurre una reorganización de los bloques del copolímero dando lugar a la formación de islas ricas en segmentos blandos, de dimensiones mayores a los 100 nm de diámetro. Esta morfología es adecuada para asegurar que durante el ensayo LDS no habrá errores en el posicionamiento de la punta que resulten en un corrimiento suficiente para salir del área de interés durante la medición. Como la transformación es sólo una reorganización espacial, la composición química promedio de las diferentes zonas se mantendrá constante.

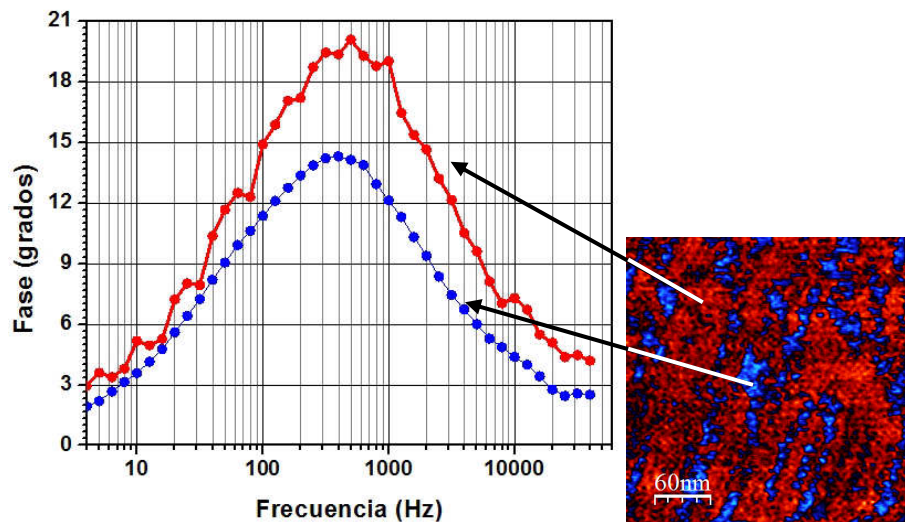


Figura 59. LDS de FD-025 a 0°C (izquierda) y la correspondiente imagen de Y dieléctrica (derecha) indicando las zonas donde se tomó cada espectro.

En la Figura 60 se muestra una imagen de Y dieléctrica de la muestra FD-025 envejecida, donde el área ocupada por la zona de contraste es mucho más grande que en la muestra sin tratamiento térmico. La imagen se obtuvo a una frecuencia de 200 Hz. A la derecha de la

imagen se muestra un gráfico con los espectros dieléctricos obtenidos en cada región. Con flechas se indica a qué región corresponde cada curva.

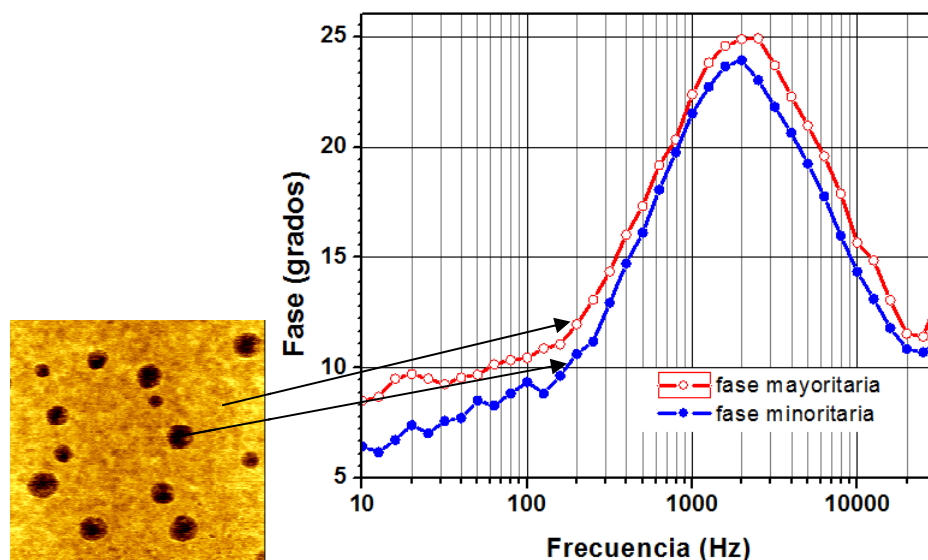


Figura 60. LDS de FD-025 envejecida, espectros a -5°C (derecha) e imagen de señal Y dieléctrica (izquierda) correspondiente, registrada a 200Hz.

Los resultados obtenidos para la muestra envejecida no difieren de los que se habían visto para la muestra sin tratamiento térmico, lo cual indicaría que la presencia de especies fluoradas en ambas regiones, se mantiene. Esto confirma que no ha habido errores en las mediciones por LDS debidos a las pequeñas dimensiones de las áreas de estudio.

Como conclusión de los resultados descriptos, en la región de la fase mayoritaria la fase dieléctrica es mayor que en la zona minoritaria y los picos aparecen siempre a la misma frecuencia. Teniendo en cuenta la composición del material, que consiste en cadenas de segmentos blandos, duros y fluorados, se puede deducir del hecho de que la frecuencia de los picos sea constante, que las diferentes regiones encontradas tienen cualitativamente la misma composición, es decir, las mismas cadenas se encuentran en una región y otra, aunque no sea en la misma proporción. Con respecto a la unión de las cadenas, debido al método de síntesis empleado es lógico que el resultado sea un material de cadenas alternadas. Por otra parte, la compatibilidad entre las cadenas podría dar lugar a una separación en la nanoescala, pero aún así los diferentes segmentos estarían presentes en todas las fases del material. Esto explica por qué la frecuencia de los picos es constante. En cambio, de la diferencia en intensidades se deduce que la fase mayoritaria contiene mayor proporción de dipolos capaces de orientarse a esa frecuencia, es decir, de los grupos éter con sustituciones fluoradas. Retomando los resultados vistos en HarmoniX, cuando se concluyó que la fase mayoritaria correspondía a la zona más hidrofóbica, ahora los resultados de LDS soportan aquellas conclusiones.

Por último, se realizaron algunas mediciones con el objetivo de continuar desarrollando la técnica AFM – LDS. Las señales X e Y dieléctricas por sí solas, no aseguran que exista un contraste de fase, dado que sus contribuciones podrían compensarse para dar valores de fase constante. Por lo tanto, si se deseara obtener una imagen de la fase dieléctrica correspondida con las imágenes de topografía y fase mecánica, se debería automatizar su cálculo punto a

punto, empleando la Ecuación 20. Es decir que, por ejemplo, luego de escoger un punto y hacer un barrido en frecuencias de la respuesta dieléctrica del material, se podría escoger una frecuencia de interés y barrer el área de la superficie, obteniendo los contrastes de fase dieléctrica. No obstante, dado que la técnica AFM – LDS se encuentra en continuo desarrollo, antes de proceder a generar los programas que permitan realizar la automatización descrita, se pretende verificar que los resultados cuantitativos de las imágenes X e Y se corresponden con los del espectro obtenido en LDS. Para ello se procedió a obtener imágenes de X e Y de FD-025 a diferentes frecuencias. En estos ensayos no se deben aplicar filtros ni correcciones al adquirir ni al procesar las imágenes, de manera que los resultados sean cuantitativos y se pueda luego calcular la fase ϑ aplicando la Ecuación 20.

En la Figura 61 se muestran algunas imágenes de X e Y a diferentes frecuencias y en la Figura 62 se ejemplifica el cálculo de ϑ a partir de esas imágenes. Dada una imagen de Y se obtiene un perfil de la señal a lo largo de un trayecto. Para el mismo trayecto se extrae el perfil de X (ver imágenes superiores de la Figura 62). Se calculan las fases aplicando la Ecuación 20, en dos puntos del trayecto, en este caso, un punto corresponde a la zona mayoritaria y otro punto, a la minoritaria (ver imagen central de la Figura 62). Luego, se comparan los resultados con los valores de fase obtenidos a partir de las mediciones LDS en cada zona, como se muestra en la parte inferior de la Figura 62. En el gráfico se indica la frecuencia a la que se calcularon las fases a partir de las imágenes de X e Y (800 Hz). Los valores encontrados a partir del cálculo, 20.6° y 20.2° para las zonas mayoritaria y minoritaria, respectivamente, coinciden con los valores que arrojan los espectros.

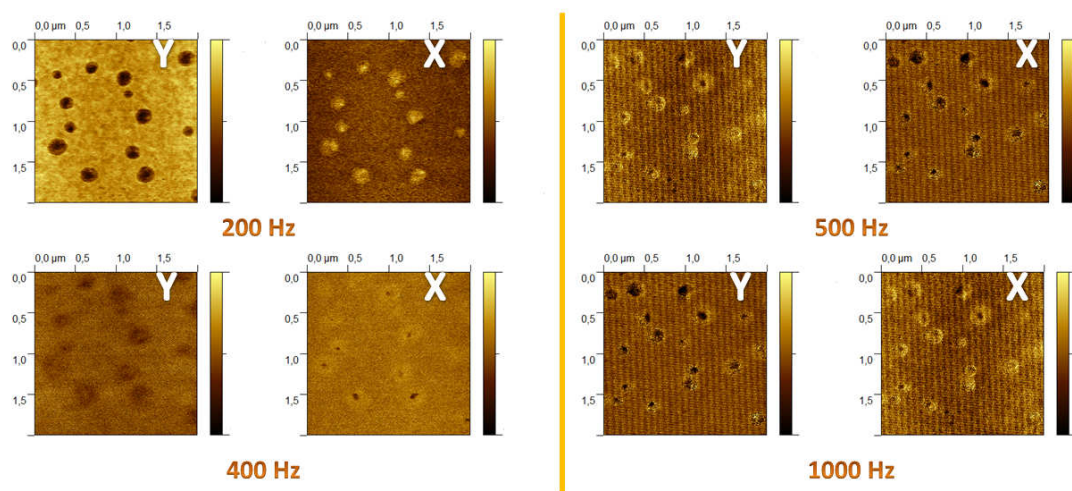
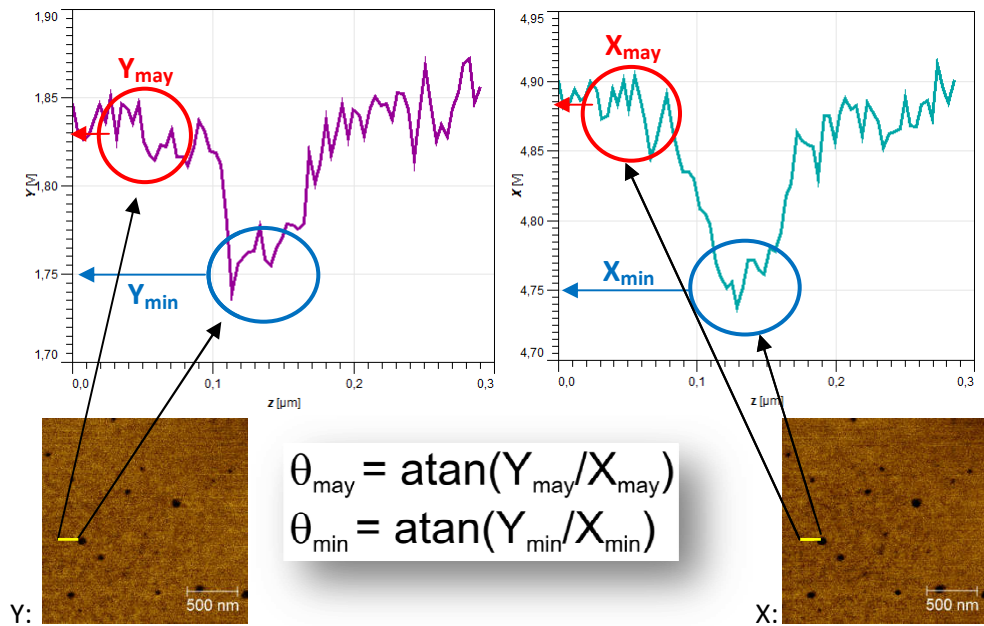


Figura 61. Imágenes (en $2\mu\text{m}^2$) de X e Y obtenidas a diferentes frecuencias.

Este procedimiento se repitió para varias frecuencias, encontrándose una buena correspondencia entre los cálculos y los resultados espectrales. De manera que, procesar los datos matriciales dados por las imágenes de X e Y para calcular ϑ , será un procedimiento útil para obtener el mapa de la fase dieléctrica.



May: Fase mayoritaria Min: fase minoritaria

$\vartheta_{\text{may}} = 20.6^\circ \quad \vartheta_{\text{min}} = 20.2^\circ$

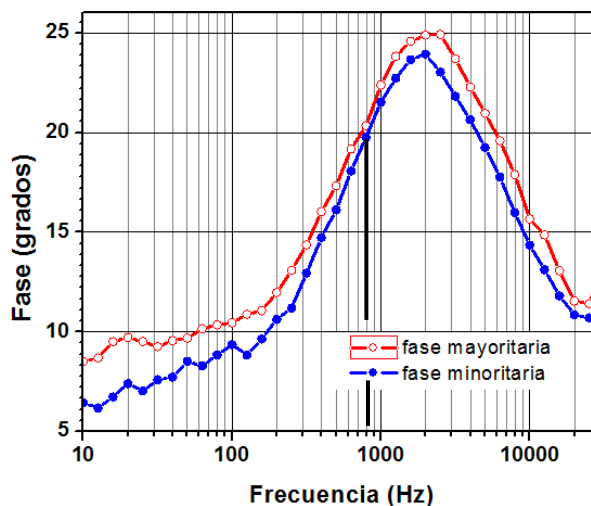


Figura 62. Ejemplo de cálculo de la fase dieléctrica a partir de los resultados de X e Y en las imágenes obtenidas a 800 Hz, durante el barrido en AFM. Perfiles de Y y X (arriba) de las imágenes correspondientes (centro). Correspondencia con el espectro LDS (abajo)

6.3 Conclusiones

Se sintetizó un poliuretano modificado con un poliol fluorado. La cantidad de flúor que se agrega a este sistema es mucho menor que la que se empleó para obtener poliuretanos modificados con monoalcoholes fluorados. La mayor incompatibilidad de este modificador de cadenas largas respecto de los monoalcoholes se ha demostrado por medio del cálculo de los parámetros de solubilidad en el capítulo 5.1.1. No obstante los bajos porcentajes de flúor incorporados, el ángulo de contacto con el agua se incrementa respecto del poliuretano sin modificar y aumenta con el contenido de flúor.

Se emplearon técnicas de AFM para estudiar la topografía y propiedades de la superficie. Se encontró una topografía de pozos sin orden de largo alcance en una fase continua. El envejecimiento a 80 °C genera una reorganización de los segmentos blandos del poliuretano generando islas (regiones de pozos) de mayores diámetros. Mediante MTM y LTM se estudió la diferencia en hidrofobicidad de las diferentes regiones encontradas. Empleando LDS se determinó que la región más rica en flúor es la fase continua. Las mediciones de HarmoniX permitieron confirmar los resultados encontrados en la operación normal de AFM y además, comparar propiedades como módulo, adhesión, disipación de la energía, etc. en las distintas regiones de la superficie.

El trabajo realizado ha confirmado, como se propone en la literatura que provee el fabricante, que los resultados acerca de las propiedades del material que se obtienen con HarmoniX no son dependientes del modo de operación (MTM/LTM) como lo son los resultados de altura y fase que se registran en la operación tradicional de AFM.

El material aquí analizado ha resultado útil para avanzar en la interpretación de los resultados de LDS, como la variación de intensidades de los picos de relajación y de las señales Y y X de la señal dieléctrica compleja. Se ha avanzado en la cuantificación de los resultados y se seguirán desarrollando modelos que relacionen las señales registradas con las propiedades físicas de los materiales.

Se propone, para completar el trabajo presentado en este capítulo, confirmar el enriquecimiento superficial en flúor mediante la técnica de XPS y emplear estos resultados para cuantificar la presencia de segmentos duros y blandos en superficie, como se hizo en el capítulo 5.

Además, se podrían generar estos materiales con mayor contenido de flúor explorando variaciones en la síntesis, como el agregado paulatino de FD10H al medio reactivo. Por otra parte sería interesante estudiar propiedades como la resistencia térmica, ya que se espera que el agregado de cadenas fluoradas en la cadena principal dificulte la ruptura de cadenas al contrario de lo que ocurre cuando se agregan cadenas fluoradas terminales (ver capítulo 5). Los coeficientes de fricción también habrían de modificarse, siendo menores al incorporar cadenas fluoradas en el esqueleto del polímero, mientras que en el caso de la modificación con cadenas terminales podría no verse este efecto o incluso encontrarse un efecto contrario, es decir, el aumento de la fricción a pesar de la presencia del flúor.

Finalmente, a efectos de producir materiales con aplicaciones concretas, se podrían explorar variaciones en la síntesis para definir las características deseadas en la matriz, como un aumento de la Tg, del peso molecular del polímero, etc.

7 Conclusiones generales

Se ha incorporado flúor en diferentes sistemas poliméricos: epoxis y poliuretanos. Se encontró que algunas estrategias de modificación son más eficaces a la hora de generar un cambio en la superficie de los materiales. Se logró incrementar la hidrofobicidad de epoxis y

poliuretanos mediante la incorporación de cadenas fluorocarbonadas de seis o más átomos de carbono. Las cadenas más largas generan mayor enriquecimiento superficial y por lo tanto, un mayor efecto en las propiedades superficiales. La estrategia de incorporación de grupos trifluorometilo como agente modificador resultó eficaz para mejorar las propiedades ópticas de epoxis con posibles aplicaciones como recubrimientos y en comunicaciones, pero no se vio alterada la hidrofobicidad. No obstante se comprobó que existe un enriquecimiento superficial en especies fluoradas, en todos los materiales estudiados.

El tipo de unión química entre el modificador fluorado y la matriz muestra una importancia relevante a la hora de definir las propiedades de la superficie. Las uniones epoxi – amina generaron materiales hidrofóbicos, mientras que con la unión amida no se logró un cambio de la misma magnitud.

Los métodos de procesamiento pueden alterar las propiedades superficiales, especialmente por la generación de diferentes topografías. Tanto la modificación química como la topografía determinan las propiedades de la superficie.

Los materiales generados en este trabajo son aptos para aplicaciones como recubrimientos por su buena transparencia y buenas propiedades mecánicas, que se pueden lograr manipulando variables de síntesis y procesamiento, dado que la obtención involucra métodos conocidos y ampliamente utilizados en la industria, con la característica adicional de ser materiales funcionales. La incorporación de pequeñas cantidades de flúor y su alta concentración en la superficie permite obtener materiales de bajo costo a comparación de los materiales fluorados comerciales encontrados en la actualidad, de fácil procesamiento y con la particularidad de ser hidrofóbicos. Estos materiales se pueden emplear para obtener superficies autolimpiantes, antiincrustantes, como lubricantes sólidos en roscas de tubos, entre otras aplicaciones.

Las técnicas de caracterización superficial más modernas intentan relacionar la topografía observada en un ensayo de microscopía con alguna propiedad de interés del material. En este trabajo se ha empleado el AFM para observar la topografía y LDS para determinar las propiedades dieléctricas en regiones localizadas de la superficie. Esto permite conocer de manera indirecta la concentración relativa de flúor en diferentes regiones, debido a la alta señal de los dipolos de los grupos éter fluorados. Además se usó la técnica HarmoniX para relacionar la topografía con otras propiedades, como la adhesión, el módulo, etc. Estas técnicas se encuentran en continuo desarrollo y su interpretación es materia de estudio en muchos trabajos. En esta tesis se ha comprobado que la técnica HarmoniX permite independizarse de las condiciones de operación del AFM, en la generación de imágenes de diferentes propiedades de la superficie. No ocurre lo mismo en la operación tradicional, donde las condiciones ambientales y de operación influyen fuertemente en los resultados obtenidos.

El trabajo realizado ha generado el conocimiento necesario para apuntar al desarrollo de productos innovadores factibles de ser producidos en el país. Las epoxis modificadas con grupos CF_3 tienen potencial aplicación en el campo de recubrimientos por sus propiedades ópticas y en el área de comunicaciones. Las redes modificadas con grupos perfluoroalquilo permitirían desarrollar recubrimientos hidrofóbicos de baja fricción como los utilizados en uniones metálicas. La empresa Tenaris registra bajo protección de patentes materiales

poliméricos fluorados a los que da esta aplicación. [33] [96] Se pueden desarrollar también matrices de materiales compuestos sometidos en servicio a condiciones ambientales exigentes, recubrimientos para la industria automotriz, materiales biomédicos antiincrustantes, entre otros.

8 Anexo 1. Estudio de la síntesis de poliuretanos

Previo a la síntesis de poliuretanos modificados con especies fluoradas se estudió el proceso de síntesis sin la incorporación de modificadores con el objetivo de establecer valores para las variables críticas del proceso y definir condiciones de síntesis. Los poliuretanos se estudiaron en función de la composición de segmentos blandos (SB) y duros (SD). Los PUs ricos en SB se sintetizaron según los pasos indicados en el capítulo 5, excepto que en todas las etapas se usó dimetilformamida como solvente y los materiales finales se precipitaron en agua para separarlos del mismo.

En la Figura 63 se muestran los termogramas de DSC obtenidos para el PEG y para PUs ricos en SB; en la Tabla 26 se indican las temperaturas de las transiciones térmicas observadas. Se puede ver que el PEG presenta picos de cristalización (T_c) y fusión (T_f) a 24 °C y 50 °C, respectivamente. El PU-15%SD presenta una T_g en -52 °C y picos de cristalización y fusión a -19 °C y 32 °C, respectivamente. El PU-26% SD tiene una T_g en -50 °C y no muestra transiciones de primer orden.

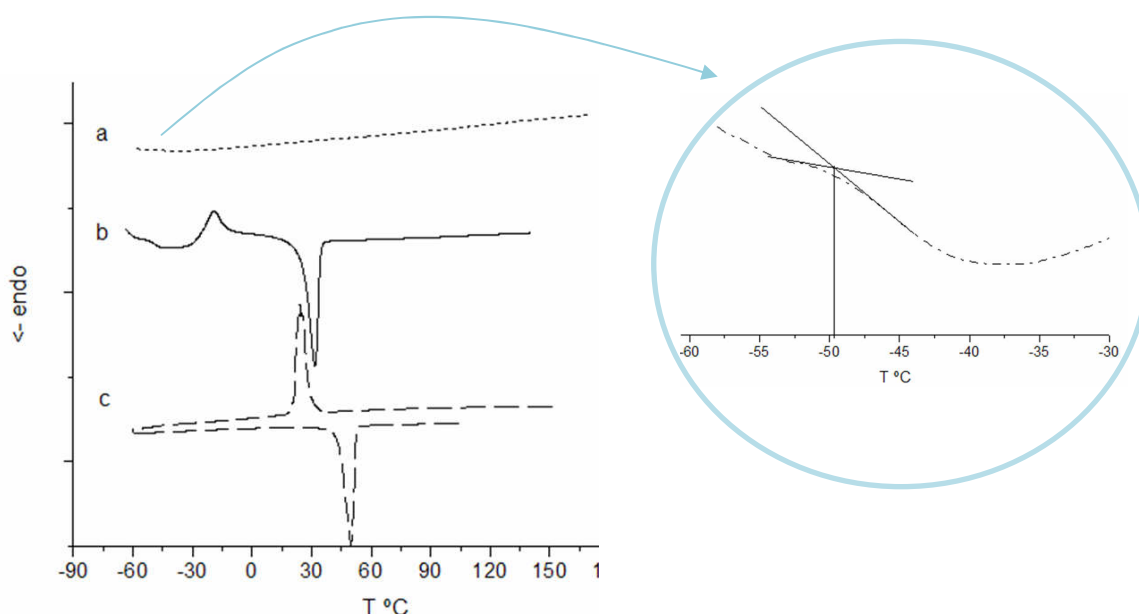


Figura 63. A la izquierda, curvas DSC de a) PU-26%SD, b) 15%SD, c) PEG. A la derecha una ampliación de la T_g en la curva a).

La T_g del PEG 1500 obtenida de bibliografía [97] es de -68 °C y su grado de cristalinidad (X_c) del 94%. En el PU-15%SD el grado de cristalización baja hasta un valor de 31%. El valor de T_g alrededor de -50 °C se encuentra en buena correspondencia con los valores informados [96] para copolímeros con contenidos de PEO1500 (óxido de polietileno – T_g = -49 °C, equivalente a PEG) en el rango 77 – 80%.

Los segmentos duros se estudiaron mediante la síntesis de un poliuretano a partir de IPDI y BDO únicamente, siguiendo las condiciones de reacción descritas en el capítulo 5 para los PUs. En la Figura 64 se muestra el termograma correspondiente a un PU-100%SD, cuya T_g es de 107 °C y no presenta picos de cristalización o fusión.

Tabla 26. Transiciones térmicas de PEG y PUs ricos en SB

	PEG	PU-15%SD	PU-26%SD
T_g (°C)	N/D [‡]	-52	-50
T_c (°C)	24	-19	-- [§]
T_f (°C)	50	32	-- [§]
X_c (%)	94	31	-- [§]

‡ No determinado; § no presenta la transición.

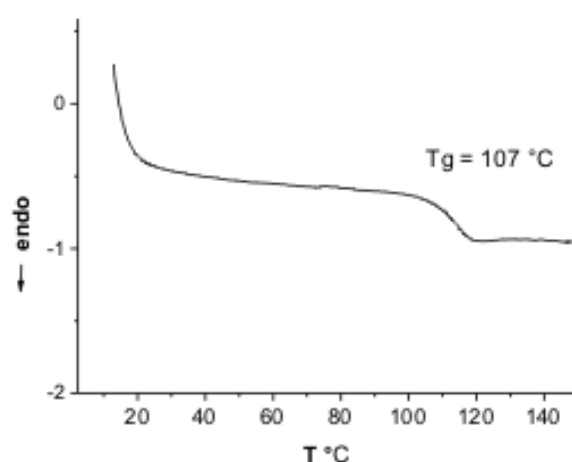


Figura 64. Termograma para PU-100%SD

La obtención de los llamados “poliuretanos segmentados”, donde los segmentos duros y blandos sufren una microseparación de fases, suele dar lugar a la aparición de dos valores de T_g, cada una correspondiente a un tipo de segmentos. Habitualmente la T_g de los segmentos duros es difícil de ver mediante mediciones en DSC. En los materiales sintetizados en este trabajo no se ha encontrado más de un valor de T_g medido por DSC. También se ha visto que la reacción del PEG con IPDI dificulta la cristalización de los segmentos blandos, pues las temperaturas de cristalización y fusión del PU-15%SD se reducen respecto del PEG, junto con el grado de cristalización, al punto que con un contenido superior de segmentos duros (PU-26%HS) ya no se observan tales transiciones.

Por otra parte, se han estudiado los espectros de FT – IR de los PUs con diferentes contenidos de segmentos duros. La deconvolución de las bandas correspondientes al estiramiento de los enlaces C=O alrededor de 1700 cm⁻¹ y del estiramiento de los enlaces N–H en el rango de 3300 – 3500 cm⁻¹ dan cuenta de la presencia de grupos que participan de enlaces tipo puente de hidrógeno (a menores números de onda) y grupos libres (a mayores números de onda). En 3320 cm⁻¹ se hallan las vibraciones ν(NH) de los grupos uretano que participan de puentes de hidrógeno entre segmentos duros y en 3450 y 3530 cm⁻¹ los grupos con débiles interacciones y libres. En el caso de los grupos carbonilo, los que se encuentran enlazados por puentes de hidrógeno con otros grupos uretano, es decir, enlaces entre

segmentos duros, se encuentran en 1696 cm^{-1} , mientras que los grupos que interactúan débilmente o están libres se pueden ver en 1713 y 1723 cm^{-1} . En la Figura 65 se muestra la relación de áreas de los picos deconvolucionados correspondientes a los carbonilos enlazados por puentes de hidrógeno (1696 cm^{-1}) y libres (1713 y 1723 cm^{-1}). Se puede ver que la relación aumenta con el contenido de segmentos duros. En la Figura 66 se muestra como ejemplo la deconvolución de la señal de los carbonilos del PU-75%SD.

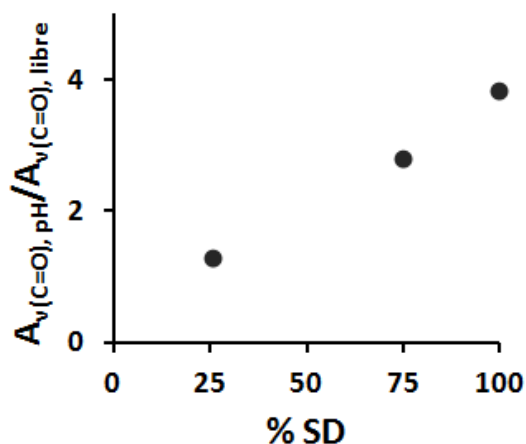


Figura 65. Relación de áreas entre las señales $\nu(C=O)$ unidos por puente de hidrógeno y libres, en función del contenido de segmentos duros.

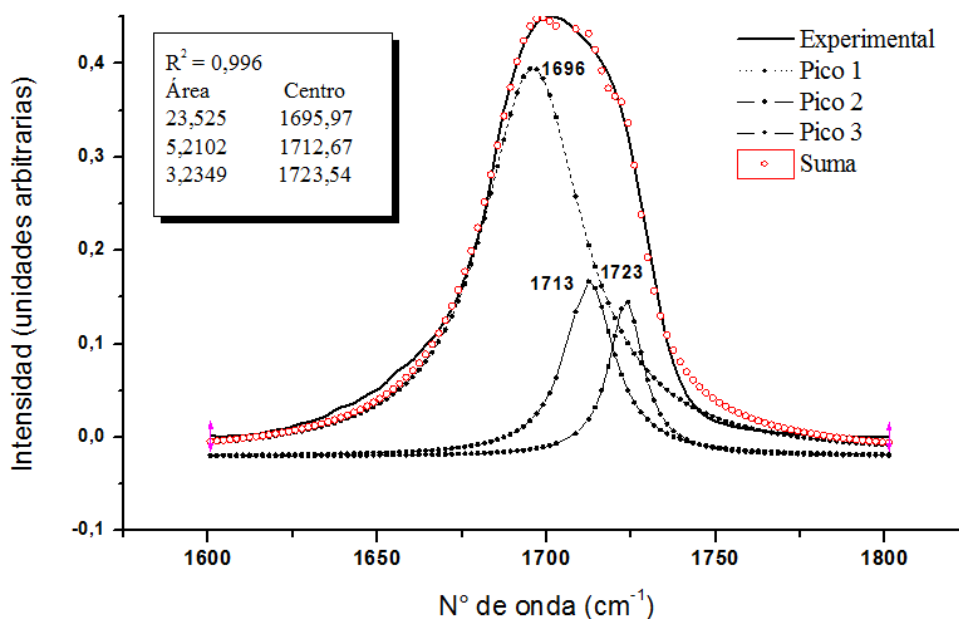


Figura 66. Deconvolución de la señal en 1700 cm^{-1} para PU-75%SD.

K. Kojio *et al.* [81] presentaron resultados similares empleando IPDI y BDO como segmentos duros de poliuretanos cuyos segmentos blandos eran cristalizables. Indicios tales como la modificación de la temperaturas de cristalización y fusión de los segmentos blandos con el agregado de segmentos duros, la aparición de un único valor de T_g al incrementar %SD, el aumento de la T_g conforme se incrementa el %SD y que la T_g sea una temperatura intermedia entre la de ambos tipos de segmentos, la reducción de las uniones por puentes de

hidrógeno entre segmentos duros con el agregado de segmentos blandos, respaldan la hipótesis de un importante grado de mezclado entre los segmentos duros y blandos en los materiales sintetizados. El mezclado de ambos tipos de segmentos se puede analizar utilizando los modelos planteados para la evolución de T_g en mezclas. Para los PUs con diferente contenido de SD se ha encontrado una buena correlación entre los valores de T_g y el modelo de Gordon – Taylor (ver Ecuación 6, donde ahora los subíndices se refieren a los bloques del copolímero). Con un valor de $k_{GT} = 2.1$ se obtiene una buena correspondencia de los datos experimentales, como se puede observar en la Figura 67. La desviación de los datos experimentales respecto del modelo para las bajas fracciones de SD se corresponde con el hecho de que en esos materiales los segmentos blandos aún eran capaces de cristalizar, es decir que existía un notable grado de separación.

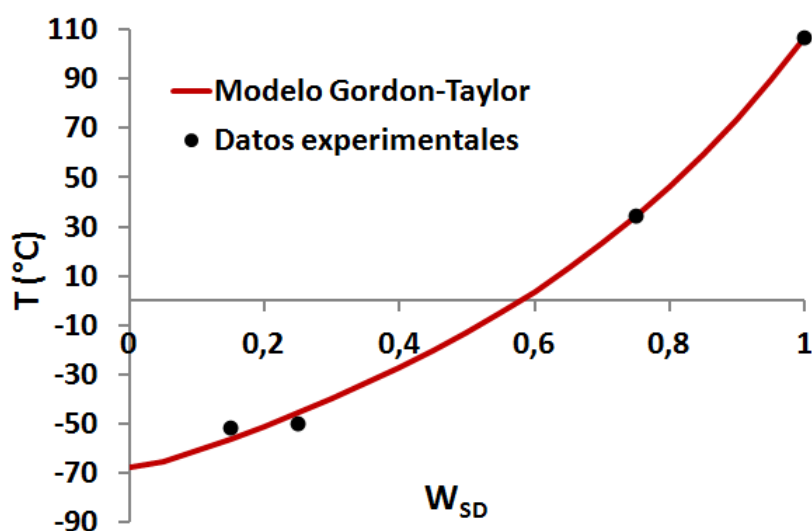


Figura 67. Ajuste de los datos experimentales de T_g de los PUs con diferentes contenidos de SD, mediante el modelo de Gordon – Taylor

Los termogramas de poliuretanos con contenidos del 15%SD modificados con EA600 y EA800 (ambos con 5% p/p F), denominados F6-15%SD-5 y F8-15%SD-5, respectivamente, se comparan con el PU-15%SD en la Figura 68 y en la Tabla 27 se detallan los valores de las transiciones observadas.

Se puede observar que las temperaturas de cristalización de los F6 y F8 son más altas que la del PU y más cercanas a sus temperaturas de fusión. En los tres casos, T_g y T_f varían muy poco de un material a otro. [81], [98]

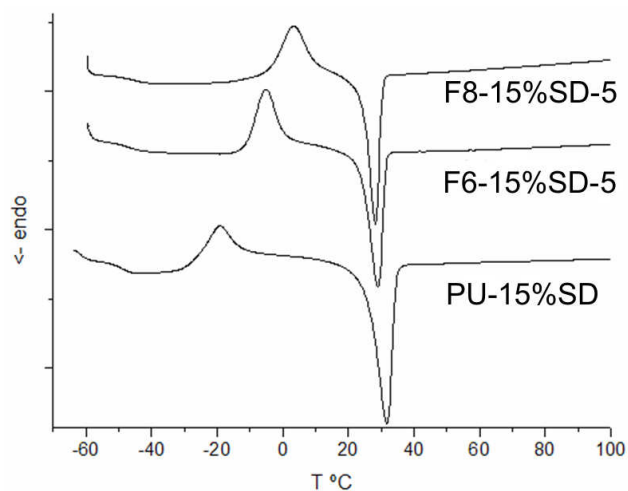


Figura 68. Termogramas de poliuretanos fluorados ricos en SB comparados con PU rico en SB.

Tabla 27. Transiciones térmicas de PU y poliuretanos fluorados ricos en SB

	PU-15%SD	F6-15%SD-5	F8-15%SD-5
Tg (°C)	-52	-50	-49
Tc (°C)	-19	-5	3
Tf (°C)	32	29	28
Xc (%)	31	65	89

Luego de analizar los cambios generados en los poliuretanos con el contenido relativo de segmentos duros y blandos, y con el objetivo de sintetizar matrices que mantengan sus características estructurales cuando se modifiquen químicamente, se decidió trabajar con altos porcentajes de SD, escogiéndose el valor de 75 % p/p. De este modo los segmentos quedan mezclados y la modificación química que se introduce no altera las propiedades de la matriz. Esto permite aislar los efectos del modificador en las propiedades superficiales.

9 Bibliografía

- 1] B. Ameduri y B. Boutevi, Well-architected fluoropolymers: synthesis, properties and applications, San Diego: Elsevier Ltd., 2004.
- 2] J. Scheirs, Modern Fluoropolymers, New York: John Wiley & Sons, 1997.
- 3] T. Tervoort, J. Visjager, B. Graf y P. Smith, «Melt-Processable Poly(tetrafluoroethylene),» *Macromolecules*, vol. 33, p. 6460, 2000.
- 4] F. Kremer y A. Schönhal, Broadband Dielectric Spectroscopy, I. P. Appl., Ed., New York: Springer, 2003.
- 5] R. E. Johnson y R. H. Dettre, Wetting of Low-Energy Surfaces, J. C. Berg, Ed., New York: Marcel Dekker, 1993.
- 6] W. A. Zisman, Contact Angle, Wettability, and Adhesion, vol. 43, Washington DC: Am. Chem. Soc., 1964.
- 7] Y. Katano, H. Tomono y T. Nakajima, «Surface Property of Polymer Films with Fluoroalkyl Side Chains,» *Macromolecules*, vol. 27, p. 2342, 1994.
- 8] R. D. van de Grampel, W. Minga, A. Gildenpfennig, W. J. van Gennip, M. J. Krupers, J. Laven, J. W. Niemantsverdriet, H. H. Brongersma y R. van der Linde, «Surface studies of partially fluorinated polymethacrylates: a combined XPS and LEIS analysis,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 45, p. 273, 2002.
- 9] D. K. Chattopadhyay y K. V. Raju, «Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications,» *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, p. 352, 2007.
- 10] K. Eberhard, B. Beate, F. Christian y G. B. Juan, «Fluorine-containing blocked isocyanates». US Patente 6,509,433, 2003.
- 11] S. C. Yoon, B. D. Ratner, B. Ivan y J. P. Kennedy, «Surface and bulk structure of segmented poly(ether urethanes) with perfluoro chain extenders. 5. Incorporation of poly(dimethylsiloxane) and polyisobutylene macroglycols,» *Macromolecules*, vol. 27, p. 1548, 1994.
- 12] T. Ho y K. J. Wynne, «A new fluorinated polyurethane: polymerization, characterization, and mechanical properties,» *Macromolecules*, vol. 25, p. 3521, 1992.
- 13] J. P. Pascault y R. J. Williams, Epoxy Polymers: New Materials and Innovations, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- 14] M. E. Penoff, P. A. Oyanguren y P. E. Montemartini, «Novel trifluoromethylated epoxy based thermosets: synthesis and characterization,» *Polymer International*, p. 4179,

2012.

15] T. W. Leng, «Synthesis and Characterization of Magnetite and Magnetite-Epoxy Polymers Nanocomposites and Their Thermal and Electrical Behaviors,» Penang, 2007.

16] T. Yonezawa, S.-y. Onoue y N. Kimizuka, «Formation of Uniform Fluorinated Gold nanoparticles and Their Highly Ordered Hexagonally Packed Monolayer,» *Langmuir*, vol. 17, pp. 2291-2293, 2001.

17] A. Dass, R. Guo, J. B. Tracy, R. Balasubramanian, A. D. Douglas y R. W. Murray, «Gold Nanoparticles with Perfluorothiolate Ligands,» *Langmuir*, vol. 24, pp. 310-315, 2008.

18] H. Sawadaa, A. Sasakia y K. Sasazawab, «Preparation of size-controlled cross-linked fluoroalkyl end-capped oligomer/gold nanocomposites,» *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 337, p. 57–60, 2009.

19] M. C. C. Reséndiz González y J. C.-U. Castrellón-Uribe, *Microscopio de Fuerza Atómica*, Zacatecas, 2005.

20] S. J. Van Noort, K. O. Van der Werf, B. G. De Groot, N. F. Van Hulst y J. Greve, «Height anomalies in tapping mode atomic force microscopy in air caused by adhesion,» *Ultramicroscopy*, vol. 69, pp. 17-27, 1997.

21] R. Brandsch y G. Bar, «On the Factors Affecting the Contrast of Height and Phase Images in Tapping Mode Atomic Force Microscopy,» *Langmuir*, vol. 13, pp. 6349-6353, 1997.

22] I. Revenko, Y. Tang y J. P. Santerre, «Surface structure of polycarbonate urethanes visualized by atomic force microscopy,» *Surface Science*, vol. 491, pp. 346-354, 2001.

23] S. N. Magonov, V. Elings y M. H. Whangbo, «Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy,» *Surface Science*, vol. 375, pp. L385-L391, 1997.

24] B. B. Sauer, S. R. McLean y R. R. Thomas, «Tapping Mode AFM Studies of Nano-Phases on Fluorine-Containing Polyester Coatings and Octadecyltrichlorosilane Monolayers,» vol. 14, pp. 3045-3051, 1998.

25] H. Tan, R. Du, X. Xie, J. Li, Y. Zhong y Q. Fu, «The effect of fluorinated side chain attached on hard segment on the phase separation and surface topography of polyurethanes,» *Polymer*, vol. 45, p. 1647–1657, 2004.

26] P. S. Crider, M. R. Majewski, J. Zhang, H. Oukris y N. E. Israeloff, «Local dielectric spectroscopy of polymer films,» *App. Phys. Lett.*, vol. 91, p. 013102, 2007.

27] C. Riedel, R. Sweeney, N. E. Israeloff, R. Arinero, G. A. Schwartz, A. Alegria, P. Tordjeman y J. Colmenero, «Imaging dielectric relaxation in nanostructured polymers by frequency modulation electrostatic force microscopy,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 213110,

2010.

28] A. L. Miccio, M. M. Kummali, P. E. Montemartini, P. A. Oyanguren, G. A. Schwartz y J. Colmenero, «Determining Concentration Depth Profiles in Fluorinated Networks by Means of Electric Force Microscopy,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 135, p. 064704, 2011.

29] A. V. Krayev y R. V. Talroze, «Electric force microscopy of dielectric heterogeneous polymer blends,» *Polymer*, vol. 45, p. 8195–8200, 2004.

30] H. K. Nguyen, D. Prevosto, M. Labardi, S. Capaccioli, M. Lucchesi y P. Rolla, «Effect of Confinement on Structural Relaxation in Ultrathin Polymer Films Investigated by Local Dielectric Spectroscopy,» *Macromolecules*, vol. 44, p. 6588–6593, 2011.

31] G. A. Schwartz, C. Riedel, R. Arinero, P. Tordjeman, A. Alegría y J. Colmenero, «Broadband nanodielectric spectroscopy by means of amplitude modulation electrostatic force microscopy (AM-EFM),» *Ultramicroscopy*, vol. 111, pp. 1366-1369, 2011.

32] C. Riedel, A. Alegría, G. A. Schwartz, J. Colmenero y J. J. Sáenz, «Numerical study of the lateral resolution in electrostatic force microscopy for dielectric samples,» *Nanotechnology*, vol. 22, pp. 285705-285710, 2011.

33] G. E. Carcagno y E. Klaus, «Recubrimientos De Nanocompuestos Para Conexiones Rosacadas». US Patente 9198, 29 11 2007.

34] M. Morotti, D. Dell Erba, D. Pina y G. Della Pina, «A Threaded Joint for Tubes». US Patente 6921110, 26 07 2005.

35] F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol y K. K. Bomben, Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, J. Chastain, Ed., Eden Prairie MN, 1992.

36] J. W. Stansbury y J. M. Antonucci, «Dimethacrylate monomers with varied fluorine contents and distributions,» *Dental Materials*, vol. 15, pp. 166-173, 1999.

37] R. Bongiovanni, G. Malucelli, A. Pollicino y A. Priola, «Properties of films obtained by UV-curing 4,4'-hexafluoroisopropylidenediphenoldihydroxyethylether diacrylate and its mixtures with the hydrogenated homologue,» *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 63, p. 979–983, 1998.

38] J. Wang, G. Mao, C. K. Ober y E. J. Kramer, «Liquid Crystalline, Semifluorinated Side Group Block Copolymers with Stable Low Energy Surfaces: Synthesis, Liquid Crystalline Structure, and Critical Surface Tension,» *Macromolecules*, vol. 30, p. 1906–1914, 1997.

39] M. Gordon y J. S. Taylor, «Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. i. non-crystalline copolymers,» *Appl. Chem.*, vol. 2, pp. 493-500, 1952.

40] J. Mijovic, A. Fishbain y J. Wijaya, «Mechanistic modeling of epoxy-amine kinetics. 1. Model compound study,» *Macromolecules*, vol. 25, p. 979–985, 1992.

41] G. A. George, P. Cole-Clarke, N. S. John y G. Friend, «Real-time monitoring of the cure reaction of a TGDDM/DDS epoxy resin using fiber optic FT-IR,» *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 42, pp. 643-657, 1991.

42] C. A. Byrne, G. L. Hagnauer y N. S. Schneider, «Effects of variation in composition and temperature on the amine cure of an epoxy resin model system,» *Polymer Composites*, vol. 4, pp. 206-213, 1983.

43] C. C. Riccardi y R. J. Williams, «A kinetic scheme for an amine epoxy reaction with simultaneous etherification,» *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 32, p. 3445, 1986.

44] M. Fedtke, «Acceleration mechanisms in curing reactions involving model systems,» *Macromolecular Symposia*, vol. 7, p. 153, 1987.

45] H. Liu, A. Uhlherr, R. J. Varley y M. K. Bannister, «Influence of substituents on the kinetics of epoxy/aromatic diamine resin systems,» *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 42, pp. 3143-3153, 2004.

46] N. Poisson, G. Lachenal y H. Sautereau, «Near and mid-infrared spectroscopy study of an epoxy reactive system,» *Vibrational Spectroscopy*, vol. 12, pp. 237-247, 1996.

47] E. Girard-Reydet, C. C. Riccardi, H. Sautereau y J. P. Pascault, «Epoxy-Aromatic Diamine Kinetics. Part 1. Modeling and Influence of the Diamine Structure,» *Macromolecules*, vol. 28, p. 7599-7607, 1995.

48] M. I. Giannotti, M. L. Foresti, I. Mondragon, M. J. Galante y P. A. Oyanguren, «Reaction-induced phase separation in epoxy/polysulfone/poly(ether imide) systems. I. Phase diagrams,» *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 42, pp. 3953-3963, 2004.

49] J. Bell, *J. Polym. Sci.*, vol. 6, p. 417, 1970.

50] W. Zukas, «Torsional braid analysis of the aromatic amine cure of epoxy resins,» *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 53, pp. 429-440, 1994.

51] S. Simon y J. Gillham, «Thermosetting cure diagrams: Calculation and application,» *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 53, pp. 709-727, 1994.

52] E. Girard-Reydet, C. C. Riccardi, H. Sautereau y J. P. Pascault, «Epoxy-Aromatic Diamine Kinetics. 2. Influence on Epoxy-Amine Network Formation,» *Macromolecules*, vol. 28, pp. 7608-7611, 1995.

53] J. P. Pascault y R. J. Williams, *Polymer Blends*, vol. 1, D. R. Paul y C. B. Bucknall, Edits., New York: Wiley, 2000, p. 379.

54] D. Verchère, H. Sauterau, J. P. Pascault, S. M. Moschiar, C. C. Riccardi y R. J.

Williams, «Rubber Modified Epoxies.1. Influence of carboxyl terminated butadiene acrylonitrile random copolymers (CTBN) on the polymerization and phase separation processes,» *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 41, p. 467, 1990.

55] L. Nielsen, «Cross-Linking–Effect on Physical Properties of Polymers,» *Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, vol. C3, p. 69, 1969.

56] L. Mascia y T. Tang, «Polyperfluoroether-silica hybrids,» *Polymer*, vol. 39, p. 3045–3057, 1998.

57] J. M. Corpart, S. Girault y D. Juhu , «Structure and Surface Properties of Liquid Crystalline Fluoroalkyl Polyacrylates: Role of the Spacer,» *Langmuir*, vol. 17, pp. 7237-7244, 2001.

58] D. J. Liaw, C. C. Huang y W. H. Chen, «Color lightness and highly organosoluble fluorinated polyamides, polyimides and poly(amide–imide)s based on noncoplanar 2,2'-dimethyl-4,4'-biphenylene units,» *Polymer*, vol. 47, p. 2337, 2006.

59] K. Koike, T. Kado, Z. Satoh, Y. Okamoto y Y. Koike, «Optical and thermal properties of methyl methacrylate and pentafluorophenyl methacrylate copolymer: Design of copolymers for low-loss optical fibers for gigabit in-home communications,» *Polymer*, vol. 51, pp. 1377-1385, 2010.

60] H. Y. Erbil, A. L. Demirel, Y. Avci y O. Mert, «Transformation of a Simple Plastic into a Superhydrophobic Surface,» *Science*, vol. 299, pp. 1377-1380, 2003.

61] A. L. Miccio, R. Lia o, P. E. Montemartini y P. A. Oyanguren, «Partially fluorinated polymer networks: Synthesis and structural characterization,» *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 122, pp. 608-616, 2011.

62] L. A. Miccio, «Redes polim ricas modificadas con especies fluoradas,» Mar del Plata, 2011.

63] R. D. van de Grampel, *Surfaces of Fluorinated Polymer Systems*, Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2002.

64] A. L. Miccio, D. Fasce, W. Schreiner, P. E. Montemartini y P. A. Oyanguren, «Influence of Fluorinated Acids Bonding on Surface Properties of Crosslinked Epoxy-Based Polymers,» *European Polymer Journal*, vol. 46, pp. 744-753, 2010.

65] J. J. Yoon, Y. S. Nam, J. H. Kim y T. G. Park, «Surface Immobilization of Galactose onto Aliphatic Biodegradable Polymers for Hepatocyte Culture,» *Biotechnology and bioengineering*, vol. 78, pp. 1-10, 2002.

66] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin y R. Whyman, «Synthesis of Thiol Derivatized Gold Nanoparticles in a Two Phase Liquid/Liquid System,» *J. Chem. Soc., Chem.*

Commun, p. 801, 1994.

67] S.-. W. Chou, «Adsorption of 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecanethiol monolayer on Cu(111): phase transformation, self-assembly and thermal stability,» 2003.

68] L. Moa, D. Liua, W. Li, L. Li, L. Wang y X. Zhoua, «Effects of dodecylamine and dodecanethiol on the conductive properties of nano-Ag films,» *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 5746-5753, 2011.

69] I. Capek, «Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions,» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 110, pp. 49-74, 2004.

70] P. Shah, J. D. Holmes, R. C. Doty, K. P. Johnston y B. A. Korgel, «Steric Stabilization of Nanocrystals in Supercritical CO₂ Using Fluorinated Ligands,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, pp. 4245-4246, 2000.

71] C. A. Waters, A. J. Mills y K. A. Joh, «Purification of dodecanethiol derivatised gold nanoparticles,» *CHEM. COMMUN.*, pp. 540-541, 2003.

72] A. Synytska, D. Appelhans, Z. G. Wang, F. Simon, F. Lehmann, M. Stamm y K. Grundke, «Perfluoroalkyl End-Functionalized Oligoesters: Correlation between Wettability and End-Group Segregation,» *Macromolecules*, vol. 40, p. 297, 2007.

73] M. S. Park y J. K. Kim, «Breath Figure Patterns Prepared by Spin Coating in a Dry Environment,» *Langmuir*, vol. 20, pp. 5347-5352, 2004.

74] F. Pilati, M. Montecchi, P. Fabbri, , A. Synytskac, M. Messori, M. Toselli, K. Grundke y D. Pospiech, «Design of surface properties of PET films: Effect of fluorinated block copolymers,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 315, p. 210–222, 2007.

75] T. Nishikawa, †. R. Ookura, J. Nishida, K. Arai, J. Hayashi, N. Kurono, T. Sawadaishi, M. Hara y M. Shimomura, «Fabrication of Honeycomb Film of an Amphiphilic Copolymer at the Air-Water Interface,» *Langmuir*, vol. 18, pp. 5734-5740, 2002.

76] L. Xue, J. Zhang y Y. Hana, «Phase separation induced ordered patterns in thin polymer blend films,» *Progress in Polymer Science*, vol. 37, pp. 564-594, 2012.

77] J. A. Gladysz, D. P. Curran y I. T. Horva'th, *Handbook of Fluorous Chemistry*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.

78] C. Gentilini, F. Evangelista, P. Rudolf, P. Franchi, M. Lucarini y L. Pasquato, «Water-Soluble Gold Nanoparticles Protected by Fluorinated Amphiphilic Thiolates,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 9, p. 15678, 2008.

79] A. F. Barton, *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, CRC Press, 1983.

- 80] C. Tonelli, G. Ajroldi y A. Turturr, «Synthesis methods of fluorinated polyurethanes. 1. Effects on thermal and dynamic-mechanical behaviours,» *Polymer*, vol. 42, pp. 5589-5598, 2001.
- 81] K. Kojio, S. Nakashima y M. Furukawa, «Microphase-separated structure and mechanical properties of norbornane diisocyanate-based polyurethanes,» *Polymer*, vol. 48, pp. 997-1004, 2007.
- 82] G. Strobl, «Crystallization and melting of bulk polymers: New observations, conclusions and a thermodynamic scheme,» *Progress in Polymer Science*, vol. 31, pp. 398-442, 2006.
- 83] M. G. Lu, J. Y. Lee, M. J. Shim y S. W. Kim, «Thermal Degradation of Film Cast from Aqueous Polyurethane Dispersions,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 85, pp. 2552-2558, 2002.
- 84] Z. Ge, X. Zhang, J. Dai, W. Li y Y. Luo, «Synthesis, characterization and properties of a novel fluorinated polyurethane,» *European Polymer Journal*, vol. 45, pp. 530-536, 2009.
- 85] V. V. Zuev, F. Bertini y G. Audisio, «Investigation on the thermal degradation of acrylic polymers with fluorinated side-chains,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, pp. 512-516, 2006.
- 86] F. Levine, J. L. Scala y W. Kosik, «Properties of clear polyurethane films modified with a fluoropolymer emulsion,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 69, p. 63-72, 2010.
- 87] B. S. Kim, H. Y. Jeong y B. K. Kim, «Surface characterizations of polyurethanes having different types of soft segment,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 268, pp. 60-67, 2005.
- 88] Y. Deslandes, G. Pleizier, D. Alexander y P. Santerre, «XPS and SIMS characterisation of segmented polyether polyurethanes containing two different soft segments,» *Polymer*, vol. 39, pp. 2361-2366, 1998.
- 89] M. S. Park y J. K. Kim, «Breath Figure Patterns Prepared by Spin Coating in a Dry Environment,» *Langmuir*, 2004.
- 90] R. García, *Amplitude Modulation Atomic Force Microscopy*, John Wiley & Sons, 2010.
- 91] O. Sahin, «An Atomic Force Microscope Tip Designed to Measure Time-varying Nanomechanical Forces,» *Nature Nanotechnology*, vol. 2, pp. 507-514, 2007.
- 92] R. García, «Review in,» *Surface Science Reports*, vol. 47, pp. 297-301, 2007.

- 93] K. L. Johnson, *Mechanics of contact interaction*, Moscú, 1987.
- 94] Belikov, *Journal of Physics: Conference Series 61*, pp. 1303-1307, 2007.
- 95] B. Pittenger, «HarmoniXTM Microscopy for Materials Characterization,» Veeco, USA.
- 96] A. Car, C. Stropnik, W. Yave y K. V. Peinemann, «Tailor-made Polymeric Membranes based on Segmented Block Copolymers for CO₂ Separation,» *Advanced Functional Materials*, 2008.
- 97] «<http://www.polymersource.com/dataSheet/P9757-BdEO.pdf>,» [En línea].
- 98] C. H. Yang, W. C. Lin y F. J. Liu, «Waterborne polyurethane single-ion electrolyte from aliphatic diisocyanate and various molecular length of polyethylene glycol,» *Express Polymer Letters*, vol. 1, pp. 142-149, 2007.
- 99] G. E. Carcagno, «Nanocomposites coatings for threaded connections». Patente WO/2008/090411, 2008.
- 100] G. E. Carcagno y E. Gallo, «Threaded connections with high and low friction coatings». Patente US/20090033087, 2009.