

Tesista: Diana Catalina Marín Quintero

Título al que aspira: Doctor en Ciencia de Materiales, UNMdP

Tema: “Materiales compuestos obtenidos a partir de películas de celulosa bacteriana y un triglicérido epoxidado hecho a medida”

Director de tesis: Dr. Pablo M. Stefani

Codirectora: Dra. Piedad Gañan

Lugar de Trabajo: Facultad de Ingeniería, UNMdP

Fecha de Defensa: 17 de marzo de 2017

Jurados:

Dra. Silvia Barbosa (UNS-CONICET, PLAPIQUI)

Dr. Marcelo Villar (UNS-CONICET, PLAPIQUI)

Dra. Carmen Riccardi (CDS, CONICET – UNMdP, INTEMA)

Resumen

La celulosa bacteriana y los monómeros epoxi biobasados son materiales promisorios para la elaboración de materiales compuestos ambientalmente sostenibles con alto contenido biogénico y propiedades funcionales específicas con potencial para reemplazar en parte, al menos, a sus contrapartes sintéticas en algunas aplicaciones específicas. Este trabajo de tesis plantea como objetivo obtener materiales compuestos de celulosa bacteriana, con alto porcentaje de refuerzo, usando como matriz una bioresina epoxi sintetizada a partir de recursos renovables con funcionalidades epoxi terminales altamente reactivas frente a agentes nucleofílicos, que permita un curado a menor temperatura que las basadas en aceites vegetales. En función de este objetivo el desarrollo del trabajo se centró en los siguientes aspectos: obtención y modificación de la celulosa bacteriana a fin de disminuir su carácter hidrofílico y mejorar su compatibilidad con la bioresina, síntesis de una bioresina con grupos epoxi terminales y el desarrollo de metodologías de procesamiento para obtener materiales compuestos con diferente contenido de celulosa.

Inicialmente, se sintetizaron películas de celulosa bacteriana (CB) a partir de una cepa que resiste pH ácidos, lo que permite reusar el medio de cultivo. Estas películas fueron acetiladas (CBA) con anhídrido acético y yodo como catalizador. Se estudiaron los efectos de diversas condiciones de tratamiento sobre la estabilidad térmica, cristalinidad, carácter hidrofílico, morfología y propiedades mecánicas, seleccionando el tratamiento a una temperatura de 100°C por 120 min y una concentración de yodo de 0,1 mM como el más adecuado, ya que ofreció el mejor compromiso entre el incremento en el grado de hidrofobicidad y el menor daño posible a la estructura.

Se sintetizó un monómero epoxi tri funcional, el tris undecenoato de glicerilo epoxidado (EGUD), mediante esterificación directa del ácido 10-undecenoico con glicerol y la posterior epoxidación, por peroxidación de los dobles enlaces terminales, con una conversión del 96%. La desaparición de las vibraciones en el espectro de FTIR del doble enlace a 1640 cm^{-1} y la aparición de un pico a 830 cm^{-1} indicaron la presencia de anillos oxirano.

Posteriormente, se evaluó la reacción de entrecruzamiento de EGUD con tres agentes entrecruzantes: isoforón diamina (IPDA), 4,4-diamino-3,3-dimetilciclohexilmetano (3DCM) y anhídrido metil tetrahidroftálico (MTHPA) mediante de ensayos dinámicos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y tiempo de gelación que nos indican que la reactividad de EGUD frente a estos entrecruzantes es mayor que la de termorrígidos basados en aceites epoxidados. Estos ensayos permitieron seleccionar el sistema EGUD-MTHPA-BDMA, como el más adecuado para su aplicación en la elaboración de materiales compuestos por tener una viscosidad de 130 cp y una temperatura de transición vítrea de 34°C , además de un tiempo de gelación que proporciona una ventana de procesamiento adecuada para obtener materiales compuestos sin defectos. Se estudió la cinética del sistema en condiciones isotérmicas y dinámicas y se modeló utilizando una aproximación mecanística capaz de reproducir los datos experimentales bajo diferentes condiciones de curado que nos permitieron establecer las condiciones de procesamiento de los materiales compuestos.

Se elaboraron materiales compuestos a partir CBA, usando como matriz el sistema EGUD-MTHPA-BDMA, a partir de tres procedimientos, consistentes en impregnación y prensado, diseñados en función del contenido de refuerzo deseado. Los materiales compuestos con 40% CBA, exhibieron el mejor balance de propiedades entre transparencia y rigidez.

Abstract

Bacterial cellulose and bio-based epoxy monomers are promising materials for the production of environmentally sustainable composites with high biogenic content and specific functional properties with potential to partially replace, at least, their synthetic counterparts in some specific uses. The aim of this thesis is to obtain bacterial cellulose components, with high reinforcing levels, using synthesized bio-based epoxy resin obtained from sustainable resources as a matrix which contains highly reactive terminal epoxy functionalities towards nucleophilic agents, which allow a low temperature curing compared to those based on vegetable oils. Taking into account this aim this work was centred on the following aspects: Bacterial cellulose synthesis and modification in order to diminish its hydrophilic character and to enhance its compatibility with bio-based resins, a bioresin synthesis with terminal epoxy groups and the development of processing methods to obtain composites with different cellulose content.

Initially, bacterial cellulose membranes were synthesized from a bacterial strain (CB) that resists acid pH, which allows the reuse of their culture medium. These membranes were acetylated with acetic anhydride and iodine as a catalyst. The effects of diverse treatment conditions on thermal stability, crystallinity, hydrophilic character, morphology and mechanical properties were studied, selecting a temperature of 100°C per 120 min and a

iodine concentration of 0,1 mM as the most appropriate, as it provided the best compromise between the increase of its hydrophobicity level and the least possible damage of its structure. Glyceril tris (10 undecenoate) epoxidated, an epoxy tri functional monomer was synthesized using direct esterification of undecenoic acid with glycerol and the following epoxidation, through peroxidation of double bond terminals, with conversion of 96%. The disappearance of vibrations of the double bond in FTIR spectrum at 1640 cm^{-1} and the appearance of a peak at 830 cm^{-1} indicated the presence of oxirane rings.

Later, EGUD was crosslinked with three curing agents: isophorone diamine (IPDA), (4,4'-diamino-3,3'-dimethyldicyclohexylmethane (3DCM) and methyltetrahydrophthalic anhydride (MTHPA) was evaluated through dynamic run of differential scanning calorimetry and gelation time that indicate that the reactivity of the EGUD against these crosslinking agents is higher than those using resins based on epoxidised oils. These tests allowed the selection of EGUD-MTHPA-BDMA system, as the most appropriate for the elaboration of composites as it has a low viscosity of 130 cp and a glass transition temperature of 34°C , also a gelation time that gives an appropriate processing window to obtain flawless composites. The kinetics of the system under isothermal and dynamic conditions was studied, and it was modelled using a mechanistic approximation able to reproduce the experimental data under different curing conditions that allowed us to establish the conditions for the processing of the composites.

Composites based on CBA were elaborated, using EGUD-MTHPA-BDMA system as a matrix, departing from three procedures consisting of impregnation and pressing, designed according to the desired reinforcement content. Composites with 40% CBA, exhibited the best relationship between transparency and rigidity.