

Tesista: Penoff, Marcela Elisabeth
Ingeniera Química. Fac. Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP)

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

Tema: “Redes Poliméricas Modificadas con Especies Fluoradas”

Director de Tesis: Dr. Pablo E. Montemartini

Co-director de Tesis: Dra. Patricia A. Oyanguren

Lugar de Trabajo: INTEMA, División Polímeros, Facultad de Ingeniería, UNMdP

Fecha de Defensa: 29 de junio de 2012

Jurados: Dr. Javier Amalvy (UNLP)

Dra. Silvia Barbosa (UNS)

Dra. Celina Bernal (UBA)

Resumen de Tesis:

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 –CF₃ 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 hidrofiliidad, 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