NANOCOMPUESTOS TERMOESTABLES DE ALTAS PRESTACIONES BASADOS EN BIO-RESINAS Y NANOPARTÍCULAS DE SILICE RENOVABLES

Vivot, María Sol[1]

[1]Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), UNL-CONICET, Santa Fe, Argentina.
Director/a: Spontón, Marisa
Codirector/a: Forchetti Casarino, Agustín

Área: Ingeniería

Palabras claves: Nanopartículas, Resinas epoxi, Materiales termoestables.

INTRODUCCIÓN

Se han desarrollado una amplia variedad de materiales de resinas epoxi (REs) basadas en diglicidil-éter de bisfenol A (DGEBA), ya que presentan excelentes propiedades mecánicas y estabilidad dimensional. Sin embargo, las principales limitaciones de las mismas se asocian con su alta inflamabilidad. Los sectores que están sujetos a estrictos criterios de retardancia la llama (industrias electrónica, aeronáutica, automotriz, entre otras) emplean resinas epoxi basadas en tetrabromobisfenol A, este compuesto halogenado es eficaz en retardar la propagación del fuego, pero durante el proceso de combustión emite humos densos y altamente tóxicos. Los compuestos libres de halógenos como los del silicio, fósforo y boro son menos nocivos para la salud. Otra alternativa para disminuir la inflamabilidad de la REs es su copolimerización con resinas fenólicas basadas en benzoxazinas (Bzs). La mayor producción de REs y Bzs se basa en las derivadas del Bisfenol A (BPA). El BPA, como otros compuestos orgánicos fenólicos derivados del petróleo pueden ser perjudiciales para la salud. Por este motivo y para una mayor reducción de la huella de carbono las investigaciones se dirigieron a la síntesis de resinas basadas en materias primas provenientes de recursos renovables (Forchetti et al. 2022)

Por otra parte, la última tecnología ignífuga es incorporar a los materiales nano-refuerzos retardantes a la llama, tales como sílice, carbono, alúmina, entre otros; los cuales protegen al material de la pirólisis, formando una capa intumescente. Las nanopartículas (NPs) de sílice son una alternativa interesante por sus únicas características, y además pueden ser obtenidas a partir de residuos agroindustriales, como por ejemplo de la cascarilla de arroz. Sin embargo, las NP de sílice como otras siguen presentando limitaciones debido a su alta hidrofobicidad, lo que conlleva a una baja dispersión y pobres interacciones interfaciales entre la NP y la matriz polimérica. Uno de los retos es la funcionalización de las NPs, así obtener nanocompuestos (NCs) con un grado de dispersión uniforme y una fuerte unión matriz-partícula, lo cual influirá significativamente en las propiedades finales de los NCs.

OBJETIVOS

El objetivo de esta investigación es desarrollar materiales poliméricos ignífugos más

Título del proyecto: NUEVOS MATERIALES TERMOESTABLES DE ALTAS PRESTACIONES BASADOS EN BIO-RESINAS Y NANOESTRUCTURAS DE CARBONO Y POLISILOXANO
Instrumento: PIP661CO
Año convocatoria: 2021
Organismo financiador: CONICET
Director/a: Spontón, Marisa

amigables con el medio ambiente, y que posean un gran potencial para aplicaciones industriales. Se prepararon sistemas poliméricos termoestables basados en bio-resinas y NPs de sílice renovables funcionalizadas, a fin de obtener nanocompuestos con características multifuncionales, principalmente en la resistencia térmica y al fuego.

METODOLOGÍA

Síntesis de la resina epoxi (RES-ech) y de la benzoxazina (RES-fa)

La síntesis de la resina RES-ech (**Esquema 1A**) se llevó a cabo en un reactor con agitación magnética bajo atmósfera inerte (N_2g), se añadieron: resveratrol, epiclorhidrina en exceso, y BMTA como catalizador. La reacción se realizó bajo reflujo y se dio por finalizada a las 2 h. Luego, se realizaron cinco lavados con agua destilada para eliminar el catalizador. El exceso de epiclorhidrina se eliminó a presión reducida, obteniendo un 90% de rendimiento del producto deseado. La estructura química se verificó por ^{1}H-RMN.

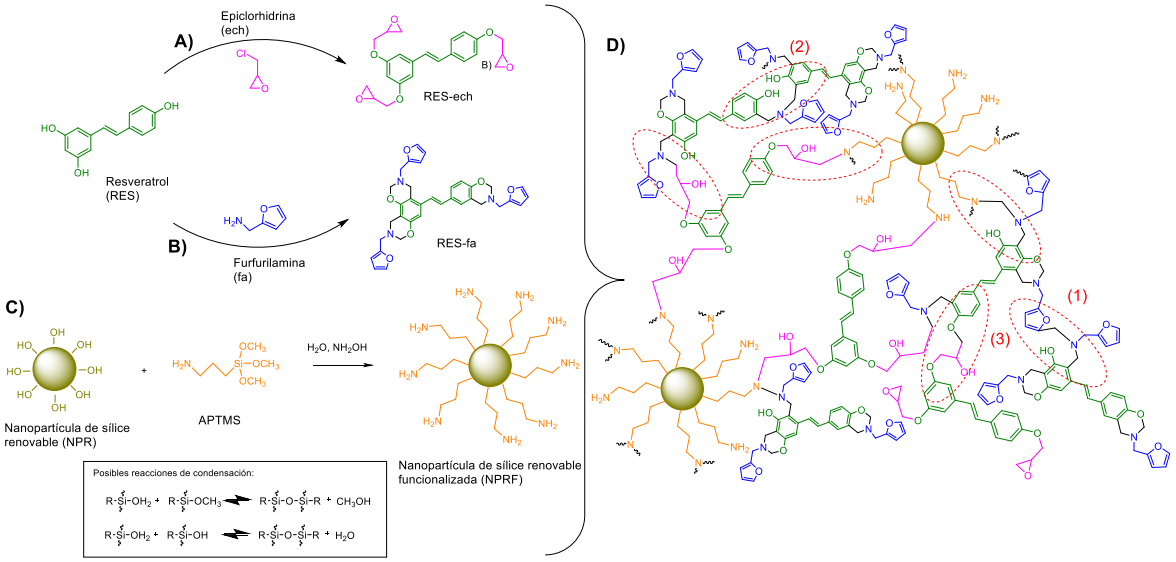
La síntesis de la resina fenólica denominada benzoxazina (RES-fa) se llevó a cabo en un balón de tres bocas con agitación magnética a 100 °C durante 24h, a partir de resveratrol, paraformaldehído y furfurilamina en una relación molar 1:6:3, respectivamente (**Esquema 1B**). El producto de reacción se identificó por ^{1}H-RMN.

Funcionalización de nanopartículas de Sílice (NPRF)

Se modificaron las nanopartículas de sílice renovables con amino propil-trimetoxisilano (APTMS) (Hsu-Tung Lu, N. et al. 2013), las cuales se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y por Análisis de Dispersión Dinámica de Luz (DLS). A fin de determinar la modificación óptima de las NPs, se llevaron a cabo dos reacciones modificando la relación molar de NP y APTMS. En una reacción se utilizaron 200mg de NPR y 10µL de APTMS, y en otra se duplicó la cantidad de APTMS (Esquema 1C), escogiendo esta última relación. Para favorecer la unión covalente entre el APTMS y la superficie de sílice las NPs, las mismas se suspendieron en un 1ml de agua y se sonicó en un ultrasonido a temperatura ambiente por 30 min. Pasado ese tiempo, se agregaron 10µL de NH2OH, 1ml de H2O desionizada y los 20 µL de APTMS, se dejó reaccionar 3h con agitación magnética en una manta calefactora a 75°C. Luego, se realizaron 2 lavados con agua y etanol en una centrífuga (10000 rpm por 5 min cada lavado). Finalmente, las NP fueron secadas por liofilización. Se caracterizaron a través de TGA.

Reacción de Entrecruzamiento de los Nanocompuestos

Se preparó una mezcla de la RES-fa con la RES-ech en relación molar 1:1, se utilizó diclorometano como solvente y se secó mediante rotavapor. Se caracterizó por FTIR y DSC. Posteriormente, se prepararon tres sistemas de dicha mezcla empleando 3%, 5% y 10% p/p de las NPR funcionalizadas (**Esquema 1D**) y sin funcionalizar (Forchetti Casarino, A. et al. 2022). Estas fueron previamente suspendidas en diclorometano y sonicadas para luego añadir la concentración correspondiente de RES-ech/RES-fa. El proceso de curado se investigó por DSC. Los materiales finales fueron moldeados por compresión en una prensa con el siguiente programa de temperatura: 150 °C (1h); 180 °C (1h) y 200 °C (1h).



Esquema 1: Síntesis de resina epoxi de resveratrol (RES-ech) (A); Síntesis de la benzoxazina (RES-fa) (B); Síntesis de nanopartículas funcionalizadas (NPRF) (C); Reacción de entrecruzamiento de los nanocompuestos benzoxazina/epoxi/nanoparticulas (D).

RESULTADOS

Síntesis de la resina RES-ech y RES-fa

La estructura molecular del RES-ech se verificó mediante ^{1}H-RMN, se obtuvo un 90% de pureza del producto deseado. En la **Figura 1** se muestran las señales características del análisis por RMN, como sigue: 6,4 a 7,4 ppm (7H) corresponden a las señales de los aromáticos y las señales atribuidas al anillo epoxi están entre 2,6 y 3,7 ppm (9H). Además, se sintetizó el monómero de benzoxazina (RES-fa) obteniendo un 80% de pureza, la **Figura 2** detalla el corrimiento y asignamiento de las señales, siendo las señales características del anillo oxazina 3 y 5 ppm.

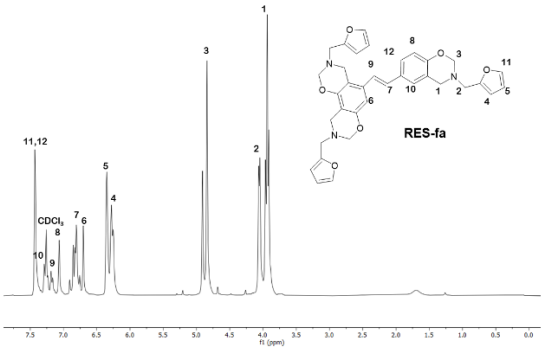


Figura 1: ^{1}H-RMN de la RES-ech.

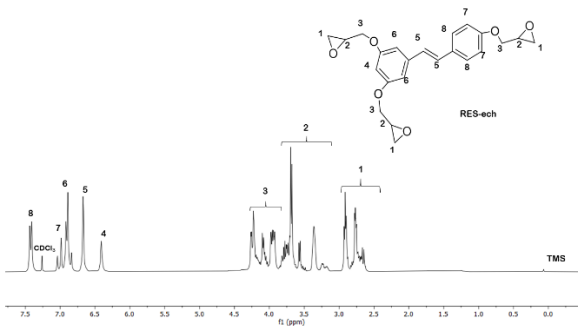


Figura 2: ^{1}H-RMN de la RES-fa.

Caracterización de las Nanopartículas

Las nanopartículas fueron caracterizadas por DLS y exhibieron un tamaño promedio de 100 nm y una morfología esférica.

En la caracterización mediante TGA se evaluó la cantidad de APTMS incorporado, a través del proceso de degradación térmica. En la **Figura 3** se observa la caída de masa, que se debe a la degradación de los grupos aminopropilo (-CH_2-CH_2-NH_2). La degradación térmica está directamente relacionada con % peso de APTMS, un incremento gradual en la pérdida de masa del termograma indica un incremento de la cantidad de grupos aminosilanos adheridos a la molécula. Por lo tanto, al añadir el doble de APTMS se obtuvo un 26% de modificación.

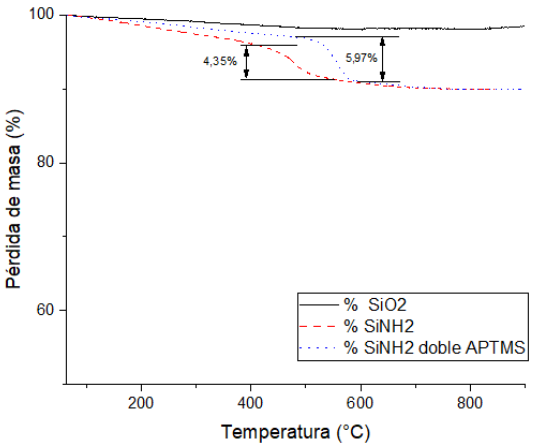


Figura 3: TGA de las Nanopartículas de sílice

Reacción de Entrecruzamiento de los Nanocompuestos

Las mezclas se prepararon con 3, 5 y 10% p/p de nanopartículas, y para dilucidar su comportamiento de curado se caracterizaron por DSC. Los resultados al 5% se muestran en la Figura 4. El sistema RES-ech/RES-fa/NPs sin funcionalizar presenta múltiples procesos químicos de curado, con máximos centrados a temperaturas de 120, 160 y 240 °C. El primer proceso puede ser debido a la formación de los puentes furfuril (1). El segundo, con un máximo centrado a 160°C es el proceso dominante, se debe a la apertura del anillo de oxazina generando una red tridimensional de puentes fenólicos de Mannich (2). El tercer proceso es la sustitución de los grupos fenólicos formados con el anillo oxirano de la epoxi (3). Este comportamiento refleja que la incorporación de las nanopartículas no tiene una influencia apreciable en el proceso de curado de los materiales. Con respecto a las mezclas RES-ech/RES-fa/NPs funcionalizadas también se observan múltiples picos indicando más de un proceso químico de curado. El pico máximo de curado alrededor de 160°C es menor que las mezclas con las nanopartículas sin funcionalizar, lo que indica que los grupos aminos de las nanopartículas contribuyen en el proceso de curado. Para obtener mayor información sobre los grupos involucrados en el proceso de se debe monitorear el curado por FTIR.

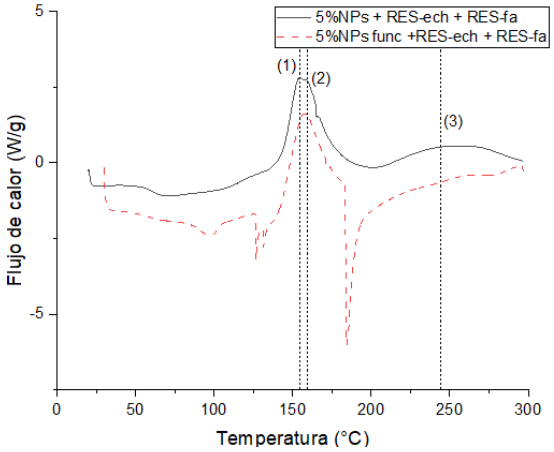


Figura 4: DSC de la RES-ech/RES-fa con las NP funcionalizadas y no funcionalizadas

CONCLUSIONES

Considerando los resultados obtenidos, se observa que el nanocompuesto desarrollado (RES-ech/RES-fa/NPs) mediante materias primas renovables muestra un gran potencial para ser aplicado como material en industrias que requieran resistencia térmica y al fuego.

BIBLIOGRAFÍA

Forchetti Casarino, A. et al.,2022. Shyntesis and characterization of polybenzoxazine/silica-based hybrid nanostructures for flame retardancy applications. Polymer Engineering and Science.
Hsu-Tung Lu, N. *et al*., 2013. Shyntesis and characterization of amino-functionalized silica nanoparticles. Colloid Journal, 75, 311-318.