

## **II. ANTECEDENTES**



## II. ANTECEDENTES

### 1 MATERIALES COMPUESTOS

Un material compuesto presenta dos elementos principales: *refuerzo* y *matriz*. La combinación adecuada de estos componentes origina materiales con mejores propiedades que las de los integrantes por separado. Además de refuerzo y matriz,<sup>19 20</sup> existen otros tipos de componentes como cargas y aditivos<sup>14 15</sup> que dotan a los materiales compuestos de características peculiares para cada tipo de fabricación y aplicación.

En general, cuando no se especifica, se entiende por **composite**, aquel material compuesto formado por fibras rectas y largas situadas en el interior de una matriz que mantiene las fibras unidas y distribuye los esfuerzos. Las fibras soportan la mayor parte de las cargas mientras que la matriz se responsabiliza de la tolerancia al daño (golpes) y del comportamiento a la fatiga. En la tabla 1 se muestra un listado de los componentes más comunes de los materiales compuestos avanzados en la actualidad.

FIBRAS	<b>Fibras Cerámicas</b> (Carburo de silicio, alúmina)
	<b>Fibras Metálicas</b>
	<b>Fibras Inorgánicas</b> (Carbono, Vidrio, Boro)
	<b>Fibras Orgánicas</b> (Aramida, Polietileno)
MATRICES	<b>Matrices Inorgánicas</b> (Cemento, Geopolímeros, Yeso)
	<b>Matrices Termoestables</b> (Epoxi, Viniléster, Poliéster, Fenólica, Cianoesteres, Bismaleimidas, Poliimididas, Polieteramida)
	<b>Matrices Termoplásticas</b> (Copolímeros de estireno, Polipropileno, Policarbonato, Acetato, Tereftalato de butileno, Poliamida, Poliéter-éter-cetona, Poliéter-cetona-cetona, Poliamidaimida, Poliarilenosulfuro)
NÚCLEOS	<b>Nidos de abeja</b> (Aluminio, Nomex, Polipropileno)
	<b>Espumas</b> (Poliuretano, Poliestireno, Policloruro de vinilo)
	<b>Sándwich Tejido 3D, Madera de Balsa</b>
ADHESIVOS	<b>Epoxi, Poliuretano, Acrílicos</b>
RECUBRIMIENTOS	<b>Cerámicos, Fenólicos, Epoxi + Arena, Intumescientes</b>

Tabla 1.- Materias primas que componen un material compuesto.<sup>1</sup>

Generalmente, según las características de la matriz y de los refuerzos se distinguen dos grandes familias: los *composites de gran difusión*, que ocupan una cuota importante del mercado y los *composites de altas prestaciones*. Estos últimos, generalmente reforzados con fibras continuas de carbono o de aramida, están reservados a sectores de alto valor añadido: aeronáutica, medicina, deportes y recreo.

<sup>1</sup> P. K. Mallick. *Composites Engineering Handbook*. University of Michigan-Dearborn (1997)

Los materiales compuestos, en comparación con otros productos tradicionales, presentan ventajas por sus cualidades funcionales: ligereza, resistencia mecánica y química, reducción en coste de mantenimiento y versatilidad en la obtención de formas complejas. Su uso permite aumentar la vida útil de ciertos equipos por sus excelentes propiedades mecánicas (alta rigidez específica), mayor resistencia a fatiga, buena estabilidad dimensional y también sus propiedades químicas (resistencia a la corrosión). Su mejor resistencia a los impactos y al fuego, en muchos casos, así como unas buenas propiedades como aislantes térmicos, fónicos y eléctricos hacen posible la fabricación de estructuras más sólidas y seguras. Todo ello enriquece en gran manera las posibilidades de diseño y fabricación de un producto específicamente adaptado a las prestaciones solicitadas, además de optimizar la relación precio/prestación.

En Aeronáutica, por ejemplo, los materiales compuestos aportan propiedades que no presentan los materiales tradicionales: ligereza, buena resistencia a fatiga y a la corrosión con el consiguiente aumento en su vida útil, mayor resistencia al fuego y simplificación en el diseño, gracias a la posibilidad de la obtención de formas complejas.

En general, la *desventaja* más clara de los materiales compuestos es el precio. Las características de los materiales y de los procesos encarecen mucho el producto. Por ello el coste de fabricación de los composites es superior al de los materiales tradicionales como el acero, la madera o el aluminio. Sin embargo, las propiedades antes descritas compensan el alto precio en algunas aplicaciones.

## 1.1. FIBRAS

La fibra es el componente de refuerzo del material compuesto. Aporta resistencia mecánica, rigidez y dureza y es determinante en la obtención de las principales propiedades mecánicas. Las características más sobresalientes de las fibras de los materiales compuestos son su resistencia a la tracción específica y su elevado módulo específico.

Las fibras de refuerzo más utilizadas en los materiales compuestos modernos se pueden clasificar en tres categorías:

- Fibras de Carbono
- Fibras Inorgánicas
- Fibras Poliméricas

Estas fibras se pueden presentar como fibras continuas o cortadas. Los llamados *whiskers* o pelos se utilizan también en los materiales compuestos como elementos de refuerzo. Existen además, otros tipos de fibras especiales como por ejemplo las fibras ópticas, utilizadas en aplicaciones donde es necesario un control del daño o del propio curado.

Fibra	Módulo (GPa)	Resist. Tracción (GPa)	Densidad (Kg/m <sup>3</sup> )	Resist. Compr. (GPa)	Resistiv. Eléctric. (μΩ.m)	Módulo Torsión (GPa)	Deformac. Rotura (%)
<b>Fibras orgánicas</b>							
PBO	200-360	3.5-5.7	1.58	0.2		1.0	1-2
Kevlar 29	65	2.8	1.44	0.4		1.9	4.0
Kevlar 49	125	3.5	1.44	0.4		1.4	2.3
Kevlar 149	185	3.4	1.47	0.4		1.1	
Nomex	10	0.5	1.38				22
Spectra 900	117	2.6	0.97				
Spectra 1000	170	3.0	0.97	0.17		0.8	2
Vectran HS	65	2.8	1.41			0.6	3.3
Vectran M	53	1.1	1.4				2.0
PBI	55-100	3.0	1.4				30
<b>Fibras inorgánicas</b>							
Vidrio E	75	3.5	2.58	>0.8	10 <sup>3</sup>	28	4
Vidrio S	90	4.5	2.46	>1.1			
Boro	415	3.5	2.5-2.6	5.9	8.3	139	
Nicalon	200	2.8	2.8	3.1	10 <sup>7</sup>		
Nextel440 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> )	186	2.1	3.05				
SiC (CVD)	400	3.45	3.0				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (FP)	350-380	1.7	3.7	6.9		122	
Asbesto	169	3.1	2.5	2.5			
<b>Fibras de carbono a partir de alquitrán</b>							
Amoco P-25	160	1.4	1.9	1.15	13.0		0.9
Amoco P-100	725	2.2	2.15	0.48	3.0	4.7	0.32
Nippon NT-20	200	2.8					
Nippon NT-60	595	3.0					
<b>Fibra de carbono a partir de PAN</b>							
T-300	235	3.2	1.76	2.88	15	15	1.4
T-1000	295	7.1	1.82	2.76	14		2.4
GY-70	520	1.8	1.96	1.06	6.5		0.36
AS4	235	3.6	1.80	2.69	15	17	1.6
M60J	585	3.8	1.90	1.67	8		0.7
<b>Alambres metálicos</b>							
Acero Inox. (diam.< 50-250 μm)	198	1.0-1.4	8				
Tungsteno (diam.< 25μm)	360	5.5	19.3				
Berilio	300	1.8	1.85				
<b>Fibras textiles</b>							
Poliéster (PET)	3-10	0.4-0.8	1.39				
Nylon 66	1-5	0.3-0.8	1.14				

**Tabla 2.- Propiedades de las distintas fibras que componen los materiales compuestos.**

Como podemos observar existe una amplia variedad de fibras que pueden utilizarse en la fabricación de materiales compuestos.

## 1.2. MATRICES ORGÁNICAS

La matriz es el componente que envuelve y liga las fibras repartiendo los esfuerzos. También, a menos que la matriz elegida sea especialmente flexible, evita el pandeo de las fibras por compresión.

Las matrices que forman parte de los materiales compuestos pueden ser orgánicas o inorgánicas. En nuestra investigación nos centraremos en las matrices orgánicas que en general, son compuestos orgánicos de elevado peso molecular producto de reacciones de polimerización, por adición o condensación, de diferentes compuestos de base.

La longitud de la cadena polimérica viene dada por el número de unidades monoméricas que se repiten en ella y por tanto tendremos que hablar de diferentes pesos moleculares en un mismo tipo de plástico. Pero el problema se complica aún más cuando en el proceso de fabricación unas cadenas crecen más que otras, es decir, tenemos en un mismo reactor un plástico con cadenas de pesos moleculares variados, por lo que nos vemos obligados a hablar de distribución de pesos moleculares promedio, que a la hora de procesar el material van a tener una gran relevancia.

En la siguiente tabla aparecen las principales matrices utilizadas para la formación de materiales compuestos.

<b>INORGÁNICAS</b>	Cementos, Geopolímeros, Yeso, Cerámicas de varios tipos, Metálicas	
<b>ORGÁNICAS</b>	TERMOESTABLES	Epoxi, Vinilester, Poliéster, Fenólicas, Furánicas, Cianoesteres, Bismaleimidias, Políimidias, Poliésteramidas, etc
	TERMOPLÁSTICAS	Policloruro de vinilo (PVC), Copolímeros de estireno (ABS, SAN), polietileno (PE), Polipropileno (PP), Policarbonato (PC), Polimetacrilato de metilo (PMMA), Acetato poliestireno (PS), Poliosimetileno (POM), Tereftalato de butileno (PBT), Poliésterimida , (PEI), Tereftalato de polietileno (PET) , Poliamida (PA), Poliéter-éter-cetona (PEEK), Poliéter-cetona-cetona (PEKK)

**Tabla 3.- Clasificación de diferentes matrices utilizadas en materiales compuestos.**

En las matrices orgánicas una primera clasificación las diferencia entre **termoestables** y **termoplásticas**

Los **polímeros termoestables** se conforman mediante calentamiento en una transformación irreversible. Las principales resinas termoestables son los poliésteres insaturados, las resinas epoxi y las resinas fenólicas. Los materiales compuestos de matriz termoestables representan un 70% de los composites transformados en Europa.

Las resinas termoestables son líquidas a temperatura ambiente y deben curarse para alcanzar el estado sólido por medios químicos a temperatura ambiente, por calentamiento o mediante la acción de

diferentes tipos de radiación (ultravioleta, haz de electrones, rayos gamma o microondas). Una vez curadas, las resinas termoestables están muy reticuladas y no pueden volver a fundirse sin sufrir una seria degradación, generalmente son insolubles. Sin embargo, pueden ser atacadas por algunos disolventes y algunos agentes químicos (incluso el agua) especialmente a alta temperatura, que les puede provocar un ablandamiento, ensanchamiento y reducción de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).

Uno de los parámetros críticos de todas las matrices resinosas es la máxima temperatura a la que pueden ser utilizadas en condiciones de servicio. Este valor normalmente viene caracterizado por la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) o por la temperatura de distorsión (HDT), valores que vienen detallados en sus especificaciones.

Los **polímeros termoplásticos** se endurecen durante el enfriamiento. El proceso de transformación química que los fabrica es reversible. Las principales resinas termoplásticas utilizadas en los composites son el polipropileno, las poliamidas y el poliéter-éter-cetona (PEEK).

Las resinas termoplásticas son sólidas a temperatura ambiente y para su procesado se debe aumentar su temperatura hasta llegar al estado líquido. Aparte del cambio de estado de sólido a líquido y viceversa, no sufren cambio químico, y pueden repetir indefinidamente el ciclo de fundición-solidificación. Pueden ser amorfas o parcialmente cristalinas y las últimas suelen tener una HDT superior y mayor resistencia a los disolventes.

Las resinas orgánicas, y principalmente las termoestables, son objeto de estudio en esta tesis, por ello las daremos especial relevancia.

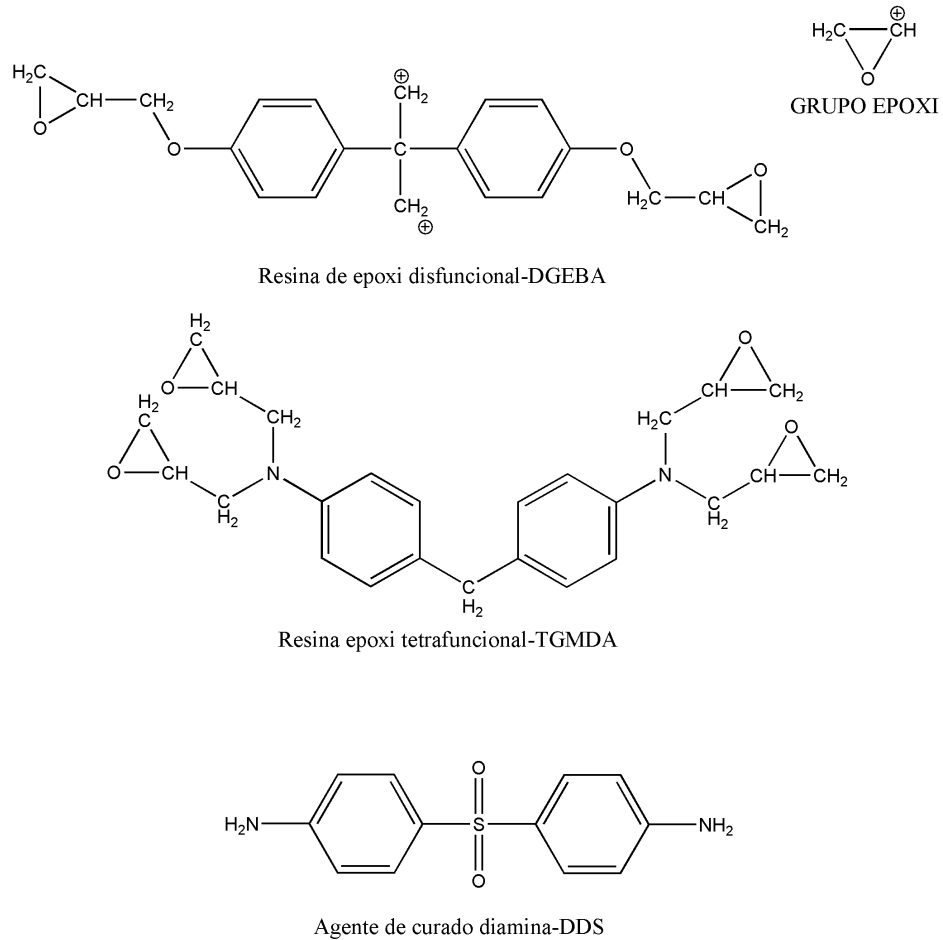
### **1.2.1. Resinas epoxi**

La química de las resinas epoxi está basada en la capacidad del radical epoxi para reaccionar con otros radicales orgánicos y realizar enlaces cruzados sin la aparición de un producto condensado. Las resinas son difuncionales o polifuncionales, en términos del grupo epoxi, y suelen tener un esqueleto aromático. La mayoría de las resinas utilizadas para procesos de laminación son aromáticas y en ocasiones mezcladas con material alifático.

Las resinas basadas en material alifático son base de los adhesivos o de sistemas de recubrimiento, donde su flexibilidad es una ventaja. En general las resinas aromáticas dan mejores prestaciones en los materiales compuestos. La resina se cura por reacción con un agente de curado y la reacción se controla mediante el uso de catalizadores y aceleradores.

Las resinas comerciales son a menudo una mezcla compleja de agentes de curado, catalizadores/aceleradores, modificadores termoplásticos y otros aditivos. De este modo pueden satisfacer los requerimientos, a menudo conflictivos, de altas prestaciones y facilidad de procesado.

En la Figura 1 se muestran las fórmulas estructurales de dos de los compuestos integrantes de las resinas epoxi más comunes. Son todas altamente aromáticas con diferentes grados de funcionalización del epoxi. Los agentes de curado son normalmente de tipo anhídrido amina.

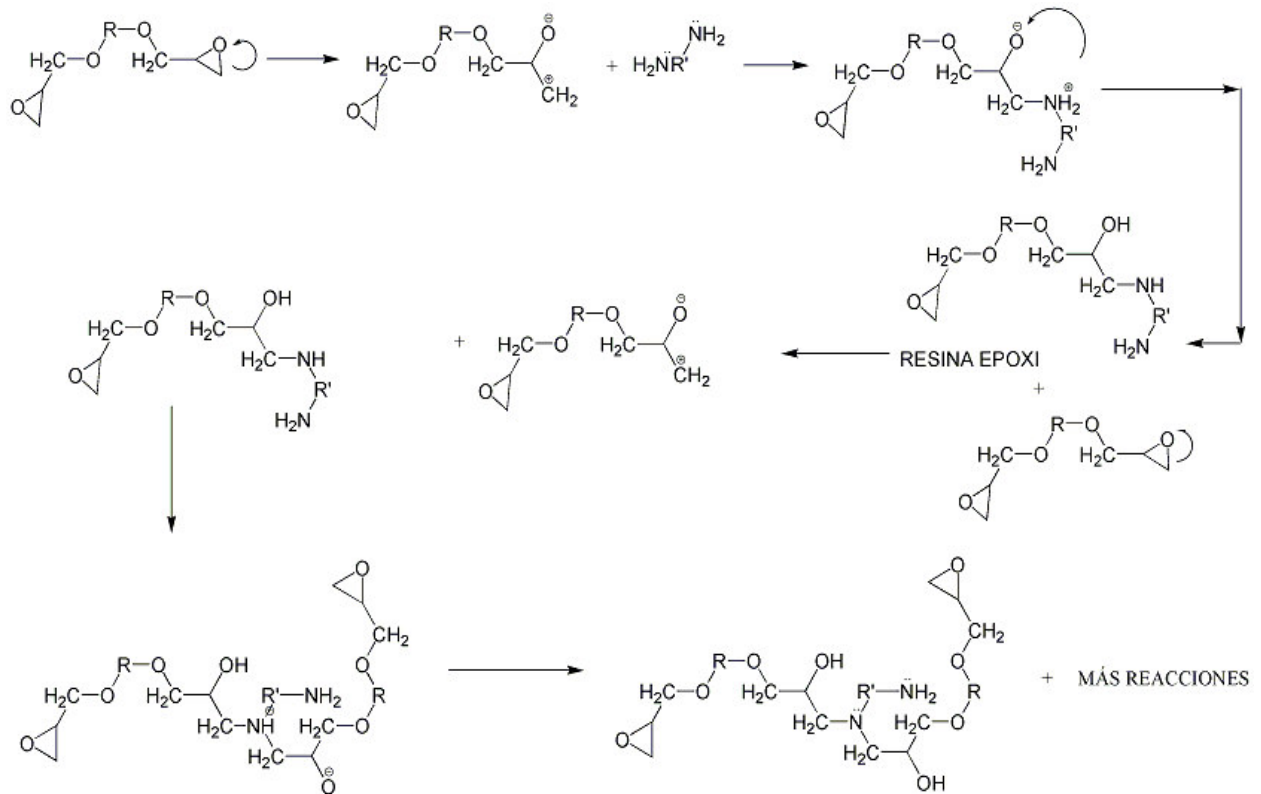


**Figura 1.- Resinas epoxi difuncionales, tetrafuncionales, y un agente de curado diamina.**

***Mecanismo de curado de las resinas epoxi:***

Las resinas epoxi son termoendurecibles, contienen en su molécula dos o más funciones epoxídicas o glicídicas. La resina epoxi más típica es el diglicidiléter de Bisfenol A (DGEBA). En la figura 2 se muestra un esquema de curado de esta resina con una diamina.





**Figura 2.- Curado de la resina dónde cada amina reacciona con 2 grupos epoxi, lo que da lugar a una densa malla de enlaces cruzados, sin la formación de un producto condensado.**

El principal desafío en la formulación de resinas epoxi es equilibrar sus prestaciones a la elevada temperatura, especialmente la resistencia a tracción (en caliente o húmedo) del material compuesto, con su dureza y tolerancia al daño medida mediante una compresión después del ensayo de impacto. Al mismo tiempo que se mantiene una adecuada procesabilidad del material. Los sistemas basados en la reacción del tetraglicidil-4,4'-metilendianilina (TGMDA) con sulfato de diaminodifenilo dan lugar a una resina curada con una elevada Tg pero de inaceptable fragilidad. Las altas prestaciones están basadas en ingredientes principales similares pero con adición de termoplásticos funcionalizados (polisulfatos, poliéster sulfatos o poliimidias) y otros aditivos. Esto, da lugar a la formación de complejas estructuras dobles en la resina curada formadas por dominios interpenetrables, de fases ricas en termoestables y fases ricas en termoplásticos. Utilizando esta tecnología, se puede obtener un equilibrio muy favorable entre la resistencia a tracción, la tolerancia al daño después de un ensayo de impacto y la procesabilidad del material.

La dureza de las resinas epoxi es superior a la de las resinas de poliéster y pueden operar a temperaturas más altas. Tienen buena adherencia a muchos sustratos, baja contracción durante la polimerización y son especialmente resistentes a los ataques de bases fuertes y otros agentes químicos. Esto permite moldeos de alta calidad y con buena tolerancia dimensional.

## **Algunas resinas epoxi**

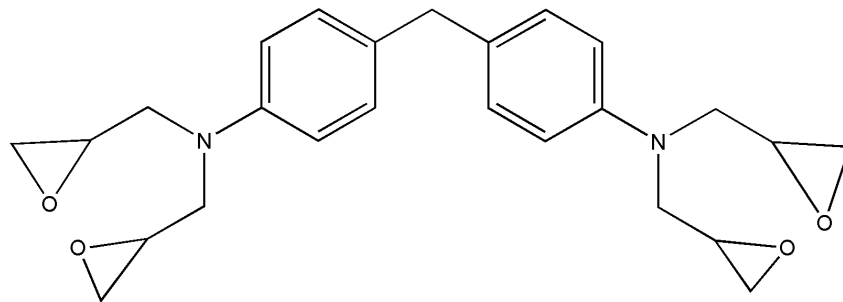
### **1. Resinas epoxi aromáticas**

La mayoría de las resinas epoxi están basadas en tres estructuras químicas: TGMDA (tetraglicidil-4,4'-metilendianilina), DGEBA (diglicidiléter de Bisfenol A) y fenolformaldehído epoxi novolaca. La principal diferencia entre las moléculas es que el TGMDA y las novolacas curan a una densidad de entrecruzamiento mayor que la epoxi Bisfenol A, la cual presenta altos valores de módulo de Young y Tg pero bajos valores de deformación de rotura.

#### ➤ **TGMDA**

Esta molécula constituye el componente más importante de las formulaciones de resinas epoxi para aplicaciones de alta tecnología.

La alta densidad de entrecruzamiento proporciona a esta resina un alto valor de módulo de Young y una alta temperatura de servicio pero existen otros inconvenientes. La principal objeción es que la deformación a rotura es baja, apenas 1.5%, que provoca delaminaciones antes del impacto y baja resistencia a compresión después del impacto. Esta molécula presenta una gran absorción de agua, hasta un 6% del peso de la resina, lo que puede provocar una reducción de Tg.



**Figura 3.- Estructura de una molécula TGMDA.**

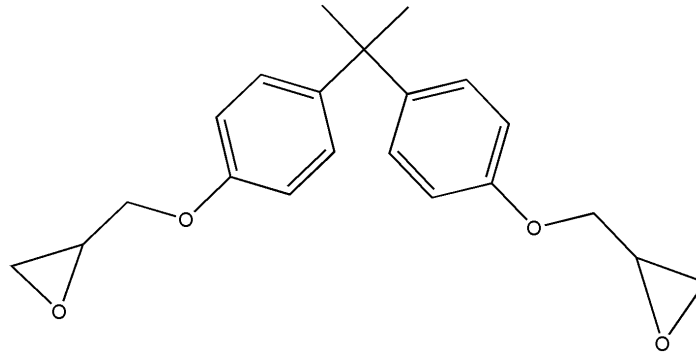
Actualmente Ciba Geigy es la mayor suministradora de TGMDA, bajo el nombre comercial de Araldite MY 720.

#### ➤ **DGEBA**

La resina epoxi basada en Bisfenol A, es la más utilizada hoy en día. Está elaborada por reacción de bisfenol A con epoclorhidrina.

La resina epoxi Bisfenol A cura a menor densidad de entrecruzamiento que la tetrafuncional, lo que implica que el módulo y la Tg de la resina bifuncional (Bisfenol A) son más bajos, y no sólo

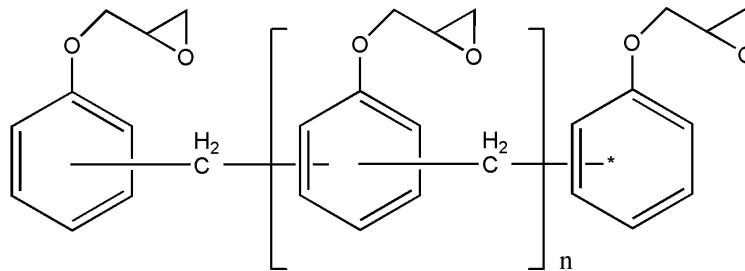
absorben menos agua sino que las propiedades mecánicas también se ven reducidas. Sin embargo, el curado de la resina epoxi Bisfenol A tiene una mayor deformación a rotura.



**Figura 4.- Estructura del epoxi Bisfenol A.**

➤ **Novolacas**

Las epoxi novolacas curan a mayor densidad de entrecruzamiento que la TGMDA. La adición de novolaca a la formulación de una resina incrementa la Tg de la misma, pero disminuye la deformación de rotura. Se usan normalmente en las formulaciones de preimpregnados (prepreg).



**Figura 5.- Poliglicidiléter de fenol-formaldehído.**

➤ **Epoxi Trifuncionales**

Tienen propiedades intermedias entre la epoxi Bisfenol A y la TGMDA. Las resinas epoxi trifuncionales se usan principalmente como un modificador en las formulaciones de los preimpregnados, por ejemplo, para incrementar la deformación a rotura de una resina TGMDA o para incrementar la Tg de una resina Bisfenol A.

➤ **Epoxi Bisfenol F**

Es similar a la Bisfenol A. La ventaja de la epoxi Bisfenol F es que presenta menor viscosidad, en torno a 2000-4000 cps, y además necesita menor cantidad de diluyente epoxi alifático en formulaciones que requieren una baja viscosidad.

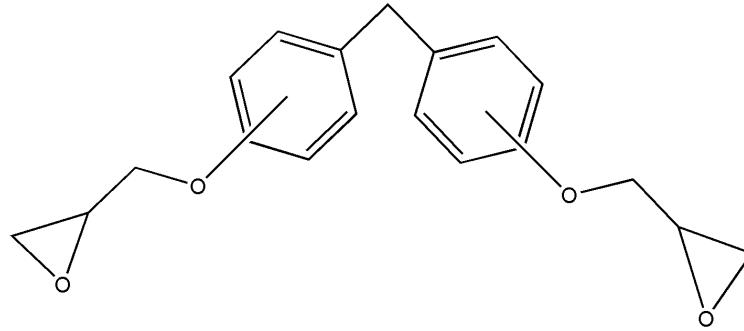


Figura 6.- Digliciléter de bisfenol F.

## 2. Resinas epoxi alifáticas

Representan un papel principal en resinas para el moldeo por transferencia de resina, RTM, para enrollamiento en húmedo y para laminados. Poseen una viscosidad muy baja. Generalmente los **agentes de curado** son de tres tipos: aminas, anhídridos y otros.

- **Aminas alifáticas:** Curan la resina epoxi a temperatura ambiente, resultando una matriz de baja temperatura de servicio, Tg 60-120°C.
- **Aminas cicloalifáticas:** Las aminas cicloalifáticas pueden melificar una resina epoxi a temperatura ambiente, pero necesitan de un post-curado para que la Tg de la matriz se aproxime a los valores conseguidos con aminas aromáticas.
- **Aminas aromáticas:** Las resinas epoxi curadas con aminas aromáticas presentan las mejores propiedades mecánicas, pero requieren temperaturas de curado de 120-175°C. Generalmente se utilizan dos aminas aromáticas, la diaminodifenilsulfona (DDS) y la dietiltoluidiamina (DETDA).
- **Agentes catalíticos de curado:** Se utilizan varios catalizadores en conjunción con otros agentes para acelerar el curado (*imidazoles, diciandiamina, etc.*).
- **Anhídridos:** Los anhídridos más comunes son el anhídrido Nadic-metílico (NMA), anhídrido metiltetrahidroftálico (MTHPA) y anhídrido hexahidroftálico (HHPA), curan a resinas epoxi bisfenol A a temperaturas entre 120 y 175 °C.

**Grupos funcionales predominantes para reticular en las resinas epoxi:**

1. Grupos epoxi.
2. Grupos amino.
3. Grupos éter.

### 1.2.2. Resinas Fenólicas

Las resinas fenólicas, también llamadas "*fenoplastos*", fueron unas de las primeras resinas sintetizadas que se usaron en materiales compuestos. Se han realizado numerosos estudios de los mecanismos de síntesis y su reacción con otras sustancias. Se obtienen por reacción de fenoles y aldehídos, siendo el fenol y el formaldehído las materias primas más importantes en su producción.

Existen dos tipos de resinas fenólicas:

- **Novolacas:** Catálisis ácida, sin entrecruzado, productos solubles y fundibles
- **Resoles:** Catálisis básica, entrecruzadas termofijas

Su principal aplicación la encontramos en los componentes aislantes de equipos electrónicos, reductores y materiales que sufran desgaste (especialmente donde la lubricación es mínima) y una gran variedad de materiales laminados en forma de paneles con fines funcionales o decorativos.

Las ventajas de las resinas fenólicas se deben a su excelente estabilidad a elevadas temperaturas: baja emisión de humo y gases tóxicos cuando son expuestas al fuego y, especialmente, su combustión lenta con éste. Al utilizarlas con refuerzos modernos (fibras de carbono o de vidrio), las propiedades mecánicas son menores que cuando se utilizan resinas epoxi, pero su comportamiento frente al fuego es mejor. Este tipo de compuestos basados en resinas fenólicas son los más utilizados en el interior de aviones comerciales.

En la actualidad el catalizador más usado para la obtención de novolacas es el ácido oxálico, que ha sustituido a los ácidos clorhídrico y sulfúrico que se utilizaron anteriormente.

Para la obtención de resoles se utiliza el NaOH, hexametilentetramina (HMTA), Ba(OH)<sub>2</sub> y la trietilamina. La utilización de NaOH promueve la adición de formaldehído en las posiciones *para* de los anillos fenólicos, mientras que en el caso de la trietilamina se favorece la adición en posiciones *orto*.<sup>2</sup>

#### ***Mecanismo de curado de las resinas fenólicas***

Determinadas condiciones de operación, principalmente el pH y la temperatura, tienen un gran efecto sobre el carácter de los productos obtenidos en las reacciones entre el fenol y el formaldehído. Estas reacciones tienen tres etapas diferentes.<sup>3 4</sup>

---

<sup>2</sup> G. Astarloa-Aierbe, J. M. Echevarría. *Polymer*, 36, 14, 3147-3153 (1998)

<sup>3</sup> E. M. Gary, I. Chuang, *Macromolecules*, 17, 1081-1087 (1984)

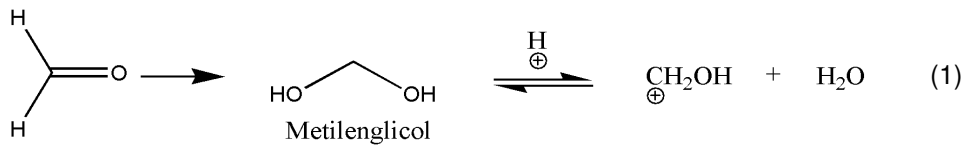
<sup>4</sup> G. Odian, *Principles of polymerization*, 3<sup>rd</sup> Ed. John Wiley & Sons, New York (1991)

1. La adición inicial del formaldehído al fenol para dar "hidroximetilfenoles".
2. Crecimiento de la cadena mediante condensaciones y adiciones alternativas a temperaturas por debajo de 100 °C.
3. Reticulación y endurecimiento de las resinas a temperaturas mayores de 100 °C .

Las diferencias entre estas etapas dan como resultado la obtención de dos tipos de resinas formofenólicas, las novolacas y los resoles.

➤ **Novolacas**

Se obtienen mediante la reacción de fenol y formaldehído bajo condiciones ácidas y con exceso molar en fenol. La relación molar fenol-formaldehído es 1:(0.75-0.85) y el catalizador empleado es el ácido oxálico.



La formación de la novolaca se produce mediante los siguientes pasos:

- 1.- El formaldehído en solución acuosa y medio ácido se encuentra en forma de metilenglicol.

En los procesos industriales, el formaldehído se encuentra en disolución acuosa con metanol como estabilizador. Se han realizado diversos estudios sobre la cinética de reacción de la polimerización del formaldehído en agua.<sup>5</sup>

- 2.- La adición se produce en las posiciones *orto* y *para* del fenol, que está en equilibrio con los correspondientes alcoholes bencílicos que bajo condiciones ácidas se presentan como cationes bencílicos:

<sup>5</sup> I. Hahnenstein, M. Albert, G. Maurer. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 440-450 (1995)

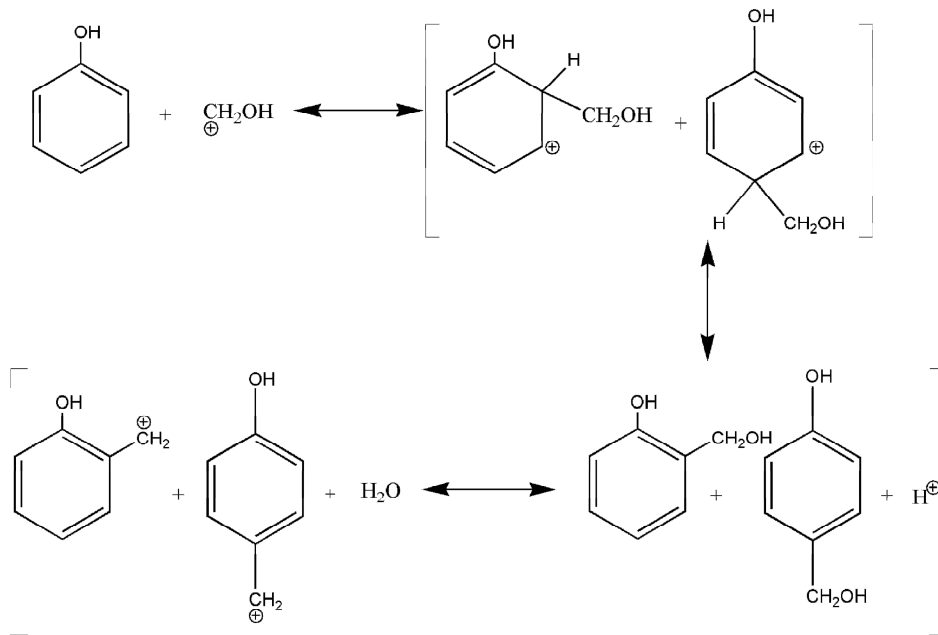


Figura 7.-Mecanismos de reacción para la formación de hidroximetilfenoles.

3.- Estos productos reaccionan con el fenol dando lugar a los siguientes compuestos:

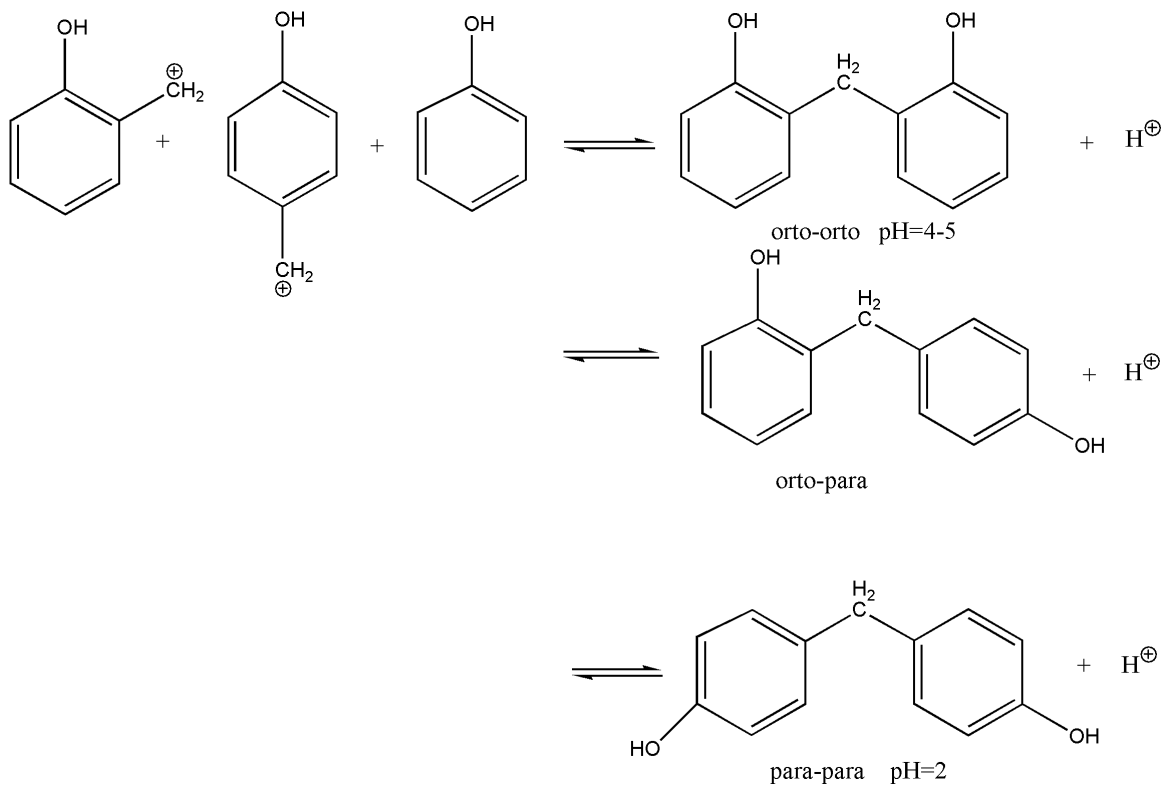


Figura 8.- Formación de hidroximetilendifenoles.

4.- Continuando la reacción se llega a la formación de novolacas con un peso menor de 5000 Dalton.

5.- Son termoplásticas, solubles, fusibles y permanecen estables almacenadas.

6.- Para realizar la reacción de entrecruzamiento es necesario añadir endurecedores. Generalmente se añade hexametilentetramina (HMTA) en una proporción que va desde 5 a 15 %.

7.- Con esto se forman estructuras reticuladas con puentes metileno, aminas secundarias y aminas terciarias, que dan lugar a novolacas curadas.

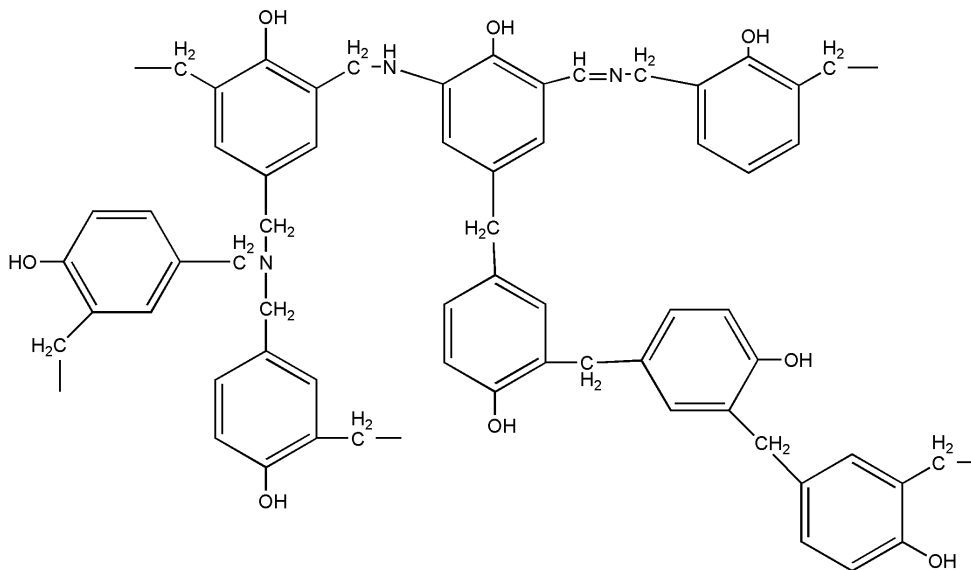


Figura 9- Novolaca curada.

### ➤ Resoles

Se obtienen mediante la reacción de fenol y formaldehído bajo condiciones básicas con exceso molar en formaldehído. La relación molar fenol-formaldehído es 1:(1.2-3) y el catalizador empleado es el hidróxido sódico.

La formación del resol se produce mediante los siguientes pasos:

1.- En una primera etapa, se forma el anión fenóxido con deslocalización de la carga negativa en las posiciones orto y para.

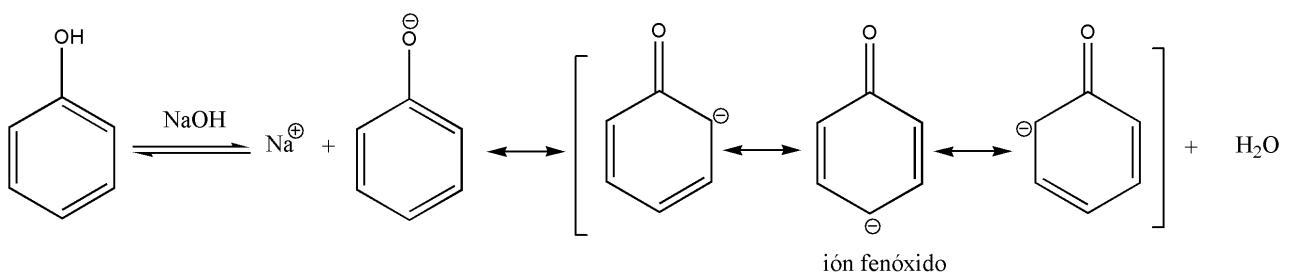


Figura 10.- Primera etapa de la formación de resoles.



2.- A continuación tiene lugar la metilación.

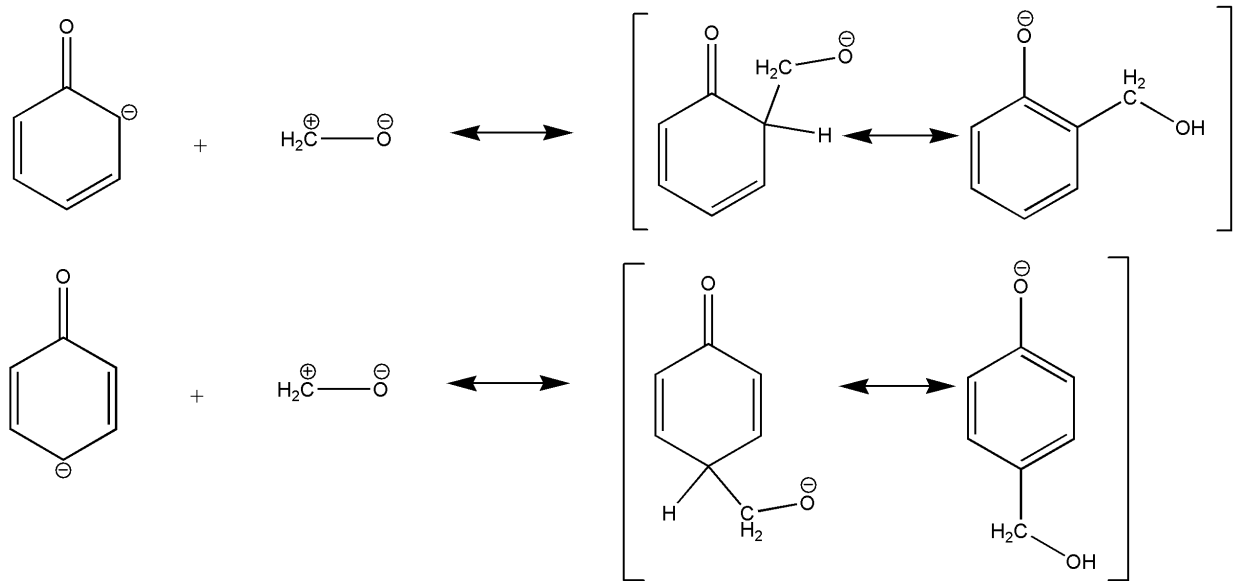


Figura 11.- Distintas sustituciones en posiciones orto y para en los fenolatos.

La sustitución en orto, se ve favorecida por iones  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ , ... (pH bajos).

La sustitución en para, se ve favorecida por iones  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , ... (pH altos).

3.- Polimetilación

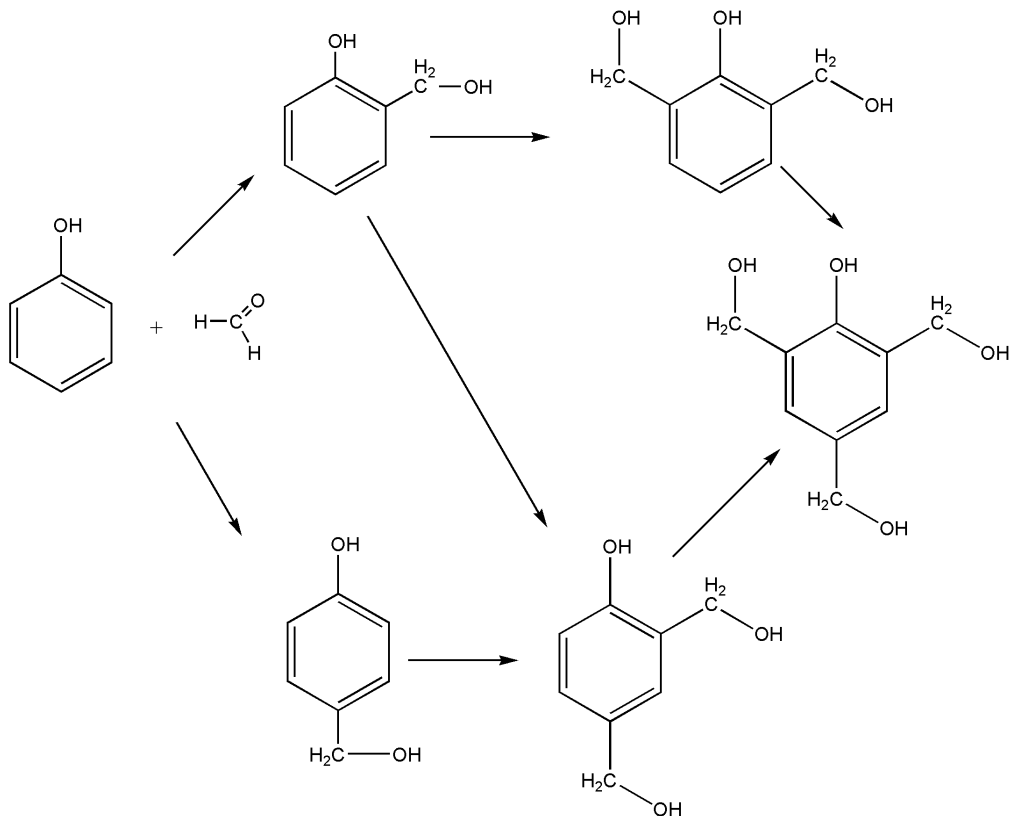
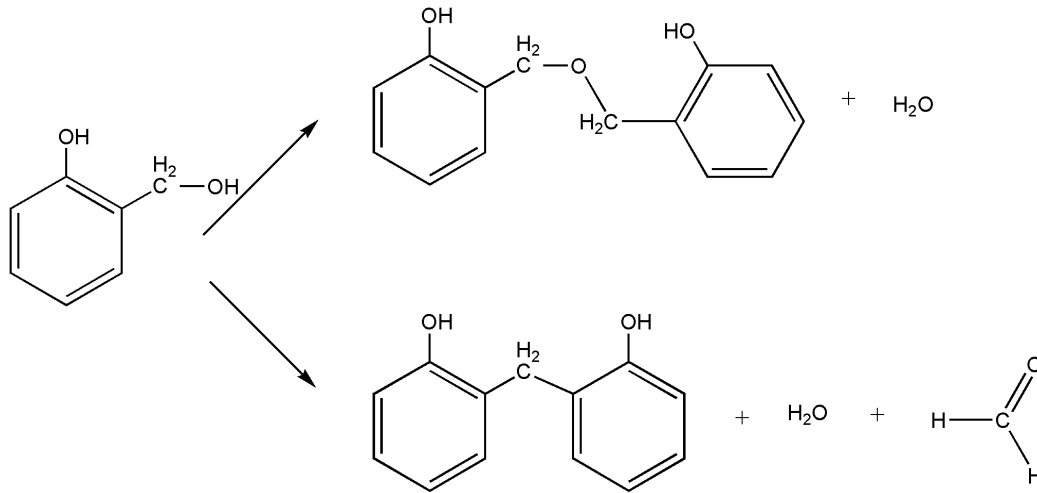


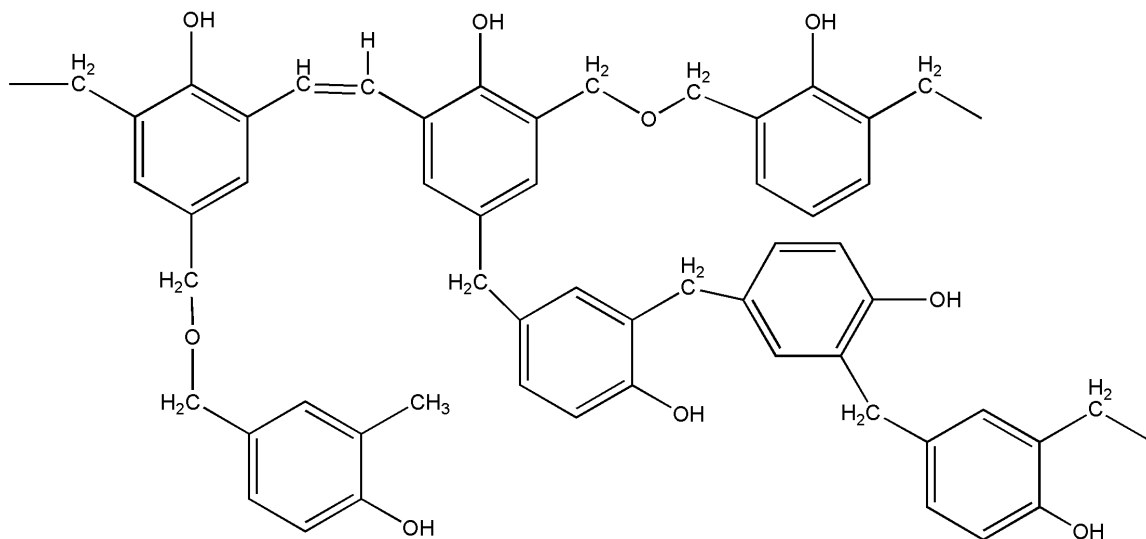
Figura 12.- Los productos de reacción pasan a ser los monómeros de la siguiente etapa.

4.- El peso molecular se incrementa por condensación de los grupos hidroximetilfenol según el siguiente esquema.



**Figura 13.- Formación de los grupos hidroximetilendifenilo.**

5.- Si estas reacciones continúan (catalizadas por calor o por adición de ácidos a temperatura ambiente) pueden condensar gran cantidad de núcleos fenólicos para dar lugar a la formación de estructuras reticuladas:



**Figura 14.- Estructura de resina fenólica reticulada.**

6.- Durante el entrecruzamiento pasa por tres estados:

- **Inicial**, fusible y soluble.
- **Intermedio (resitol)**, prácticamente infusible pero moldeable por efecto del calor, se hincha con algunos disolventes y posee baja resistencia mecánica.
- **Estado final**, infusible, insoluble y con alta resistencia mecánica.

**Grupos funcionales predominantes para reticular en las resinas fenólicas:**

**1.-OHs unidos a anillos aromáticos.**

**2. Grupos éter (unión de dos grupos bencílicos).**

**3. El anillo aromático en sí.**

### **1.2.3. Resinas Furánicas**

Las resinas furánicas son productos de la condensación lineal del alcohol furfurílico (FA) u otros condensados que contengan anillos furánicos, catalizadas por ácidos y favorecidas por calor.

Pertenecen al grupo de adhesivos poliméricos renovables derivados de productos de desecho agrícolas.<sup>6</sup> Las cadenas lineales de estas resinas solubles curan a temperatura ambiente o a elevadas temperaturas en medios ácidos o catalizados por oxígeno. Las resinas furánicas más importantes desde el punto de vista industrial son aquellas cuya base es el FA. La reacción de autocondensación catalizada por ácidos conduce a la formación de oligómeros lineales, que contienen metilenos y metiléteres cruzados con las secuencias de anillos furánicos.<sup>7</sup>

Además de los productos de autocondensación se generan otros secundarios por la reacción del FA y el formaldehído.<sup>8</sup> Estas resinas se utilizan principalmente en la industria metalúrgica para recubrir insertos y moldes de arena. Una vez recubiertos tienen una estabilidad térmica excepcional y una gran resistencia química. Sin embargo es el rápido curado de estas resinas lo que ha generado gran interés. Su invención significó no sólo una disminución en los ciclos de fundición y por ende, un aumento en la precisión de la producción sino que, a pesar de que estas resinas son ligeramente más caras que otras matrices, ofrecen la posibilidad de moldear con arena en los ciclos de fundición, lo que reduce los costes. Generalmente estas resinas se usan en combinación con otras como resinas fenólicas y de urea.

<sup>6</sup> W. McKillip, ACS Symposium Series, *Adhesives from Renewable Resources*, Chapter 29, Chemistry of Furan Polymers 385, American Chemical Society: Washington, DC, 408 (1989)

<sup>7</sup> A.P. Dunlop, F. N. Peters, *The furans*; Reinhold: New York, (1953)

<sup>8</sup> R. González et al. *Macromol. Chem.* 193, 1 (1992)

Su modificación con adiciones de tipo urea/formaldehído o fenol/formaldehído (novolaca) suele estar sujeta a razones económicas; así como las cantidades de cada componente dependerán siempre de la casa que lo comercialice y de la aplicación industrial que se les vaya a dar.

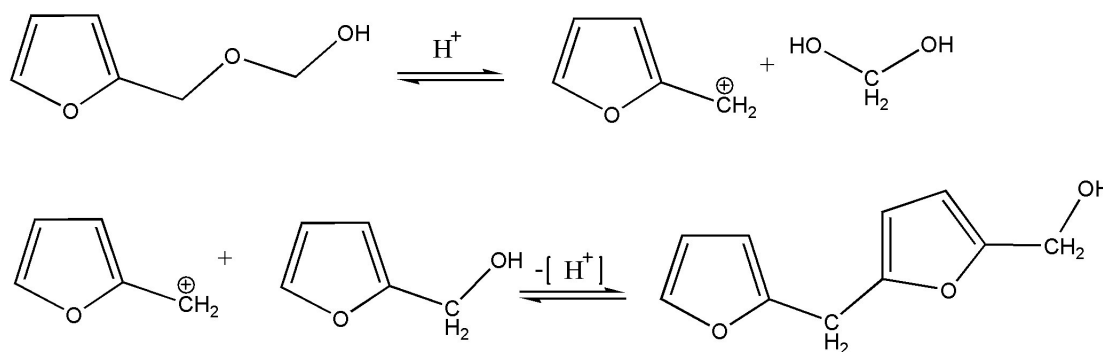
Tienen una extraordinaria resistencia a ácidos y a bases fuertes (ac. clorhídrico, ac. fosfórico, ac. sulfúrico, ac. acético y sus cloroderivados), y no suelen ser atacadas, ni siquiera, por disolventes orgánicos hirviendo (cloroformo, tolueno, clorobenceno, acetona, éter o ésteres). Solamente pueden atacarlas agentes oxidantes muy fuertes.

Las resinas furánicas se utilizan en lugares donde es imprescindible una gran resistencia a la corrosión: morteros y cementos, sistemas de eliminación de residuos y alcantarillados, suelos de contenedores ácidos y recubrimiento de tanques criogénicos. También, gracias a su resistencia química y estabilidad térmica, suelen usarse para el sellado de pozos en yacimientos petrolíferos.

Su proceso de curado, fácilmente controlable, hace de estas resinas unos de los materiales más utilizados como adhesivos, sobretodo en tableros de madera expuestos a la humedad y a compuestos químicos.

### ***Mecanismo de curado de las resinas furánicas:***

La principal ruta de policondensación y crecimiento de cadenas es la formación del alcohol 5-furfuril-furfurílico. Tanto en el equilibrio como en reacciones consecutivas, tienen lugar reacciones de co-condensación, llamadas autocondensaciones de FA.



**Figura15.- Reacciones de autocondensación de FA.**

El curado de las resinas con base FA esta catalizado por ácidos y a temperatura ambiente, además se ve acelerado con calor, oxígeno, con ácido para-toluensulfónico (PTSA)<sup>9</sup> y al añadir ciertos compuestos como fenol y urea. El mecanismo de entrecruzamiento o curado también depende de la atmósfera en la que tenga lugar la reacción. El nivel de entrecruzado puede seguirse por espectroscopia

<sup>9</sup> M. Chanda, S. R. Dinesh, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 69, 85-98 (1978)

de Infrarrojo (IR), Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y Resonancia Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  en estado sólido ( $^{13}\text{C}$ -RMN).<sup>10</sup>

**Grupos funcionales predominantes para reticular en las resinas furánicas:**

- 1. Grupos éter.**
- 2. Anillos furánicos.**
- 3. Grupos  $\text{CH}_2$ .**

### 1.2.4 Resinas Cianoéster

El grupo ciano de las resinas cianoéster, puede reaccionar tanto con agentes nucleofílicos como electrofílicos tal y como describe Martin,<sup>11</sup> lo que les confiere unas peculiares características muy útiles en la fabricación de materiales compuestos.

Son matrices versátiles que ofrecen una gran variedad de características: elevada resistencia, dureza, baja absorción de humedad y buena estabilidad dimensional y reparabilidad.

Los monómeros típicos son los bisfenolésteres y el ácido ciánico que ciclotrimerizan para formar anillos de triazina sustituidos. Dependiendo de la estructura del monómero, los policianuratos resultantes, muestran una variedad de propiedades muy atractivas que les permite competir de manera ventajosa en el mercado de los materiales compuestos con las resinas epoxi.

Las resinas cianoéster comerciales muestran las siguientes propiedades cuando son comparadas con las de las resinas epoxi:

Propiedades Generales	EPOXI	CIANOESTER
Densidad ( $\text{Kg/m}^3$ )	1200-1250	1100-1350
Resistencia a tracción (MPa)	48-90	69-90
Módulo a tracción (MPa)	3100-3800	3100-3400
Deformación a al rotura (%)	1,5-8	2-5
Coefficiente de expansión térmica ( $10^{-6}/\text{K}$ )	60-70	60-70
Constante dieléctrica a 1MHz	3,8-4,5	2,7-3,2
Temperatura de curado ( $^{\circ}\text{C}$ )	150-220	177-300
Absorción de agua (%)	2-6	1,3-2,5

**Tabla 4.- Propiedades generales las resinas comerciales cianoéster y epoxi.**

<sup>10</sup> A. Pizzi, H. Pasch, C. Simon, K. Rode, *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 2665-2674 (2004)

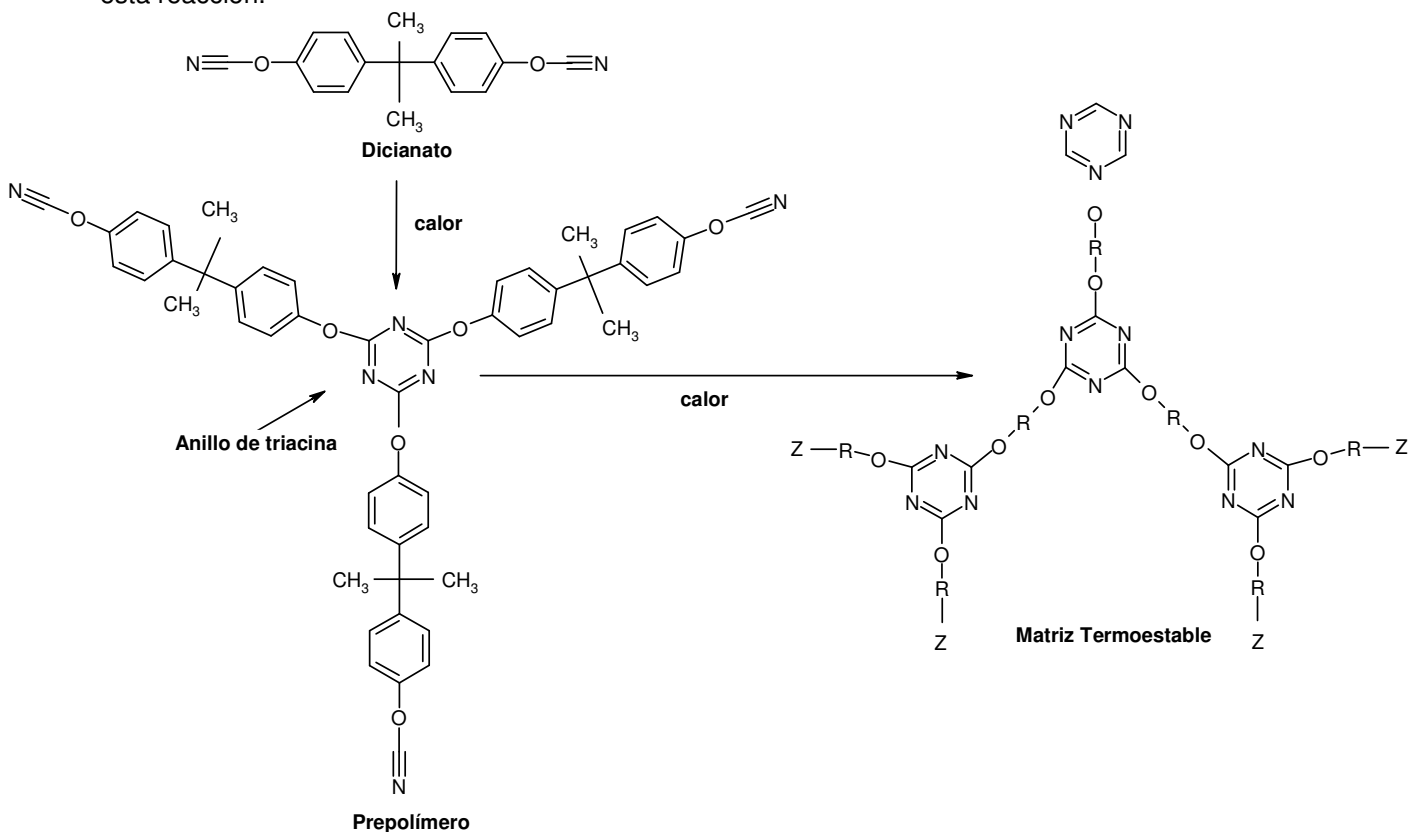
<sup>11</sup> D. Martin, R. Bacaloglu, *Organische Synthesen mit Cyansäureestern*, Akademie-Verlag: Berlin, Germany, (1980)

Una de las propiedades más importantes de los composites termoestables a base de policianurato, es su alta Tg que es superior a la de los derivados de epoxi o fenólicas con estructura similar (300°C utilizando monómero dicianato de bisfenol A (DCBA) y casi 400°C con un policianato-novolaca).

Entre las propiedades de los policianuratos destacan su baja constante dieléctrica y su baja absorción de humedad, pocas pérdidas a altas temperaturas y alta adhesión a fibras y metales. Estas resinas se utilizan con éxito en composites termoestables para aplicaciones que aprovechan principalmente estas propiedades. Por ejemplo, en el diseño de adhesivos para laminados de altas prestaciones, en agentes encapsulantes, en adhesivos de alta temperatura para tecnología electrónica y también para composites estructurales reforzados con fibra de vidrio o carbono, etc.

### **Mecanismo de curado de las resinas cianoéster**

Las resinas cianoéster curan por un proceso de ciclotrimerización formando una estructura anular de la triazina. Durante este proceso los grupos cianato se transforman casi por completo en nudos trifuncionales de cianurato obteniéndose una red altamente reticulada como se muestra en la figura 16, cuya densidad de entrecruzamiento es controlable a través de la estructura del monómero y su funcionalidad. Sustancias como los acetilacetatos metálicos, el cloruro de zinc y los fenoles catalizan esta reacción.



**Figura 16.- Mecanismo de curado por trimerización de un polímero cianoéster.**

El entrecruzamiento es un proceso paulatino que comienza con bajos pesos moleculares que van pasando de un estado de pre-gel con una distribución muy amplia de pesos moleculares que culmina en un estado plenamente curado dónde el conjunto es una macromolécula gigante.

**Grupos funcionales predominantes para reticular en las resinas cianoéster:**

- 1. Anillos de triazina.**
- 2. Grupos éter.**
- 3. Bifenoles sustituidos.**

### 1.3. CARGAS Y ADITIVOS

En la fabricación de materiales compuestos, se utilizan diferentes productos que pueden incorporarse al material fibra-resina para aportarle propiedades características o reducir su coste. Estas propiedades aportadas pueden tener varios fines: mejorar el producto acabado (aligerar la pieza, abaratar el coste, añadir propiedades ignífugas) o mejorar el procesado del material (catalizadores, lubricantes, agentes desmoldeantes).

La utilización de las cargas generalmente disminuye la resistencia a tracción y flexión de las resinas. La resistencia a la compresión permanece prácticamente invariable. Las cargas producen un efecto de aumento de: viscosidad, densidad, módulo de elasticidad, dureza y estabilidad dimensional de la mezcla.

La elección de una carga o aditivo para una aplicación dada debe hacerse en función de su constitución química, propiedades físicas, coste, facilidad de manipulación y disponibilidad.

Las cargas se pueden clasificar en *reforzantes* y no *reforzantes*.

- Entre las **cargas reforzantes** más utilizadas están las microesferas de vidrio, cuya geometría reparte regularmente los esfuerzos en las piezas, evitando las concentraciones de tensiones. En otros casos pueden utilizarse otro tipo de microesferas como pueden ser microesferas huecas de carbono, microesferas huecas orgánicas (epoxi, fenólicas, poliestireno...), microesferas macizas, etc.
- Entre las **cargas no reforzantes**, las más utilizadas son las de origen mineral y se incorporan a la resina en proporciones compatibles con las características buscadas. Frecuentemente son carbonatos, silicatos y sílices. Existen otros tipos entre las que destacan las *cargas ignífugas*, como hidrato de aluminio, óxido de antimonio y las *cargas conductoras*, tanto de electricidad como de calor, que suelen ser polvos metálicos, microesferas metalizadas, negro de humo y filamentos muy finos.

Además de los catalizadores utilizados para endurecer las resinas, son necesarios una serie de productos denominados **aditivos**, en menores cantidades que las cargas, como pueden ser lubricantes, pigmentos y colorantes. En el caso de estos dos últimos, hay que tener en consideración antes de su elección la compatibilidad con la resina, resistencia química, propiedades ópticas, estabilidad térmica, resistencia a la migración, resistencia a los rayos UV, facilidad de dispersión, propiedades eléctricas, toxicidad y coste.

Otro tipo de aditivos son los **agentes anti-retracción**, para conseguir mejores acabados superficiales y los **aditivos anti-ultravioletas**, que protegen al material de las radiaciones UV.

### 1.4.- INTERFASE FIBRA-MATRIZ

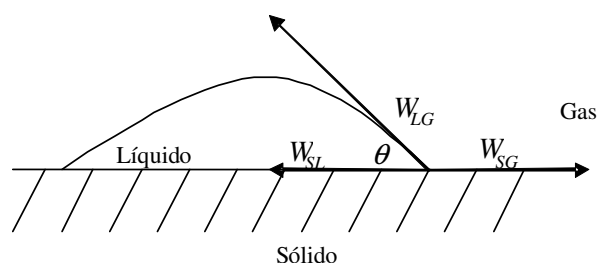
La calidad de la interfase es de vital importancia en el comportamiento del composite. Una interfase débil tiene como resultado un material poco rígido pero resistente a la fractura (tenaz), mientras que una interfase fuerte conduce un material rígido y resistente pero frágil.

La interfase es importante tanto si el refuerzo está en forma de fibra continua, fibra corta, whiskers o partículas; aunque el papel de la interfase difiera según el tipo de refuerzo.

Las características más significativas en la formación de la interfase entre dos materiales son:

#### **Impregnabilidad**

La impregnabilidad puede definirse como la capacidad de un líquido para extenderse por una superficie sólida, y se mide con el ángulo de contacto. Se llama ángulo de contacto (de conjunción o de capilaridad), al que forma la dirección de la fuerza debida a la tensión superficial (siempre tangente en la superficie del líquido en los puntos de contacto con el sólido), con la superficie del sólido que no está en contacto con el líquido.



**Figura 17.- Ángulo de contacto en un equilibrio líquido-sólido.**

Todas las superficies involucradas tienen una energía y entre ellas, dos a dos tienen una energía asociada  $W_{SL}$ ,  $W_{SG}$ ,  $W_{LG}$ .<sup>29</sup> A partir de un equilibrio de fuerzas puede definirse el ángulo de contacto:



$$\cos\theta = \frac{(W_{SG} - W_{SL})}{W_{LG}} \quad (2)$$

Si el ángulo de contacto tiene un valor de  $180^\circ$ , la gota es esférica con un único punto de contacto entre el líquido y el sólido y no se producirá impregnación. Cuando el ángulo de contacto es  $0^\circ$  se produce un impregnado perfecto. Comúnmente se considera que si el ángulo de contacto es mayor de  $90^\circ$ , el líquido no impregna al sólido.

La adhesión fibra-resina depende en gran medida del proceso de fabricación del material compuesto, durante el que, la fibra y la matriz deben ser llevadas a un contacto íntimo. La matriz debe fluir perfectamente por la superficie del refuerzo desplazando todo el aire y humedad de la superficie.

### ***Unión en la interfase***

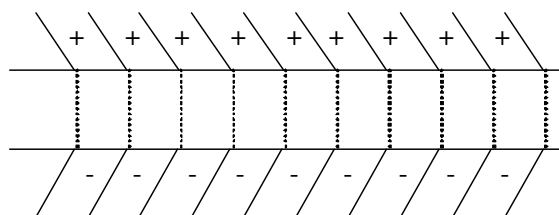
La unión en la interfase tendrá lugar una vez que la matriz haya impregnado el refuerzo. Pueden aparecer diferentes tipos de unión, incluso dentro de un mismo sistema.

- ***Unión mecánica:*** Es un cerrado mecánico entre dos superficies. Cuanto más rugosa sea la superficie más efectiva es la unión mecánica y cuando además la fuerza se aplica paralela a la superficie (esfuerzos cortantes). Sin embargo será poco efectiva para esfuerzos a tracción, a no ser que exista un gran número de irregularidades en la superficie (A en la figura 18).



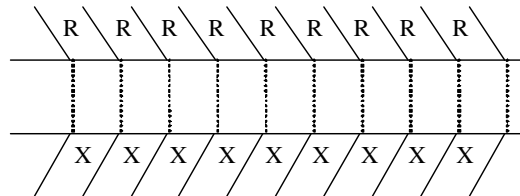
**Figura 18.- Unión Mecánica.**

- ***Unión electrostática:*** La unión entre refuerzo y matriz ocurre cuando una superficie está cargada positivamente y la otra negativamente. Estas uniones son efectivas, únicamente, en distancias pequeñas del orden de átomos.



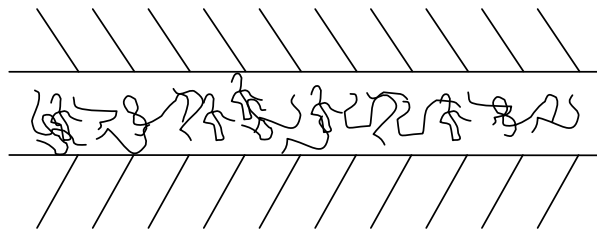
**Figura 19.- Unión electrostática.**

- **Unión química:** Puede estar formada entre grupos funcionales en la superficie del refuerzo (X en la figura 20) y grupos funcionales compatibles en la matriz (R en la figura 20). La resistencia de la unión depende del número de uniones por unidad de área. Para este tipo de uniones pueden utilizarse grupos apareantes, por ejemplo, para unir grupos óxido en una superficie de vidrio y moléculas de una matriz polimérica, se utilizan silanos.



**Figura 20.- Unión química.**

- **Unión mediante formación de una capa intermedia:** Los termoplásticos poco “activos” superficialmente de utilización masiva, se refuerzan normalmente con cargas inorgánicas. La adhesión entre refuerzo y matriz es tan débil que se requiere con frecuencia la introducción de un compuesto “intermedio” para formar un sistema trifásico. Este tipo de unión se produce principalmente por interdifusión del polímero más inerte de la matriz con la capa de polímero más activo con que se impregna la carga.<sup>12</sup>



**Figura 21.- Unión mediante interdifusión en polímeros.**

## 2. INGENIERÍA DE SUPERFICIES

### 2.1. INTRODUCCIÓN INGENIERÍA INTERFACIAL

Los desarrollos recientes de muchas tecnologías punteras incluyen nuevos materiales y procesos en los que las superficies e interfases juegan un papel crucial, como sucede en cada etapa de fabricación de componentes en microelectrónica, desde diseños de empalmes al ensamblaje del empaquetado final, en recubrimientos de soportes para grabación óptica o magnética, en productos de liberación controlada (fármacos y herbicidas para agricultura), en membranas selectivas y adhesivos, etc.

<sup>12</sup> Y. S. Lipatov, *Adv. Polym. Sci.*, 22, 1 (1977)

La ingeniería interfacial de los nuevos composites tiene un enorme impacto en la industria del transporte. En todos estos desarrollos, cuánto más grande sea la superficie interfacial por unidad de volumen del material, tanto más crítica será la importancia de la integridad de la interfase. Esta relación es claramente creciente en los modernos desarrollos de materiales, y pequeñas variaciones en la región interfacial alteran significativamente las propiedades y prestaciones del material compuesto final.

Por ello, es de capital importancia conocer las interacciones que ocurren entre dos superficies que han de constituir estas interfases.

### ***Fuerzas de interacción en sistemas entre fases***

En química física las fuerzas o interacciones de Van der Waals (VdW) son las fuerzas atractivas o repulsivas entre moléculas, (o entre partes de una misma molécula), que difieren de aquellas debidas al enlace covalente o a la interacción electrostática de unos iones con otros o con moléculas neutras. La diferencia con el enlace covalente y el enlace iónico, radica en que las fuerzas de VdW están causadas por correlaciones en las polarizaciones fluctuantes de partículas cercanas (una consecuencia de la dinámica cuántica).

Son relativamente débiles comparadas con los enlaces químicos normales, pero juegan un papel fundamental en campos tan diversos como química supramolecular, biología estructural, ciencia de polímeros, nanotecnología, ciencia de superficies y física de materia condensada. Definen el carácter químico de muchos compuestos orgánicos y la solubilidad de sustancias orgánicas en medios polares y no polares. En los alcoholes inferiores las propiedades del grupo polar hidróxilo dominan a las débiles fuerzas de VdW, mientras que en los alcoholes superiores por el contrario, las propiedades del radical alquílico apolar (R) dominan y definen la solubilidad y las fuerzas de VdW crecen con la longitud de la parte no polar de la sustancia.

Las fuerzas intermoleculares tienen cuatro contribuciones importantes. Un potencial intermolecular con un **componente repulsivo**, que evita el colapso de las moléculas debido a que al acercarse las entidades unas a otras las repulsiones dominan, y un **componente atractivo** que, a su vez, lo forman tres contribuciones distintas:

$$V_{VdW} = (V_{Keesom} + V_{Debye} + V_{London} + V_{repul.}) \quad (3)$$

La expresión matemática más extendida para los tres primeros términos de esta fórmula es:

$$V_{vdWAtrac.} = - \left( \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3kT} + (\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1) + \frac{3\alpha_1 \alpha_2 h \nu_1 \nu_2}{2(\nu_1 + \nu_2)} \right) \left( \frac{1}{(4\pi\epsilon_0 \epsilon_r)^2 R_{12}^6} \right) \quad (4)$$

donde  $\mu$ ,  $\alpha$ ,  $\nu$  y  $\epsilon$  son respectivamente los momentos dipolares, las polarizabilidades, las frecuencias de ionización características y las permitividades eléctricas de las moléculas en contacto.

Todas las fuerzas intermoleculares de VdW presentan anisotropía (excepto aquellas entre átomos de dos gases nobles), lo que significa que dependen de la orientación relativa de las moléculas. Las interacciones de inducción y dispersión son siempre atractivas, sin importar su orientación, pero el signo de la interacción cambia con la rotación de las moléculas. Por tanto, la fuerza electrostática puede ser atractiva o repulsiva, dependiendo de la orientación mutua de las moléculas. Cuando las moléculas tienen movimiento térmico, como cuando están en fase gaseosa o líquida, la fuerza electrostática se reduce significativamente, debido a que las moléculas rotan térmicamente y experimentan las partes repulsiva y atractiva de la fuerza electrostática. Algunas veces, este efecto se expresa indicando que el "movimiento térmico aleatorio a temperatura ambiente puede imponerlo o anularlo" (refiriéndose al componente electrostático de la fuerza de VdW). Claramente, el efecto térmico promedio es mucho menos pronunciado para las fuerzas atractivas de inducción y dispersión.

Frecuentemente se usa el potencial de Lennard-Jones como un modelo aproximado de la interacción de VdW total,  $V_{VdW \text{ total}}$  (repulsión más atracción) como una función de la distancia, el cual supone que la atracción va a variar con  $1/R_{12}^6$  y la de repulsión varía con  $1/R_{12}^{12}$  y puede expresarse como:

$$V_{VdWtotal} = 4\epsilon \left( - \left( \frac{\sigma}{R_{12}} \right)^6 + \left( \frac{\sigma}{R_{12}} \right)^{12} \right) \quad (5)$$

donde  $\sigma$  representa el diámetro atómico o molecular en el modelo de esferas rígidas.

### **Componente atractivo de las fuerzas de VdW: Interacciones Keesom, Debye y London**

- a. Las interacciones electrostáticas se dan entre las cargas (en el caso de iones moleculares), dipolos (en el caso de moléculas sin centro de inversión), cuádruplos (todas las moléculas con simetría menor a la cúbica), y en general entre multipolos permanentes. La interacción electrostática también se denomina **interacción de Keesom** o interacción dipolo permanente-dipolo permanente.

$$V_{Keesom} = - \left( \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3kT (4\pi\epsilon_0 \epsilon_r)^2 R_{12}^6} \right) \quad (6)$$

- b. La segunda fuente de atracción es la inducción (también denominada polarización), que es la interacción entre un dipolo permanente en una molécula con un dipolo inducido en otra. Esta interacción se conoce como **interacción de Debye** o interacción dipolo permanente-dipolo inducido.

$$V_{Debye} = -\left( \frac{\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 R_{12}^6} \right) \quad (7)$$

- c. La tercera atracción suele ser denominada **interacción London** o interacción dipolo instantáneo-dipolo inducido o de dispersión. Es la única atracción experimentada por átomos no polares, pero opera entre cualquier par de moléculas, sin importar su simetría. Sus principales características son:

- Son fuerzas de largo alcance y dependiendo del caso pueden ser efectivas a distancias muy grandes (10 nm)
- Las fuerzas de dispersión no solo mantienen juntas a las moléculas sino que también las orientan aunque esta orientación sea débil.
- Las fuerzas de dispersión entre dos cuerpos se ven afectadas por la presencia de otros cuerpos, es decir las *interacciones no son aditivas*.

Las fuerzas de dispersión son de naturaleza cuántica y su tratamiento riguroso se hace con conceptos de electrodinámica cuántica. Una justificación cualitativa de las mismas podría hacerse con las siguientes consideraciones: para un átomo neutro, tal como el He o el H, la distribución de carga electrónica promediada en el tiempo proporciona un momento dipolar nulo. No obstante en un momento la posición relativa del núcleo y de los electrones hará que el momento dipolar no sea nulo. Este *momento dipolar instantáneo* genera sobre los átomos vecinos un momento dipolar inducido y en consecuencia se establece una *interacción entre momento dipolar instantáneo y momento dipolar inducido*. Este es el origen de las fuerzas de dispersión que existen entre todos los átomos y moléculas.

El tratamiento de London de este tipo de interacciones usando la teoría de perturbaciones de la mecánica cuántica, indica que dependen del potencial de ionización de los átomos o las moléculas implicadas y de la inversa de la distancia entre ellos elevada a la sexta potencia.

$$V(R_{12}) = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 h \nu}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 R_{12}^6} \quad (8)$$

para dos átomos similares y:

$$V(R_{12}) = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 R_{12}^6} \left( \frac{h \nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \right) \quad (9)$$

para átomos diferentes. En estas ecuaciones  $h$  es la constante de Planck y  $hu$  igual a la energía de ionización de los átomos.

La tabla 5 muestra la contribución relativa de cada componente al total de la energía de VdW de varias moléculas. Las atracciones de dispersión son más importantes que las de orientación o las

interacciones inducidas para la mayoría de las moléculas, excepto para las moléculas altamente polares que son parecidas al agua, como podemos observar a partir del radio expresado como un porcentaje en la última columna. En las interacciones entre moléculas diferentes, las fuerzas de dispersión son dominantes siempre que una de las moléculas sea no polar.

El estudio de la tabla 5 muestra que  $V_{vdW}$  para dos moléculas diferentes A y B es generalmente intermedia entre los valores de las interacciones para A-A y B-B. Frecuentemente podemos estimar los valores de  $V_{vdW}$  para A-B por la determinación del significado geométrico de A-A y B-B. Por ejemplo, el significado geométrico de Ne-CH<sub>4</sub> es  $(4 \times 102)^{1/2} = 20$ , mientras que el valor directamente calculado es 19. Para HCl-HI, obtenemos  $(123 \times 372)^{1/2} = 214$  comparado con 205. Las interacciones involucradas en el agua proporcionan una excepción a esta generalización. Por ejemplo, el valor para la interacción CH<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O es menor que los valores de H<sub>2</sub>O- H<sub>2</sub>O o CH<sub>4</sub> - CH<sub>4</sub>.

Moléculas que interactúan	Polarizabilidad $\alpha/4\pi\epsilon_0(10^{-30}m^3)$	Momento dipolar $\mu$ (D)	Potencial ionizac.hv (eV)	Coeficientes de Energía <sup>13</sup> de van der Waals			Valores Teóricos	
				Keesom	Debye	London	E <sub>vdW</sub> Total	%Dispersiva
Ne-Ne	0.39	0	21.6	0	0	4	4	100
CH <sub>4</sub> -CH <sub>4</sub>	2.60	0	12.6	0	0	102	102	100
HCl-HCl	2.63	1.08	12.7	11	6	106	123	86
HI-HI	5.44	0.38	10.4	0.2	2	370	372	99
CH <sub>3</sub> Cl-CH <sub>3</sub> Cl	4.56	1.87	11.3	101	32	282	415	68
H <sub>2</sub> O- H <sub>2</sub> O	1.48	1.85	12.6	96	10	33	139	24
Ne- CH <sub>4</sub>				0	0	19	19	100
HCl-HI				1	7	197	205	96
H <sub>2</sub> O-Ne				0	1	11	12	92
H <sub>2</sub> O-CH <sub>4</sub>				0	9	58	67	87

**Tabla 5.- Contribuciones de Keesom, Debye y London a la interacción de Van der Waals para varios pares de moléculas en vacío a 293 °K.**

### ***Enlaces o puentes de hidrógeno***

Las interacciones por enlaces de hidrógeno, se dan entre dos átomos muy electronegativos, uno de ellos unido covalentemente a un átomo de hidrógeno y el otro con algún par de electrones de no enlace con *funciones orbitales de par solitario*. El enlace de hidrógeno entre dos átomos X, Y puede ser

<sup>13</sup> J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2<sup>nd</sup> ed., Academic Press, London, 1992, p. 95

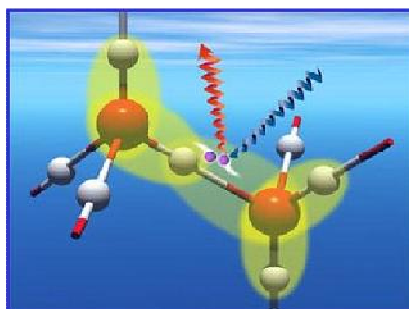
representado en la forma **X-H...Y**, en donde **X-H** representa el enlace covalente  $\sigma$  entre el átomo de hidrógeno y el átomo X, e...**Y** representa la parte de interacción de carácter fundamentalmente electrostático. Los enlaces de hidrógeno se dan fundamentalmente entre átomos pequeños y muy electronegativos como N, O y F, aunque si el átomo Y es una especie aniónica, como el Cl<sup>-</sup> o el Br<sup>-</sup> también participan en este tipo de interacciones.

La fuerte electronegatividad del átomo **X** y la alta polarizabilidad electrónica del átomo de hidrógeno hacen que el enlace X-H sea un dipolo particularmente intenso (véase la magnitud de los momentos dipolares O-H, N-H, F-H, en la tabla 6). La fuerte atracción electrostática ejercida entre este dipolo y el átomo electronegativo **Y**, permite a este último acercarse tanto al átomo de hidrógeno del enlace X-H que finalmente se produce una interpenetración de las nubes electrónicas de los dos sistemas.

Molécula	Fórmula	Peso Molecular	Momento dipolar m(D)	Punto de Ebullición (° C)
Etano	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	30	0	-89
Formaldehido	HCHO	30	2,3	-21
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	32	1,7	64
n-butano	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	58	0	-0'5
Acetona	CH <sub>3</sub> CO CH <sub>3</sub>	58	3,0	56'5
Acido acético	CH <sub>3</sub> COOH	60	1,5	118
n-hexano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	86	0	69
Etilpropiléter	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	1,2	64
1-pentanol	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	88	1,7	137

**Tabla 6.- Puntos de ebullición, masa molecular y momento bipolar de algunos patrones.**<sup>14</sup>

En consecuencia la nueva interacción formada tiene no sólo un *fuerte carácter electrostático* sino también algo de *carácter covalente*, que se refleja en propiedades físicas como en un alto punto de ebullición, mayor que el que cabría esperar por su tamaño y peso molecular. Se estima en un 10% la contribución del carácter covalente al total de las interacciones por enlaces de hidrógeno. Los orbitales atómicos que formarían este enlace molecular serían los atómicos de X y H que dan el enlace  $\sigma$  X-H y el orbital de par solitario del átomo Y. Experimentos de efecto Compton con radiación de rayos X<sup>15</sup> llevados a cabo en el European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) en Grenoble (Francia) han permitido comprobar la naturaleza parcialmente covalente de esta interacción.



<sup>14</sup>J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press (1985-2004)

<sup>15</sup> E.D.Isaacs et al. *Phys.Rev.Let.* 82 (3), 600-603, (1999)

**Figura 22.-Modelo del enlace de hidrógeno entre dos moléculas de agua.**

En la representación de la molécula de agua los átomos de hidrógeno están en rojo y los de hidrógeno en blanco. Las nubes electrónicas de los dos enlaces fuertes covalentes de la molécula de agua están representados en color amarillo intenso, mientras que la contribución covalente de los enlaces intermoleculares que son de naturaleza fundamentalmente electrostática está representada en amarillo pálido. La radiación de rayos X que choca con los electrones de este enlace de hidrógeno, salen dispersados con un efecto Compton.

Como puede apreciarse en la representación de la figura 22, el átomo de H no es compartido igualmente por los dos átomos electronegativos, sino que permanece más cerca del átomo al que está unido covalentemente. Dada esta falta de simetría del puente de hidrógeno, se distingue entre el *átomo dador del enlace* y el *átomo aceptor del enlace*, como se puede apreciar en la figura 23 de un enlace peptídico.

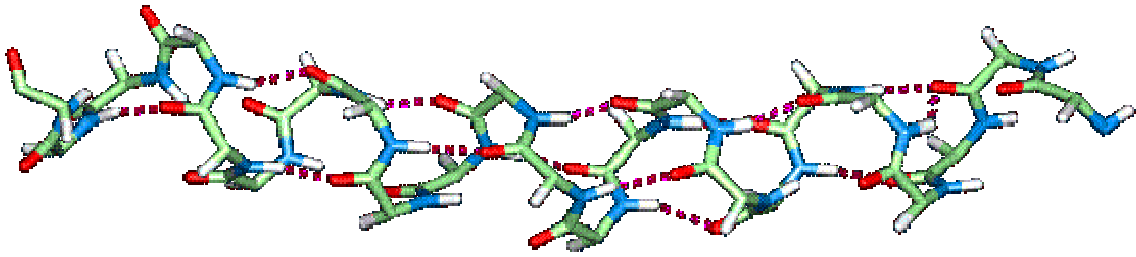


**Figura 23.- Representación del enlace peptídico.**

*Los enlaces de hidrógeno son direccionales* (la dirección del enlace covalente X-H) y su energía oscila entre unos 10 y 40 kJ/mol. Adquieren su mayor fortaleza cuando los tres átomos implicados están en línea recta (ángulo de enlace  $180^\circ$ ), aunque pequeñas desviaciones de la linealidad (hasta  $20^\circ$ ) apenas afectan a su fortaleza.

Son especialmente relevantes puesto que por un lado, son suficientemente estables como para mantener a las moléculas unidas y por otra parte, suficientemente débiles para permitir una disociación rápida. Esto permite la formación de débiles estructuras tridimensionales en sólidos. En líquidos, las interacciones de corto alcance pueden tornarse en interacciones de largo alcance si están implicados los enlaces de hidrógeno, de ahí el nombre de *líquidos asociados* que se da a los líquidos con este tipo de interacciones. Los enlaces de hidrógeno pueden ocurrir *intermolecularmente* o *intramolecularmente*. En consecuencia y como se dijo al principio son de particular importancia en macromoléculas y en asociaciones biológicas. En proteínas son los responsables de la estructura secundaria de la molécula polimérica y en ácidos nucleicos son responsables del apareamiento de bases y de la estabilidad del ADN.





**Figura 24.- Hélice  $\alpha$ . Los enlaces de hidrógeno (color púrpura) estabilizan la formación de la estructura secundaria.**

## 2.2. CROMATOGRAFÍA DE GASES

*Cromatografía es un método físico de separación en el que los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una de ellas es un lecho estacionario de gran área superficial y la otra es un fluido que se infiltra a través de aquél.*

En la cromatografía gas-sólido la fase estacionaria es un sólido adsorbente que se encuentra confinado en una columna cromatográfica y la fase móvil es un fluido gaseoso, que transporta las moléculas volátiles de la mezcla a separar a través de la columna. La separación de las moléculas de una mezcla, transportada por la fase móvil, se debe a las diferencias de su energía de adsorción sobre la fase estacionaria. Las distintas moléculas de la mezcla son “frenadas” en su recorrido por la fase estacionaria según sus propios grupos funcionales y la naturaleza de la fase estacionaria, resultando que diferentes moléculas viajan a diferentes velocidades en el sistema cromatográfico. La salida de las moléculas que se inyectaron al mismo tiempo, se produce a tiempos diferentes.

En la cromatografía de gases directa, con una fase estacionaria de características conocidas se separan, identifican y estudian las moléculas que se inyectan en la fase móvil. En **la Cromatografía de Gases Inversa** (IGC) lo que se estudia es la fase sólida (estacionaria) a partir de un conjunto seleccionado de solutos gaseosos simples, de propiedades fisicoquímicas conocidas, que se utilizan como “patrones” que se introducen en la columna cuyas características superficiales se quieren estudiar. La respuesta de estos patrones en su recorrido por la columna, proporciona información significativa sobre las características fisicoquímicas de la superficie sólida en estudio, que se encuentra en la columna como fase estacionaria.

El equipo de cromatografía de gases es, comparativamente con otros analíticos, de los más económicos que existen. La separación en fase gaseosa, siendo ya de por sí semiautomática, se presta fácilmente a la automatización total.

### **Definiciones y relaciones fundamentales en cromatografía**<sup>16</sup>

En la adsorción física las fuerzas de VdW son las responsables de las interacciones entre las moléculas de la fase gaseosa y la superficie de la fase sólida.<sup>17</sup>

Como se indica en el apartado anterior, las interacciones de VdW pueden ser de tres tipos principalmente:<sup>18</sup>

- *Interacciones Keesom (dipolo-dipolo)*
- *Interacciones de Debye (dipolo-dipolo inducido)*
- *Interacciones de London (dipolo inducido-dipolo inducido)*

Todas ellas juegan un papel predominante en cualquier proceso cromatográfico, aunque hay interacciones específicas como la formación de *enlaces de hidrógeno*, o las *interacciones  $\pi$* , que aportan su contribución a los procesos de adsorción.

Las interacciones en estos procesos cromatográficos pueden considerarse aditivas, y la suma de todas ellas es la responsable de la mayor o menor retención de un soluto que recorre la fase estacionaria. Por tanto, cada soluto viaja sobre la fase estacionaria, transportado por un gas inerte, a una velocidad característica.

La constante de distribución,  $K_c$  se considera el parámetro que controla la velocidad de movimiento de un soluto a lo largo de la columna. Para un soluto A

$$K_c = \frac{[A]_s}{[A]_m} \quad (10)$$

donde los términos de la fracción representan concentraciones y los subíndices  $s$  y  $m$  se refieren a las fase sólida y móvil respectivamente. Cuanto mayor es esta constante tanto más se retiene un soluto en una columna. Es útil dividir este parámetro en dos factores

$$K_c = k * \beta \quad (11)$$

donde  $k$  es el factor de retención y

$$\beta = \frac{V_m}{V_s} \quad (12)$$

y  $\beta$ , es por tanto la cantidad de soluto en la fase estacionaria respecto la cantidad de soluto en la fase móvil (no la concentración).

<sup>16</sup> H. M. McNair, J. M. Miller, *Basic Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1997)

<sup>17</sup> A. D. Crowell, *The Solid-Gas Interface Volume 1* (E. A. Flood, ed.), Marcel Dekker, New York, 175-202, (1967)

<sup>18</sup> R.J. Stokes, D.F. Evans, *Fundamental of Interfacial Engineering*. Wiley-VCH. New York, (1996)

En la figura 25 se observa un cromatograma típico de un soluto sobre una fase estacionaria de estudio

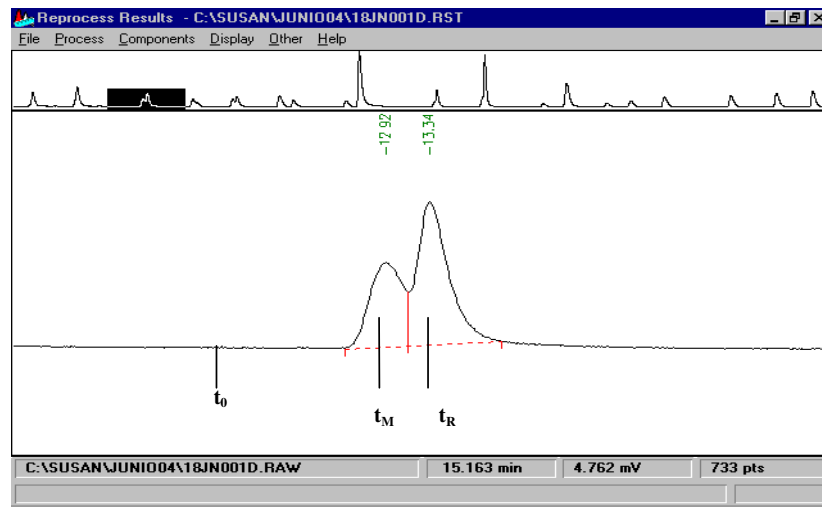


Figura 25.- Cromatograma de un soluto en una de las columnas utilizadas.

donde se observan el punto de inyección  $t_0$  y el tiempo que tarda en salir un compuesto no retenido o tiempo muerto  $t_M$  y el tiempo que tarda en salir el soluto  $t_R$ . El tiempo de retención de este soluto, que tiene significado termodinámico, es  $t'_R = t_R - t_M$ .

Si el flujo de gas en la columna es constante, se puede medir y por tanto

$$V_R = t_R * F_c \quad (13)$$

Una de las ecuaciones fundamentales en cromatografía es aquella que relaciona el volumen de retención de un soluto y la constante teórica de distribución  $K_C$

$$V_R = V_M + K_C V_S \quad (14)$$

Esta ecuación define el proceso cromatográfico. El volumen total de gas portador que fluye mientras sale un soluto puede considerarse que está constituido por dos partes: el gas que llena la columna, o alternativamente el volumen que el soluto debe recorrer desde la entrada a la salida de la columna, representado por  $V_M$ , y en segundo lugar el volumen de gas que fluye mientras el soluto no se mueve por estar adsorbido en la superficie de la fase estacionaria. Este último está determinado por la constante de distribución, la tendencia del soluto a adsorberse, y la cantidad de fase estacionaria en la columna,  $V_S$ .

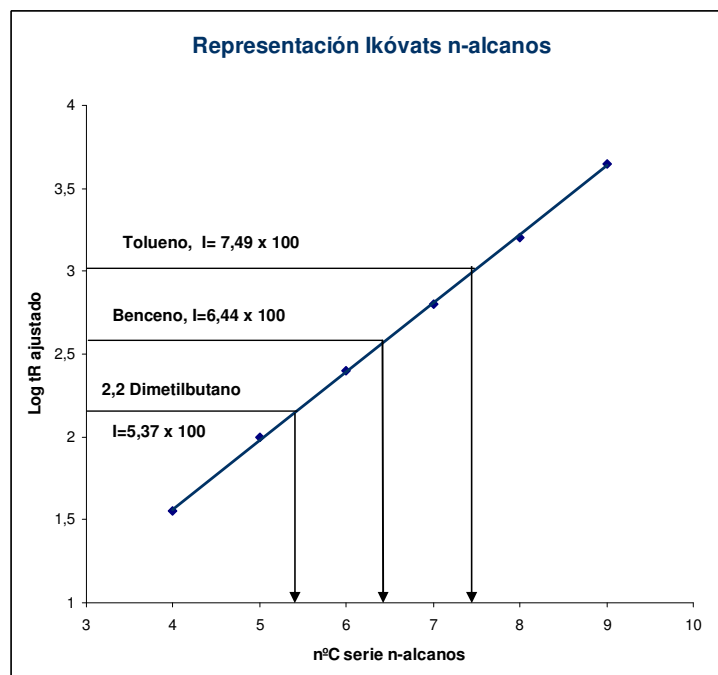
La ecuación 15 se puede expresar:

$$V_R - V_M = V'_R = K_C V_S \quad (15)$$

donde  $V'_R$  es el *volumen de retención ajustado* de ese soluto, el cual está directamente relacionado con la constante de distribución termodinámica y por tanto es el parámetro habitualmente utilizado en las relaciones teóricas en cromatografía.

Otro parámetro importante en cromatografía es el *índice de Kóvats*. Los índices de retención fueron propuestos por primera vez por Kóvats en 1958 como un parámetro para identificar solutos.

El índice de Kóvats (I) de un n-alcano es, por definición, igual a 100 veces el número de carbonos del compuesto. Esto es, la serie de los n-alcanos son los patrones en los que se basa la escala de índices de retención. En la figura 26 se muestra la gráfica correspondiente a los alcanos normales  $C_4$  a  $C_9$ . En las ordenadas se indica también el  $\log t_R$  de tres compuestos para la misma columna y a la misma temperatura; sus índices de Kóvats se obtienen multiplicando por 100 los correspondientes valores de la abscisa. De este modo, el índice de Kóvats del tolueno es 749 mientras que el del benceno es 644.



**Figura 26.- Obtención de índices de Kóvats de cualquier compuesto con la serie de los n-alcanos.**

Para obtener resultados fiables se utilizan hidrocarburos que tengan índices de retención menores y mayores que el del soluto de interés. La ecuación resultante para el cálculo de los índices de retención para un soluto (X), puede expresarse de la siguiente forma:

$$I_x^s = 100N + 100n \left( \frac{\log t_{R,x} - \log t_{R,N}}{\log t_{R,(N+n)} - \log t_{R,N}} \right) \quad (16)$$

$I_x^s$  = índice de Kóvats para el componente "X" en la fase estacionaria "S"

$N$  = número de átomos de carbono del  $n$ -alcano menor

$n$  = diferencia en número de átomos de carbono de los  $n$ -alcanos entre los que se encuentra el componente

$t_{RX}$ ,  $t_{RN}$ ,  $t_{R(N+n)}$  = tiempos de retención del componente X, y los  $n$ -alcanos entre los que se encuentra este componente

Los logaritmos de los tiempos de retención de una serie homóloga crecen de forma lineal con el número de carbonos.

**Una característica interesante de los índices de Kóvats es que no dependen de las dimensiones de la columna u otros parámetros del equipo. Sólo dependen de:**

1. La naturaleza de la molécula gaseosa.
2. La naturaleza de la superficie.
3. La temperatura del experimento.

### 2.3. CROMATOGRAFÍA DE GASES INVERSA (IGC):

La cromatografía de gases convencional fue introducida por James y Martín<sup>19</sup> en 1952. Quince años después Kiselev<sup>20</sup> desarrolló la técnica de cromatografía de gases inversa que permaneció inexplorada hasta 1969 cuando Smidsrød y Guillet<sup>21</sup> propusieron su teoría y metodología. La Cromatografía de Gases Inversa es una técnica de caracterización para una gran variedad de superficies sólidas, independientemente de la extensión del área de su superficie específica o de la morfología de las partículas o fibras. La palabra *inversa* indica que el material objeto de estudio es la fase estacionaria en lugar de los componentes volátiles que se inyectan.

La metodología consiste en inyectar compuestos volátiles de características bien conocidas, *patrones*, transportados por un gas portador inerte. La teoría tradicional de IGC dice que cuando inyectamos alcanos, sólo se pueden producir interacciones dispersivas, sea cual sea la naturaleza de la columna, puesto que éstos no poseen grupos funcionales polares.

<sup>19</sup> A. T. James and A. J. P. Martin, *Biochem. J.*, 50, 679 (1952)

<sup>20</sup> A. V. Kiselev, *Advances in Chromatography*, (J. C. Gidding & R. A. Keller, eds.) Marcel Dekker, New York, (1967)

<sup>21</sup> O. Smidsrød, J. E. Guillet, *Macromolecules* 2, 272 (1969)

Aparte de los alcanos se utilizan otros compuestos como *patrones* para medir otras características de la superficie sólida, tales como su interacción específica (polar, ácido-base, etc.). El tiempo de retención de cada patrón se puede relacionar con las propiedades de la superficie de la fase estacionaria.

La técnica de IGC puede emplearse en dos modalidades:<sup>22</sup> a *dilución infinita* donde se puede aplicar con aproximación la ley de Henry, y a *concentración finita*. A dilución infinita se inyectan cantidades de vapor muy pequeñas de cada patrón volátil en la columna. En estas condiciones las interacciones soluto-soluto se consideran despreciables y se considera que los procesos de adsorción-desorción sólo ocurren en la monocapa.

**En este trabajo sólo se aplica la técnica de IGC a dilución infinita.**

### 2.3.1. CÁLCULO DE LAS COMPONENTES DISPERSIVA Y ESPECÍFICA DE LA ENERGÍA SUPERFICIAL DE UN SÓLIDO, SEGÚN LA TEORÍA TRADICIONAL DE IGC

Experimentalmente se obtiene un pico cromatográfico con una retención medible que engloba ambos tipos de interacción. El reto es ser capaces de distinguir qué retención corresponde a interacciones dispersivas y cuál es debida a interacciones no dispersivas ó específicas, y evaluar ambas contribuciones.

En ausencia de campos electrostáticos, magnéticos o interacciones metálicas, se ha demostrado que las interacciones ácido-base prevalecen sobre cualquier otra interacción dispersiva.<sup>23</sup>

Cuando la adsorción se lleva a cabo a dilución infinita, solo se dan interacciones entre los patrones y la superficie de la fase estacionaria, entonces se cumple la Ley de Henry, siendo  $V_R$  prácticamente independiente de la concentración del patrón.<sup>36,37</sup> Fowkes<sup>35</sup> propone separar la energía de interacción entre el gas y el sólido en dos términos:

$$W_a = W_a^d + W_a^{sp} \quad (17)$$

<sup>22</sup> M. N. Belgacem, A. Gandini, *Interfacial Phenomena in Chromatography*, (E. Pefferkorn ed.), Marcel Dekker, New York, 41, (1999)

<sup>23</sup> F.M. Fowkes and M.A. Mostafa, *Ind Eng, Chem*, 17:3 (1978)

$W_a^d$  que incluye las interacciones dispersivas débiles y  $W_a^{sp}$  que son otro tipo de interacciones polares como ácido-base, puentes de hidrogeno, enlaces, etc. La energía libre de adsorción,  $-\Delta G_a$ , como una primera aproximación, se puede asemejar al trabajo de adhesión  $W_a$  de la siguiente manera

$$-\Delta G_a = N * a * W_a \quad (18)$$

donde  $N$  es el numero de Avogadro y  $a$  es el área de contacto de la molécula inyectada. La energía libre de adsorción también se relaciona con el Ln del volumen de retención de acuerdo con

$$-\Delta G_a = -RTL \ln V_R + C \quad (19)$$

donde  $C$  es una constante que depende del estado de referencia<sup>34</sup>,  $R$  es la constante de los gases y  $T$  es la temperatura de la columna en grados Kelvin.

De acuerdo con Fowkes<sup>35</sup>, la superficie sólida es un conjunto de diferentes sitios activos accesibles de diferente naturaleza y carácter heterogéneo. La energía superficial,  $\gamma_s$ , es la suma de la energía libre de todos estos sitios activos. Generalmente,  $\gamma_s$ , puede descomponerse en dos términos

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \quad (20)$$

donde  $\gamma_s^d$ , o la componente de London (**dispersiva**) de la energía libre superficial del sólido, es la debida a todos aquellos puntos activos no polares que sólo pueden interaccionar con las moléculas del entorno con interacciones de un modo dispersivo, y  $\gamma_s^{sp}$ , o la componente específica de la energía libre superficial del sólido, es la debida a todos aquellos puntos activos que tienen carácter polar.

### **Componente dispersiva $\gamma_s^d$ de una superficie (IGC)**

Cuando empleamos los alcanos (RH) como patrones, ocurre que en cualquier columna, la representación de los  $\ln V_R$  frente al número de grupos  $\text{CH}_2$  de la molécula del alcano, es una relación lineal, donde la pendiente está relacionada con la energía libre de adsorción de ese grupo según la ecuación 19.

El trabajo de adhesión tradicionalmente se considera que está dominado por las interacciones dispersivas entre la superficie sólida y las moléculas de los alcanos, la ecuación 17 se reduce a  $W_a = W_a^d$ , y de acuerdo con la expresión de Fowkes<sup>35</sup>:

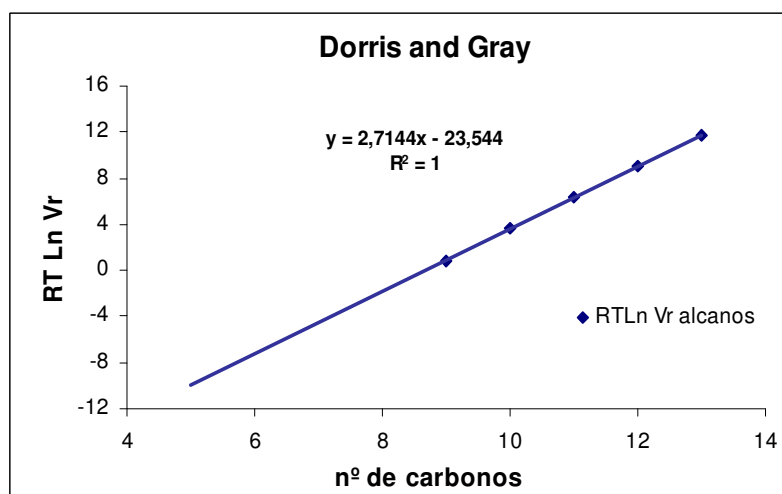
$$W_a = 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} = W_a^d \quad (21)$$

donde  $\gamma_L^d$  es la componente dispersiva de la energía libre del alcano patrón, y  $\gamma_S^d$  es la componente de London de la energía libre superficial del sólido. Los volúmenes de retención de los n-alcenos nos darán información sobre la capacidad de la superficie sólida de interactuar con materia no polar. Hay tres procedimientos descritos en la bibliografía para la obtención de  $\gamma_S^d$ :

- Dorris y Gray<sup>34</sup> calculan  $\gamma_S^d$  a partir de la pendiente de la línea obtenida al representar  $\Delta G_a$  frente a número de carbonos de la serie de n-alcenos (energía libre de adsorción de un grupo CH<sub>2</sub>). Las ecuaciones 18, 19 y 21 permiten obtener  $\gamma_S^d$

$$\gamma_S^d = \frac{\Delta G_{CH_2}^2}{4N^2 a_{CH_2}^2 \gamma_{CH_2}^d} \quad (22)$$

asumiendo un valor de  $\gamma_{CH_2}^d$  de 35.6 mJ/m<sup>2</sup>, que es el valor de la energía superficial del polietileno, y  $a_{CH_2}$  de 6 Å<sup>2</sup><sup>24</sup>, que es el área de contacto del grupo metileno, admitido de un modo general en la bibliografía, y que aunque este valor es discutible, en este trabajo se utiliza a efectos de comparación de resultados con el resto de los autores en el dominio de la IGC.



**Figura 27.- Representación de  $\Delta G_a$  frente al nº de carbonos de la serie de los alcanos en una columna de resina cianoéster a 60°C.**

La pendiente es igual a  $\Delta G_{aCH_2}$  en mJ/mol y con la ecuación 22 calculamos  $\gamma_S^d$ .

- Schultz y col.<sup>39</sup> hacen una representación de  $\Delta G_a$  frente a  $a (\gamma_L^d)^{1/2}$  en la serie de n-alcenos. La combinación de las ecuaciones 18, 19 y 21, da

<sup>24</sup> N.N. Avgul, G.I. Berezin, A.V. Kiselev, I.A. Lygina, Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. English Transl., 1052 (1957)



$$RTLnV_R = 2N(\gamma_S^d)^{\frac{1}{2}} a(\gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + C \quad (23)$$

De la pendiente de la recta que se obtiene de tal representación, se puede obtener también  $\gamma_S^d$ .

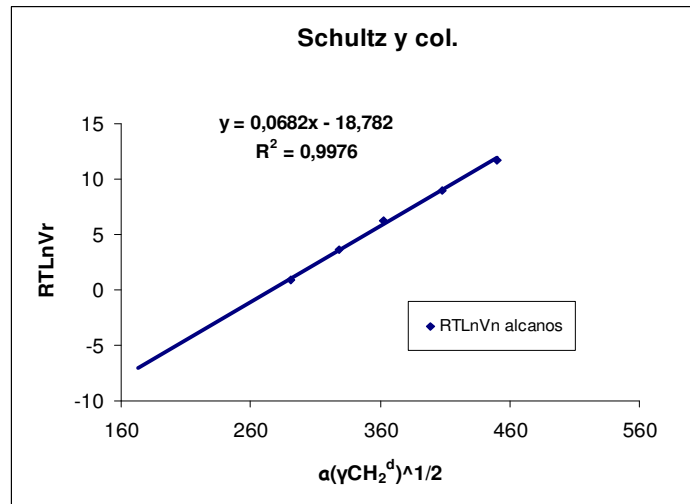


Figura 28- Representación de  $\Delta G_a$  frente a  $(\gamma_L^d)^{1/2}$  en una columna de resina cianoéster a 60°C.

La pendiente es igual a  $2N(\gamma_S^d)^{\frac{1}{2}}$  de donde calculamos  $\gamma_S^d$ .

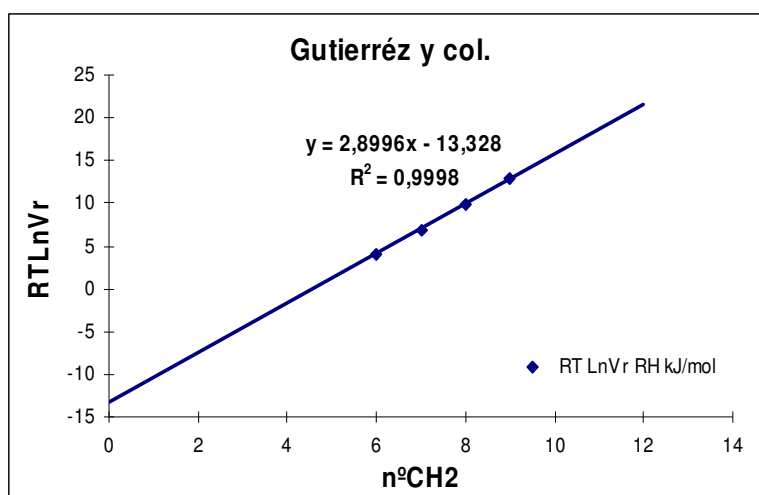
Ambos métodos dan por buenas las áreas de los miembros de la serie de los alcanos dadas por Avgul y col<sup>64</sup>.

- En esta tesis utilizamos el método desarrollado por Gutiérrez y colaboradores<sup>25</sup> donde, se considera que **sólo** cuando la serie de los alcanos interacciona con un sólido patrón de referencia totalmente apolar, como es el PE, se dan las condiciones de aplicación de la ecuación 21. En este caso se asume que

$$\gamma_S^d PE = \gamma_L^d CH_2 \quad (24)$$

Cuando se inyectan a distintas temperaturas en una columna de PE los n- alcanos (RH), podemos, aplicando las ecuaciones 21 y 24, calcular el valor de  $\gamma_{L CH_2}^d$  a partir de la pendiente de la recta que se obtiene representando la  $\Delta G_a$  frente al número de grupos  $CH_2$  en la molécula inyectada, éste valor es dependiente de la temperatura de la columna, y a su vez se puede calcular el valor de  $\gamma_S^d PE$  según la ecuación 24.

<sup>25</sup> M.C.Gutiérrez, I.Baráibar, S.Osuna."Fibres' surface mapping by solvent adsorption methods" ICCM-14 San Diego, July 14<sup>th</sup>-18<sup>th</sup>. Proceedings of the Conference. Paper nº 1669. CDR0M, (2003)



**Figura 29.- Representación de  $\Delta G_a$  frente al nº CH<sub>2</sub> de la serie de los n-alcenos en una columna de PE a 60°C.**

Quando se estudia una superficie S, calculamos  $\gamma_s^d$  a partir de la pendiente de la línea obtenida al representar  $\Delta G_a$  frente a número de CH<sub>2</sub> de la serie de n-alcenos (energía libre de adsorción de un grupo CH<sub>2</sub>), usando el valor obtenido experimentalmente en la columna de PE.

### ***Componente específica $\gamma_s^{sp}$ de una superficie (IGC)***

Quando se inyectan moléculas polares como patrones volátiles, ambos tipos de interacciones, específica y dispersiva, tienen lugar en la superficie de contacto entre la molécula inyectada y la superficie sólida. De los valores medidos de los volúmenes de retención,  $V_R$ , se puede calcular el trabajo de adsorción  $W_a$ , con las ecuaciones 18 y 19. Según los postulados de Fowkes, expresados en la ecuación 17 se asume que ambos tipos de interacciones son aditivas. Si se puede encontrar un modo de evaluar  $W_a^d$  de cada molécula polar utilizada como patrón, podremos con esta ecuación, calcular  $W_a^{sp}$  es decir, la interacción específica de cada patrón polar con la superficie.

Hay varios métodos descritos en la bibliografía para separar estos dos términos de  $W_a$ . La diferencia entre ellos reside en el criterio que se aplica para discernir la contribución no específica de la interacción total para cada molécula.

Todos los métodos descritos se basan en la misma filosofía. La energía libre de adsorción se representa frente a una *magnitud característica elegida* que se sabe está estrechamente relacionada con la *interactividad potencial dispersiva* de la molécula. Esta *magnitud característica* es tal, que la serie homóloga de los alcanos siempre muestra una relación lineal entre el número de grupos CH<sub>2</sub> del alcano y dicha *magnitud*.

Entre las *magnitudes características elegidas* que vemos en la bibliografía, principalmente en la primera época de su desarrollo propuestas por diferentes autores encontramos, el logaritmo de la presión de vapor,  $\text{Log } P^0$ ,<sup>38</sup> el producto del área de contacto por la raíz cuadrada de la componente dispersiva de la energía superficial del soluto,  $a (\gamma_L^d)^{1/2}$ ,<sup>39</sup> el punto de ebullición  $T_b$ ,<sup>26</sup> la refractividad molecular  $P_D$ ,<sup>27</sup> la polarizabilidad,<sup>28</sup> diversos índices topológicos definidos  $\chi_T$ ,<sup>29,30</sup> y el índice de Kóvats de las moléculas polares en polietileno.<sup>40</sup>

Los índices de Kóvats de algunos compuestos se usan de forma habitual en el trabajo analítico, ya que sus valores son independientes de muchas variables como: velocidad de flujo, tamaño de la columna, volumen muerto, % fase estacionaria, área de contacto, etc.. Sus valores  $I_x$ , son solo dependientes de las características propias del soluto, las características de la fase estacionaria y de la temperatura.

Las diferencias entre los índices de Kóvats,  $I_S$ , de un patrón polar sobre una columna S, y los índices de Kóvats de referencia,  $I_{PE}$  (índices de  $\text{CH}_2$ ), medidos sobre la columna de PE, es una medida del carácter polar de la columna S y refleja la interacción específica de ese patrón polar en particular sobre dicha columna. Éste es el incremento de los índices de Kóvats,  $\Delta I$ , y viene dado por:

$$\Delta I = I_S - I_{PE} \quad (25)$$

Como ejemplo representamos en la figura 30 los valores de energía libre de adsorción de los alcanos y patrones polares, frente a sus valores de:  $\text{Log } P^0$ , refractividad molecular  $P_D$ , el parámetro de Schultz,  $a (\gamma_L^d)^{1/2}$ , y el  $n^\circ$  equivalente de  $\text{CH}_2$  ( $I_{PE}$ ) para columna en estudio con resina cianoéster a 60°C.

---

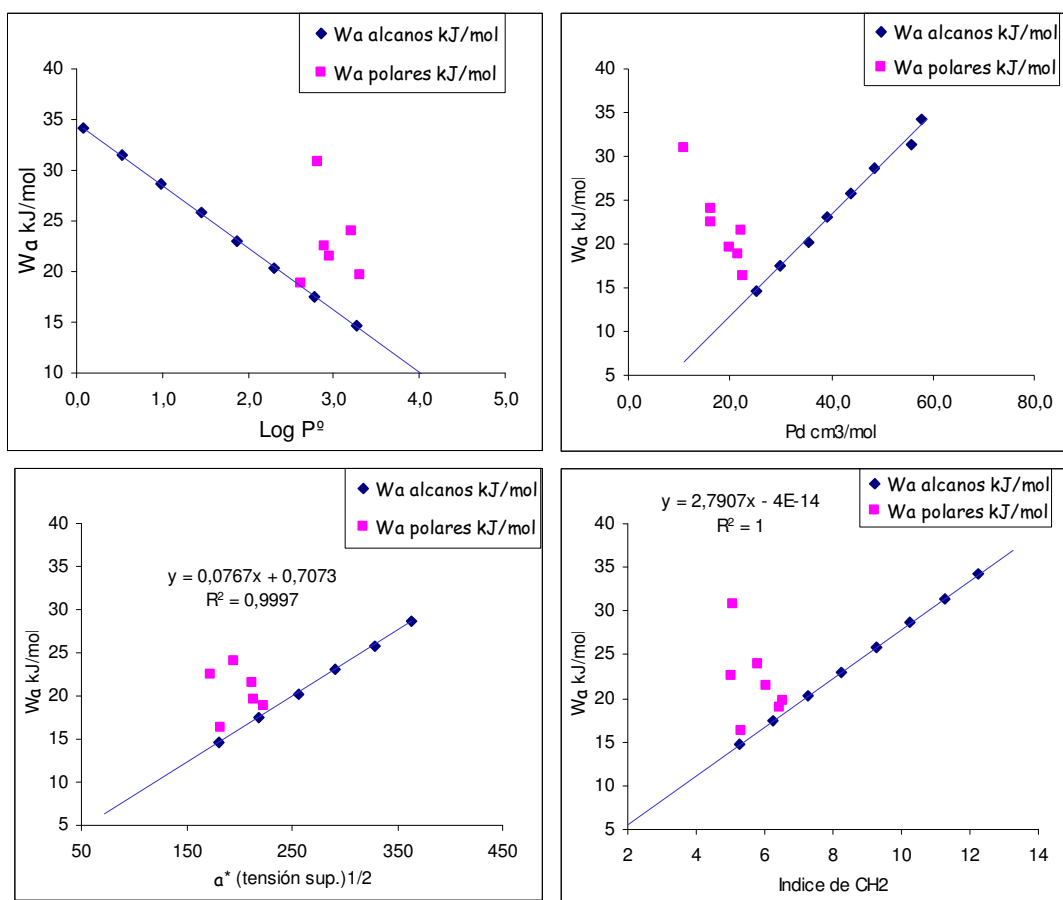
<sup>26</sup> D.T. Sawyer, D.J. Brookman, *Anal. Chem*, 40,1847 (1968)

<sup>27</sup> S. Dong, M. Brendlé, J.B. Donnet, *Chromatog.*, 28, 489 (1989)

<sup>28</sup> J.B. Donnet, S.J. Park, H. Balard, *Chromatog.*, 31, 434 (1991)

<sup>29</sup> E. Brendlé, E. Papirer, *J. Colloid Interface Sci.*, 194, 207 (1997)

<sup>30</sup> E. Papirer, E. Brendlé, *J.Chim. Phys.*, 95, 122 (1998)



**Figura 30.- Representación la energía libre de adsorción de alcanos y patrones polares, según diferentes métodos de la bibliografía.**

La filosofía de estos métodos consiste en admitir que una molécula con un valor determinado de la *magnitud característica*, se adsorbe con un *trabajo dispersivo de adsorción* igual al del miembro de la serie homóloga de los alcanos con el mismo valor de la *magnitud característica*.

Por tanto, calculamos la componente específica de la energía de adsorción para cada patrón polar según:

$$W_a^{sp} = W_a - W_a^d \quad (26)$$

donde  $W_a^d$  se calcula llevando a la recta de los alcanos el valor de esta *magnitud característica* (abscisa) de cada soluto polar. El valor de la ordenada en ese punto, es  $W_a^d$ , éste valor es diferente según el método aplicado y la magnitud característica utilizada en cada caso para el cálculo. A título de ejemplo se muestra el desglose de  $W_a$  en sus componentes dispersiva y específica, en una columna de resina cianoéster curada, donde las medidas de IGC se hacen a 60° C.

Magnitud característica	Log P <sup>e</sup>		$a^*(\gamma_L^d)^{1/2}$		P <sub>D</sub>		I <sub>PE</sub>	
	W <sub>a</sub> <sup>d</sup> kJ/mol	W <sub>a</sub> <sup>sp</sup> kJ/mol	W <sub>a</sub> <sup>d</sup> kJ/mol	W <sub>a</sub> <sup>sp</sup> kJ/mol	W <sub>a</sub> <sup>d</sup> kJ/mol	W <sub>a</sub> <sup>sp</sup> kJ/mol	W <sub>a</sub> <sup>d</sup> kJ/mol	W <sub>a</sub> <sup>sp</sup> kJ/mol
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	14,69	0	14,69	0	14,69	0	14,69	0
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	17,49	0	17,49	0	17,49	0	17,49	0
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	20,28	0	20,28	0	20,28	0	20,28	0
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	23,07	0	23,07	0	23,07	0	23,07	0
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	25,86	0	25,86	0	25,86	0	25,86	0
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	28,65	0	28,65	0	28,65	0	28,65	0
CHCl <sub>3</sub>	18,61	0,28	17,88	1,01	12,94	5,95	17,99	0,90
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	16,94	5,61	13,95	8,60	9,75	12,80	14,08	8,47
CH <sub>3</sub> COOEt	16,55	4,92	17,01	4,47	13,42	8,05	16,94	4,54
Et <sub>2</sub> O	18,63	-2,28	14,67	1,68	13,54	2,80	14,77	1,57
THF	14,33	5,36	17,08	2,61	11,98	7,71	18,25	1,44
CH <sub>3</sub> CN	17,41	13,47			6,67	24,21	14,15	16,73
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	14,94	9,02	15,71	8,25	9,75	14,21	16,17	7,79

**Tabla 7- Desglose de W<sub>a</sub> en componente dispersiva W<sub>a</sub><sup>d</sup> y componente específica W<sub>a</sub><sup>sp</sup> de los solutos inyectados en una columna de resina de cianoéster a 60°C, aplicando diferentes métodos de cálculo de la bibliografía.**

Como se observa en la tabla 7, a excepción de los métodos de Schultz ( $(a^*(\gamma_L^d)^{1/2})$ ) y de Gutiérrez ((I<sub>PE</sub>)) que arrojan resultados muy similares, el desglose de energía de adsorción dispersiva y polar de cada patrón, es muy dispar si comparamos los distintos métodos de cálculo.

Con los valores de W<sub>a</sub><sup>sp</sup>, se calculan las constantes ácidas y básicas de la superficie en estudio. Las moléculas polares que se eligen como patrones para la evaluación del carácter ácido o básico de la fase estacionaria sólida que se desea estudiar, son *compuestos volátiles* con carácter *ácido*, *anfótero* o *básico*, tales como cloroformo, acetona, acetato de etilo, éter dietílico, cloruro de metileno, tetrahidrofurano, acetonitrilo etc.. con características ácido-base descritas y cuantificadas en la bibliografía.

Se encuentran valores de DN (carácter de donador electrónico) y valores de AN (carácter de aceptor electrónico) de las moléculas antes citadas, entre otras, publicados por Gutmann y col.<sup>31</sup> Los valores de DN son la energía de enlace coordinado entre un átomo donador y el Sb del SbCl<sub>5</sub>. Su valor está expresado en Kcal/mol. Los valores de AN derivan de los desplazamientos relativos de la banda NMR del <sup>31</sup>P en Et<sub>3</sub>PO, cuando éste se disuelve en las distintas especies ácidas. Su valor está

<sup>31</sup> V. Gutmann. *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*. Plenum. New York (1978)

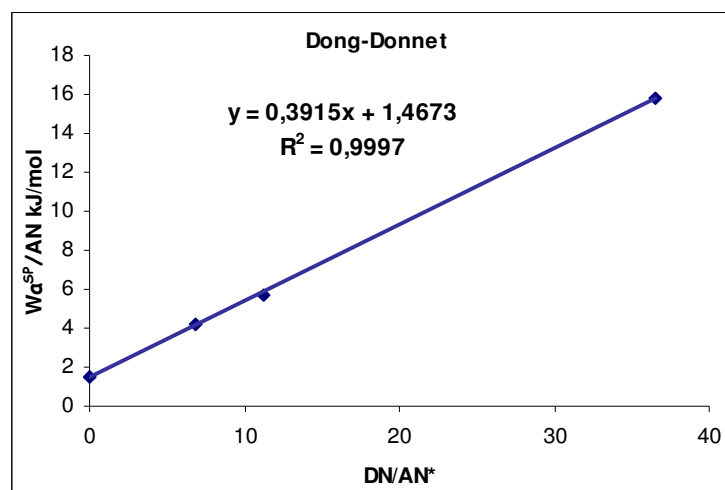
expresado en un número adimensional. Riddle y Fowkes,<sup>32</sup> hicieron correcciones de los valores de AN dados por Gutmann originalmente, considerando la contribución que aportaba la parte no polar de las moléculas a los desplazamientos químicos.

Si los valores de AN y DN no se normalizan a una escala común, los cálculos que con ellos se deriven, resultarán faltos de significado físico. Por ello, Mukhopadhyay,<sup>33</sup> propone una normalización de las escalas de AN y DN considerando el valor DN de Et<sub>3</sub>PO (que es el compuesto de referencia de los valores de AN), y cuyo valor de DN es de 40 Kcal/mol. Con esto, los valores de DN pueden recalcularse en la escala adimensional de los AN, o los valores de AN en la escala de los DN en Kcal/mol.

La energía libre de interacción específica, en la mayoría de los trabajos de la bibliografía, aplica la expresión más simple de las propuestas,

$$Wa^{sp} = (K_{as})DN_{patrón} + (K_{bs})AN_{patrón} \quad (27)$$

donde  $K_{as}$  y  $K_{bs}$  representan el carácter ácido-básico de la fase estacionaria en estudio. Estas constantes se pueden obtener representando los valores calculados de  $Wa^{sp}$  de cada patrón polar, dividido por el correspondiente valor de AN, ( $Wa^{sp} / AN$ ) frente a  $DN/AN$ . La recta que resulta de esta representación proporciona una pendiente que es  $K_{as}$  y una ordenada en el origen que es  $K_{bs}$ . Como ejemplo se muestra, en la figura 31 una de estas gráficas que llevan al cálculo de  $K_a$  y  $K_b$  del sólido en estudio.



**Figura 31.- Representación  $Wa^{sp} / AN$  frente  $AN/DN$  sobre una resina cianoéster a 50°C, usando la refractividad molecular,  $P_D$  de los patrones polares como magnitud característica (Dong-Donnet).**

<sup>32</sup> F.L. Riddle, Jr, F.M. Fowkes, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 3259 (1990)

<sup>33</sup> P.Mukhopadhyay, H.P. Schreiber, *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 100, 47 (1995)

A nuestro juicio, todos estos métodos adolecen de fundamentales inconvenientes:

1. No es cierto que para un mismo valor de las *magnitudes características*, un soluto polar tenga la misma capacidad de interacción dispersiva que el correspondiente alcano.
2. Los valores de  $W\alpha^{SP}$  son en consecuencia muy bajos respecto a los  $W\alpha^d$ .
3. Los distintos métodos descritos proporcionan valores de las constantes diferentes, pero se ha encontrado utilidad cuando se comparan los valores obtenidos por un determinado método sobre distintos sólidos. En todos los métodos referenciados hasta ahora los valores obtenidos de las constantes ácida o básica se obtienen en unas unidades no relacionadas con el valor de la componente de London  $\gamma_S^d$  que se calcula con la inyección de los alcanos.
4. Los valores de  $K_a$  y  $K_b$  obtenidos por estos métodos no se pueden relacionar con las componentes de London halladas con la serie de los alcanos, por lo que no se obtienen datos del grado de polaridad de las superficies.
5. Es necesario obtener valores de AN y DN en unidades de adsorción cromatográfica si se quieren valores de  $K_a$  y  $K_b$  realistas de las superficies.<sup>34</sup>

Nosotros hemos desarrollado un método que conecta los valores de la componente de London hallada con los alcanos, con los valores de componentes ácida o básica de la energía superficial de un sólido, mediante la conversión de los valores AN y DN de la bibliografía a valores de energía de adsorción cromatográfica. Todo ello se hace incluyendo en los cálculos de las energías de interacción, las interacciones de Debye, que en todos los demás métodos son ignoradas, y tomando un material patrón de referencia no polar. Esta propuesta se presentó en el Simposio Internacional de Cromatografía que se celebró en París en octubre de 2004.<sup>35</sup>

---

<sup>34</sup> M.C.Gutiérrez, S.Osuna, I.Baráibar, *J.Chromatography A*, 1087, 142-149 (2005)

<sup>35</sup> M.C.Gutiérrez, I.Baráibar, S.Osuna, "Novel Approach for Inverse Gas Chromatography" ISC-04, Paris, (2004)

En este trabajo se proporcionan, a título comparativo, los resultados obtenidos con los métodos tradicionales de Saint Flour-Papirer ( $\text{Log } P^{\circ}$ ) y Dong-Donnet ( $P_D$ ). Los valores más representativos se obtienen con el método desarrollado por nosotros.<sup>74</sup>

**En esta tesis usamos una columna de referencia de PE con la que:**

- **Se calcula la componente de London del grupo  $\text{CH}_2$  que es a su vez igual a la del PE, en  $\text{mJ/m}^2$ , aceptando el valor de  $6\text{Å}^2$  como área de contacto de dicho grupo.**
- **Se propone una expresión para las interacciones dipolo-dipolo inducido, derivada de la recta experimental de Debye (ver más adelante) aceptando los valores de DN/AN dados en la bibliografía.**
- **Se calculan los valores de AN y DN de los solutos polares, en unidades de adsorción cromatográfica ( $I_{PE}$ ).**

**Por eso en este trabajo no adoptamos ninguno de los métodos descritos, sino el desarrollado por Gutiérrez y col<sup>74</sup> en el que se tienen en consideración las interacciones de Debye, entre los alcanos y las superficies sólidas polares, ó entre las moléculas volátiles polares utilizadas como patrones y el patrón sólido apolar de PE. Estas interacciones se ignoran en todos los métodos descritos anteriormente.**