

## **IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 1. REINTERPRETACIÓN DEL SIGNIFICADO DE LA COMPONENTE DE LONDON $\gamma_s^d$

La obtención de un minucioso mapeo de una superficie de estudio, calculando los sitios polares y apolares de ésta, su capacidad de reacción y comportamiento esperado frente a distintos disolventes y compuestos, y el cálculo total de su energía superficial es el principal objetivo de la aplicación de la técnica de IGC. Hasta ahora los valores de AN y DN venían en unidades que nada tenían que ver con las unidades de  $\gamma^d$  de los alcanos utilizados para la determinación de la componente de London de la superficie,  $\gamma_s^d$ . Por este motivo sólo podemos utilizar la relación DN/AN de los patrones polares de la bibliografía, que sí asumimos aplicable pues aceptamos que se han llevado ambas magnitudes a la misma escala de medida según se explica en los antecedentes. El desarrollo de un nuevo método de cálculo para la obtención de  $K_a$  y  $K_b$  en la misma escala energética que la componente dispersiva de London ha sido el principal resultado obtenido. Éste método nos ha permitido corregir la tradicional componente de London teniendo en cuenta, las hasta ahora ignoradas, interacciones de Debye.

Como se ha indicado en los antecedentes de esta tesis, los métodos tradicionales de evaluación de superficies por IGC permiten un cálculo de la componente de London ( $\gamma_s^d$ ) midiendo la energía de adsorción cromatográfica del grupo  $\text{CH}_2$ , y aprovechando la linealidad del  $\ln V_r$  de los términos de la serie frente al número de carbonos en la molécula. No obstante, al ignorarse en ellos las interacciones de Debye, estos valores arrojan resultados no realistas, tales como que el PE tiene un valor de  $\gamma_s^d$  superior al de superficies con grupos activos claramente más energéticos que las cadenas alquílicas de éste.

No ocurre así con la nuestra metodología, donde las componentes ácida y básica de la superficie interactúan débilmente con los alcanos (Debye), dando un valor de  $\gamma_s^d$  muy discreto, pero que proviene de puntos activos energéticos capaces de interactuar intensamente con los patrones ácidos y básicos utilizados para este estudio. Esto se ve reflejado en la cuantificación de la componente polar de la energía superficial, muy superior a lo que se deduce de su interacción con la serie de los alcanos, tal y como se pone de manifiesto con los siguientes resultados recopilados en la tabla 18.

Material	$\gamma_s^d$ mJ/m <sup>2</sup>	Escala Gutmann DN/AN			Escala Riddle-FowkesDN/AN		
		Componente apolar	Componente polar	Energía superficial total	Componente apolar	Componente polar	Energía superficial total
		mJ/m <sup>2</sup>			mJ/m <sup>2</sup>		
PE 50 <sup>º</sup>	45	45	0	45	45	0	45
CIANO 50 <sup>º</sup>	34	0	140	140	0	140	140
BVFE1 50 <sup>º</sup>	33	1	133	134	1	133	134
BVFE2 50 <sup>º</sup>	38	0	202	202	0	201	201
FUY 50 <sup>º</sup>	29	0	130	130	0	129	129
Epoxi 8552 50 <sup>º</sup>	28	0	132	132	0	131	131
Epoxi 3501 50 <sup>º</sup>	28	3	119	122	3	119	122

**Tabla 18.- Componentes apolar-polar y energía superficial total de distintos materiales, comparación con la  $\gamma_s^d$ .**

## **2. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE PE**

El polietileno es en este trabajo, tal y como ya hemos repetido en varias ocasiones, nuestro material de referencia. Es químicamente inerte y un polímero de cadena lineal no ramificada. En la tabla 19 se recogen los datos calculados en PE de acuerdo con nuestra metodología.

La figura 47 y todas las análogas que se muestran a continuación junto a las tablas de resultados de los distintos materiales, son la correlación de las adsorciones de cada patrón polar medidas experimentalmente ( $W_a \text{ exp}$ ) frente a las adsorciones deducidas tras el cálculo de  $K_a$  y  $K_b$  mediante el sistema de  $n$  ecuaciones, con los valores de AN y DN propuestos en nuestro método ( $W_a \text{ teórico}$ ). Siendo el PE el material sólido de referencia elegido, el ajuste que se observa en esta figura es prácticamente perfecto.

Cálculos DN/AN escala Gutmann con 10 patrones polares					
Material	mJ/m <sup>2</sup>	mJ/m <sup>2</sup>			
	Componente de London	Cte. apolar $\gamma_s^d$	Cte. ácida $K_a$	Cte. básica $K_b$	Energía superficial total
PE 50°C	45	45	0	0	45
PE 70°C	40	40	0	0	40
PE 90°C	35	35	0	0	35
Cálculos DN/AN escala Riddle-Fowkes con 10 patrones polares					
Material	mJ/m <sup>2</sup>	mJ/m <sup>2</sup>			
	Componente de London	Cte. apolar $\gamma_s^d$	Cte. ácida $K_a$	Cte. básica $K_b$	Energía superficial total
PE 50°C	45	45	0	0	45
PE 70°C	40	40	0	0	40
PE 90°C	35	35	0	0	35

Tabla 19.- Componentes de la energía superficial del PE en mJ/m<sup>2</sup>.

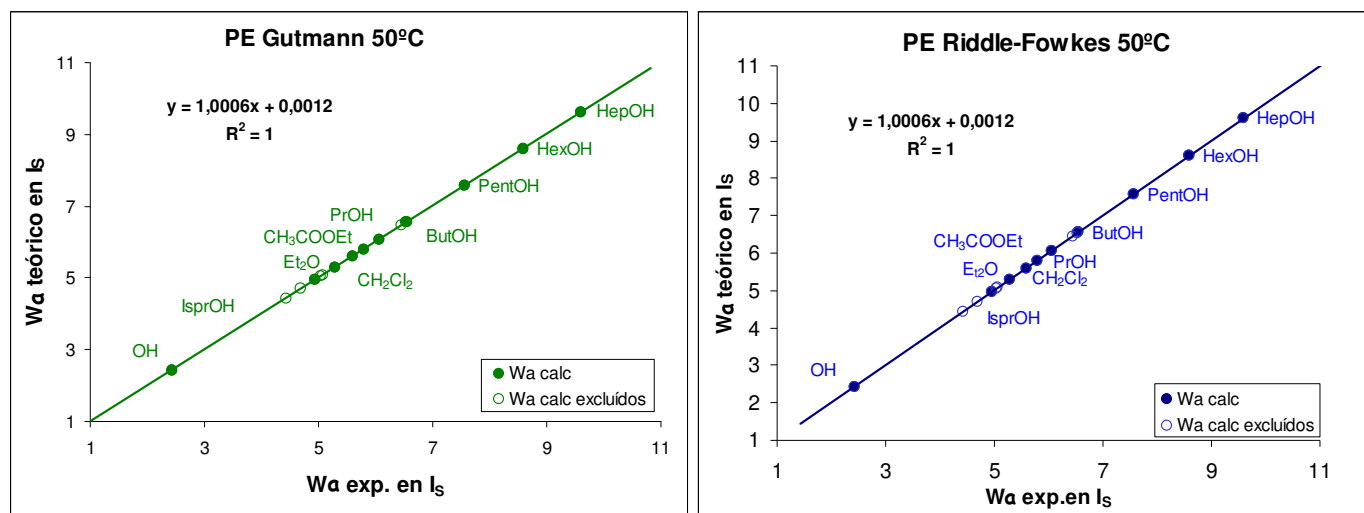


Figura 47.- Concordancia entre los valores teóricos y experimentales en PE, patrón de referencia.

Se puede observar que con este método las componentes ácida y básica de la superficie de PE medidas a varias temperaturas son cero, tal y como cabría esperar. Esto sin embargo no ocurre con los métodos tradicionales (tabla 20).

PE-Riddle-Fowkes						
T <sup>a</sup>	K <sub>a</sub>			K <sub>b</sub>		
	Nosotros	Papirer	Dong-Donnet	Nosotros	Papirer	Dong-Donnet
	mJ/m <sup>2</sup>	Unidades arbitrarias		mJ/m <sup>2</sup>	Unidades arbitrarias	
PE 50°C	0	0,26	0,37	0	-1,77	0,01
PE 70°C	0	0,24	0,33	0	-1,58	0,01
PE 90°C	0	0,20	0,30	0	-1,36	0,01

Tabla 20.- Resultados comparativos de métodos tradicionales y nuestro método.

### **3. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LA RESINA CIANOESTER**

Los grupos funcionales predominantes en la resina cianoéster son: los anillos de triazina, los grupos éter y los bifenoles sustituidos, por lo que se puede esperar una componente básica notable. No obstante, las columnas se han preparado por depósito del extracto de preimpregnando sobre bolas de vidrio con grupos –SiOH de carácter ácido en la superficie. Además están presentes aditivos, catalizadores, etc.. Entre éstos, abundan los fenoles, que pueden proporcionar también un carácter ácido. Los resultados obtenidos muestran una superficie de carácter anfótero con ligera predominancia de los puntos básicos sobre los ácidos. En la tabla 21 se recogen los datos calculados en la columna con resina cianoéster usando un sistema de 10 ecuaciones.

En la figura 48, se observa que la concordancia entre datos experimentales ( $W_a \text{ exp}$ ) y teóricos ( $W_a \text{ teórico}$  deducidas tras el cálculo de  $\gamma_s^d$ ,  $K_a$ ,  $K_b$  mediante el sistema de 10 ecuaciones), son muy buenos para los 10 patrones polares utilizados. Se observa que el MeOH, EtOH y CH<sub>3</sub>CN quedan mucho más retenidos experimentalmente ( $W_a \text{ exp} \gg W_a \text{ teórico}$ ), fenómeno que se repite en varios materiales de estudio, y que pensamos podría estar relacionado con la formación de enlaces de hidrógeno, tal y como explicaremos más adelante.

Cálculos DN/AN escala Gutmann con 10 patrones					
Material	mJ/m <sup>2</sup>		mJ/m <sup>2</sup>		
	Componente de London	Cte. apolar $\gamma_s^d$	Cte. ácida $K_a$	Cte. básica $K_b$	Energía superficial total
CIANO 45°C	34	0	55	84	139
CIANO 50°C	34	0	55	85	140
CIANO 60°C	35	0	62	88	150
CIANO 65°C	33	0	58	87	145
CIANO 70°C	35	0	64	76	141

Cálculos DN/AN escala Riddle-Fowkes con 10 patrones					
Material	mJ/m <sup>2</sup>		mJ/m <sup>2</sup>		
	Componente de London	Cte. apolar $\gamma_s^d$	Cte. ácida $K_a$	Cte. básica $K_b$	Energía superficial total
CIANO 45°C	34	0	59	80	139
CIANO 50°C	34	0	59	81	140
CIANO 60°C	35	0	65	85	150
CIANO 65°C	33	0	61	84	145
CIANO 70°C	35	0	65	75	141

Tabla 21.- Componentes de la energía superficial de la resina cianoéster en mJ/m<sup>2</sup>.

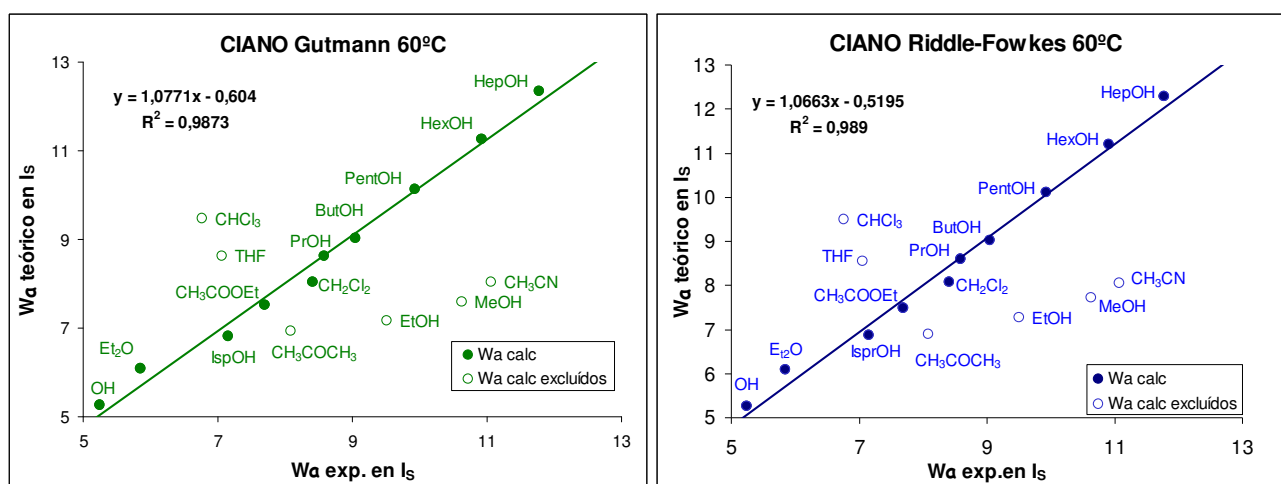


Figura 48.- Concordancia entre los valores teóricos y experimentales en la columna de resina cianoéster a 60C.

Otro punto de consideración es que el  $\text{CHCl}_3$  sistemáticamente da un valor experimental inferior al calculado ( $W_a \text{ exp} < W_a \text{ teórico}$ ), lo que nos lleva a concluir que, los valores de AN, DN y  $\gamma_s^d$  que hemos propuesto para este patrón polar deben revisarse. Sin embargo, en el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en casi todas las muestras (tal y como veremos) hay una buena concordancia entre los valores experimentales y los teóricos, tal y como se observa en la figura 48 para esta resina.

CIANO-Riddle-Fowkes						
T <sup>a</sup>	K <sub>a</sub>			K <sub>b</sub>		
	Nosotros	Papirer	Dong-Donnet	Nosotros	Papirer	Dong-Donnet
	mJ/m <sup>2</sup>	Unidades arbitrarias		mJ/m <sup>2</sup>	Unidades arbitrarias	
CIANO 45°C	59	0,30	0,40	80	0,23	1,82
CIANO 50°C	59	0,29	0,39	81	-0,09	1,47
CIANO 60°C	65	0,26	0,36	85	0,27	1,81
CIANO 65°C	61	0,38	0,47	84	0,05	1,52
CIANO 70°C	65	0,20	0,29	75	0,29	1,76

Tabla 22.- Resultados comparativos de métodos tradicionales y nuestro método.

#### **4. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LA COLUMNA CON RESINA FENÓLICA SOPORTADA SOBRE BOLITAS DE VIDRIO (BVFE1)**

Los grupos funcionales predominantes en la resina fenólica son: grupos hidroxilo unidos a anillos aromáticos sustituidos, grupos éter de grupos bencílicos y el anillo aromático en sí, por lo que se puede esperar una componente básica considerable. Estas resinas fenólicas son de tipo resol, que se han preparado por catálisis básica utilizando NaOH, HMTA, BaOH y trietilamina para su obtención. La columna se ha preparado por depósito del extracto de preimpregnando sobre bolas de vidrio. Los resultados obtenidos muestran un carácter muy básico. En la tabla 23 se recogen los datos calculados en la columna con resina fenólica usando un sistema de 8 ecuaciones.

En la figura 49, se observa que la concordancia entre datos experimentales ( $W_a \text{ exp}$ ) y teóricos ( $W_a \text{ teórico}$  deducidas tras el cálculo de  $\gamma_s^d$ ,  $K_a$ ,  $K_b$  mediante el sistema de 8 ecuaciones), son muy buenos para los 8 patrones polares utilizados. El MeOH y  $\text{CH}_3\text{CN}$  quedan más retenidos experimentalmente ( $W_a \text{ exp} \gg W_a \text{ teórico}$ ), como ocurría en la resina cianoéster, fenómeno probablemente asociado a los enlaces de hidrógeno.



Cálculos Gutmann DN/AN con 8 patrones					
Material	mJ/m <sup>2</sup>	mJ/m <sup>2</sup>			Energía superficial total
	Componente de London	Cte. apolar $\gamma_s^d$	Cte. ácida $\nu$	Cte. básica $\kappa$	
BVFE1 40°C	31	3	33	79	115
BVFE1 50°C	33	1	36	97	134
BVFE1 60°C	33	2	46	82	129
BVFE1 70°C	33	3	46	80	129
BVFE1 80°C	41	1	52	114	167

Cálculos Riddle-Fowkes DN/AN con 8 patrones					
Material	mJ/m <sup>2</sup>	mJ/m <sup>2</sup>			Energía superficial total
	Componente de London	Cte. apolar $\gamma_s^d$	Cte. ácida $\nu$	Cte. básica $\kappa$	
BVFE1 40°C	31	3	39	73	115
BVFE1 50°C	33	1	45	89	134
BVFE1 60°C	33	2	50	77	129
BVFE1 70°C	33	2	50	77	129
BVFE1 80°C	41	1	59	107	167

Tabla 23.- Componentes de la energía superficial de la columna con bolitas de vidrio impregnadas con resina fenólica en mJ/m<sup>2</sup>.

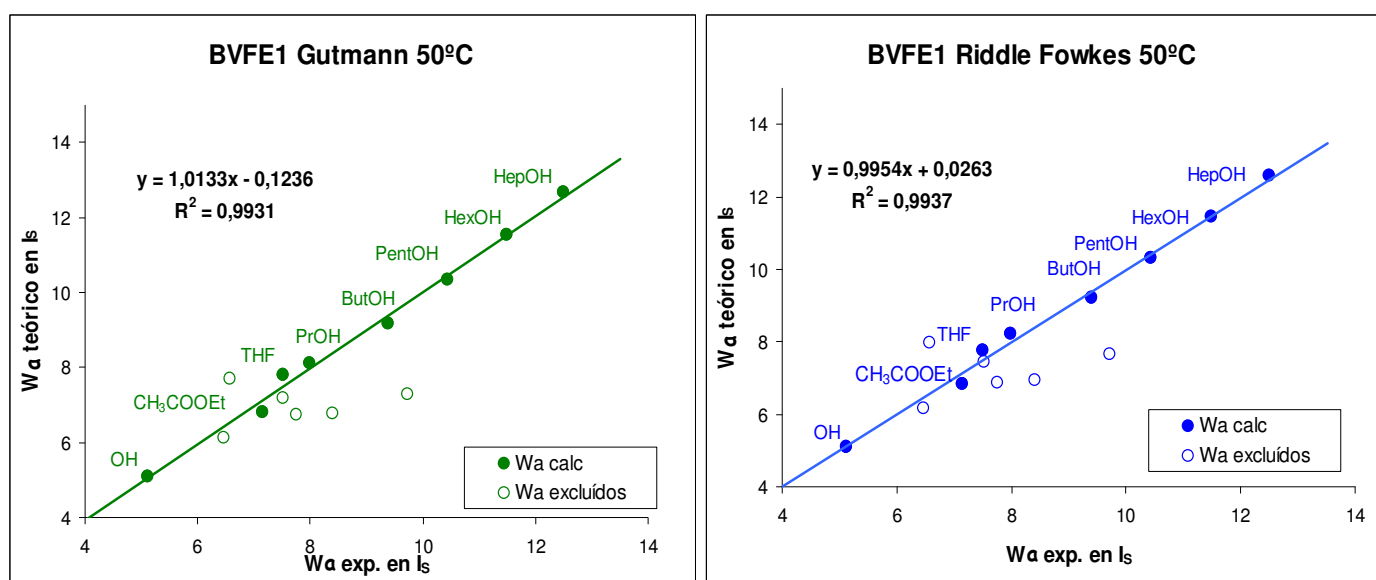


Figura 49.- Concordancia entre los valores teóricos y experimentales en la columna de resina fenólica BVFE1 a 50°C.

Resina BVFE1 -Riddle-Fowkes						
T <sup>a</sup>	K <sub>a</sub>			K <sub>b</sub>		
	Nosotros	Papirer	Dong-Donnet	Nosotros	Papirer	Dong-Donnet
	mJ/m <sup>2</sup>	Unidades arbitrarias		mJ/m <sup>2</sup>	Unidades arbitrarias	
BVFE1 40 °C	39	0,36	0,46	73	-0,71	0,83
BVFE1 50 °C	45	0,35	0,45	89	-1,11	0,43
BVFE1 60 °C	50	0,37	0,46	77	-1,03	0,47
BVFE1 70 °C	50	0,39	0,48	77	-0,20	1,25
BVFE1 80 °C	59	0,36	0,45	107	-0,46	1,09

Tabla 24.- Resultados comparativos de métodos tradicionales y nuestro método.

## **5. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LA COLUMNA CON RESINA FENÓLICA SOPORTADA SOBRE BOLITAS DE VIDRIO (BVFE2)**

La columna nombrada BVFE 2 contiene el mismo material que la BVFE1, tal y como se ha detallado en la descripción de los materiales utilizados. La diferencia entre ambas, es la longitud de la columna (BVFE 1 < BVFE 2) y la cantidad de relleno, que en BVFE 2 es 3 veces mayor que en BVFE1. No deberíamos observar diferencias en los valores totales de la energía de adsorción, pero experimentalmente vemos lo contrario. En este caso los resultados muestran una resina extremadamente básica, tal y como corresponde con los grupos libres superficiales. Lo que nos lleva a concluir, que en BVFE1 no sólo teníamos menos relleno de resina, puesto que si no los datos deberían ser similares, sino que la impregnación de las bolitas de vidrio que actúan como soporte no era adecuada, lo que dejaba superficie de vidrio libre que ha resultado en una constante de acidez más elevada de lo normal para una resina fenólica tipo resol.

En la figura 50, se observa que la concordancia entre datos experimentales ( $W_a \text{ exp}$ ) y teóricos ( $W_a \text{ teórico}$  deducidas tras el cálculo de  $\gamma_s^d$ ,  $K_a$ ,  $K_b$  mediante el sistema de 10 ecuaciones), son muy buenos para los 10 patrones polares utilizados. El MeOH, EtOH y CH<sub>3</sub>CN quedan más retenidos experimentalmente ( $W_a \text{ exp} \gg W_a \text{ teórico}$ ), como ocurría en la resina cianoéster, fenómeno probablemente asociado a los enlaces de hidrógeno.

<b>Cálculos Gutmann DN/AN con 10 patrones</b>					
<b>Material</b>	<b>mJ/m<sup>2</sup></b>	<b>mJ/m<sup>2</sup></b>			
	<b>Componente de London</b>	<b>Cte. apolar <math>\gamma_s^d</math></b>	<b>Cte. ácida <math>K_a</math></b>	<b>Cte. básica <math>K_b</math></b>	<b>Energía superficial total</b>
<b>BVFE2 40°C</b>	39	0	28	179	<b>207</b>
<b>BVFE2 50°C</b>	38	0	19	183	<b>202</b>
<b>BVFE2 60°C</b>	39	0	25	178	<b>203</b>
<b>BVFE2 70°C</b>	41	0	48	156	<b>204</b>
<b>BVFE2 80°C</b>	35	0	28	146	<b>174</b>
<b>BVFE2 90°C</b>	38	0	45	152	<b>196</b>
<b>BVFE2 110°C</b>	35	0	44	123	<b>167</b>
<b>Cálculos Riddle-Fowkes DN/AN con 10 patrones</b>					
<b>Material</b>	<b>mJ/m<sup>2</sup></b>	<b>mJ/m<sup>2</sup></b>			
	<b>Componente de London</b>	<b>Cte. apolar <math>\gamma_s^d</math></b>	<b>Cte. ácida <math>K_a</math></b>	<b>Cte. básica <math>K_b</math></b>	<b>Energía superficial total</b>
<b>BVFE2 40°C</b>	39	0	47	159	<b>206</b>
<b>BVFE2 50°C</b>	38	0	39	161	<b>201</b>
<b>BVFE2 60°C</b>	39	0	44	158	<b>202</b>
<b>BVFE2 70°C</b>	41	0	61	143	<b>204</b>
<b>BVFE2 80°C</b>	35	0	42	131	<b>173</b>
<b>BVFE2 90°C</b>	38	0	58	138	<b>195</b>
<b>BVFE2 110°C</b>	35	0	53	113	<b>166</b>

Tabla 25.- Componentes de la energía superficial de la resina fenólica en mJ/m<sup>2</sup>.

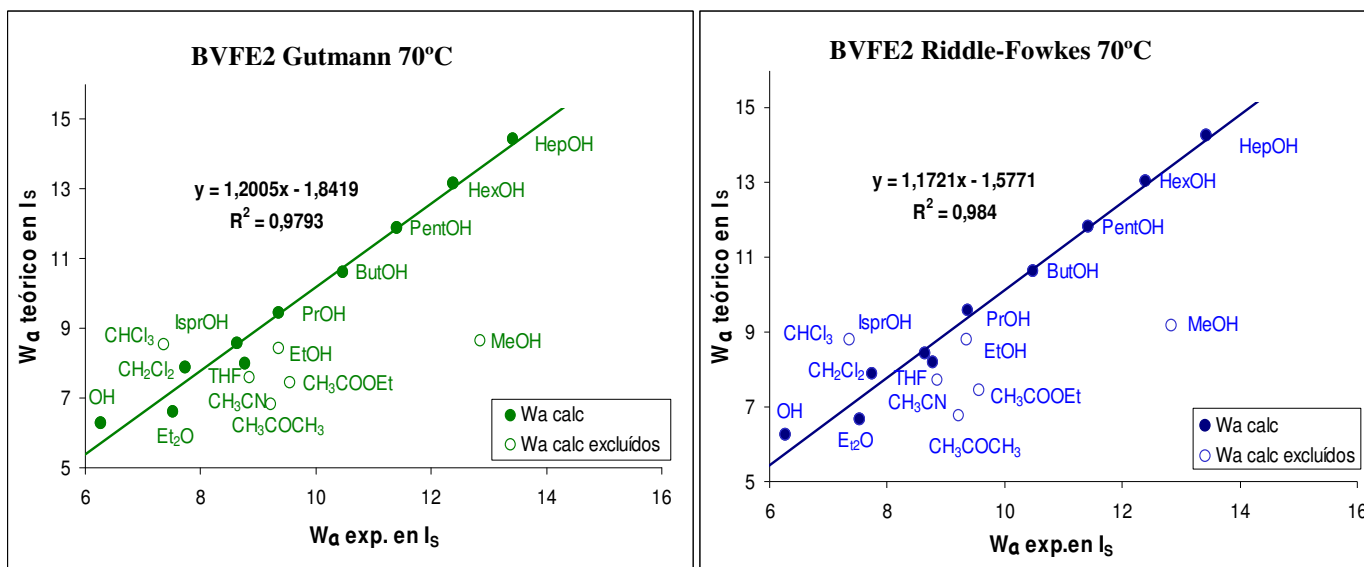


Figura 50.- Concordancia entre los valores teóricos y experimentales en la columna de resina fenólica BVFE2 a 70°C.

Resina Fenólica BVFE2-Riddle-Fowkes						
T <sup>a</sup>	K <sub>a</sub>			K <sub>b</sub>		
	Nosotros	Papirer	Dong-Donnet	Nosotros	Papirer	Dong-Donnet
	mJ/m <sup>2</sup>	Unidades arbitrarias		mJ/m <sup>2</sup>	Unidades arbitrarias	
BVFE2 40°C	47	0,52	0,63	159	0,23	1,96
BVFE2 50°C	39	0,49	0,60	161	0,34	1,99
BVFE2 60°C	44	0,45	0,55	158	0,63	2,23
BVFE2 70°C	61,	0,51	0,60	143	0,64	2,25
BVFE2 80°C	42	0,32	0,41	131	0,61	2,05
BVFE2 90°C	58	038	0,47	138	0,62	2,07
BVFE2 110°C	53	0,33	0,40	113	0,90	2,17

Tabla 26.- Resultados comparativos de métodos tradicionales y nuestro método.

## 6. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LA RESINA FURÁNICA

Los grupos funcionales predominantes en la resina furánica son: grupos éter unidos a anillos furánicos sustituidos, grupos metilénicos y el anillo furánico en sí, por lo que cabría esperar unos resultados puramente básicos. Además en este caso la resina no se ha soportado sobre bolitas de vidrio, simplemente se ha procedido a su curado y posterior pulverización para introducirla en la columna. Los resultados obtenidos muestran un carácter muy básico. En la tabla 27 se recogen los datos calculados con esta resina usando un sistema de 8 ecuaciones.

En la figura 51, se observa que la concordancia entre datos experimentales ( $W_a \text{ exp}$ ) y teóricos ( $W_a \text{ teórico}$  deducidas tras el cálculo de  $\gamma_s^d$ ,  $K_a$ ,  $K_b$  mediante el sistema de 8 ecuaciones), son muy buenos para los 8 patrones polares utilizados. El MeOH, EtOH y CH<sub>3</sub>CN quedan más retenidos experimentalmente ( $W_a \text{ exp} \gg W_a \text{ teórico}$ ), aunque esta retención es notablemente menor que en las resinas cianoéster y fenólicas. Si tal y como creemos, esta retención de los alcoholes más bajos de la serie es debida a los enlaces de hidrógeno, es normal que en la resina furánica esta retención sea menor, puesto que carece de los grupos –OH y –CN presentes en las otras resinas.

Cálculos Gutmann DN/AN con 8 patrones					
Material	mJ/m <sup>2</sup>	mJ/m <sup>2</sup>			Energía superficial total
	Componente de London	Cte. apolar $\gamma_s^d$	Cte. ácida $K_a$	Cte. básica $K_b$	
FUY 35 °C	30	0	37	100	137
FUY 50 °C	29	0	43	87	130
FUY 55 °C	28	0	32	92	125
FUY 60 °C	29	0	44	81	125
FUY 70 °C	29	0	33	88	121
Cálculos Riddle-Fowkes DN/AN con 8 patrones					
Material	mJ/m <sup>2</sup>	mJ/m <sup>2</sup>			Energía superficial total
	Componente de London	Cte. apolar $\gamma_s^d$	Cte. ácida $K_a$	Cte. básica $K_b$	
FUY 35 °C	30	0	45	92	137
FUY 50 °C	29	0	48	81	129
FUY 55 °C	28	0	40	85	125
FUY 60 °C	29	0	49	77	125
FUY 70 °C	29	0	40	81	121

Tabla 27.- Componentes de la energía superficial de la columna con resina furánica en mJ/m<sup>2</sup>.

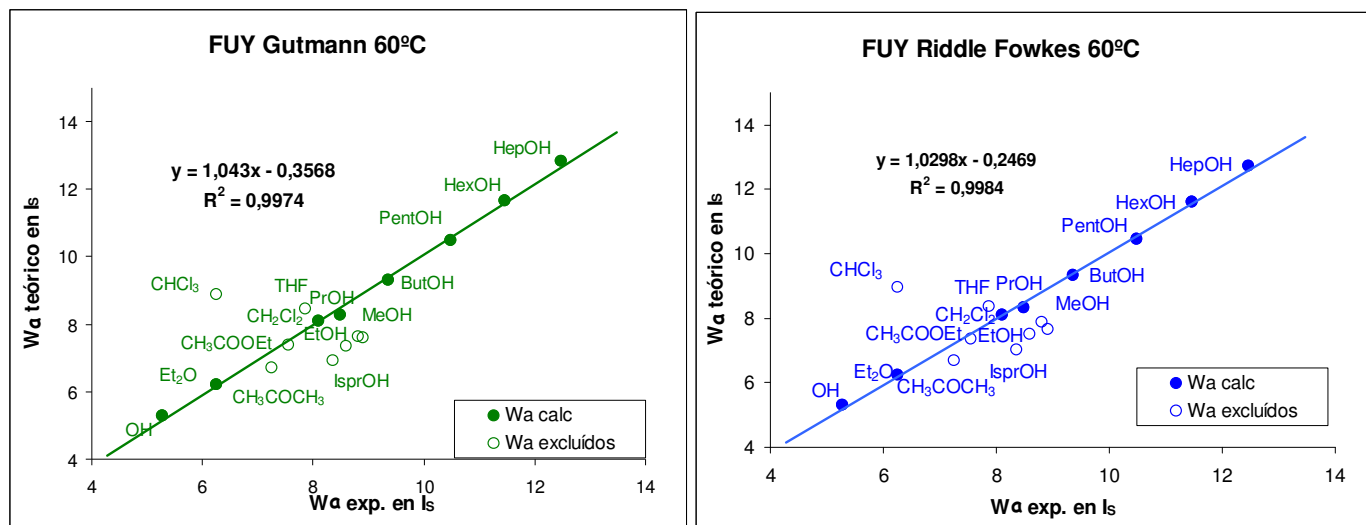


Figura 51.- Concordancia entre los valores teóricos y experimentales en la columna de resina furánica a 60°C.

FUY-Riddle-Fowkes						
T <sup>a</sup>	K <sub>a</sub>			K <sub>b</sub>		
	Nosotros	Papirer	Dong-Donnet	Nosotros	Papirer	Dong-Donnet
	mJ/m <sup>2</sup>	Unidades arbitrarias		mJ/m <sup>2</sup>	Unidades arbitrarias	
FUY 35 °C	45	0,32	0,42	92	-0,15	1,39
FUY 50 °C	48	0,28	0,39	81	-0,18	1,22
FUY 55 °C	40	0,32	0,41	85	-0,08	1,32
FUY 60 °C	49	0,37	0,45	77	-0,85	0,56
FUY 70 °C	40	0,17	0,26	81	-0,10	1,45

Tabla 28.- Resultados comparativos de métodos tradicionales y nuestro método.

## 7. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LAS RESINAS EPOXI

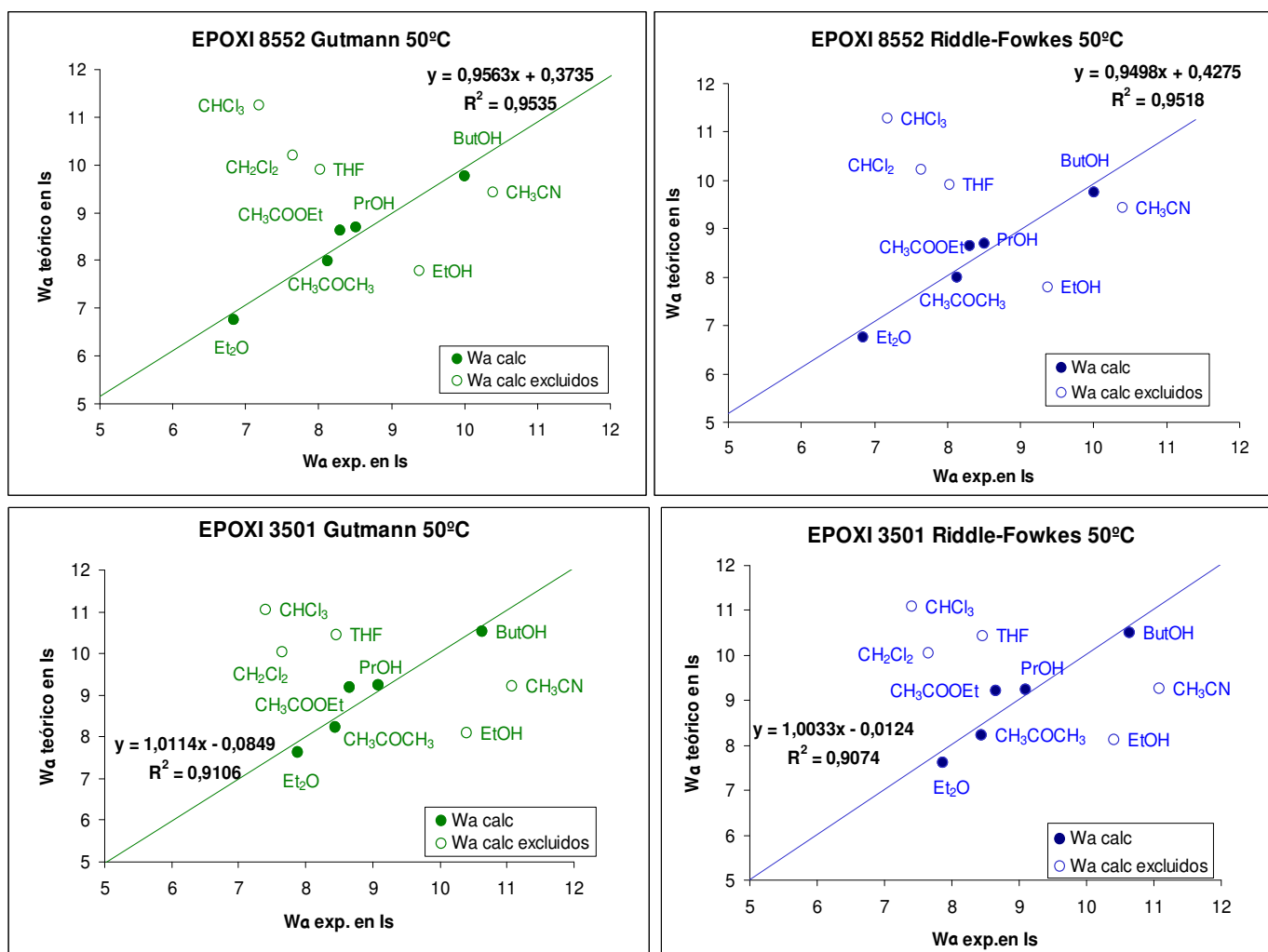
Los grupos funcionales predominantes en las resinas epoxi son: grupos epoxi, grupos éter y grupos amino, por lo que cabría esperar unos resultados menos básicos que en las resinas anteriores, es decir, más cercanos a compuestos anfóteros. Estas columnas se han preparado nuevamente depositando las dos resinas objeto de estudio sobre bolitas de vidrio. Los resultados obtenidos muestran un carácter anfótero tal y como se preveía. En la tabla 29 se recogen los datos calculados con estas resinas usando un sistema de 5 ecuaciones.

Estas resinas epoxi fueron las primeras utilizadas en este trabajo de investigación, por lo que no están estudiadas a tantas temperaturas como las demás ni la serie de los patrones inyectados es tan completa como en los casos anteriores. Por ejemplo, la serie de los alcoholes no se introdujo nada más que hasta el ButOH.

<b>Cálculos Gutmann DN/AN con 5 patrones</b>					
<b>Material</b>	<b>mJ/m<sup>2</sup></b>	<b>mJ/m<sup>2</sup></b>			
	<b>Máx.London</b>	<b><math>\gamma_s^d</math> puro</b>	<b>K<sub>a</sub></b>	<b>K<sub>b</sub></b>	<b>Energía superficial total</b>
<b>3501 50°C</b>	28	3	55	64	<b>122</b>
<b>8552 50 °C</b>	28	0	64	67	<b>131</b>
<b>Cálculos Riddle-Fowkes DN/AN con 5 patrones</b>					
<b>Material</b>	<b>mJ/m<sup>2</sup></b>	<b>mJ/m<sup>2</sup></b>			
	<b>Máx.London</b>	<b><math>\gamma_s^d</math> puro</b>	<b>K<sub>a</sub></b>	<b>K<sub>b</sub></b>	<b>Energía superficial total</b>
<b>3501 50°C</b>	28	3	56	62	<b>122</b>
<b>8552 50 °C</b>	28	0	64	67	<b>131</b>

**Tabla 29.- Componentes de la energía superficial de dos resinas epoxi extraídas de sendos preimpregnados comerciales en mJ/m<sup>2</sup>.**

Las dos resinas epoxi estudiadas proceden de dos preimpregnados comerciales diferentes aunque ambos derivados de DGEBA. Los valores obtenidos para ambas son muy similares salvo que la epoxi 8552, de fabricación más moderna que la 3501, parece tener más grupos activos y por tanto, mayor facilidad de interacción con cualquier fibra con la que vaya a formar un material compuesto.



**Figura 52.- Concordancia entre los valores teóricos y experimentales en las columnas de resinas epoxi a 50°C.**

En la figura 52, se observa que la concordancia entre datos experimentales ( $W_a \text{ exp}$ ) y teóricos ( $W_a \text{ teórico}$  deducidas tras el cálculo de  $\gamma_s^d$ ,  $K_a$ ,  $K_b$  mediante el sistema de 5 ecuaciones), son bastante buenos para los 5 patrones polares utilizados. El EtOH y  $\text{CH}_3\text{CN}$  quedan más retenidos experimentalmente ( $W_a \text{ exp} \gg W_a \text{ teórico}$ ), como ocurría en las resinas cianoéster y furánica.

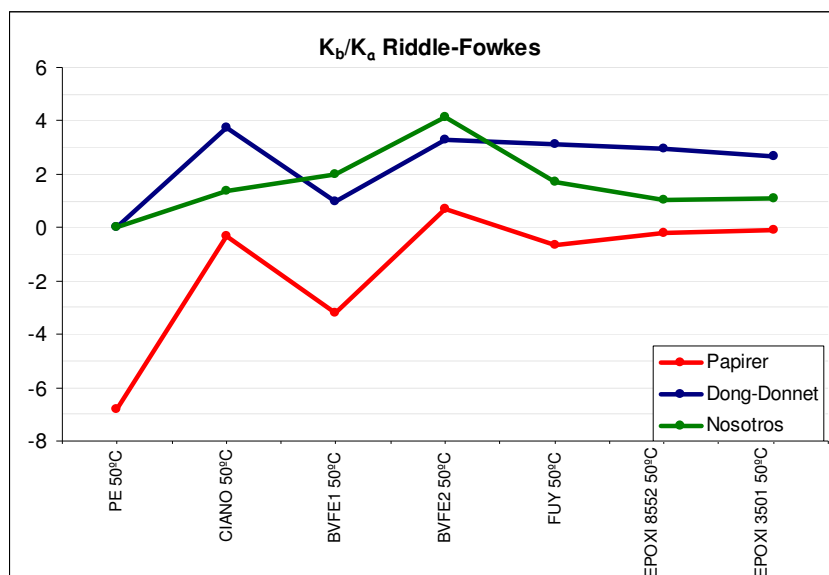
Resinas EPOXI-Riddle-Fowkes con 5 patrones						
$T^a$	$K_a$			$K_b$		
	Nosotros	Papirer	Dong-Donnet	Nosotros	Papirer	Dong-Donnet
	$\text{mJ/m}^2$	Unidades arbitrarias		$\text{mJ/m}^2$	Unidades arbitrarias	
3551 50°C	56	0,42	0,51	62	-0,05	1,37
8552 50°C	64	0,37	0,46	67	-0,07	1,35

**Tabla 30.- Resultados comparativos de métodos tradicionales y nuestro método.**



## 8. COMPARACIÓN DE LOS MÉTODOS TRADICIONALES FRENTE AL MÉTODO PROPUESTO

Ya sabemos que no es posible comparar valores absolutos de  $K_a$  y  $K_b$  de los distintos métodos porque las unidades no son las mismas, pero si se puede comparar la relación entre ellos. En todos los casos hemos determinado  $K_a$  y  $K_b$  con los métodos tradicionales de Papirer y Dong-Donnet, con objeto de poder correlacionar los resultados obtenidos con los nuestros. En la figura 53 observamos la relación de  $K_b/K_a$  en todas la superficies de estudio calculadas con los métodos tradicionales y con el propuesto por nosotros.



**Figura 53.- Comparación de la relación  $K_b/K_a$  de las distintas superficies estudiadas según los métodos tradicionales (Papirer y Dong-Donnet) y nuestro método.**

Es muy difícil de interpretar la relación ácido/base de la superficie con el método de Papirer al dar éste a menudo resultados negativos. Es interesante observar que Dong-Donnet en cambio, se mueve en valores normalmente por encima de cero y de alguna manera es más afín a nuestros resultados. Aún así se observan diferencias significativas. Para Dong-Donnet la resina de cianoéster es la que tiene un carácter más básico de todas las estudiadas, seguida de la fenólica BVFE 2. Mientras que nosotros observamos que las dos resinas fenólicas son más básicas que el resto, aunque BVFE 1 (supuestamente con parte del vidrio al descubierto) arroja un menor valor de basicidad que lo que correspondería a su estructura química. Las resinas cianoéster y furánica muestran valores similares de relación ácido/base y es de destacar, que las 2 epoxi con los mismos grupos son prácticamente anfóteras (misma relación ácido/base). Sin embargo para Dong-Donnet estas resinas epoxi pueden compararse en basicidad a las resinas furánica, cianoéster o fenólica (BVFE 2).

## 9. ANOMALIAS OBSERVADAS EN LOS DATOS EXPERIMENTALES CON LA SERIE DE LOS N-ALCOHOLES COMO PATRONES : PRESENCIA DE ENLACES DE HIDRÓGENO

Las resinas orgánicas estudiadas tienen, por su composición, capacidad de formar enlaces de hidrógeno y éstos juegan un importante papel en la adhesión con los puntos activos del refuerzo en un material compuesto. El particular comportamiento de los miembros más bajos de la serie de los alcoholes es para nosotros una clara evidencia de ello.

Cuando inyectamos la serie de los n-alcoholes en columnas con resinas sólidas con buenos focos dador-aceptor, como átomos de O ó N, existe una tendencia a formar enlaces de hidrógeno. La fuerte electronegatividad del átomo de O de los patrones ROH y la alta polarizabilidad electrónica del átomo de hidrógeno, hacen que el enlace RO-H sea un dipolo particularmente intenso. La atracción electrostática ejercida entre este dipolo y el átomo electronegativo O ó N de la superficie S, permite a este último acercarse tanto al átomo de hidrógeno del enlace RO-H que finalmente resulta en una interpenetración de las nubes electrónicas de los dos sistemas. Esto producirá un alargamiento de los enlaces  $\sigma$  del O-H en el alcohol y la simultánea generación de un pseudoenlace H—superficie S. Así se produce un desplazamiento en los electrones del enlace covalente O-H en el alcohol y de esta manera, se produce una alteración del momento dipolar de la molécula.

Observamos unos patrones de adsorción cromatográfica muy singulares en los miembros más ligeros de la serie homóloga de los alcoholes. Se puede afirmar que si el dipolo OH fuese igual en todos los n-alcoholes, el valor de  $W_a$  de los diferentes términos de la serie deberían formar una línea en función del número de eslabones de la cadena alquílica cuya pendiente sería el valor del  $W_a$  del  $\text{CH}_2$ . Experimentalmente observamos que esto sólo es cierto en los términos superiores de la serie

Una cadena alquílica,  $\text{C}_3\text{-C}_2\text{-C}_1\text{-X}$  unida a un átomo X más electronegativo que el C, produce un desplazamiento de los electrones del enlace covalente  $\sigma$  hacia éste, lo que causa una ligera carga positiva en el átomo  $\text{C}_1$  que a su vez atraerá hacia sí los electrones  $\sigma$  del vecino enlace  $\text{C}_2\text{-C}_1$ , efecto que se propaga a lo largo de la cadena. Este desplazamiento de electrones es permanente y su intensidad decrece drásticamente a medida que crece la distancia al foco. De hecho este fenómeno es de magnitud despreciable a partir del segundo enlace. Este *efecto inductivo* es la causa de que el valor de AN sea más alto en el metanol, algo menor en el etanol y propanol y tiende a un valor constante en el resto de los términos de la serie (ver el apartado 5.1 *Serie homóloga ROH* de esta tesis). Este desplazamiento electrónico hace más débil el enlace O-H con dos consecuencias: una mayor acidez del grupo OH y una mayor capacidad de formar enlaces de hidrógeno con el entorno, en tanto que no hay razón para un cambio en el valor de DN del dipolo OH. Los valores de

AN y DN que se dan en la bibliografía para el metanol, etanol, y butanol apoyan esta hipótesis (ver tabla 14 de esta tesis).

En PE, donde no existe la posibilidad de formación de enlaces de hidrógeno, el *efecto inductivo* de la cadena produce en el MeOH, un incremento de  $W_a$  del grupo OH de 0,87  $I_{PE}$ , en el EtOH este incremento es de 0,13  $I_{PE}$  y es prácticamente 0 en los demás alcoholes de la serie.

En la figura 54 se muestra la adsorción de los miembros de la serie de n-alcoholes en varias resinas estudiadas y en el patrón de referencia, PE.

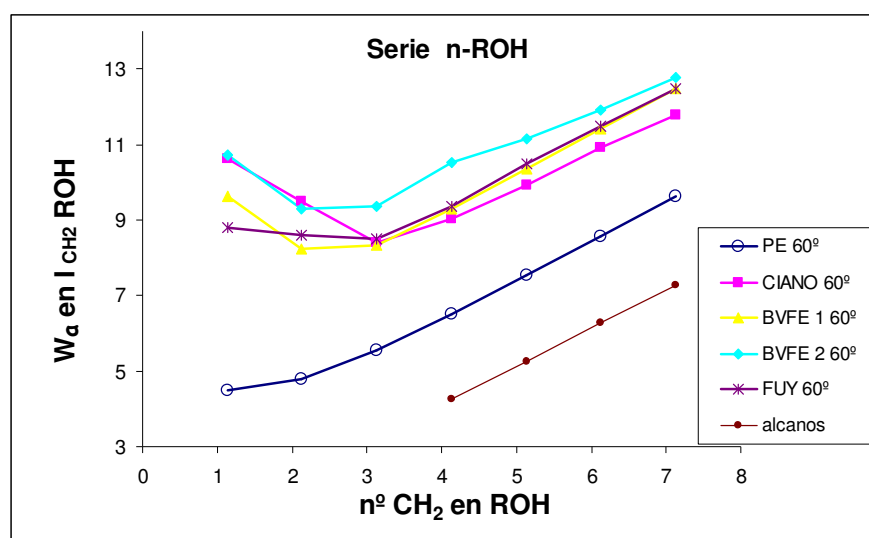


Figura 54.- Retención de los n-alcoholes expresado en índices de CH<sub>2</sub> (Ix) sobre varias resinas de estudio y sobre PE a 60°C.

Lo que podemos observar en esta gráfica es sumamente interesante:

- a) El efecto inductivo de la cadena alquílica sobre el dipolo –OH en metanol, se hace visible en la línea de adsorción de la serie ROH sobre PE.

La línea de adsorción de los términos superiores de la serie ROH, sobre **todas** las resinas estudiadas, se encuentra a una distancia del orden de 4 a 6 unidades de Ix por encima de la misma línea en PE. Esto es un claro indicativo de presencia de grupos polares ácidos y básicos en las resinas, que interaccionan fuertemente con el dipolo –OH de los alcoholes. Por lo que se traducirá en los correspondientes  $K_a$  y  $K_b$  obtenidos.

b) Metanol, etanol y en cierta medida el propanol presentan adsorciones muy superiores a las que les corresponderían teniendo en consideración el *estiramiento* del enlace O-H por el efecto inductivo de la cadena. Interpretamos que este *hiperestiramiento* se debe a que átomos electronegativos como O ó N de las resinas actúan sobre el polarizable H, tirando de él para formar enlaces de hidrógeno instantáneos aumentando así su retención a su paso por las columnas. Es por esto, que nosotros asociamos estos particulares *hiperestiramientos* con la capacidad de estas resinas a formar enlaces de hidrógeno con el entorno, lo cual no deja de ser una **energía superficial específica** de éstas, que indudablemente serán determinantes en su capacidad de asociación con los potenciales refuerzos de un material compuesto.

c) Si se representa  $W_{a\text{OH}}$  de los distintos términos de la serie a partir de la ecuación 39  $W_{a\text{ROH}} = W_{a\text{R}} + W_{a\text{OH}}$  se puede visualizar la capacidad de las distintas resinas de formar enlaces de hidrógeno.

Unificando las unidades de esta adsorción extra, achacable a la formación de enlaces de hidrógeno, y expresando éstas en kJ/mol, obtenemos la siguiente gráfica comparativa entre las resinas:

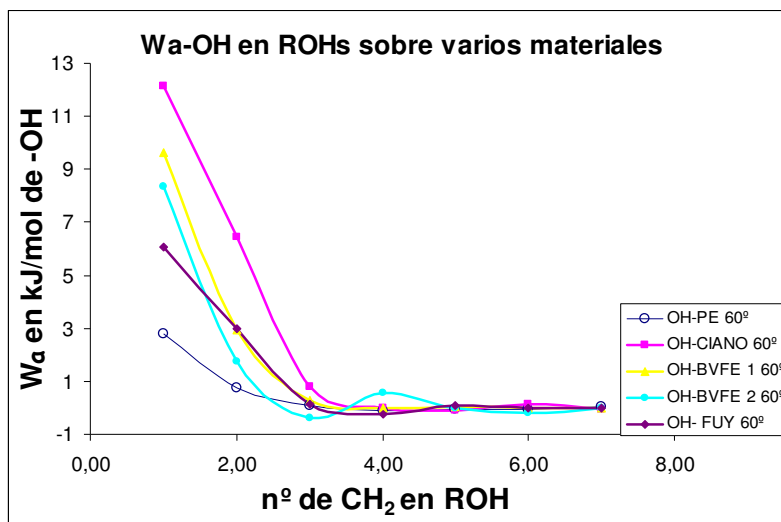


Figura 55.- Representación de  $W_a$  OH de varias resinas de estudio y del PE, en KJ/mol.

En la figura 55 podemos observar que el valor de  $W_{a\text{OH}}$  en la resina cianoéster, por ejemplo, es del orden de 13 KJ/mol. Si restamos la parte correspondiente al efecto puramente inductivo que sería la correspondiente al PE (alrededor de 3 KJ/mol) nos quedaría un valor que ronda los 9 kJ/mol, dentro del rango de energía que se estima para los enlaces de hidrógeno, es decir, entre 10-40 KJ/mol (ver en Antecedentes, Introducción a la Ingeniería Interfacial).

Queda pendiente para un futuro trabajo (en fase de preparación), el desarrollo de un método de cuantificación de la capacidad de formar enlaces de hidrógeno de las dos partes integrantes en una material compuesto: matriz y refuerzo.

De todas las resinas orgánicas estudiadas se puede concluir que:

1. Podemos ordenarlas de mayor a menor en base a su actividad superficial ácido/base

Fenólica > Cianoéster > Furánica > Epoxi

2. Se pueden ordenar de mayor a menor en base a su actividad superficial para la formación de enlaces de hidrógeno

Cianoéster > Fenólica > Furánica > Epoxi