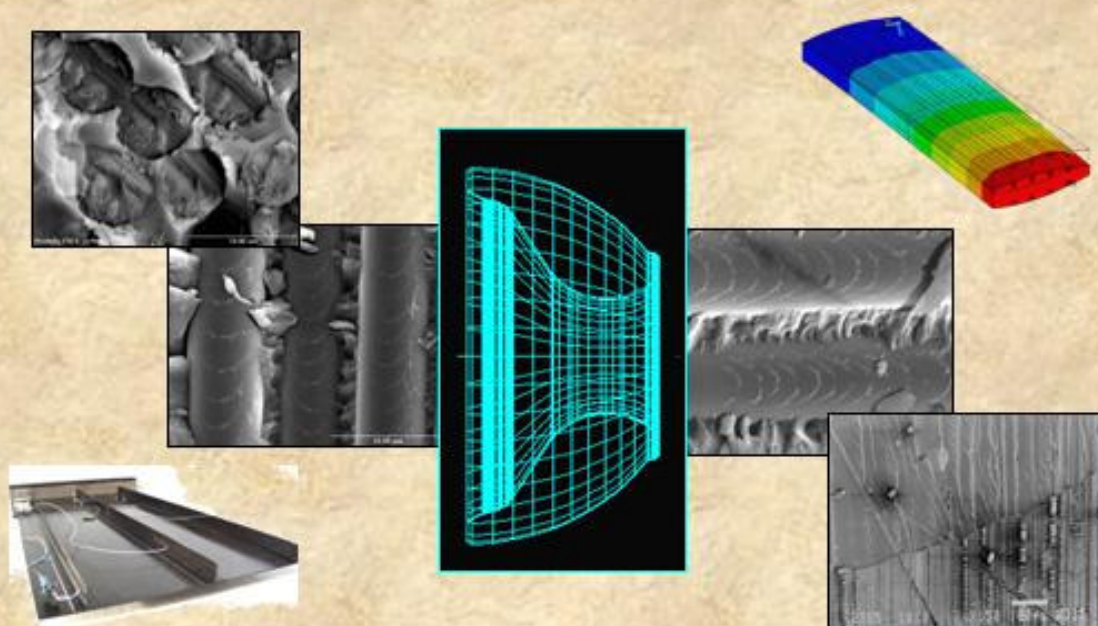


UNIVERSIDAD DE ALCALÁ
FACULTAD DE QUÍMICA
Departamento de Química Orgánica



**ESTUDIO DE LA ENERGÍA SUPERFICIAL DE MATRICES
ORGÁNICAS POR CROMATOGRFÍA DE GASES INVERSA PARA
SU APLICACIÓN EN EL DESARROLLO DE MATERIALES
COMPUESTOS**

TESIS DOCTORAL

Susana Osuna Esteban

Febrero 2010

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ

FACULTAD DE QUÍMICA

Departamento de Química Orgánica



TESIS DOCTORAL

**ESTUDIO DE LA ENERGÍA SUPERFICIAL DE MATRICES ORGÁNICAS POR
CROMATOGRAFÍA DE GASES INVERSA PARA SU APLICACIÓN EN EL
DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS**

Susana Osuna Esteban

Alcalá de Henares, Febrero de 2010

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ

FACULTAD DE QUÍMICA

Departamento de Química Orgánica



TESIS DOCTORAL

**ESTUDIO DE LA ENERGÍA SUPERFICIAL DE MATRICES ORGÁNICAS POR
CROMATOGRAFÍA DE GASES INVERSA PARA SU APLICACIÓN EN EL
DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS**

MEMORIA

Que para optar a grado de

Doctor en Química

presenta

Susana Osuna Esteban

Alcalá de Henares, Febrero de 2010

Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo y no en el resultado. Un esfuerzo total es una victoria completa.

Mahatma Gandhi

Quisiera expresar mi gratitud a todas aquellas personas que de manera profesional o personal me han ayudado durante los años que ha durado este trabajo, aunque en la mayoría de los casos sin duda, esta sola mención no será suficiente.

A mis directoras de tesis, la Dra. María Cruz Gutiérrez Herreros, que me acogió en su reducido grupo de investigación y me enseñó a cuestionarme todo lo que hacía a la vez que me divertía con ello. Su apoyo tanto a nivel profesional como a nivel personal ha sido tan importante en mi vida que unas pocas palabras de agradecimiento son insuficientes para corresponderle. A la Dra. Concepción Fernández Sánchez, por su constancia y su fe en la consecución de este trabajo aún cuando yo misma dudaba de ello.

A la Dra. María Luisa Izquierdo Ceinos, Directora del departamento de Química Orgánica, así como al resto del profesorado del departamento, por su acogida y atención.

A mis compañeros, el Dr. César Menor y la Dra. Marta Ruiz, por su paciencia y su apoyo durante estos largos años. Sin duda de ellos he aprendido lo que significa la investigación en estado puro. Al Dr. Sabino Veintenillas, una persona con la que he tenido el placer de trabajar y de la que he aprendido que la honestidad esta por encima de los éxitos personales.

De manera muy especial, quiero agradecer su empuje en los malos momentos, su enorme simpatía y su confianza en mi trabajo a la Dra. Maripaz Zorzano, a la que admiro profundamente de forma personal y profesional.

A mi compañero Ignacio Baráibar, por todo su apoyo, su ayuda en la búsqueda de bibliografía y sobretodo, por su compañía en las largas horas de medidas experimentales y cálculos teóricos. Es un placer poder contar con su amistad.

A mi amiga Gema Delicado, mil gracias por el interés y el cariño con el que ha revisado siempre este trabajo, han sido inmejorables, y por ello le estaré siempre agradecida.

A mis padres, por su apoyo, su ayuda y su admiración incondicional. A mi hermana y mis amigos/as, para los que este trabajo les parecía casi infinito.

Por último, quisiera dedicar esta tesis a mi marido, Guillermo , y a mis hijos, Jorge y Pablo. Es él sin duda el que más deseaba ver este trabajo terminado. Siento cada minuto que la elaboración de esta tesis me ha mantenido alejada de ellos, pero sé que verla terminada le llena de orgullo pues es sin duda mi principal apoyo. Sin él nada de esto habría sido posible, te quiero y te querré siempre. Gracias.

INDICE

ABREVIATURAS	8
I. OBJETIVOS	14
II. ANTECEDENTES	19
1 MATERIALES COMPUESTOS	20
1.1. Fibras	20
1.2. Matrices Orgánicas	22
1.2.1. Resinas Epoxi	23
➤ Mecanismo de curado de resinas epoxi	24
➤ Algunas resinas epoxi	26
1. Resinas epoxi aromáticas	26
2. Resinas epoxi alifáticas	28
1.2.2. Resinas Fenólicas	29
➤ Mecanismo de curado de las resinas fenólicas	29
➤ Novolacas	30
➤ Resoles	32
1.2.3. Resinas Furánicas	35
➤ Mecanismo de curado de resinas furánicas	36
1.2.4. Resinas Cianoéster	37
➤ Mecanismo de curado de resinas cianoéster	38
1.3. Cargas y Aditivos	39
1.4. Interfase Fibra-Matriz	40
➤ Impregnabilidad	40
➤ Unión en la interfase	41
2 INGENIERÍA DE SUPERFICIES	42
2.1 Introducción a la Ingeniería Interfacial	42
➤ Fuerzas de interacción en sistemas entre fases	43
➤ Componente atractivo de las fuerzas de VdW: Interacciones Keesom, Debye y London	44
➤ Enlaces de Hidrógeno	46
2.2 Cromatografía de Gases	49
➤ Definiciones y relaciones fundamentales en cromatografía	50
2.3 Cromatografía de Gases Inversa (IGC)	53
2.3.1 Cálculo de las componentes dispersiva y específica de la energía superficial de un sólido, según la teoría tradicional de IGC	54

➤	Componente dispersiva γ_s^d de una superficie (IGC)	55
➤	Componente específica γ_s^{sp} de una superficie (IGC)	58
III.	PARTE EXPERIMENTAL	65
1.	EQUIPO Y METODOLOGÍA DE MEDIDA	65
2.	PREPARACIÓN DE COLUMNAS	66
3.	MATERIALES DE ESTUDIO	67
➤	Polietileno patrón	67
➤	Resina fenólica BVFE 1	67
➤	Resina fenólica BVFE 2	67
➤	Resina furánica FUY	67
➤	Resina cianoéster R954-2A	67
➤	Resina epoxi 3501-6	69
➤	Resina epoxi 8552	69
4.	PATRONES VOLÁTILES PARA EL ESTUDIO DE SUPERFICIES POR IGC	70
4.1	Series Homólogas	71
➤	n-Alcanos	71
➤	n-Alcoholes	71
➤	n-Alquilbencenos	72
4.2.	Patrones ácido-base	72
➤	ANs y DNs de los patrones polares, en unidades de adsorción cromatográfica	73
➤	El problema de las áreas de adsorción	75
5.	METODOLOGÍA DE CÁLCULO	79
5.1	Consideración de las interacciones de Debye	79
➤	Serie homóloga RH	81
➤	Serie homóloga ROH	82
○	ROH sobre PE	82
○	Cálculo de AN y DN de cada término de la serie	84
➤	Patrones polares RX	85
○	Patrones polares (RX) sobre PE: Interacciones de Debye	86
5.2	Caracterización superficial de matrices orgánicas polimerizadas	89
➤	Unificación de unidades de energía superficial y de adsorción	89
➤	Determinación de γ_s^d , K_{as} y K_{bs} de cualquier superficie sólida en mJ/m^2	89

IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	91
1.	Reinterpretación del significado de la componente de London, γ_s^d	91
2.	Caracterización superficial del PE	92
3.	Caracterización superficial de la resina cianoéster	94
4.	Caracterización superficial de la columna con resina fenólica soportada sobre bolitas de vidrio BVFE 1	96
5.	Caracterización superficial de la columna con resina fenólica soportada sobre bolitas de vidrio BVFE 2	98
6.	Caracterización superficial de la resina furánica	101
7.	Caracterización superficial de las resinas epoxi	103
8.	Comparación de los métodos tradicionales frente al método propuesto	105
9.	Anomalías observadas en los datos experimentales con la serie de los n-alcoholes como patrones: Presencia de enlaces de hidrógeno	106
V.	CONCLUSIONES	110
VI.	ANEXOS	112

ARTÍCULOS PUBLICADOS

ABREVIATURAS

ABS	Terpolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno
ADN	Ácido desoxirribonucleico
Bisfenol A	p,p- dihidroxidifenil-dimetilmetano
cps	Centipoises
¹³ C-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de ¹³ C
DCBA	Dicianato de Bisfenol A
DDS	Diaminodifenilsulfona
DETDA	Dietiltoluendiamina
DGEBA	Diglicidiléter de Bisfenol A
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
FA	Ácido furfurílico
HDT	Temperatura de distorsión
HHPA	Anhídrido hexahidroftálico
HMTA	Hexametilentetramina
IR	Espectroscopia de infrarrojo
MPa	Megapascales (1MPa= 10,19716 kg/m ²)
MTHPA	Anhídrido metiltetrahidroftálico
NMA	Aducto de anhídrido maléico y metilcilopentadieno = anh. Nadic-metílico
NOMEX	Polímero aromático sintético de poliamida que proporciona altos niveles de la integridad eléctrica, química y mecánica
PA	Poliamida
PAI	Poliamidaimida
PBI	Poliimidazol
PBO	Poli (1,4-Fenilen-cis-benzobisoxazol)

Glosario de Abreviaturas

PBT	Tereftalato de butileno
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PEEK	Poliéter-éter-cetona
PEI	Polieterimida
PEKK	Poliéter-cetona-cetona
PET	Tereftalato de polietileno
PMMA	Polimetacrilato de metilo
POM	Poliosimetileno
PP	Polipropileno
PS	Acetato poliestireno
PTSA	Ácido paratoluensulfónico
PVC	Policloruro de vinilo
RTM	Moldeado por transferencia de resina
SAN	Copolímero de estireno-acrilonitrilo en los que el contenido de estireno varía entre 65 y 80 %
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGDDM-DDS	TetraGlicidilDiaminoDifenilMetanoDiamno-DifenilSulfona
TGMDA	Tetraglicidil-4,4'-metilendianilina
UV	Radiación ultravioleta
Θ	Ángulo de contacto de un líquido con una superficie líquida
W_{SG}	Energía superficial sólido-gas
W_{SL}	Energía superficial sólido-líquido
W_{LG}	Energía superficial líquido-gas
α	Polarizabilidad
ϵ_0	Permitividad eléctrica del vacío (Electrical Permittivity of vaccum)
ϵ_r	Permitividad dieléctrica relativa-constante dieléctrica
ν	Frecuencia característica de ionización

Glosario de Abreviaturas

h	Distancia entre dos partículas coloidales
\hbar	Constante de Planck
κ	Constante de Boltzmann
T	Temperatura en grados kelvin
$-R$	Radical alquílico
V_{ij}	Energía potencial de interacción entre iones y dipolos en fase gaseosa
V_{VdW}	Interacciones de Van der Waals
$V_{repul.}$	Componente repulsiva de la fuerza de Van der Waals
$V_{VdW\ atracc.}$	Componente atractiva de la fuerza de Van der Waals
V_{Keesom}	Fuerzas de orientación de Keesom
V_{Debye}	Fuerzas inductivas de Debye
V_{London}	Fuerzas de dispersión de London
σ	Diámetro de esferas según modelo de esferas rígidas
R_{12}	Distancia entre los átomos, iones o moléculas 1 y 2 en un gas
$V(R_{12})$	Interacción London en función de la distancia entre átomos, iones o moléculas
μ	Momento dipolar
V_R	Volumen de retención de la fase móvil en la fase estacionaria
K_c	Constante de distribución
$[A]_s$	Concentración del soluto A en la fase estacionaria (s)
$[A]_m$	Concentración del soluto A en la fase móvil (m)
k	Factor de retención
β	Cantidad de soluto en la fase móvil respecto a la cantidad de soluto de la fase estacionaria
t_0	Tiempo de inyección
t_M	Tiempo muerto
t_R	Tiempo de retención
V_M	Volumen que el soluto debe recorrer desde la entrada a la salida de la columna

Glosario de Abreviaturas

V_R	Volumen de gas que fluye mientras el soluto no se mueve por estar adsorbido en la superficie de la fase estacionaria
V_S	Cantidad de fase estacionaria en la columna
K_c	Constante teórica de distribución
F_c	Flujo de gas en la columna
IGC	Cromatografía de gases inversa
I	Índices de Kóvats
I_x^s	Índice de Kóvats del 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-alcános entre los que se encuentra el componente
t_{RX}	Tiempos de retención de "X" sobre la fase estacionaria "S"
$t_{RN}, t_{R(N+n)}$	Tiempos de retención de los n-alcános entre los que se encuentra el componente "X"
W_a	Energía de interacción entre el gas y el sólido
W_a^d	Energía de las interacciones dispersivas débiles
W_a^{sp}	Energía de las interacciones polares
$-\Delta G_a$	Energía libre de adsorción
$-\Delta G_{CH_2}$	Energía libre de adsorción del grupo metileno (CH_2)
N	Número de Avogadro
C	Constante que depende del estado de referencia
R	Constante de los gases
T	Temperatura de la columna en grados Kelvin
α	Área de contacto de la molécula inyectada
γ_s	Energía superficial
γ_s^d	Componente de London de la energía superficial o de los puntos no polares
γ_s^{sp}	Componente específica de la energía superficial del sólido
γ_L^d	Componente dispersiva de la energía libre del adsorbato

Glosario de Abreviaturas

$\log P^0$	Logaritmo de la presión de vapor
$\alpha (\gamma_L^d)^{1/2}$	Producto del área de contacto por la raíz cuadrada de la componente dispersiva de la energía superficial del soluto
T_b	Punto de ebullición ($^{\circ}\text{C}$)
P_D	Refractividad molecular
I_S	Índices de Kóvats de los patrones polares sobre una superficie S
χ_T	Diversos índices topológicos definidos
T_a	Temperatura ambiente
T_r	Temperatura de referencia
F	Flujo del gas portador
RH	Alcanos
ROH	Alcoholes
PhR	Derivados bencílicos (R= H, -Me, -Et, -Pr, -But)
Et_3PO	Fosfato de etilo
SbCl_5	Pentacloruro de antimonio
AN	Carácter de aceptor electrónico Gutmann
DN	Carácter de donador electrónico
AN *	Carácter de aceptor electrónico corregido Riddle Fowkes
DN *	Carácter de donador electrónico corregido
FID	Detector de ionización de llama
j	Factor de corrección de James-Martin para el flujo en la columna
P_0	Presión atmosférica (mJ/m^2)
P_i	Presión a la entrada de la columna
K_{aS}	Constante ácida del soluto
K_{bS}	Constante básica del soluto
$W_{a\text{ROH}}$	Energía de interacción de los alcoholes
$W_{a\text{London}}(\text{R}-\gamma_S^d)$	Trabajo de interacción de la parte apolar del patrón con los centros no específicos de la superficie S

Glosario de Abreviaturas

$W_{\alpha \text{ Keesom}} (X-\gamma_S^{A\gamma B})$	Interacción ácido-base entre la molécula patrón y los centros activos de la superficie S
$W_{\alpha \text{ Debye}}(R-\gamma_S^{A\gamma B})$	Interacciones de Debye (dipolo-dipolo inducido) entre la parte apolar de los patrones y la superficie S
$W_{\alpha \text{ Debye}}(X-\gamma_S^d)$	Interacciones de Debye (dipolo-dipolo inducido) entre la parte polar de los patrones y la superficie S
$W_{\alpha \text{ OH}}$	Trabajo de interacción del grupo hidroxilo
ρ	Densidad de cada patrón polar
Et_2O	Éter etílico
THF	Tetrahidrofurano
OH	Grupo hidroxilo

I. OBJETIVOS

I. OBJETIVOS

Los principales objetivos de esta tesis son:

- 1. Proporcionar una herramienta experimental que permita “ver” las características energéticas superficiales de dos materiales que han de entrar en contacto para formar un material compuesto, aunque se desconozca la identidad de los grupos funcionales que constituyen la superficie de los mismos.**
- 2. Calcular la hipotética interacción en la interfase.**
- 3. Ser capaces de optimizar las características de un material compuesto en fase de desarrollo.**

Materiales compuestos: Situación actual

La mayor parte de los materiales avanzados actuales están constituidos por una mezcla de componentes que les proporcionan sus características físico-químicas y su aplicabilidad. La utilidad de estos materiales compuestos (composites), va ganando terreno en el mundo industrial y en nuestra vida cotidiana.

El mercado mundial de Materiales Compuestos creció un 5,7% desde 1994 hasta el año 2000. Este mismo año se produjeron a escala mundial, siete millones de toneladas, de las cuales más del 95% correspondían a compuestos de gran difusión. Fue en el año 2007 cuando esta producción alcanzó alrededor de los 10 millones de toneladas.

Uno de los sectores en los que, sin duda, la llegada de los composites ha supuesto mejoras y avances innegables es el de la **industria automovilística**. Los materiales compuestos tienen el potencial de reducir costes y peso de las estructuras del automóvil con el beneficio añadido de ser capaces de disipar grandes cantidades de la energía de impacto en choques continuos.¹ El sector del automóvil y de los vehículos industriales consume en Europa más de la tercera parte de la producción en volumen de materiales compuestos y una cuarta parte a nivel mundial. Los fabricantes tienen importantes limitaciones en los costes.

Las piezas en compuestos poliméricos avanzados se diseñan y fabrican de forma totalmente diferente al acero, además de ser más ligeras, rígidas y robustas permiten el trenzado interior de fibras, formando una matriz-soporte plástica que distribuye uniformemente la tensión. Las fibras pueden ser seleccionadas y orientadas para conseguir las propiedades mecánicas requeridas. Con la fibra de

¹ G. C.Jacob, J. M. Starbuck, J. F. Fellers, S. Simunovic. *Polymer Composites*, 26, 3, 293-305 (2005)

carbono es posible conseguir una robustez similar a la del acero, pero con la cuarta parte del peso de éste. Para otros muchos usos fibras como la de vidrio o la poliaramida, son igual de buenas o mejores y actualmente incluso entre un 50 y un 85 % más baratas. La disminución de peso total en un vehículo permite un ahorro considerable de carburante.

En Fórmula 1, banco de pruebas de desarrollos avanzados, reducir el peso al mínimo es vital, por eso la introducción de materiales compuestos de fibra de carbono en 1980 por John Barnard - Director Técnico de McLaren- fue algo revolucionario. Hasta entonces estos materiales se habían utilizado de manera casi exclusiva en la industria aeroespacial. Sin embargo, en tan solo 4 años su uso en toda la Fórmula 1 fue generalizado gracias al aumento de rigidez que proporcionaban al chasis y su reducción en el peso total.

El sector **aeronáutico y espacial** constituye una importante parte del mercado de los materiales compuestos. La utilización de composites de alto rendimiento² hace que los costes sean altos, sin embargo los requerimientos exigentes del sector los justifican. Los composites se han impuesto, en este sector, en la fabricación de piezas de estructura primaria, gracias a sus prestaciones de ligereza y flexibilidad de forma en elementos de fuselaje y alas (largueros, larguerillos, cajón central, paneles), superficies móviles de mando, empenajes verticales y horizontales, puertas de acceso, etc. Prueba de ello son los 450 Kg menos de peso en un Airbus que equivale a seis pasajeros adicionales o la disminución de 100 Kg en la estructura de un cohete permitiéndole alargar su radio de acción en 100 km.

Por otro lado, la alta resistencia a la corrosión de los materiales compuestos reduce los gastos de mantenimiento. La revisión de las palas de material compuesto de un helicóptero presentan un intervalo de revisión de meses frente a las horas que presentan las de tipo metálico.

La gran variedad de propiedades de estos materiales, han hecho de ellos un elemento imprescindible en el equipamiento de **todo tipo de deportes acuáticos, terrestres y de distintas actividades aéreas**. Los esquís están elaborados con materiales compuestos laminados, especialmente reforzados para eliminar las vibraciones a altas velocidades. Este mismo tipo de tecnología avanzada es la que se aplica en la fabricación de tablas de surf, palos de hockey, veleros, canoas y otros equipos.

En la **construcción náutica de recreo**, los composites resultan ser elementos difícilmente sustituibles. Su resistencia a la corrosión³ permite reducir la frecuencia de mantenimiento y el cambio de los carenados aumentando así la vida útil de las embarcaciones.⁴ Para ello, se utilizan esencialmente composites de bajo coste a base de resina poliéster reforzada con fibras de vidrio.

² W. Buchgraber . *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 34, 4, 317-321 (2003)

³ D. Heinz, B. Richter, S. Weber. *Materials and Corrosion*, 51, 6, 407-412 (2000)

⁴ U. Sorathia, G. Long, T. Gracik, M. Blum, J. Ness. *Fire and Materials*, 25, 6, 215-222 (2002)

La industria del ocio y los deportes absorbe el 11% del mercado mundial de los composites.

Aunque en el **sector de la construcción** la expansión de los materiales compuestos no ha sido tan extensa ni rápida como en otros (salvo en el caso de los materiales compuestos tipo hormigón armado) su uso en este campo⁵ es ideal por su estabilidad dimensional, alta durabilidad, ligereza, resistencia al impacto, flexibilidad de las formas, resistencia a las variaciones climáticas, aislamiento térmico y fónico y la resistencia al fuego.⁶

Recientemente se ha investigado la aplicación de los materiales poliméricos en la formación de tejidos, medicina regenerativa, implantes, etc.⁷ La **ingeniería biomédica** es una extensión de la ingeniería química hacia los biomateriales siendo la ingeniería tisular una de sus principales ramas. Ésta requiere una combinación equilibrada entre crecimiento de cultivos celulares con biomateriales que los soporten y moléculas bioactivas que los eleven y los dirijan. Uno de los grandes éxitos de la ingeniería tisular es la sustitución o reparación de un órgano o tejido dañado.⁸ Este tipo de material compuesto permite mejorar y, en ocasiones, prolongar la vida con la utilización de corazones artificiales, tubos de aorta, etc. Desde hace casi 50 años los materiales compuestos se utilizan como material reconstructivo dental y se ha incrementado su uso gracias al aumento en las reconstrucciones estéticas. En estos casos tanto los antiestéticos empastes con amalgama metálica^{9 10} como los ortopédicos^{11 12} son sustituidos por material compuesto.

Importancia de la interfase

Para que los materiales compuestos sean los adecuados en todas las aplicaciones debe prestarse especial atención a **la interfase¹³ entre la matriz y la fibra**, ésta es sin duda la zona más importante y vulnerable del material compuesto. Es la zona de contacto entre materias de distinta naturaleza, por ello hay abundante bibliografía de distintos tratamientos superficiales que en cada caso tienen como objeto hacer que esta zona crítica entre materiales diferentes tenga las características adecuadas. La buena interacción entre ambos componentes del composite viene dada por la eficacia de los procesos de transferencia. Esta adhesión es el resultado de muchos fenómenos (comportamiento mecánico y adsorción físico química principalmente) y depende de los grupos libres de la superficie de las fibras y de la composición química de las resinas.

⁵ T. Keller. *Progress in Structural Engineering and Materials*, 3, 2, 132-140 (2001)

⁶ R. E. Lyon , P. N. Balaguru , A. Foden , U. Sorathia, J. Davidovits , M. Davidovics. *Fire and Materials*, 21, 2, 67-73 (1998)

⁷ Joseph Jagur-Grodzinski. *Polymers for Advanced Technologies*, 17,6, 395-418 (2006)

⁸ M. N. Rahaman 1, J. J. Mao. *Biotechnology and Bioengineering*, 91, 3, 261-284 (2005)

⁹ A. U. Daniels, K. P. Andriano , W. P. Smutz , M. K. O. Chang , J.Heller. *Journal of Applied Biomaterials*, 5, 1, 51-64 (2004)

¹⁰ P. S Stein, J. Sullivan, J.E.Haubenreich, P. B. Osborne. *J Long Term Off Med Implants*, 15, 6, 641-654 (2005)

¹¹ T. N. Gerhart , W. C. Hayes, S. H. Stern. *Journal of Orthopaedic Research*, 4, 1, 76-85 (2005)

¹² S.S. Homaeigohar, M. A. Shokrgozar, J. Javadpour, A. Khavandi, A.Y. Sadi . *J Biomed Mater Res A*, 78, 1, 129-138 (2006)

¹³ F. Yang, R. Pitchumani. *Polymer Composites*, 26, 2, 193-208. (2005)

Los refuerzos deben de estar unidos a la matriz de forma que su resistencia y rigidez sea transmitida al material compuesto. La interfase es importante independientemente del tipo de refuerzo (fibra continua, fibra corta, whiskers o partículas) y de la matriz (epoxi, fenólica, furánica, cianoéster..) aunque el papel que desempeña difiere según el tipo de refuerzo, y las características óptimas de ésta son específicas para cada combinación.

Las cargas inorgánicas minerales u orgánicas son de uso común para reforzar polímeros termoplásticos y la modificación superficial de éstas es objeto de numerosos estudios.^{14 15 16 17 18} Lo mismo ocurre con las fibras utilizadas como refuerzo en materiales compuestos:^{19 20 21 22 23 24} fibras de carbono, vidrio, polaramida y boro son las más utilizadas. En general en todos aquellos materiales constituidos por más de una fase, el estudio de la interfase cobra una importancia primordial. Vemos ejemplos de ello en mezclas ternarias de polímeros, materiales de función gradiente, materiales cerámicos multifásicos, etc..^{25 26 27 28 29 30 31 32 33}

Una técnica ideal para el estudio y control de dicha interfase es la Cromatografía de Gases Inversa (IGC). La IGC es una de las pocas técnicas de estudio de superficies que aporta datos de la “actividad superficial” de un sólido aunque con ella no se “identifiquen” átomos concretos o grupos funcionales.^{34 35 36 37 38 39 40} Determina la afinidad de la superficie de estudio con los diferentes grupos funcionales del entorno.

-
- ¹⁴ A.Guillet. *Macromolecular Symposia*. 194, 1, 63-74 (2003)
- ¹⁵ M-P.Comard, R.Calvet, S.Del-Confetto, J.A.Dodds, H. Balard. *Macromolecular Symposia*. 169, 1, 19-34 (2001)
- ¹⁶ A.Voelkel, T. Grzeskowiak. *Macromolecular Symposia*, 169, 1, 35-44 (2001)
- ¹⁷ G.Garnier, W.G.Glasser. *Polymer Engineering* , 36, 6, 885-894 (2004)
- ¹⁸ G.J.Price, D.M.Ansari. *Polymer International*, 53,4,430-438 (2004)
- ¹⁹ L.M.Matuana, R.T.Woodhams, J.J.Balatinecz, C.B.Park. *Polymer Composites*, 19, 4, 446-455 (2004)
- ²⁰ H.Salehi-Mobaredeh, A.Ait-Kadi, J.Brisson. *Polymer Engineering & Science*, 36, 6, 778-785 (2004)
- ²¹ W.Yan, KeQing Han, L.Quin, M.Yu. *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 6, 3959-3965 (2004)
- ²² A.C.Coupas, H.Gauthier, R.Gauthier. *Polymer Composites*, 19,3, 280-286 (2004)
- ²³ V.S.Mironov. et al, *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 11, 2040-2048 (2002)
- ²⁴ J.O.Iroh, G.A.Wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 62, 10, 1761-1769 (1998)
- ²⁵ H.B.Wagner, D.G.Grenley. *Journal of Applied Polymer Science*, 22, 3, 813-822 (2003)
- ²⁶ I.Fisher, A. Siegmann, M.Narkis. *Polymer Composites*, 23, 1, 31-48 (2004)
- ²⁷ M.C.van der Leeden, G.Frens. *Advanced Engineering Materials*, 4, 5, 280-289 (2002)
- ²⁸ E.T.Kang et al, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 36, 17, 3107-3114 (2000)
- ²⁹ Ruijian Xu, H.P.Schreiber, *Journal of Applied Polymer Science*, 70, 8, 1597-1604 (1998)
- ³⁰ G.Y.Yang et al, *Physica Status Solidi (a)*, 185, 2, 441-452 (2001)
- ³¹ Gy.Marosi et al., *Polymers for Advanced Technologies*, 13, 10-12, 1103-1111 (2003)
- ³² J-H.Kim, H.Paulino, *Internacional Jornal for Numerical Methods in Engineering*, 58, 10, 1457-1497 (2003)
- ³³ L.H.Phung et al, *Macromolecular Symposia*, 210, 1, 349-358. (2004)
- ³⁴ C.M. Dorris, D.G. Gray, *J. Colloid Interface Sci.*,77, 353 (1980)
- ³⁵ F.M.Fowkes, *J.Phys.Chem.*,66,382 (1982)
- ³⁶ S. Katz, D.G. Gray, *J. Colloid Interface Sci.* 82, 318 (1981)
- ³⁷ Lloyd D.R., Ward T.C., Schreiber H.P., and Pizana C.C. *Inverse Gas Chromatography: Characterization of Polymers and other Materials*, ACS Symposium Series 391, Washington, DC (1989).
- ³⁸ C. Saint Flour, E. Papirer, *J. Colloid Interface Sci.*,91,69 (1983)
- ³⁹ J. Shultz, L. Laville, C. Martin, *J. Adhesion*, 23, 1, 45-60 (1987)
- ⁴⁰ M.C. Gutiérrez, J. Rubio, F. Rubio, J.L. Oteo, *J.Chromatography A*, 845, 53 (1999)

Son muchas las ventajas que presenta la IGC, quizás la más ventajosa es la **rapidez** en la obtención de los datos. Además, el método es extraordinariamente **versátil** a la hora de observar el efecto de la temperatura en las propiedades de la superficie. Y lo más importante, el **montaje experimental es extraordinariamente sencillo** y muy barato.

En la presente Memoria, se pretende demostrar las posibilidades que ofrece la técnica de IGC en el estudio de las propiedades superficiales de distintas matrices orgánicas.

En este trabajo:

1. Se propone un nuevo método de cálculo de la actividad superficial del material de estudio, en base a la introducción de las interacciones de Debye, ignoradas hasta ahora en los trabajos de IGC que aparecen en la bibliografía.

2. Se realiza una estimación del área de todos los patrones con la ayuda de los radios atómicos y la longitud de los enlaces de las moléculas diatómicas encontrados en la bibliografía.

3. Se propone el uso de la serie de los n-alcoholes como patrones polares, porque las ventajas aportadas en cuanto a la fiabilidad de las medidas y al cálculo de la interacción del dipolo OH serán determinantes en el estudio de la posible formación de los enlaces de hidrógeno en los materiales de estudio.

4. Se realizará un “mapeo” de superficie de las distintas matrices orgánicas con la posibilidad de realizar la elección de la matriz más adecuada para la formación de un material compuesto.

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,^{19 20} existen otros tipos de componentes como cargas y aditivos^{14 15} 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	Fibras Cerámicas (Carburo de silicio, alúmina)
	Fibras Metálicas
	Fibras Inorgánicas (Carbono, Vidrio, Boro)
	Fibras Orgánicas (Aramida, Polietileno)
MATRICES	Matrices Inorgánicas (Cemento, Geopolímeros, Yeso)
	Matrices Termoestables (Epoxi, Viniléster, Poliéster, Fenólica, Cianoesteres, Bismaleimidas, Poliimididas, Polieteramida)
	Matrices Termoplásticas (Copolímeros de estireno, Polipropileno, Policarbonato, Acetato, Tereftalato de butileno, Poliamida, Poliéter-éter-cetona, Poliéter-cetona-cetona, Poliamidaimida, Poliarilenosulfuro)
NÚCLEOS	Nidos de abeja (Aluminio, Nomex, Polipropileno)
	Espumas (Poliuretano, Poliestireno, Policloruro de vinilo)
	Sándwich Tejido 3D, Madera de Balsa
ADHESIVOS	Epoxi, Poliuretano, Acrílicos
RECUBRIMIENTOS	Cerámicos, Fenólicos, Epoxi + Arena, Intumescentes

Tabla 1.- Materias primas que componen un material compuesto.⁴¹

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.

⁴¹ 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 ³)	Resist. Compr. (GPa)	Resistiv. Eléctric. (μΩ.m)	Módulo Torsión (GPa)	Deformac. Rotura (%)
Fibras orgánicas							
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
Fibras inorgánicas							
Vidrio E	75	3.5	2.58	>0.8	10 ³	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 ⁷		
Nextel440 (Al ₂ O ₃ , B ₂ O ₃ , SiO ₂)	186	2.1	3.05				
SiC (CVD)	400	3.45	3.0				
Al ₂ O ₃ (FP)	350-380	1.7	3.7	6.9		122	
Asbesto	169	3.1	2.5	2.5			
Fibras de carbono a partir de alquitrán							
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					
Fibra de carbono a partir de PAN							
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
Alambres metálicos							
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				
Fibras textiles							
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.

INORGÁNICAS	Cementos, Geopolímeros, Yeso, Cerámicas de varios tipos, Metálicas	
ORGÁNICAS	TERMOESTABLES	Epoxi, Vinilester, Poliéster, Fenólicas, Furánicas, Cianoesteres, Bismaleimidas, Políimidas, Poliéteramidas, 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), Poliéterimida , (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.

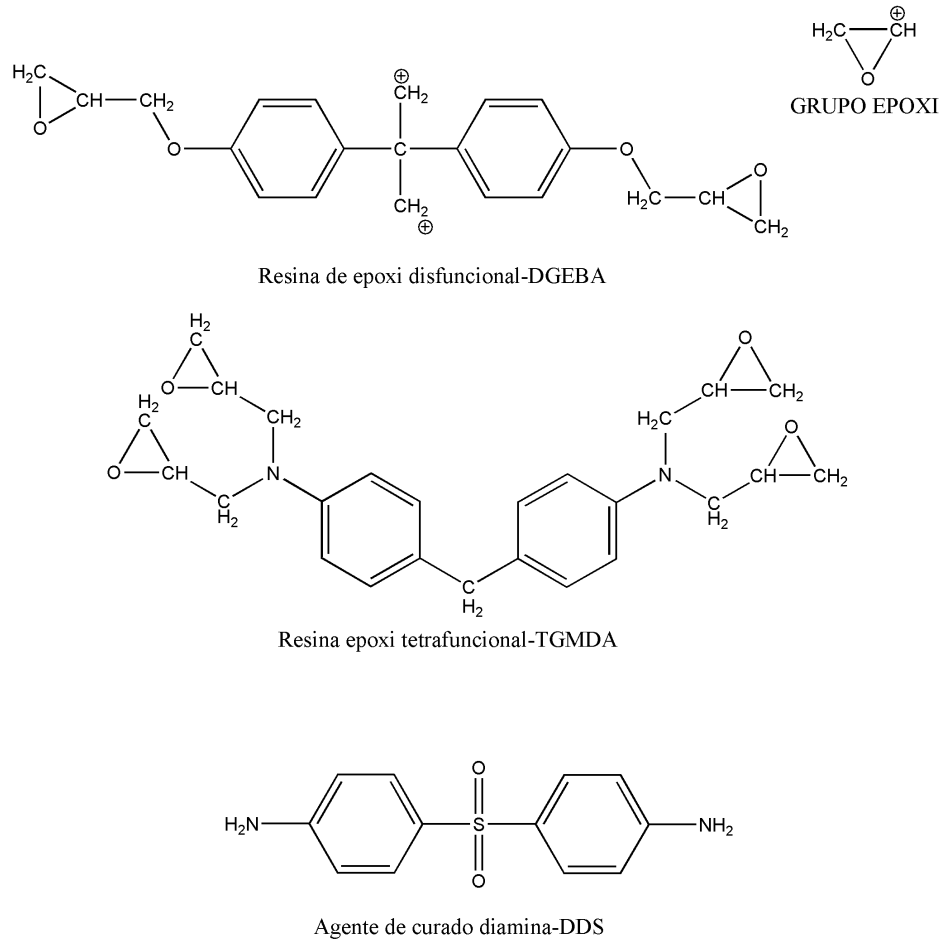


Figura 1.- Resinas epoxi difuncionales, tetrafuncionales, y un agente de curado diamina.

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.

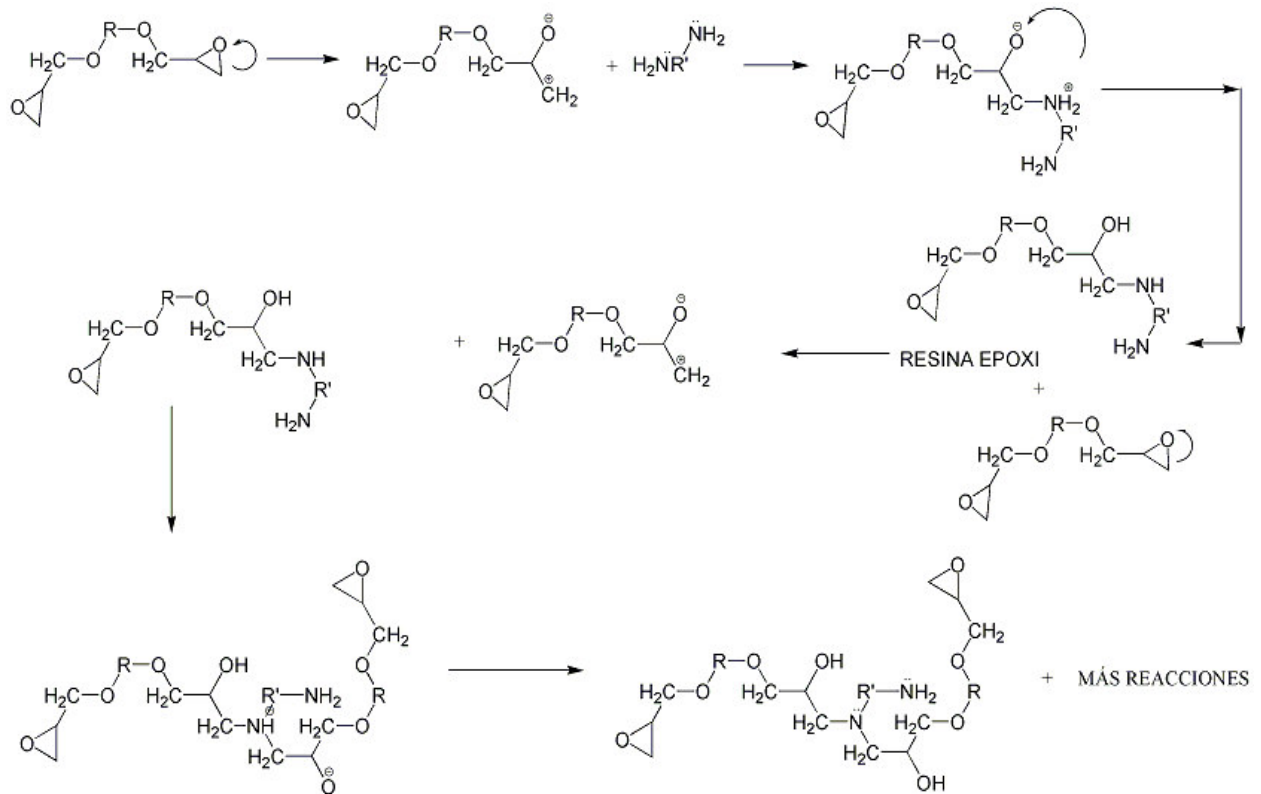


Figura 2.- Curado de la resina dónde cada amina reacciona con 2 grupos epoxi, lo que da lugar a una densa malla de enlaces cruzados, sin la formación de un producto condensado.

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.

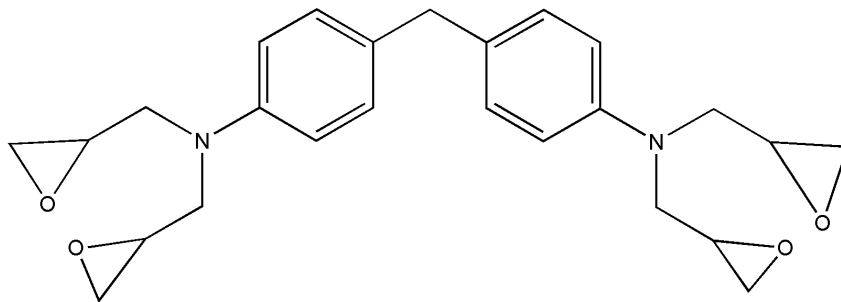


Figura 3.- Estructura de una molécula TGMDA.

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.

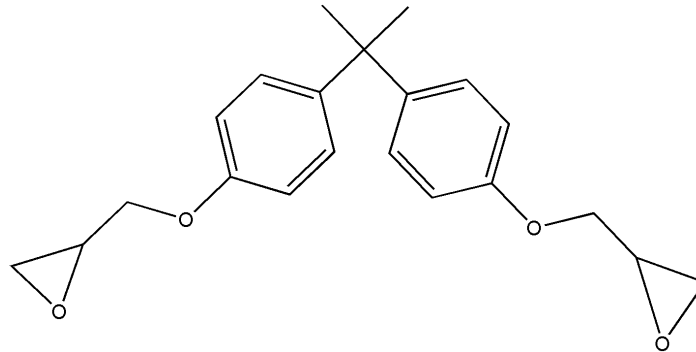


Figura 4.- Estructura del epoxi Bisfenol A.

➤ **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).

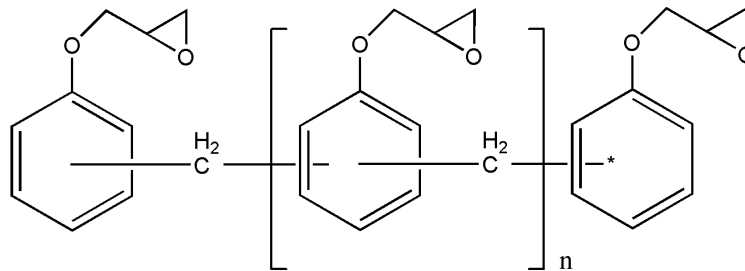


Figura 5.- Poliglicidiléter de fenol-formaldehído.

➤ **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.

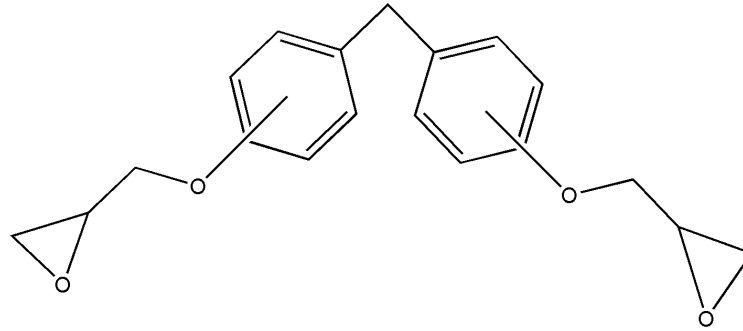


Figura 6.- Digliciléter de bisfenol F.

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)₂ 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*.⁴²

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.^{43 44}

⁴² G. Astarloa-Aierbe, J. M. Echevarría. *Polymer*, 36, 14, 3147-3153 (1998)

⁴³ E. M. Gary, I. Chuang, *Macromolecules*, 17, 1081-1087 (1984)

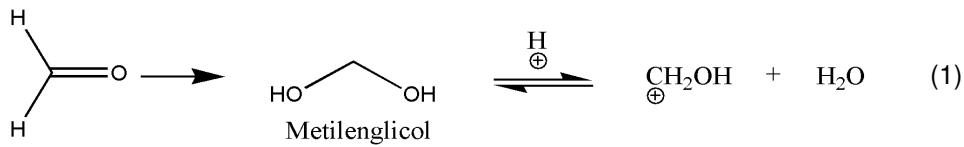
⁴⁴ G. Odian, *Principles of polymerization*, 3rd Ed. John Wiley & Sons, New York (1991)

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.⁴⁵

- 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:

⁴⁵ I. Hahnenstein, M. Albert, G. Maurer. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 440-450 (1995)

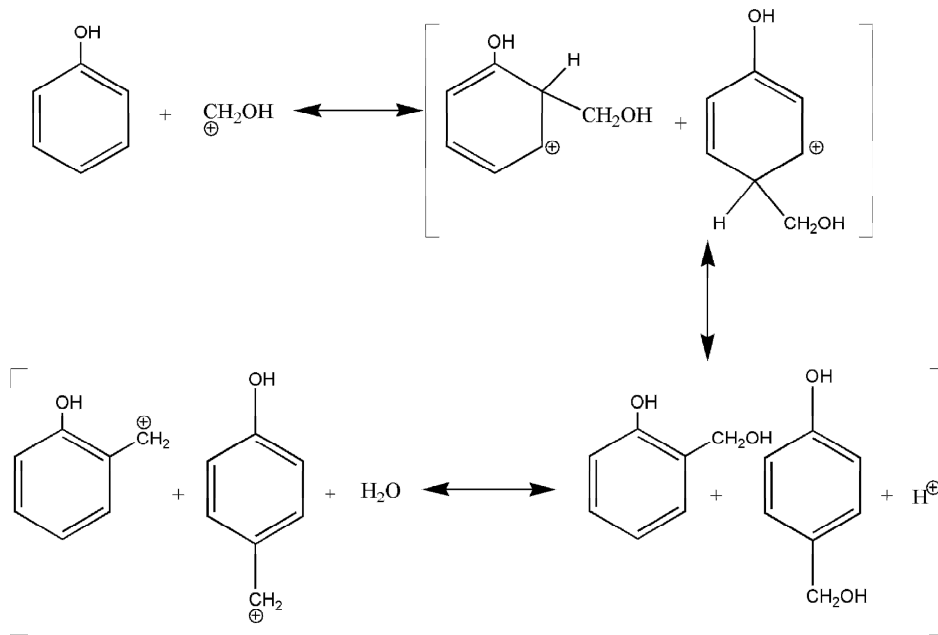


Figura 7.-Mecanismos de reacción para la formación de hidroximetilfenoles.

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

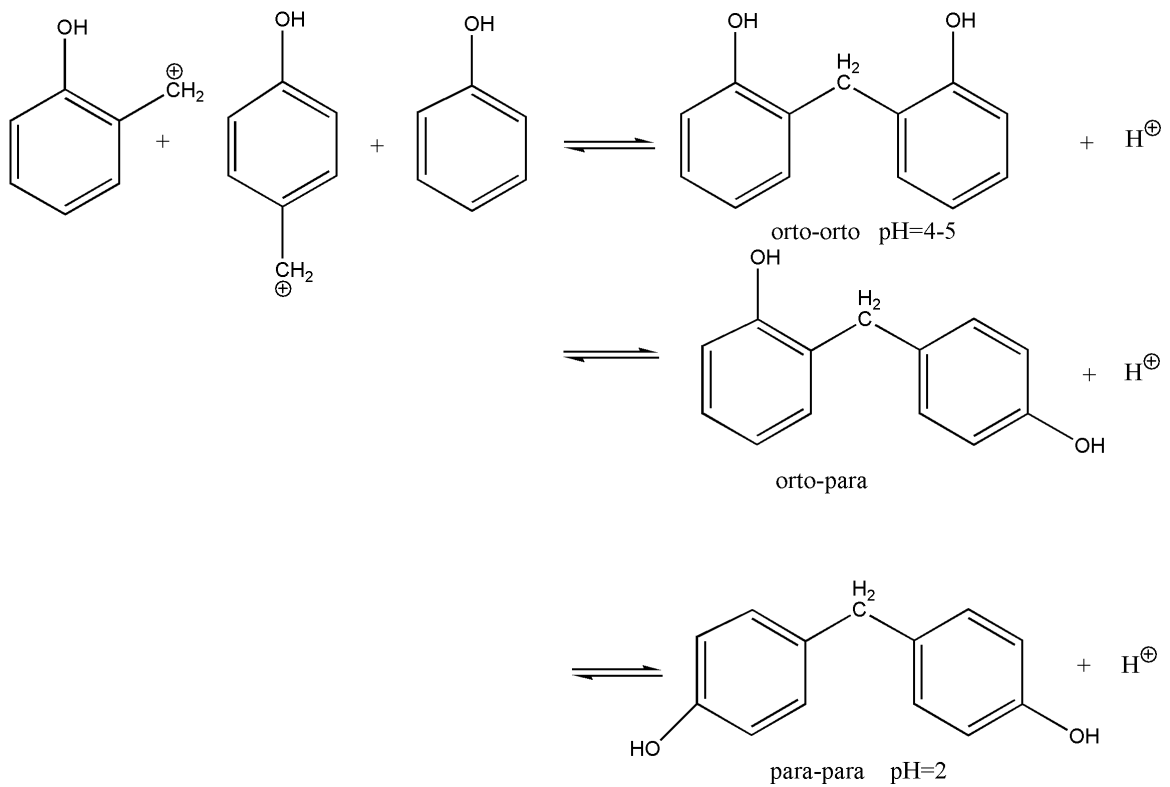


Figura 8.- Formación de hidroximetilendifenoles.

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.

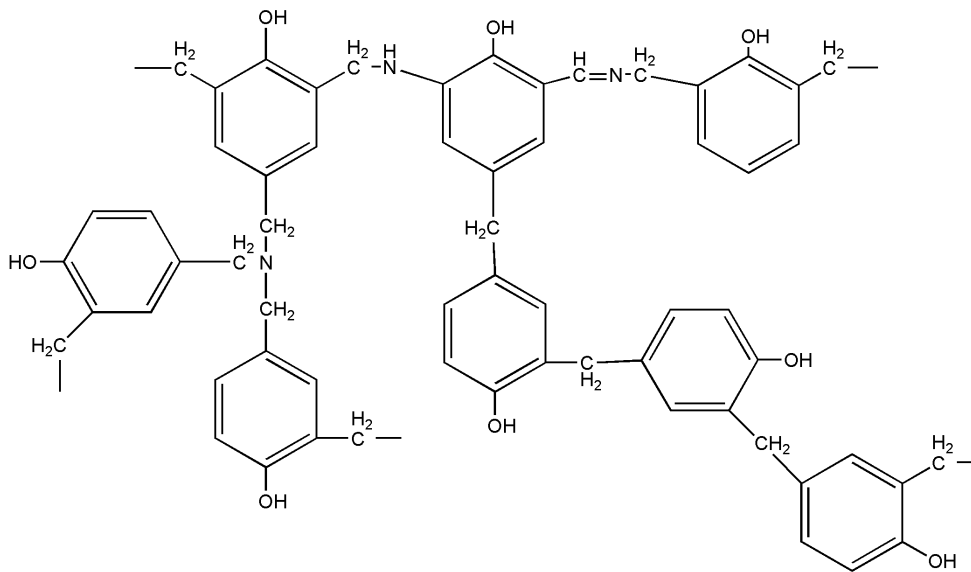


Figura 9- Novolaca curada.

➤ 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.

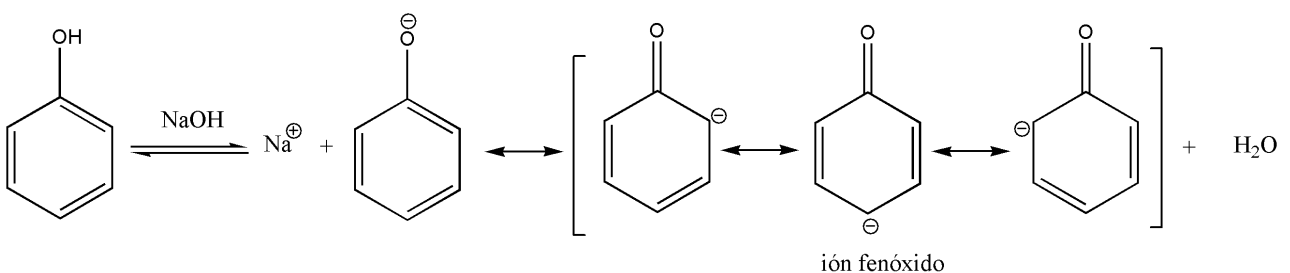


Figura 10.- Primera etapa de la formación de resoles.

2.- A continuación tiene lugar la metilación.

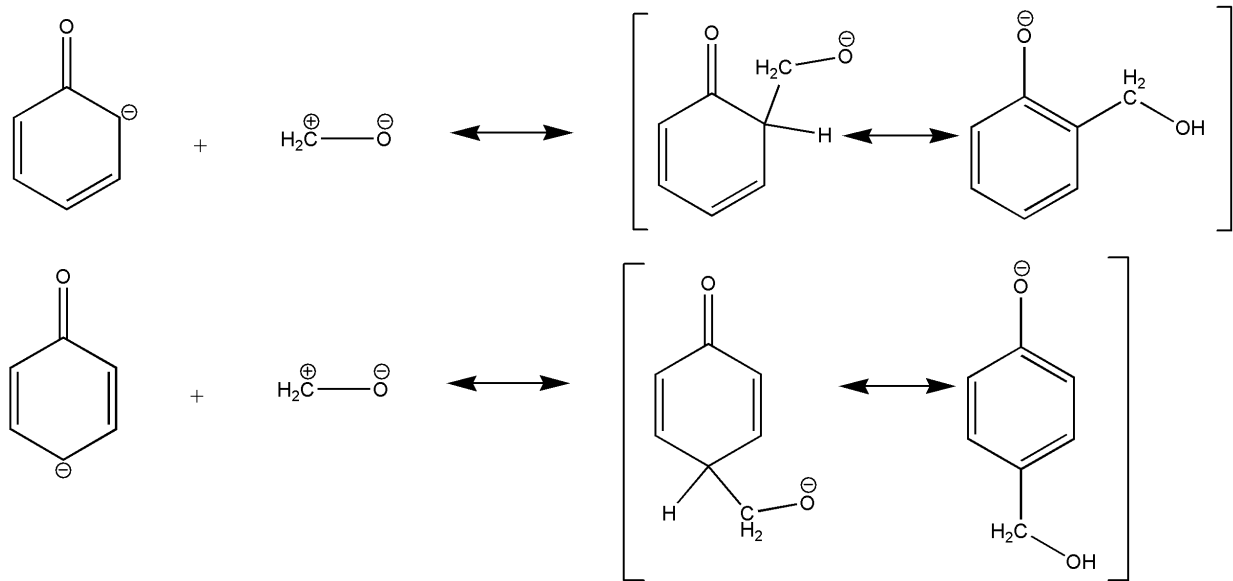


Figura 11.- Distintas sustituciones en posiciones orto y para en los fenolatos.

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

La sustitución en para, se ve favorecida por iones K^+ , Na^+ , ... (pH altos).

3.- Polimetilación

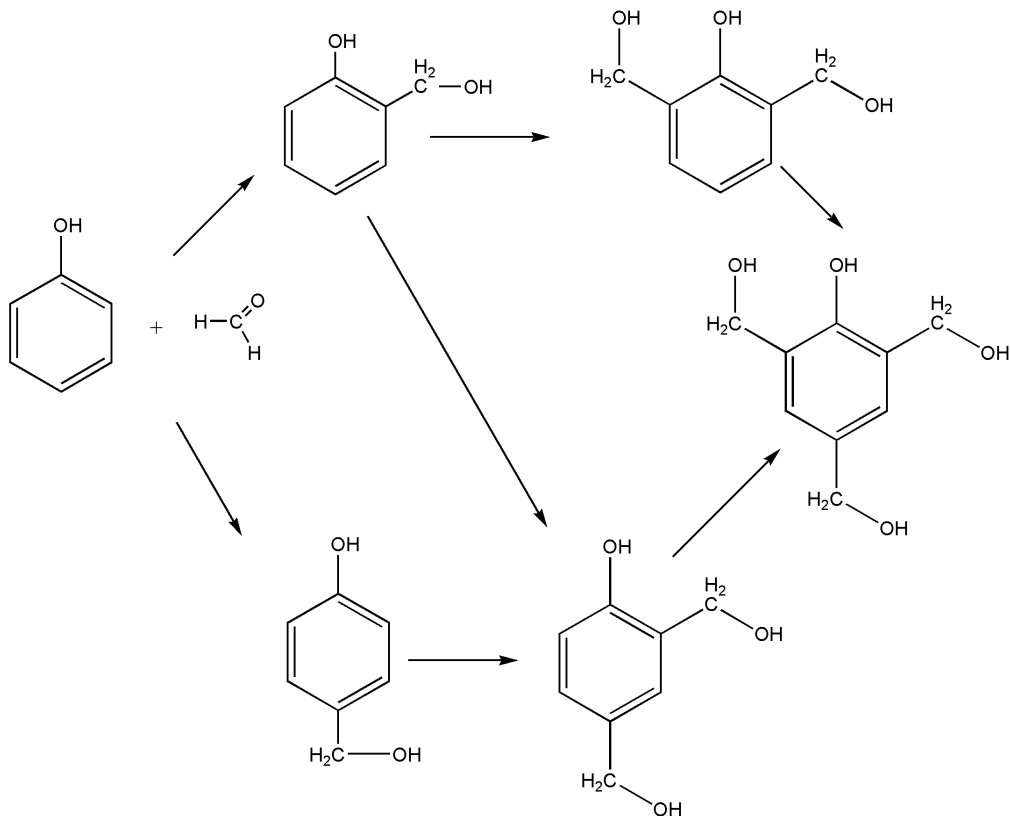


Figura 12.- Los productos de reacción pasan a ser los monómeros de la siguiente etapa.

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

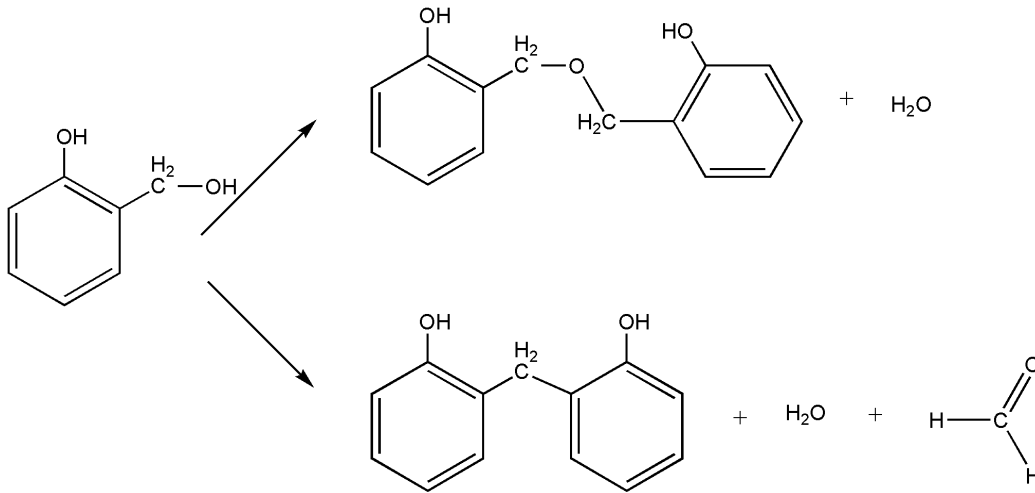


Figura 13.- Formación de los grupos hidroximetilendifenilo.

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:

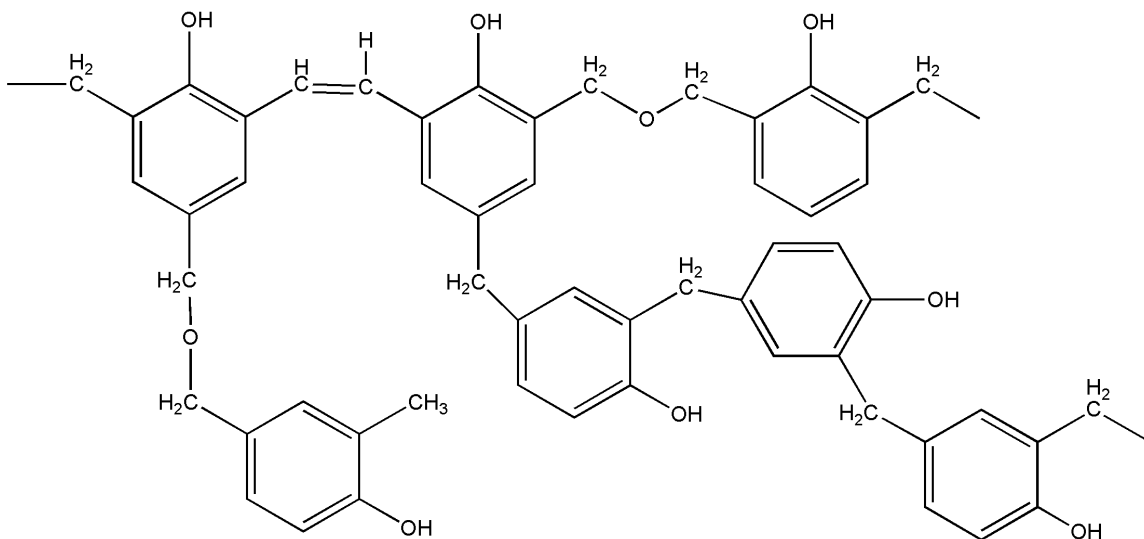


Figura 14.- Estructura de resina fenólica reticulada.

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.⁴⁶ 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.⁴⁷

Además de los productos de autocondensación se generan otros secundarios por la reacción del FA y el formaldehído.⁴⁸ 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.

⁴⁶ W. McKillip, ACS Symposium Series, *Adhesives from Renewable Resources*, Chapter 29, Chemistry of Furan Polymers 385, American Chemical Society: Washington, DC, 408 (1989)

⁴⁷ A.P. Dunlop, F. N. Peters, *The furans*; Reinhold: New York, (1953)

⁴⁸ 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.

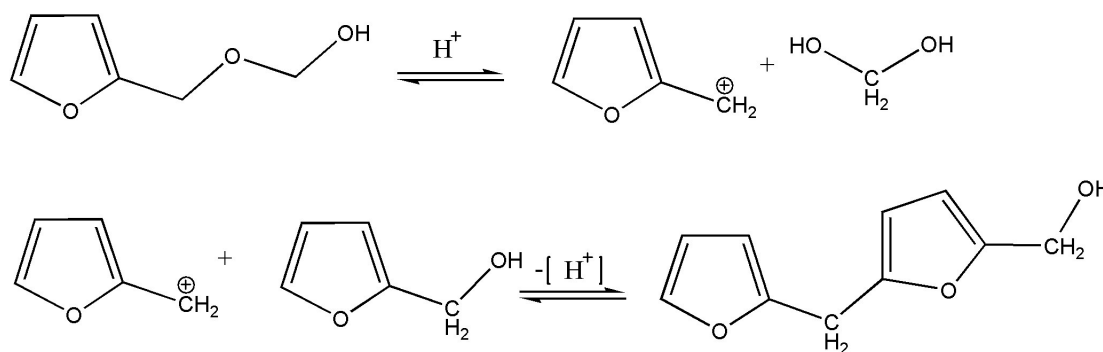


Figura15.- Reacciones de autocondensación de FA.

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)⁴⁹ 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

⁴⁹ 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}C en estado sólido (^{13}C -RMN).⁵⁰

Grupos funcionales predominantes para reticular en las resinas furánicas:

1. Grupos éter.
2. Anillos furánicos.
3. Grupos 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,⁵¹ 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 (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.

⁵⁰ A. Pizzi, H. Pasch, C. Simon, K. Rode, *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 2665-2674 (2004)

⁵¹ 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.

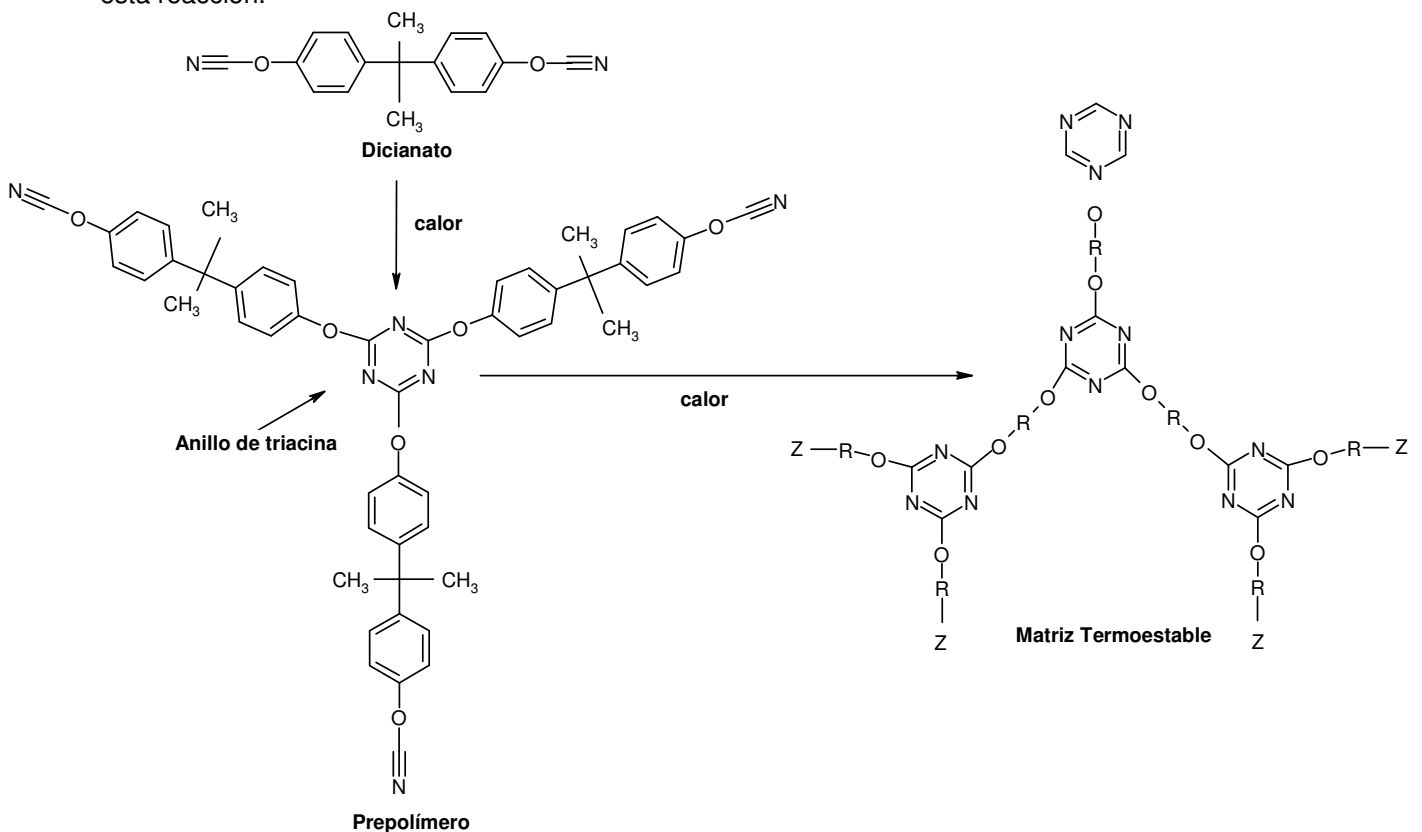


Figura 16.- Mecanismo de curado por trimerización de un polímero cianoéster.

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.

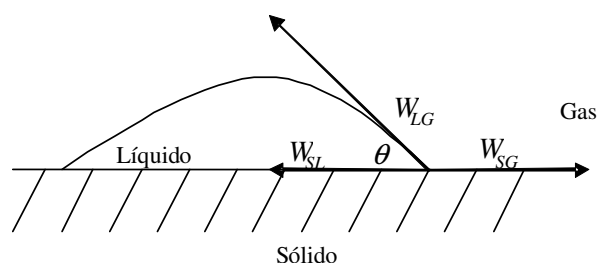


Figura 17.- Ángulo de contacto en un equilibrio líquido-sólido.

Todas las superficies involucradas tienen una energía y entre ellas, dos a dos tienen una energía asociada W_{SL} , W_{SG} , W_{LG} .²⁹ 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° , 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° se produce un impregnado perfecto. Comúnmente se considera que si el ángulo de contacto es mayor de 90° , 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.

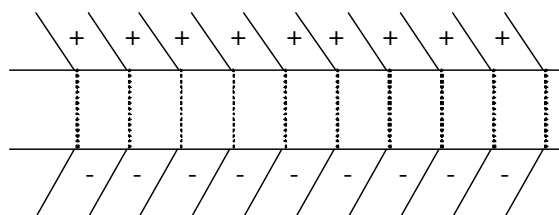


Figura 19.- Unión electrostática.

- **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.

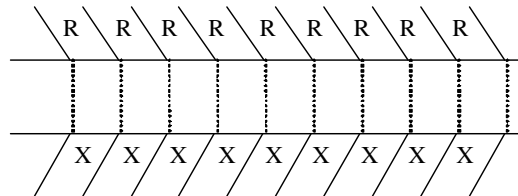


Figura 20.- Unión química.

- **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.⁵²

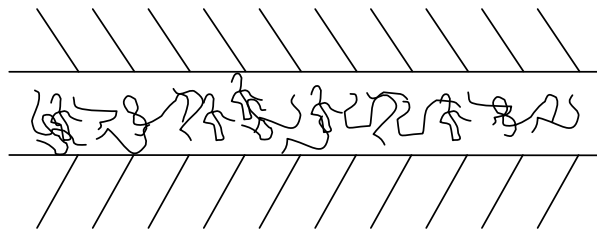


Figura 21.- Unión mediante interdifusión en polímeros.

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.

⁵² 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 μ , α , ν y ϵ 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, $V_{VdW\ total}$ (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 varia 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 σ representa el diámetro atómico o molecular en el modelo de esferas rígidas.

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

- 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.

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

- 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 $h\nu$ 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-CH₄ 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 CH₄ - H₂O es menor que los valores de H₂O- H₂O o CH₄ - CH₄.

Moléculas que interactúan	Polarizabilidad $\alpha/4\pi\epsilon_0(10^{-30} \text{ m}^3)$	Momento dipolar μ (D)	Potencial ionizac.hu (eV)	Coeficientes de Energía ⁵³ de van der Waals			Valores Teóricos	
				Keesom	Debye	London	E _{vdW} Total	%Dispersiva
Ne-Ne	0.39	0	21.6	0	0	4	4	100
CH ₄ -CH ₄	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 ₃ Cl-CH ₃ Cl	4.56	1.87	11.3	101	32	282	415	68
H ₂ O- H ₂ O	1.48	1.85	12.6	96	10	33	139	24
Ne- CH ₄				0	0	19	19	100
HCl-HI				1	7	197	205	96
H ₂ O-Ne				0	1	11	12	92
H ₂ O-CH ₄				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 representado en la forma **X-H...Y**, en donde **X-H** representa el enlace covalente σ entre el átomo de

⁵³ J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed., Academic Press, London, 1992, p. 95

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⁻ o el Br⁻ 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 ₃ CH ₃	30	0	-89
Formaldehido	HCHO	30	2,3	-21
Metanol	CH ₃ OH	32	1,7	64
n-butano	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	58	0	-0'5
Acetona	CH ₃ CO CH ₃	58	3,0	56'5
Acido acético	CH ₃ COOH	60	1,5	118
n-hexano	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	86	0	69
Etilpropiléter	C ₅ H ₁₂ O	88	1,2	64
1-pentanol	C ₅ H ₁₁ OH	88	1,7	137

Tabla 6.- Puntos de ebullición, masa molecular y momento bipolar de algunos patrones.⁵⁴

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 σ X-H y el orbital de par solitario del átomo Y. Experimentos de efecto Compton con radiación de rayos X⁵⁵ llevados a cabo en el European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) en Grenoble (Francia) han permitido comprobar la naturaleza parcialmente covalente de esta interacción.

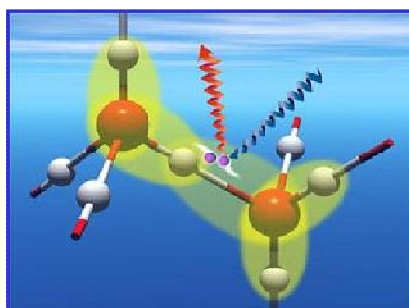


Figura 22.-Modelo del enlace de hidrógeno entre dos moléculas de agua.

⁵⁴J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press (1985-2004)

⁵⁵ E.D.Isaacs et al. *Phys.Rev.Let.* 82 (3), 600-603, (1999)

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°), aunque pequeñas desviaciones de la linealidad (hasta 20°) 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.

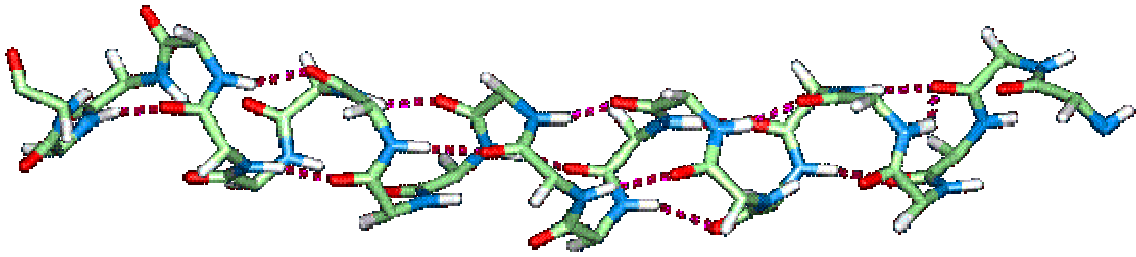


Figura 24.- Hélice α . Los enlaces de hidrógeno (color púrpura) estabilizan la formación de la estructura secundaria.

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 cromatografía⁵⁶

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.⁵⁷

Como se indica en el apartado anterior, las interacciones de VdW pueden ser de tres tipos principalmente.⁵⁸

- *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 π* , 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 β , es por tanto la cantidad de soluto en la fase estacionaria respecto la cantidad de soluto en la fase móvil (no la concentración).

⁵⁶ H. M. McNair, J. M. Miller, *Basic Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1997)

⁵⁷ A. D. Crowell, *The Solid-Gas Interface Volume 1* (E. A. Flood, ed.), Marcel Dekker, New York, 175-202, (1967)

⁵⁸ 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

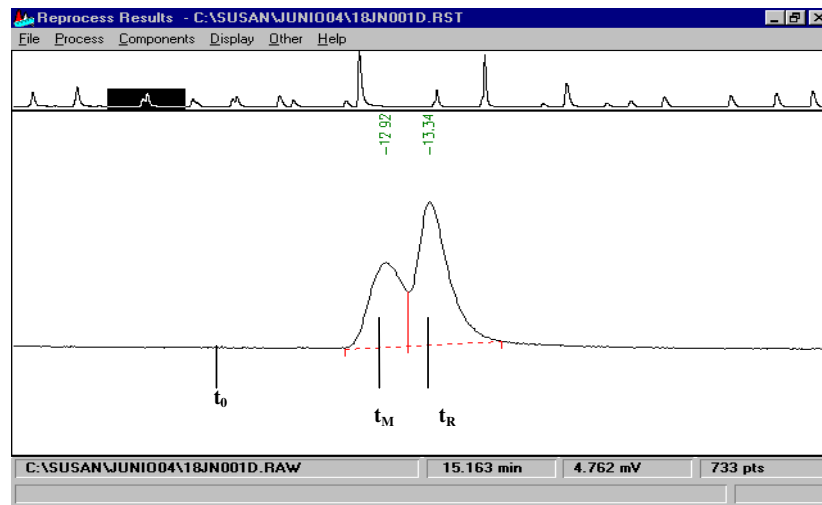


Figura 25.- Cromatograma de un soluto en una de las columnas utilizadas.

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.

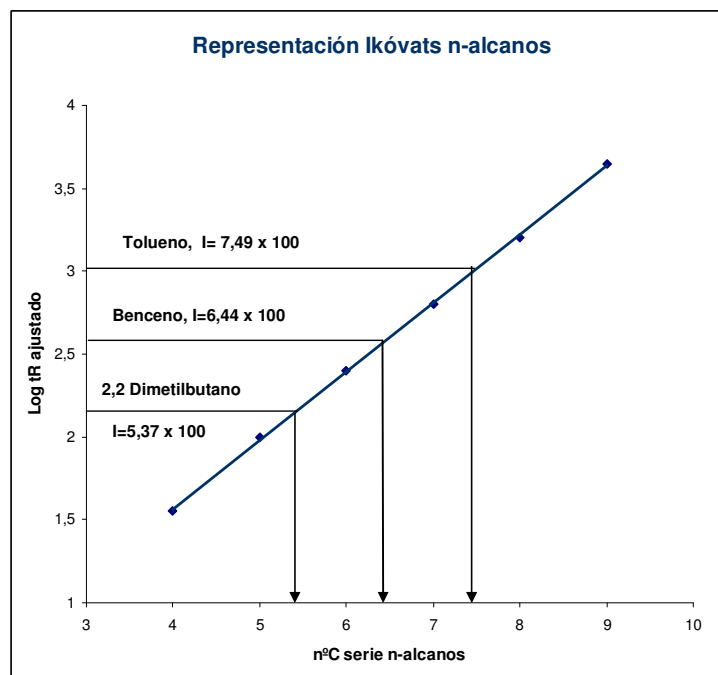


Figura 26.- Obtención de índices de Kóvats de cualquier compuesto con la serie de los n-alcanos.

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 Martín⁵⁹ en 1952. Quince años después Kiselev⁶⁰ desarrolló la técnica de cromatografía de gases inversa que permaneció inexplorada hasta 1969 cuando Smidsrød y Guillet⁶¹ 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.

⁵⁹ A. T. James and A. J. P. Martin, *Biochem. J.*, 50, 679 (1952)

⁶⁰ A. V. Kiselev, *Advances in Chromatography*, (J. C. Gidding & R. A. Keller, eds.) Marcel Dekker, New York, (1967)

⁶¹ 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:⁶² 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.⁶³

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.^{36,37} Fowkes³⁵ propone separar la energía de interacción entre el gas y el sólido en dos términos:

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

⁶² M. N. Belgacem, A. Gandini, *Interfacial Phenomena in Chromatography*, (E. Pefferkorn ed.), Marcel Dekker, New York, 41, (1999)

⁶³ 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 referencia³⁴, R es la constante de los gases y T es la temperatura de la columna en grados Kelvin.

De acuerdo con Fowkes³⁵, la superficie sólida es un conjunto de diferentes sitios activos accesibles de diferente naturaleza y carácter heterogéneo. La energía superficial, γ_s , es la suma de la energía libre de todos estos sitios activos. Generalmente, γ_s , puede descomponerse en dos términos

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

donde γ_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 γ_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 γ_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 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 Fowkes³⁵:

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

donde γ_L^d es la componente dispersiva de la energía libre del alcano patrón, y γ_S^d es la componente de London de la energía libre superficial del sólido. Los volúmenes de retención de los n-alcanos 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 γ_S^d :

- Dorris y Gray³⁴ calculan γ_S^d a partir de la pendiente de la línea obtenida al representar ΔG_a frente a número de carbonos de la serie de n-alcanos (energía libre de adsorción de un grupo CH₂). Las ecuaciones 18, 19 y 21 permiten obtener γ_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/m², que es el valor de la energía superficial del polietileno, y a_{CH_2} de 6 Å²⁶⁴, 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.

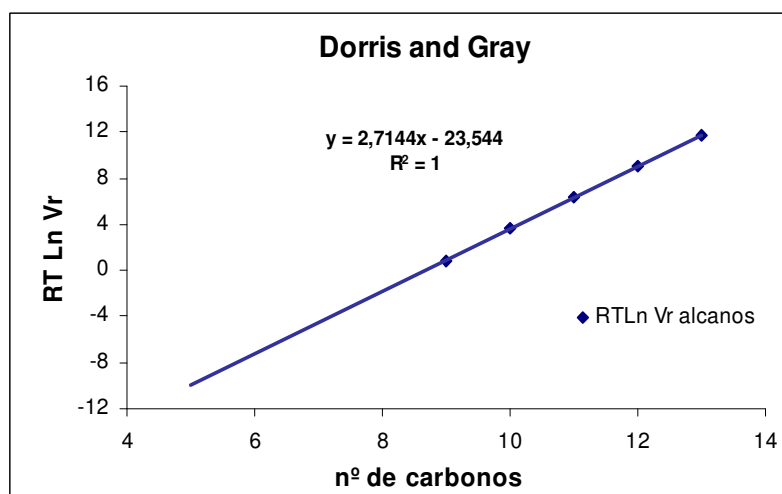


Figura 27.- Representación de ΔG_a frente al nº de carbonos de la serie de los alcanos en una columna de resina cianoéster a 60°C.

La pendiente es igual a ΔG_{aCH_2} en mJ/mol y con la ecuación 22 calculamos γ_S^d .

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

⁶⁴ 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 γ_S^d .

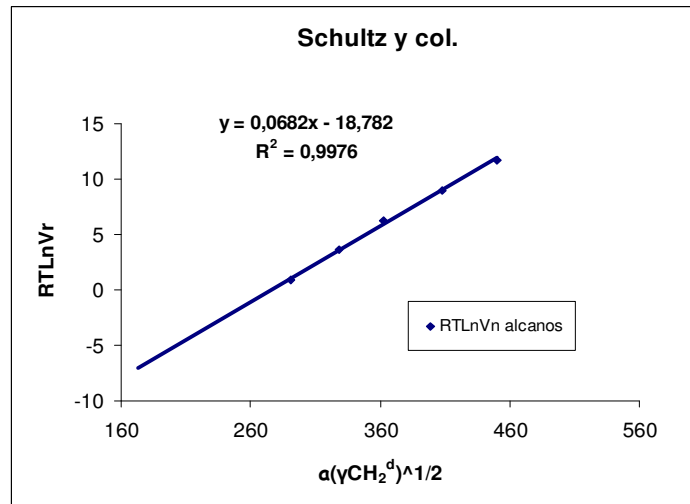


Figura 28- Representación de ΔG_a frente a $(\gamma_L^d)^{1/2}$ en una columna de resina cianoéster a 60°C.

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

Ambos métodos dan por buenas las áreas de los miembros de la serie de los alcanos dadas por Avgul y col⁶⁴.

- En esta tesis utilizamos el método desarrollado por Gutiérrez y colaboradores⁶⁵ 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 ΔG_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.

⁶⁵ M.C.Gutiérrez, I.Baráibar, S.Osuna."Fibres' surface mapping by solvent adsorption methods" ICCM-14 San Diego, July 14th-18th. Proceedings of the Conference. Paper nº 1669. CDRROM, (2003)

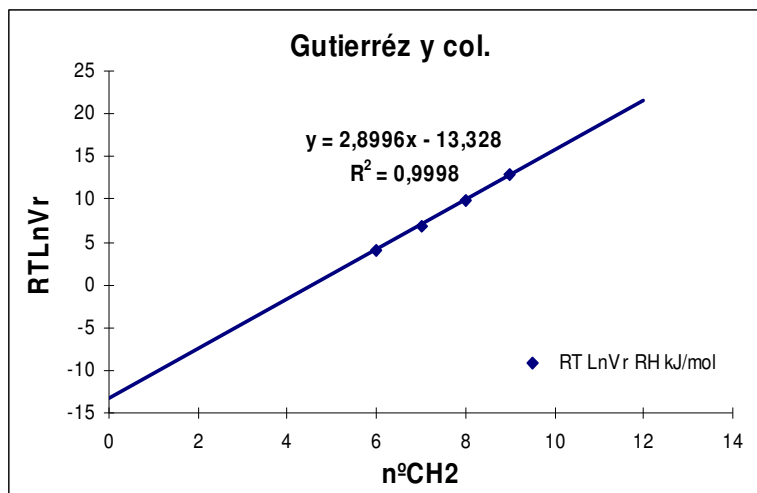


Figura 29.- Representación de ΔG_a frente al nº CH₂ de la serie de los n-alcanos en una columna de PE a 60°C.

Quando se estudia una superficie S, calculamos γ_s^d a partir de la pendiente de la línea obtenida al representar ΔG_a frente a número de CH₂ de la serie de n-alcanos (energía libre de adsorción de un grupo CH₂), usando el valor obtenido experimentalmente en la columna de PE.

Componente específica γ_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 CH₂ 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, $\text{Log } P^0$,³⁸ el producto del área de contacto por la raíz cuadrada de la componente dispersiva de la energía superficial del soluto, $a (\gamma_L^d)^{1/2}$,³⁹ el punto de ebullición T_b ,⁶⁶ la refractividad molecular P_D ,⁶⁷ la polarizabilidad,⁶⁸ diversos índices topológicos definidos χ_T ,^{69,70} y el índice de Kóvats de las moléculas polares en polietileno.⁴⁰

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 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, ΔI , 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° equivalente de CH_2 (I_{PE}) para columna en estudio con resina cianoéster a 60°C.

⁶⁶ D.T. Sawyer, D.J. Brookman, *Anal. Chem*, 40,1847 (1968)

⁶⁷ S. Dong, M. Brendlé, J.B. Donnet, *Chromatog.*, 28, 489 (1989)

⁶⁸ J.B. Donnet, S.J. Park, H. Balard, *Chromatog.*, 31, 434 (1991)

⁶⁹ E. Brendlé, E. Papirer, *J. Colloid Interface Sci.*, 194, 207 (1997)

⁷⁰ E. Papirer, E. Brendlé, *J.Chim. Phys.*, 95, 122 (1998)

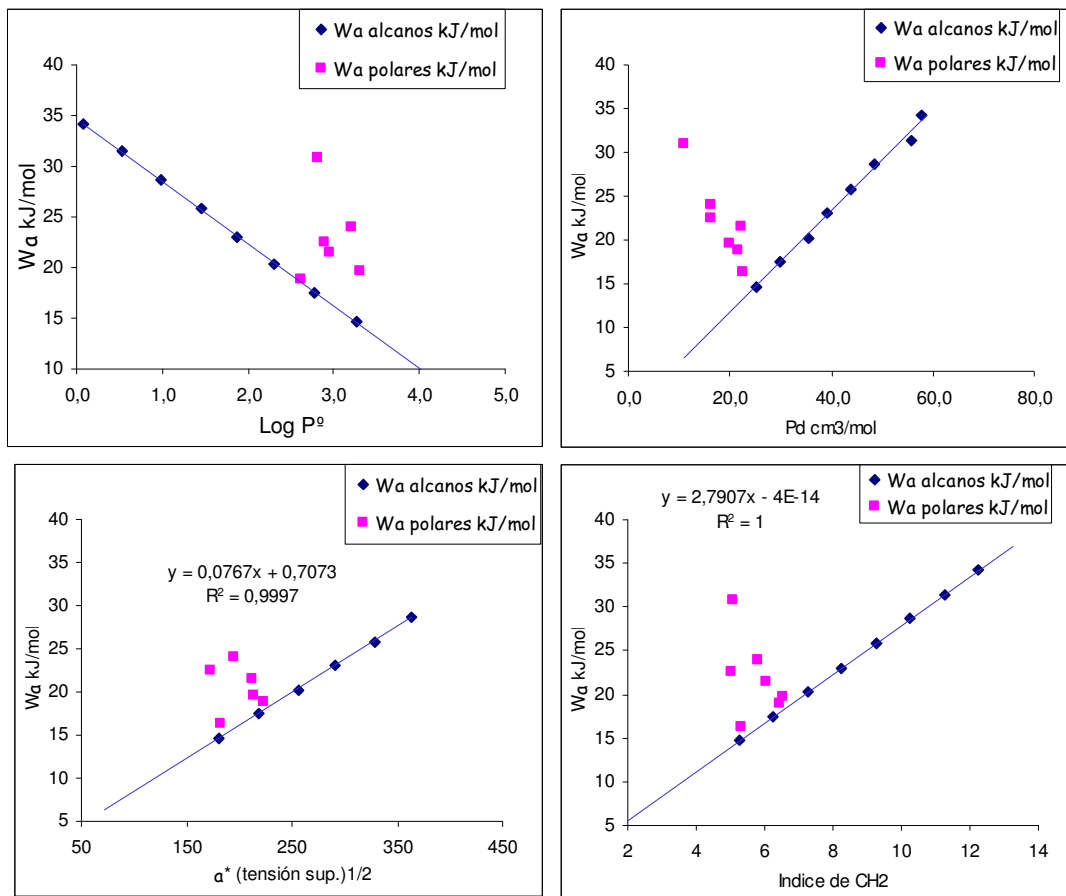


Figura 30.- Representación la energía libre de adsorción de alcanos y patrones polares, según diferentes métodos de la bibliografía.

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 ^e		$a^*(\gamma_L^d)^{1/2}$		P _D		I _{PE}	
	W _a ^d kJ/mol	W _a ^{sp} kJ/mol	W _a ^d kJ/mol	W _a ^{sp} kJ/mol	W _a ^d kJ/mol	W _a ^{sp} kJ/mol	W _a ^d kJ/mol	W _a ^{sp} kJ/mol
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	14,69	0	14,69	0	14,69	0	14,69	0
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	17,49	0	17,49	0	17,49	0	17,49	0
CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	20,28	0	20,28	0	20,28	0	20,28	0
CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	23,07	0	23,07	0	23,07	0	23,07	0
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	25,86	0	25,86	0	25,86	0	25,86	0
CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	28,65	0	28,65	0	28,65	0	28,65	0
CHCl ₃	18,61	0,28	17,88	1,01	12,94	5,95	17,99	0,90
CH ₃ COCH ₃	16,94	5,61	13,95	8,60	9,75	12,80	14,08	8,47
CH ₃ COOEt	16,55	4,92	17,01	4,47	13,42	8,05	16,94	4,54
Et ₂ 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 ₃ CN	17,41	13,47			6,67	24,21	14,15	16,73
CH ₂ Cl ₂	14,94	9,02	15,71	8,25	9,75	14,21	16,17	7,79

Tabla 7- Desglose de W_a en componente dispersiva W_a^d y componente específica W_a^{sp} 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_{PE})) 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_a^{sp}, 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.⁷¹ Los valores de DN son la energía de enlace coordinado entre un átomo donador y el Sb del SbCl₅. Su valor está expresado en Kcal/mol. Los valores de AN derivan de los desplazamientos relativos de la banda NMR del ³¹P en Et₃PO, cuando éste se disuelve en las distintas especies ácidas. Su valor está

⁷¹ V. Gutmann. *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*. Plenum. New York (1978)

expresado en un número adimensional. Riddle y Fowkes,⁷² 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,⁷³ propone una normalización de las escalas de AN y DN considerando el valor DN de Et₃PO (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,

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

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 W_a^{sp} de cada patrón polar, dividido por el correspondiente valor de AN, (W_a^{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.

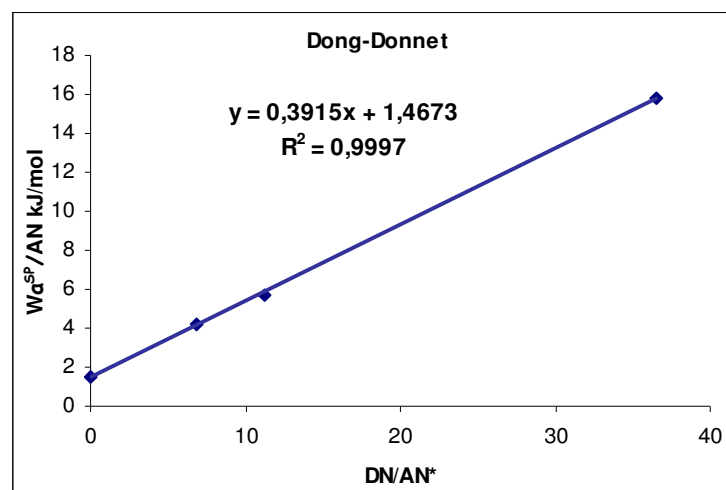


Figura 31.- Representación W_a^{sp} / AN frente AN/DN sobre una resina cianoéster a 50°C, usando la refractividad molecular, P_D de los patrones polares como magnitud característica (Dong-Donnet).

⁷² F.L. Riddle, Jr, F.M. Fowkes, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 3259 (1990)

⁷³ 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 γ_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.⁷⁴

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 2004.⁷⁵

⁷⁴ M.C.Gutiérrez, S.Osuna, I.Baráibar, *J.Chromatography A*, 1087, 142-149 (2005)

⁷⁵ 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.⁷⁴

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

- **Se calcula la componente de London del grupo CH_2 que es a su vez igual a la del PE, en mJ/m^2 , aceptando el valor de 6Å^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 col⁷⁴ 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.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III. PARTE EXPERIMENTAL

1. EQUIPO Y METODOLOGÍA DE MEDIDA

El cromatógrafo utilizado es un Perkin Elmer Autosystem con detector de ionización de llama (FID). Se utiliza la máxima sensibilidad de detección que permite el equipo ya que se inyectan cantidades ínfimas del vapor de las muestras.

La cantidad de muestra inyectada varía entre 0.01 y 5 µl de gas, tomado del espacio de cabeza de los recipientes, mediante jeringas de gases. Inyectando estas cantidades tan pequeñas podemos afirmar que trabajamos a dilución infinita y que no hay interacciones soluto-soluto sino únicamente soluto-fase estacionaria.

La corriente de gas portador es Helio 5.0 al 99.999 % y el rango de flujos utilizado oscila entre 3 y 30 ml/min dependiendo de las dimensiones de la columna en estudio. Los gases utilizados para el detector son oxígeno y aire ultra puros, 5.0 al 99.999 %. El flujo de gas se mide a la salida de la columna con un flujómetro de pompa de jabón y se corrige a 25°C y a 760mm de Hg.

Debido al gradiente de presión en la columna, el flujo varía a lo largo de la misma por lo que se introduce un factor de corrección, j , de James-Martin y que se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$j = \frac{3 \left(\frac{P_i}{P_0} \right)^2 - 1}{2 \left(\frac{P_i}{P_0} \right)^3 - 1} \quad (28)$$

donde P_0 es la presión atmosférica y P_i es la presión a la entrada de la columna.

El tiempo muerto de retención t_M , es el tiempo que tarda el gas inerte en recorrer la columna, es decir, lo que tardaría una muestra si no tuviera ninguna interacción con el soporte sólido. Se calcula matemáticamente por extrapolación, mediante aproximaciones sucesivas de los parámetros A, B y C, de los tiempos de retención de las series de los n-alcanos (C_3H_8 (propano) a $C_{12}H_{26}$ (dodecano)) a una ecuación⁷⁶ exponencial de forma general:

$$t_R = \text{tiempodeelución} - t_M = A + e^{(B+Cn)} \quad (29)$$

⁷⁶ R. Lebrón, J.E. Quintanilla, J.A. García Domínguez, Poster PO-TEO-03, 8^{as} jornadas de Análisis Instrumental. Barcelona, 22-25 Oct. (1996)

donde t_R es el tiempo de retención y n es el número de carbonos en la molécula de alcano. El tiempo de elución es el tiempo que tarda la muestra en recorrer la columna después de haber interactuado con el sustrato. El valor de t_M se calcula a partir de la ecuación 29 para $n=0$ y así obtenemos el tiempo de retención que es magnitud directamente relacionada con la energía libre de adsorción.

La magnitud que se aplica para el cálculo es el volumen reducido, V'_R , que se obtiene aplicando la ecuación 30 donde el flujo es el medido a temperatura ambiente T_a corregido a una temperatura fija de referencia T_r de 25°C.

$$V'_R = F \left(\frac{T_r}{T_a} \right) (t_R - t_M) \quad (30)$$

2. PREPARACIÓN DE COLUMNAS

Las columnas cromatográficas consisten en tubos de teflón de 1/4" y 1/8" de diámetro de longitud variable que se rellenan con la fase estacionaria objeto de estudio.



Figura 32.- Columnas cromatográficas de 1/4"

Algunas columnas se han relleno directamente con los polímeros curados y pulverizados, previa tamización, para homogeneizar el tamaño de partícula.

Otras, se han preparado depositando el polímero sobre un soporte de bolitas de vidrio: Lavando las esferas de vidrio con mezcla crómica y dejándolas reposar 45 minutos. Se aclaran con agua y se secan en estufa de aire forzado a 120°C durante 2h para eliminar la humedad. Se disuelve una cantidad de resina, en estado beta, en un disolvente volátil y se añade el soporte de bolas de vidrio previamente pesado. Se deja evaporar bajo agitación. Esta mezcla la introducimos en una estufa a vacío durante 24 h para su secado total y reticulación. Se calcula el peso de resina, pesando las esferas antes y después de la impregnación. Se introduce el relleno en la columna con ayuda de un vibrador. Se acondicionan las columnas haciendo pasar una corriente de gas helio a una temperatura más alta que la del ensayo, sin sobrepasar los límites de estabilidad de la resina.

3. MATERIALES DE ESTUDIO

➤ **Polietileno patrón (PE)**

La columna patrón de referencia es PE, que está preparada con partículas de 1-5 μm de diámetro de tamaño de grano, suministrado por la empresa CEPESA-Centro de Investigación.

➤ **Resina fenólica soportada sobre bolitas de vidrio (BVFE 1)**

Resina formo-fenólica tipo resol en base acuosa. Suministrada en forma líquida por la casa Bakelite Ibérica, S.A (ref: R-03.01.50) y soportada sobre esferas de vidrio suministradas por Sovietec Ibérica.

PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS		
Densidad	1.155-1.165	g/cm^3
pH a 20°C	7.0-7.4	
Formaldehído libre	6.9-7.3	%
Fenol libre	0.3-0.7	%
Solubilidad en agua	TOTAL	
Viscosidad 20°C	17-27	cps
Índice de refracción a 25°C	1.445-1.450	
Extracto seco a 135°C	36-38	%
Tiempo de curado a 130°C	13-16	min
Punto de ebullición	60°C	
Punto de inflamación	<55°C	
Temperatura de ignición	400°C	
Agua	55.9	%
Contenido en sólidos	37.5	%
Color	Pardo	
Olor	Característico	

Tabla 8.- Propiedades físico-químicas de la resina fenólica utilizada.

➤ **Resina fenólica soportada sobre bolitas de vidrio (BVFE 2)**

Resina formo-fenólica tipo resol en base acuosa. Suministrada en forma líquida por la casa Bakelite Ibérica, S.A (ref: R-03.01.50) y soportada sobre esferas de vidrio suministradas por Sovietec Ibérica (con diferente longitud y tiempo de curado que la anterior como se detalla en la tabla 8).

➤ **Resina furánica (FU-Y)**

Resina fenólica-furánica. Suministrada en forma líquida por la casa Bakelite Ibérica, S.A (ref: R-06.8616 (BK-60)).

PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS		
Densidad	1.17-1.180	g/cm ³
pH a 20°C	7.7-8.3	
Formol libre	0-1	%
Fenol libre	0-1	%
Furfurílico libre	57-60	%
Furfurílico total	> 60	%
Viscosidad a 25°C	20-30	cps
Índice de refracción a 20°C	1.502-1.506	
Extracto seco a 135°C	38-41	%
Nitrógeno	0.4-0.6	%
Punto de ebullición	170°C	
Punto de inflamación	<74°C	
Temperatura de ignición	300°C	
Agua	8-122	%
Solubilidad en agua	Poco miscible o inmisible	%
Color	Amarillo	
Olor	Débil, característico	

Tabla 9.- Propiedades físico-químicas más relevantes de la resina furánica utilizada.

➤ **Resina cianoéster (R954-2A)**

Obtenida por extracción de un preimpregnado comercial suministrado por la casa Hexcel, IM7/954-2, de fibra de carbono y matriz cianoéster. Se extrajo con THF en baño de ultrasonidos a temperatura ambiente.

PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS		
Densidad	1.24	g/cm ³
Tg (DMA-G ¹)	191	°C
Absorción humedad	BAJA	
Resistencia a tracción	69	MPa
Módulo elástico a tracción	3	GPa
Módulo elástico a flexión	3	GPa
Resistencia a flexión	117	MPa
Elongación máxima	2.59	%
Relación de Poisson	0.38	
Tiempo curado (177°C)	120	min

Tabla 10.- Propiedades físicas y mecánicas de la matriz cianoéster utilizada.

➤ **Resina epoxi (3501-6)**

Obtenida por extracción de un preimpregnado comercial, AS4/3501-6, suministrado por la casa Hexcel. Es un preimpregnado unidireccional, en el que las fibras están inmersas en una matriz epoxi tipo "TGDDM-DDS" TetraGlicidilDiaminoDifenilMetano-DiaminoDifenilSulfona), polímero termoestable frágil, que ha sido desarrollada para operar a temperaturas de hasta 180°C. Se extrajo con THF en baño de ultrasonidos a temperatura ambiente.

PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS		
Densidad	1.265	g/cm ³
Tiempo de curado a 177°C	9	min
Viscosidad mínima	4	poise
Temperatura de viscosidad min.	115	°C
Resistencia a tracción	69	MPa
Módulo elástico a flexión	3.34	GPa
Módulo elástico a tracción	4.40	GPa
Elongación máxima	1.70	%
Relación de Poisson	0.36	

Tabla 11.- Propiedades generales de la resina epoxi 3501-6.

➤ **Resina epoxi (8552)**

Obtenida por extracción de un preimpregnado comercial, IM7/8552, suministrado por la casa Hexcel. Se trata de un material en forma de cinta unidireccional, constituido por una fibra de carbono de módulo intermedio, muy similar a la fibra AS4, pero con un diámetro de 5µm y una matriz epoxi similar a la 3501-6, pero esta vez modificada con el fin de mejorar la tenacidad del material. Se extrajo con THF en baño de ultrasonidos a temperatura ambiente.

PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS		
Densidad	1.301	g/cm ³
Tiempo de curado a 177°C	13	min
Viscosidad mínima	30	poise
Temperatura de viscosidad min.	145	°C
Resistencia a tracción	121	MPa
Módulo elástico a tracción	4.7	GPa
Elongación máxima	4	%
Color	amarillo	

Tabla 12.- Propiedades generales resina epoxi 8552.

En la tabla 13 se detallan las principales características de las columnas que se han estudiado por IGC.

Nombre	Φ_{col} "	Longitud cm	relleno g	Φ_{part}	Material Columna	Condiciones de curado	Condiciones de acondicionamiento
PE	1/8"	58	2,301	1,000 μ m	Polietileno*		2 días 70°C 5ml/min
BVFE-1	1/8"	100	2,122	0,353-0,177mm	Resina FE1 s/BV	1 día de curado 140°C 10ml/min	3 días a 40°C 3,3 ml/min
BVFE-2	1/8"	150	7,450	0,353-0,177 mm	ResinaFE1 s/BV	1 día de curado 140°C 10ml/min	1 día 140°C 10m/min
FU-Y	1/8"	75	1,682	polvo	Resina FUY curada	2 día de curado 100°C 5ml/min	1 noche 100°C 14,8ml/min
R954-2A	1/4"	207	47,680	0,353-0,177mm	Resina Cianoéster R954-2A s/BV	177°C 2 horas	1 noche 70°C 7,4ml/min
R3501-6	1/4"	200	42,600	0,353-0,177mm	Resina 3501-6 epoxi s/BV	1 días 80°C	1 noche 80°C 5ml/min
R8552	1/4"	200	36,270	0,353-0,177mm	Resina 8552-1 epoxi s/BV	2 días 80°C	2 días 80°C 5ml/min

Tabla 13.- Características de las columnas objeto de estudio por IGC.

*Bolas Vidrio proporcionadas por Sovietec Ibérica.

4. PATRONES VOLÁTILES PARA EL ESTUDIO DE SUPERFICIES POR IGC

Los patrones volátiles inyectados para el estudio del sustrato sólido son todos disolventes Scharlau o Merck de calidad HPLC y son los siguientes:

Serie de n-alcanos (RH), serie de n- alcoholes (ROH) , cloroformo (CHCl_3), diclorometano (CH_2Cl_2), acetona (CH_3COCH_3), acetato de etilo (CH_3COOEt), éter (Et_2O), tetrahidrofurano (THF, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), acetonitrilo (CH_3CN) e isopropanol ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$).

La inyección de los patrones volátiles se realiza con jeringas SGE de gases. Se toma una pequeña cantidad del espacio de cabeza de los recipientes que contienen los patrones, de 1 a 10 μ l de muestra, y se inyecta en el cromatógrafo. El número de inyecciones realizadas oscila entre tres y cinco por patrón.

Los distintos patrones empleados en este estudio se describen a continuación.

4.1. SERIES HOMÓLOGAS

n-alcanos

Los alcanos tienen poca afinidad química hacia otras moléculas y son químicamente inertes frente a la mayoría de los reactivos de uso común en química orgánica.

Las moléculas de alcanos se atraen entre sí por efecto de las de **fuerzas dispersivas de VdW**. Como podría esperarse, estas fuerzas aumentan con el tamaño de la molécula lo que se traduce en un incremento del punto de ebullición y disminución de la presión de vapor. Los alcanos ramificados tienen una forma más esférica que los alcanos de cadena lineal; como resultado, tienen menor área superficial, menos fuerzas de VdW y consecuentemente puntos de ebullición más bajos.

Como el momento dipolar del metano es cero, el momento dipolar del grupo metilo es igual al del cuarto enlace C-H (en el metano) y se halla dirigido a lo largo de este eje. Por tanto la sustitución del hidrógeno por un grupo metilo no es de esperar que altere el momento dipolar, es decir, el momento dipolar de todos los alcanos, lineales o ramificados, será cero. En la práctica se comprueba que esto es cierto. Se deduce de aquí que la electronegatividad de todos los grupos alquilo es igual a la del hidrógeno, es decir, cero.

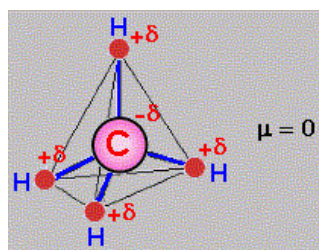


Figura 33.-Representación momento dipolar de la molécula de metano.

n-alcoholes

Se denominan alcoholes a aquellos hidrocarburos saturados o alcanos, que contienen un grupo hidroxilo (-OH) en sustitución de un átomo de hidrógeno enlazado de forma covalente.

Las propiedades químicas de los alcoholes están relacionados con la naturaleza polar del grupo -OH, que además es capaz de formar enlaces de hidrogeno con moléculas adyacentes.

Como hemos dicho anteriormente, la molécula de *n*-alcohol R-OH consta de dos partes, por un lado la cadena alquílica -R y por otro el grupo hidroxilo -OH. Por tanto las moléculas de *n*-alcoholes tendrán por un lado interacciones específicas, producidas por el grupo -OH y por otro interacciones no específicas o de tipo London producidas por la cadena alquílica.

n-alquilbencenos

Los alquilbencenos son la serie homóloga que resulta al ir añadiendo grupos CH₂ al anillo bencénico. De esta forma resultan moléculas que, por una parte interaccionarán como una cadena alquílica y por la otra, como un anillo aromático.

Se pueden representar como PhR. El anillo bencénico tiene una nube de electrones π deslocalizados lo que implica una movilidad alta de éstos que a su vez, hace que este grupo sea un punto preferencial para las superficies con grupos no específicos o apolares con las que interacciona con fuerzas de tipo London.

4.2. PATRONES ÁCIDO-BASE

Los patrones predominantemente ácidos que vamos a utilizar son el cloroformo y el cloruro de metileno. Ambos son compuestos covalentes, insolubles en agua, por lo que no forman enlaces de hidrógeno.

Los patrones anfóteros utilizados en nuestro trabajo son acetato de etilo, acetonitrilo y acetona. Los patrones predominantemente básicos son el éter dietílico y el tetrahidrofurano.

Los valores de AN y DN utilizados se encuentran en la bibliografía,^{71,72} normalizados de acuerdo con la propuesta de Mukhopadhyay⁷³ y expresados en kcal/mol son los que se muestran en la siguiente tabla:

Patrón	AN kcal/mol	AN* kcal/mol	DN kcal/mol	DN/AN	DN/AN*
CHCl ₃	9,2	5,4	0,0	0,00	0,00
CH ₃ COCH ₃	5,0	2,5	17,0	3,40	6,78
CH ₃ COOEt	3,7	1,5	17,1	4,60	11,20
Et ₂ O	1,6	1,4	19,2	12,31	13,61
THF	3,2	0,5	20,0	6,25	36,55
CH ₃ CN	7,7	4,7	14,1	1,83	3,00
CH ₂ Cl ₂	8,2	3,9	0,0	0,00	0,00
CH ₃ CHOHCH ₃	13,4	9,01	29,0	2,16	3,20
MeOH	16,6	12,0	19,0	1,14	1,58
EtOH	15,2	10,3	20,0	1,32	1,93
ButOH	14,7	9,1			
H ₂ O	21,9	15,1	18,0	0,82	1,19

Tabla 14.- Valores de AN, AN* y DN de varios patrones polares según bibliografía.

donde AN son los valores derivados de las mediciones de Gutmann⁷¹ y AN* son los valores derivados de las correcciones de Riddle-Fowkes.⁷²

ANs y DNs de los patrones polares, en unidades de adsorción cromatográfica

Nosotros hemos recalculado estos valores a partir de las energías de adsorción cromatográfica de los patrones polares sobre la superficie apolar de referencia, el PE, considerando que se producen interacciones de Debye, que dependen de las características polares de las moléculas patrón. Se ha asumido la relación DN/AN de los distintos patrones dados por la bibliografía de la tabla anterior, ya que los AN y DN ahí mostrados se suponen en la misma escala.

Las unidades en las que pueden expresarse las energías de adsorción cromatográfica de los distintos patrones inyectados pueden ser varias:

- **Energía por unidad de área**, como **mJ/m²**, en este caso debemos de estimar el área de adsorción del patrón. Nosotros utilizamos las áreas de las moléculas calculadas con los radios atómicos según Gutiérrez y col⁷⁴ admitiendo un valor de 6 Å² para el área del grupo metileno.
- **Energía por mol**, como **kJ ó kcal/mol**. En este caso debemos especificar a que molécula o grupo de moléculas esta referido el mol.
- **Índice de CH₂ (I_s)**, el cual es la energía de adsorción expresada en número de grupos metileno. Esta cantidad se calcula dividiendo la energía de interacción de cada patrón polar sobre la superficie en estudio (S) en kJ/mol, por la energía de interacción del grupo CH₂ en kJ/mol, que se obtiene de la recta de adsorción de los n-alcános en dicha superficie. Estas unidades de energía son **específicas de cada columna y temperatura**.

Un hecho singular es que la representación de las energías de adsorción de los patrones polares sobre PE se muestran dependientes de sus respectivos ANs y DNs:

- La representación de la adsorción W_a/AN frente a DN/AN de los distintos patrones polares en PE, se aproxima a una recta, y esto no es achacable a interacciones tipo Keesom ya que el PE no tiene dipolos en su superficie, por lo que se deduce que son debidas a interacciones de Debye. Esto ocurre tanto si se utilizan los valores de Gutmann como los corregidos de Riddle-Fowkes.
- Con este supuesto se han podido representar las rectas de Debye sobre PE. A partir de ellas se hace una propuesta para expresar en una ecuación las energías de Debye con la que calculamos AN+DN de cada patrón polar.

- Con estos valores de AN+DN y los de DN/AN de la bibliografía, se pueden recalculan los valores de AN y DN de cada patrón polar en unidades de adsorción cromatográfica (I_{PE}).

Estos valores se normalizan refiriéndolos a una unidad de área de adsorción fija, la del grupo metileno, es decir 6 \AA^2 . Las áreas de adsorción aplicadas son las que se calculan según se describe en el apartado siguiente.

Los valores de ANs y DNs se muestran en la tabla 15, obtenidos con la recta de Debye con los siguientes patrones polares: Acetona, acetato de etilo, tetrahidrofurano, metanol y etanol.

PATRONES	AN $I_{PE}/6 \text{ \AA}^2$	AN* $I_{PE}/6 \text{ \AA}^2$	DN $I_{PE}/6 \text{ \AA}^2$	DN* $I_{PE}/6 \text{ \AA}^2$
CHCl ₃	0,3782	0,2474	1,5771	1,7079
CH ₃ COCH ₃	0,2943	0,1667	1,1205	1,2481
CH ₃ COOEt	0,1380	0,0607	0,7316	0,8089
Et ₂ O	0,0567	0,0583	0,2601	0,2585
THF	0,1514	0,0271	0,8488	0,9731
CH ₃ CN	0,7446	0,5259	2,5761	2,7948
CH ₂ Cl ₂	0,4502	0,2396	1,8212	2,0319
CH ₃ CHOHCH ₃	0,5217	0,6115	0,4767	0,3869
MeOH	1,5687	1,8508	1,7396	1,4574
EtOH	0,8474	1,0164	0,7486	0,5796
PrOH	0,6020	0,6773	0,5192	0,4439
ButOH	0,4700	0,5089	0,3979	0,3590
PentOH	0,3896	0,4097	0,3339	0,3139
HexOH	0,3334	0,3445	0,2893	0,2782
HeptOH	0,2910	0,2983	0,2535	0,2461
-OH	3,8425	3,9437	3,2855	3,1842

Tabla 15.- Valores de AN y DN en unidades de adsorción cromatográfica por unidad de área, utilizados en este trabajo derivados de los datos de Gutmann y Riddle-Fowkes.

Donde AN y DN son los valores derivados de las mediciones de Gutmann⁷¹ y AN* y DN*, son los valores derivados de las correcciones de Riddle-Fowkes.⁷²

Estos valores no dependen prácticamente de la temperatura, puesto que hemos comprobado experimentalmente que los I_{PE} de los patrones polares son constantes en el rango de temperaturas de medida, como se muestra en la figura 34.

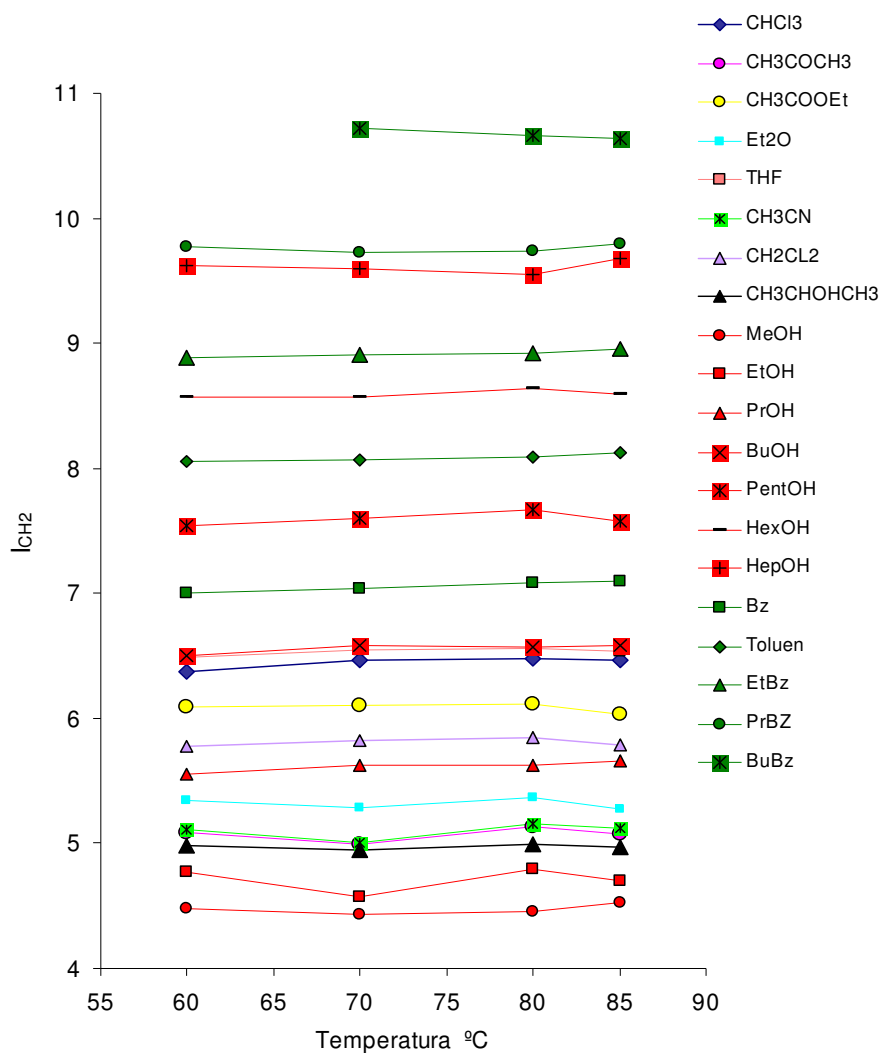


Figura 34.- Representación de la variación de los I_{PE} de los patrones polares a distintas temperaturas, sobre la columna de PE.

El problema de las áreas de adsorción

Los valores de acidez (AN) y basicidad (DN) que se encuentran en la bibliografía y que son la base documental de este trabajo, no tienen en cuenta las dimensiones de las moléculas. En IGC, el fenómeno que nos permite adquirir información del sólido en estudio es la energía de adsorción entre las moléculas volátiles utilizadas como patrones y la fase estacionaria que constituye el problema.

Los valores que se obtienen para la componente de London en todos los trabajos publicados, se basan en la aceptación de un valor determinado de **área de contacto** para el grupo metileno de la serie de los alcanos, de 6 \AA^2 .

En este trabajo se calculan las interacciones ácido-base de modo que sus valores puedan compararse con las interacciones dispersivas que se obtienen con la energía de adsorción del grupo metileno de los alcanos, y con ello se pretende obtener unos valores de componente ácida y básica de la superficie en estudio, que estén **en la misma escala de medida** que los valores de la componente de London de la misma.

Esto implica un cálculo de *superficies de contacto* en la adsorción soluto-fase estacionaria, de cada una de las moléculas utilizadas como patrones polares. Hay una enorme profusión de datos de volúmenes moleculares en la bibliografía. Nosotros hemos calculado unos valores de volúmenes considerando cada átomo como una esfera tomando los valores de los radios atómicos de la bibliografía⁷⁷ y considerando que en la molécula el volumen es la suma de los volúmenes de los átomos que la integran.

Hemos considerado como área de contacto en la adsorción, el área de la “sombra” de las distintas esferas que constituyen las moléculas, es decir el área de las circunferencias correspondientes a cada esfera y hemos considerado que el área de adsorción de la molécula es la suma de las áreas de sus átomos integrantes. Hemos normalizado los valores obtenidos tomando como referencia el valor de 6 \AA^2 del grupo metileno. Los valores así calculados para cada componente de referencia son los que se encuentran en la tabla siguiente:

⁷⁷ D. R. Lide, *Handbook de Chemistry and Physics*, 82nd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, P. 9-17 (2001-2002).

Componente	área de la sombra calculada Å ²	área sombra/área CH ₂ (s.u.)	área normalizada Å ²	área de fracción alquílica Å ²
CH ₂	2,52	1,000	6,00	6,00
CH ₃	2,85	1,133	6,80	6,80
CH ₄	3,19	1,266	7,59	7,59
CH ₃ CH ₃	5,71	2,266	13,59	13,59
CH ₃ CH ₂ CH ₃	8,23	3,266	19,59	19,59
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	10,75	4,266	25,59	25,59
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	13,27	5,266	31,59	31,59
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	15,79	6,266	37,59	37,59
CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	18,31	7,266	43,59	43,59
CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	20,83	8,266	49,59	49,59
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	23,35	9,266	55,59	55,59
CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	25,87	10,266	61,59	61,59
CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	28,39	11,266	67,59	67,59
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	30,91	12,266	73,59	73,59
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	40,99	16,266	97,59	97,59
CHCl ₃	11,50	4,561	27,37	5,20
CH ₃ COCH ₃	8,26	3,279	19,67	13,59
CH ₃ COOEt	12,17	4,827	28,96	19,59
Et ₂ O	12,13	4,814	28,89	25,59
THF	11,46	4,549	27,29	24,00
CH ₃ CN	5,34	2,120	12,72	6,80
CH ₂ Cl ₂	8,73	3,463	20,78	6,00
CH ₃ CHOHCH ₃	9,28	3,681	22,09	18,80
MeOH	4,57	1,814	10,89	6,80
EtOH	7,09	2,814	16,89	12,80
PrOH	9,61	3,814	22,89	18,80
ButOH	12,13	4,814	28,89	24,80
PentOH	14,65	5,814	34,89	30,80
HexOH	17,17	6,814	40,89	36,80
HeptOH	19,69	7,814	46,89	42,80
C ₆ H ₆ (Ph)	11,23	4,456	26,74	26,74
CH ₃ Ph	13,75	5,456	32,74	32,74
Et Ph	16,61	6,589	39,54	39,54
Pr Ph	19,46	7,722	46,33	46,33
Bu Ph	22,32	8,855	53,13	53,13
-OH	1,72	0,681	4,09	0,00

Tabla 16.- Áreas de adsorción de las distintas moléculas patrón y la normalización de las mismas tomando como referencia los 6 Å² del grupo metileno.

donde la cuarta columna de esta tabla representa el área, que calculada del mismo modo, corresponde a la fracción no polar (alquílica) de cada molécula patrón.

Los valores así obtenidos se comparan con los obtenidos por Dorris y Gray en el año 1979⁷⁸ utilizando la relación $1,33 \cdot (M/N \cdot \rho)^{2/3}$ (donde M es el peso molecular, N el Número de Avogadro y ρ la densidad de cada patrón), y con los que han difundido otros autores en el campo de la IGC obtenidos por

⁷⁸ G. M. Dorris and D. G. Gray. *J. Colloid Interface Sci.* **71**, p. 93 (1979)

distintos métodos. Esta comparación se muestra en la figura 42. Se puede observar que los valores obtenidos por nosotros coinciden muy bien con los utilizados por Donnet en 1992, y a su vez son directamente proporcionales a los dados por Gray, aunque difieren en su valor.

Todos los cálculos que se realizan en este trabajo se realizan tomando como referencia el valor de 6 \AA^2 , que corresponde al área de adsorción del grupo metileno.

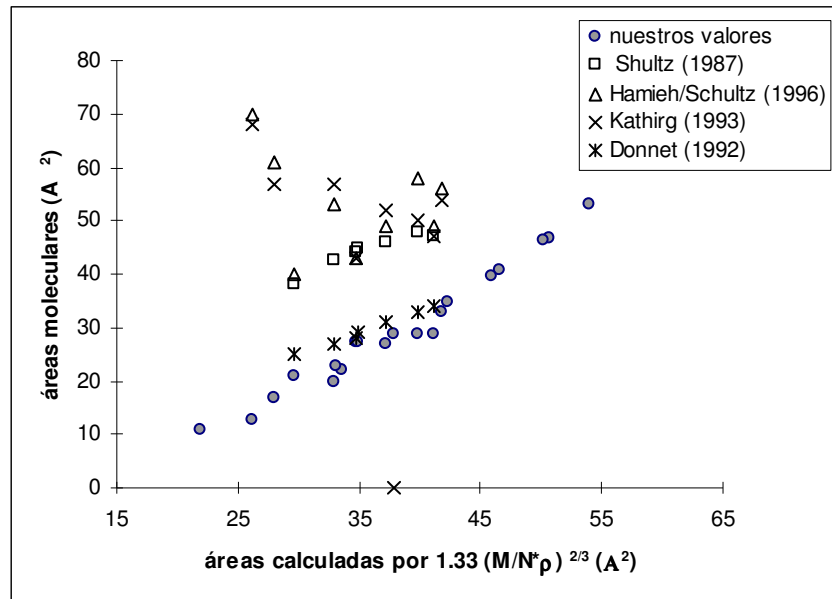


Figura 42.- Comparación de las áreas obtenidas por distintos métodos y autores.

5. METODOLOGÍA DE CÁLCULO

5.1. CONSIDERACIÓN DE LAS INTERACCIONES DE DEBYE

Como se indica en la parte de antecedentes, las interacciones de VdW pueden ser de tres tipos principalmente⁵⁸: interacciones Keesom (dipolo-dipolo), interacciones de Debye (dipolo-dipolo inducido) e interacciones de London (dipolo inducido-dipolo inducido).

Hasta ahora las interacciones de Debye entre los patrones y la fase estacionaria se ignoraban o despreciaban en los trabajos publicados de IGC. Nuestra propuesta es introducirlas en los cálculos.⁷⁴

Si separamos los distintos centros activos de una superficie S (objeto de estudio) en centros dadores y aceptores de electrones, la ecuación 20, anteriormente descrita en los antecedentes

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

se transforma en

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^A + \gamma_s^B \quad (31)$$

en la que se desglosa γ^{sp} en γ^A y γ^B que representan la energía libre superficial debida a los centros activos ácidos/básicos o lo que es lo mismo, aceptores/dadores de electrones de la superficie.

A su vez los patrones, en la mayoría de los casos, tienen ambos tipos de interactividad potencial en la molécula, una parte apolar (R) y otra parte que representa los centros activos polares (X). Se representan las series homólogas patrones como **RX**, donde X=H en los alcanos, X=OH en los alcoholes y X=Ph en los aromáticos (radical fenilo).

La utilización de series homólogas como patrones tiene las siguientes ventajas:

- Toda serie homóloga inyectada en una columna de cromatografía de gases da como resultado una recta si se representa W_a frente al n° de carbonos (o de CH_2) de los miembros de la serie.
- En la serie de los alcanos, RH, la ordenada en el origen de esa recta tiende a cero, y la pendiente es el valor de la interacción del grupo CH_2 en esa columna.

- En la serie homóloga de los alcoholes, ROH, y alquilbencenos, RPh, la ordenada en el origen viene a representar la adsorción debida al grupo hidroxilo, -OH, y fenilo, -Ph, respectivamente.

En la figura 43 se muestran las rectas de las energías de adsorción de las tres series homólogas utilizadas frente al número de CH₂ en RX, sobre varias columnas estudiadas

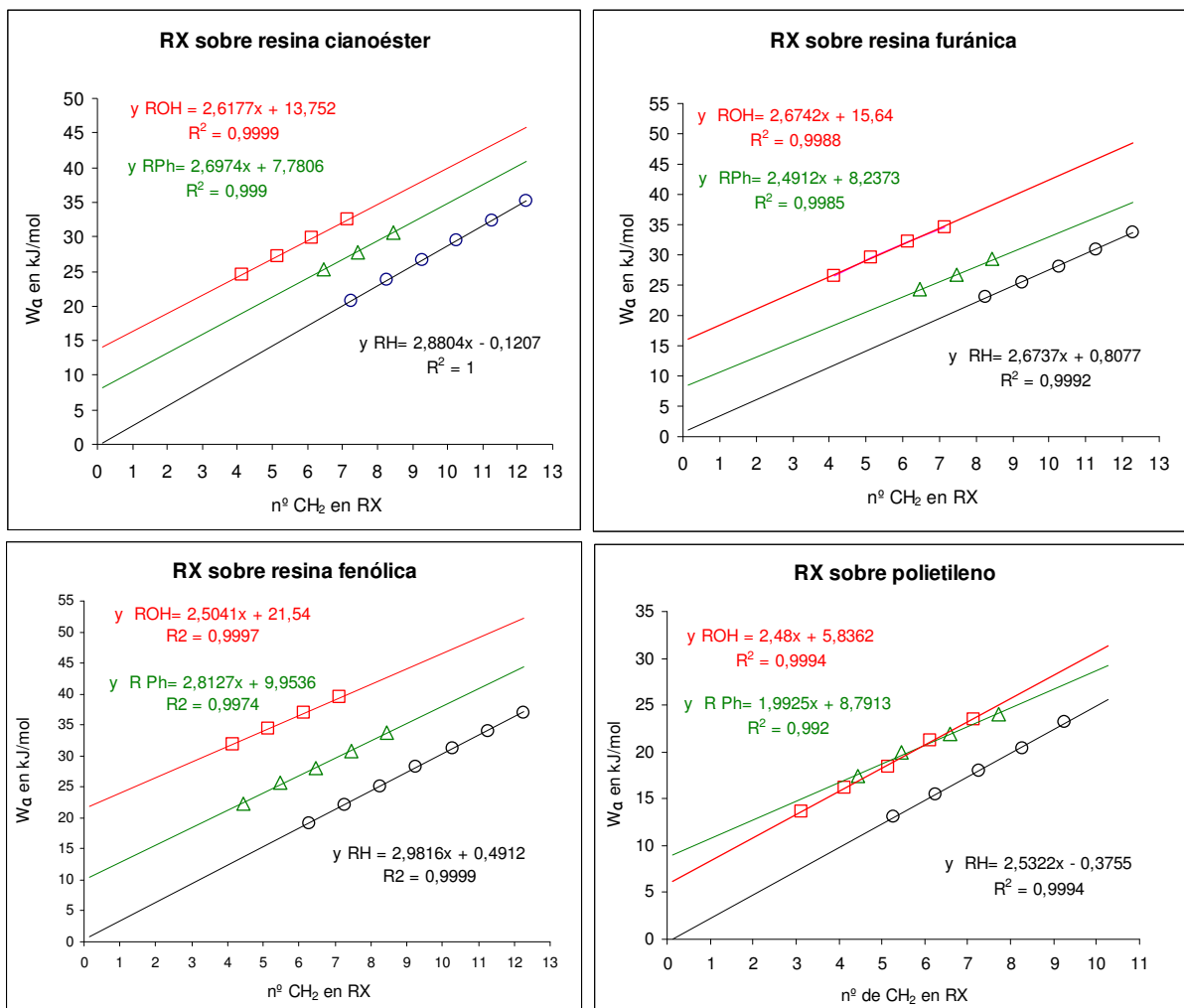


Figura 43.- Representación de Wa (en kJ/mol) frente a n° de CH₂ en RX, para las series homólogas RH, ROH y RPh sobre PE y algunas de las resinas estudiadas.

La posibilidad de medir con bastante exactitud la adsorción debida al grupo OH o Ph sobre una superficie en estudio, es de gran utilidad para lograr los objetivos propuestos en esta tesis.

En los patrones ácido-base la estimación de la parte "R" y la parte "X" es más compleja, pero siguiendo los mismos criterios que en el cálculo de las áreas de adsorción, se estima en principio que la fracción hidrocarbonada de la molécula se comporta como alcano, y la fracción no hidrocarbonada es la responsable de las interacciones específicas.

Por lo que el trabajo de adsorción de cada patrón (RX) con una superficie heterogénea S será el sumatorio de los siguientes términos:

$$W_{aTOTAL} (RX - S) = W_{aLondon} (R - \gamma_S^d) + W_{aDebye} (R - \gamma_S^{AyB}) + W_{aDebye} (X - \gamma_S^d) + W_{aKeesom} (X - \gamma_S^{AyB}) \quad (32)$$

donde $W_{aLondon} (R - \gamma_S^d)$ representa el trabajo de interacción de la parte apolar del patrón con los centros no específicos de la superficie S, $W_{aKeesom} (X - \gamma_S^{AyB})$ representa la interacción ácido-base entre la molécula patrón y los centros activos de la superficie S, y los otros dos términos, $W_{aDebye} (R - \gamma_S^{AyB}) + W_{aDebye} (X - \gamma_S^d)$, tienen en cuenta las interacciones de Debye (dipolo-dipolo inducido) entre los patrones y la superficie S.

➤ **Serie homóloga RH**

Cuando se inyectan n-alcacos en cualquier superficie S, se obtiene una recta cuando se representa W_a frente al número de CH_2 de los miembros de la serie. De la pendiente de la línea obtenida se deriva W_{aCH_2} (energía de adsorción de un grupo metileno en S).

Este trabajo de adhesión es estrictamente una interacción de tipo London **solamente cuando la superficie sólida es totalmente apolar** como es el caso del PE, pero sobre superficies heterogéneas como las de estudio, W_{aCH_2} incluye también las interacciones dipolo-dipolo inducido de tipo Debye. Por tanto debemos utilizar la siguiente expresión

$$W_{aCH_2RH} = W_{aCH_2London} + W_{aCH_2Debye} \quad (36)$$

donde, de acuerdo con la expresión de Fowkes,⁷⁹ ec. 20

$$W_{aCH_2London} = 2(\gamma_S^d \gamma_{CH_2}^d)^{1/2} \quad (37)$$

Y de acuerdo con la propuesta Gutiérrez y col.⁷⁴

$$W_{aCH_2Debye} = \gamma_{CH_2}^d (K_{aS} + K_{bS}) \quad (38)$$

⁷⁹ F.M. Fowkes, *Ing. Eng. Chem*, 56, 40 (1964)

Paralelamente al inyectar moléculas polares en una fase estacionaria de polietileno (PE), también se producirán interacciones de Debye, de los grupos polares de los patrones con la superficie apolar del PE.

➤ **Serie homóloga ROH**

Nosotros utilizamos la serie homóloga de los n-alcoholes como patrones ya que son moléculas heterogéneas. La cadena es de la misma naturaleza que los hidrocarburos y el grupo hidroxilo es un dipolo permanente de carácter anfótero. Cada alcohol tendrá, al entrar en contacto con una superficie heterogénea S, una mezcla de energías de interacción, por una parte de la cadena alquílica (R) y por otro del radical hidroxilo (OH).

Nosotros consideramos este trabajo de adhesión $W_{a\ ROH}$ como el resultado del sumatorio del trabajo de adhesión de la cadena y del grupo hidroxilo

$$W_{aROH} = W_{aR} + W_{aOH} \quad (39)$$

La cadena alquílica de los n- alcoholes se comporta como la cadena de hidrocarburo y obtenemos también una recta cuando representamos la energía de adsorción de ROH frente al número de grupos CH_2 . De la pendiente de esta recta, podemos obtener W_{aCH_2ROH} y

$$W_{aR} = n * (W_{aCH_2enROH}) \quad (40)$$

donde n es el número de grupos CH_2 en -R.

La ecuación 40 nos permite calcular $W_{a\ OH}$ de todos los miembros de la serie ROH.

ROH sobre polietileno (PE): desglose de la parte polar y apolar de los miembros de la serie

En la figura 44 se muestra $W_{a\ ROH}$, $W_{a\ R}$ y $W_{a\ OH}$ de los distintos miembros de la serie ROH, sobre una columna patrón de PE.

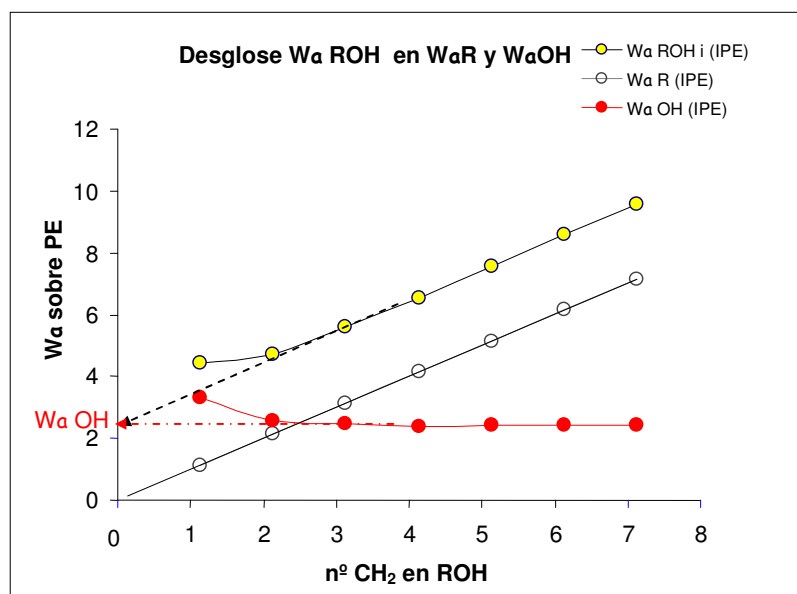


Figura 44.- Desglose de la energía libre de adsorción de la serie ROH sobre PE.

En esta figura se muestra cómo se determina la energía de adsorción del grupo OH.

El grupo hidroxilo es un dipolo puro y no tiene posibilidad de producir interacciones tipo London por lo que su trabajo de adsorción puede ser expresado en dos términos

$$W_{aOH} = W_{aOHDebye} + W_{aOHKeesom} \quad (41)$$

el primer término incluye la interacción de Debye del dipolo OH con la componente dispersiva de la superficie sólida de acuerdo con la propuesta de Gutierrez⁷⁴

$$W_{aOHDebye} = \gamma_S^d (AN_{OH} + DN_{OH}) \quad (42)$$

y el segundo término incluye la interacción ácido-base del grupo -OH con los centros ácidos y básicos en la superficie del sólido. Aceptando las ecuaciones más simples utilizadas en la literatura.⁷⁰

$$W_{aOH Keesom} = K_{aS} * DN_{OH} + K_{bS} * AN_{OH} \quad (43)$$

Este término será igual a 0, cuando interaccionan los ROH con PE.

El PE, por tanto, nos permite, calcular **(AN+DN) del grupo hidroxilo.**

Cálculo de AN y DN de cada término de la serie

En la bibliografía sólo se encuentran datos de AN y DN para tres alcoholes (metanol, etanol y n-butanol) que son los que se muestran a continuación (ver la tabla 9), donde AN son los proporcionados por Gutmann y AN* los corregidos por Riddle-Fowkes.

Patrón	AN kcal/mol	AN* kcal/mol	DN kcal/mol	DN/AN	DN/AN*
MeOH	16,6	12,0	19,0	1,14	1,58
EtOH	15,2	10,3	20,0	1,32	1,93
ButOH	14,7	9,1			

El carácter ácido de estos tres alcoholes es debido al dipolo –OH, que por el efecto inductivo de la cadena alquílica y su influencia sobre el carbono terminal es máximo en el metanol (MeOH) y va tendiendo exponencialmente a un valor constante a medida que aumenta el número de CH₂ en la cadena alquílica. Esto permite mediante un ajuste matemático a una curva exponencial ($y=e^{(A+Bx)}$), calcular los valores de AN o AN* de todos los términos de la serie.

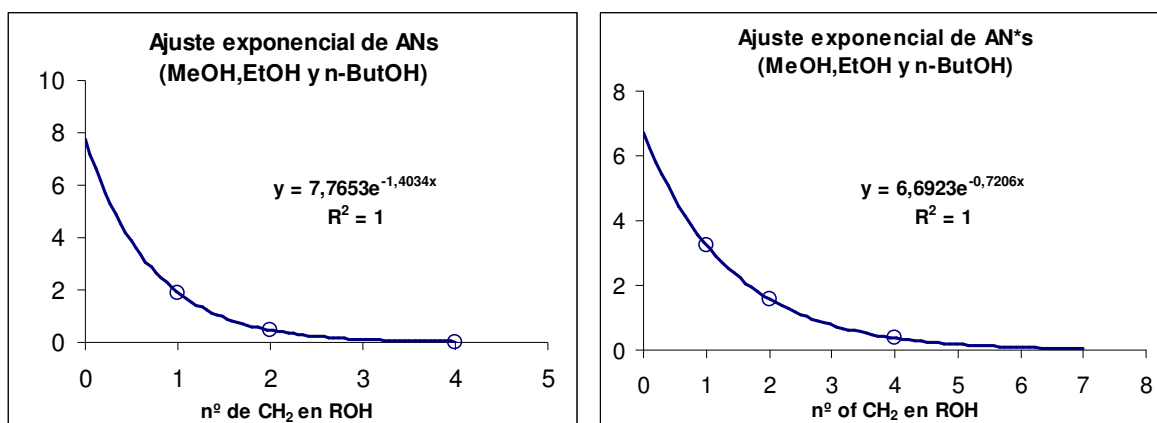


Figura 45.- Ajuste exponencial de AN y AN* dados en la bibliografía.

Los valores así calculados son los que se muestran en la tabla 17:

Patrón	AN kcal/mol	AN* kcal/mol	DN kcal/mol	DN* kcal/mol
MeOH	16,6	12,0	19,00	19,00
EtOH	15,2	10,3	20,00	20,00
PrOH	14,7	9,5		
ButOH	14,7	9,1		
PentOH	14,7	8,9		
HexOH	14,7	8,8		
HeptOH	14,7	8,8		
-OH	14,7	8,8		
** valores calculados en negrita				

Tabla 17.- Valores de AN, AN*, DN y DN* de los miembros de la serie ROH en las escalas de la bibliografía.

Donde el valor de AN para el grupo OH es al que tiende la serie cuando el efecto inductivo de la cadena disminuye.

A partir de éstos, los valores de DN/AN en estas mismas escalas, se hallan por interpolación en las rectas de Debye (figura 46) mostradas en el apartado siguiente. Estos valores, recogidos en el tabla general de patrones polares del apartado siguiente, tienen en consideración que la adsorción total de cada alcohol se debe a la suma de la adsorción de la cadena apolar más la adsorción del dipolo-OH y a su vez se han normalizado a una superficie de contacto de referencia (6Å^2).

➤ **Patrones polares RX**

De acuerdo con la propuesta de Gutiérrez y col.⁷⁴ recalculamos los valores de AN y DN de los patrones polares a través de sus I_{PE} en polietileno, tomando las relaciones DN/AN de la bibliografía.

La adsorción de los patrones polares con el PE está dominada principalmente por interacciones de Debye, que se hacen patentes al representar W_d/AN frente a DN/AN de la bibliografía.

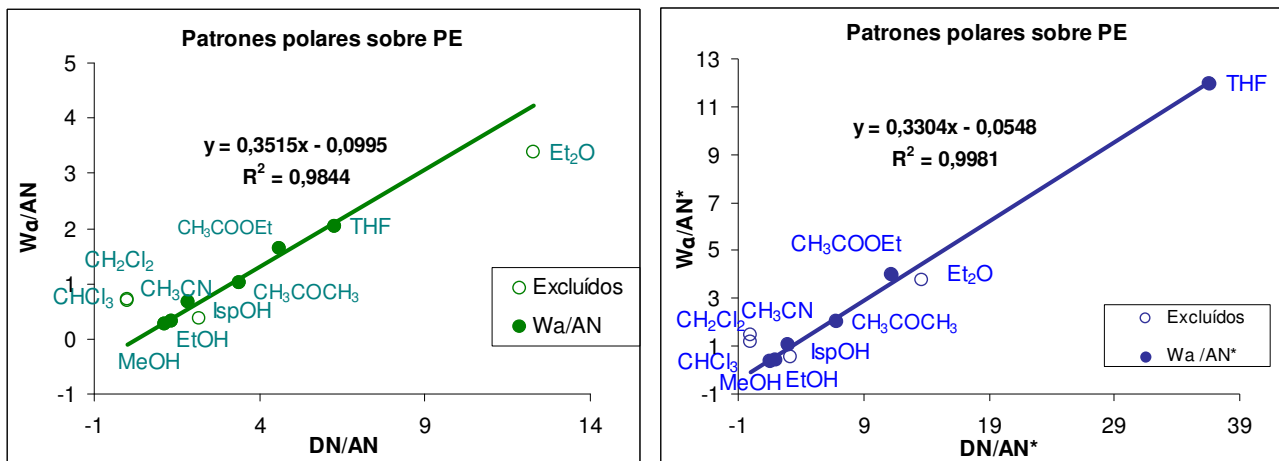


Figura 46.- Interacciones de Debye de los patrones polares sobre PE, escalas de Gutmann (verde) y Riddle-Fowkes (azul).

La ecuación de la recta de Debye se obtiene de los valores de adsorción de los siguientes patrones: acetona, acetato de etilo, tetrahidrofurano, acetonitrilo, metanol y etanol. La ecuación permite ajustar los valores de DN/AN de los patrones excluidos y hallar por interpolación los valores de DN/AN de aquellos patrones cuyos ANs son conocidos pero no sus DN, como es el caso de los miembros de la serie de los alcoholes y en consecuencia del dipolo –OH.

Estas rectas de Debye se reconstruyen en unidades de energía por unidad de área ($I_{PE}/6\text{Å}^2$) teniendo en consideración, y restando del total de la adsorción la cuota correspondiente a la parte apolar de la molécula.

Patrones polares (RX) sobre polietileno (PE): interacciones de Debye

La ecuación 32

$$W_{aTOTAL}(RX - S) = W_{aLondon}(R - \gamma_S^d) + W_{aDebye}(R - \gamma_S^{AyB}) + W_{aDebye}(X - \gamma_S^d) + W_{aKeesom}(X - \gamma_S^{AyB}) \quad (32)$$

que incluye todos los términos que se consideran en la adsorción de cada patrón polar con una superficie cualquiera S, queda reducida para el caso del PE en la siguiente:

$$W_{aTOTAL}(RX - PE) = W_{aLondon}(R - \gamma_{PE}^d) + W_{aDebye}(X - \gamma_{PE}^d) \quad (44)$$

donde el primer término es la interacción de London de la parte apolar del patrón con el PE, y el segundo término representa la interacción de la parte polar del patrón con el PE. Desarrollando las expresiones de Fowkes³⁵ y Gutiérrez y col.⁷⁴ respectivamente resulta,

$$W_{aTOTAL} (RX - PE) = 2(\gamma_R^d \gamma_{PE}^d)^{1/2} + \gamma_{PE}^d (AN_X - DN_X) \quad (45)$$

conocido el valor de γ_R^d , calculamos $(AN_x + DN_x)$ de cada patrón en unidades de adsorción cromatográfica por unidad de área $(I_{PE}/6\text{Å}^2)$. γ_R^d se calcula mediante asumiendo que la parte alquílica de los patrones (R) se comporta como el equivalente en la parte de los alcanos, y γ_{PE}^d se mide inyectando la serie de los alcanos (RH) sobre PE.

Una vez calculados los valores de DN/AN de todos los patrones por interpolación en la resta de Debye y la suma de $(AN + DN)$ de cada uno, se obtienen los ANs y DNs utilizados en esta tesis ya incluidos en la tabla 10.

Se han calculado:

1. Los valores de AN y DN en unidades de adsorción cromatográfica, $(I_{PE}/6\text{Å}^2)$, de los distintos patrones polares inyectando éstos sobre PE y aplicando la siguiente ecuación:

$$W_{aTOTAL} (RX - PE) = 2(\gamma_R^d \gamma_{PE}^d)^{1/2} + \gamma_{PE}^d (AN_X - DN_X)$$

donde el primer término es la interacción de London de la parte apolar del patrón y el segundo término representa la interacción de la parte polar, con el PE.

2. Los valores de γ_R^d de cada patrón, asumiendo que la parte alquílica de los patrones se comporta como el alcano equivalente del mismo tamaño molecular.

El conocimiento de las áreas de contacto de los patrones polares ha permitido deducir estos valores de ANs, DNs y γ_R^d en energías por unidad de área.

5.2. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE MATRICES ORGÁNICAS POLIMERIZADAS

El primer objetivo de esta tesis es encontrar las distintas componentes de la energía superficial de los polímeros en estudio *en unidades equivalentes*, de modo que se pueda tener una visión realista de la proporción polar-apolar y ácido-base de las mismas.

Unificación de unidades de energía superficial y de adsorción

La inyección de los patrones en las columnas que contienen las resinas, nos proporcionan un valor de energía de interacción $W_{a\text{RX}}$ en kJ/mol, de cada uno de ellos con la columna, que se deriva del logaritmo de sus V_R tal y como se ha descrito en los antecedentes de este trabajo.

Este valor se puede expresar en índice de CH_2 (I_S) dividiendo estas magnitudes por $W_{a\text{CH}_2}$ en kJ/mol, valor que se obtiene de la pendiente de la recta de los alcanos en la columna S. Este índice es una medida de energía de adsorción *propio de cada columna*.

Para traducir estos valores en energías por unidad de superficie, es necesario dividir éstas por la superficie de interacción de cada molécula patrón, con lo que se obtienen unos datos de adsorción en $I_S/6\text{Å}^2$.

Los valores de AN y DN calculados y que se encuentran en la tabla 10, están en unidades de $I_{PE}/6\text{Å}^2$, por lo que es necesaria su conversión a $I_S/6\text{Å}^2$ para cada columna, para tener todos los términos de la ecuación 32

$$W_a(I_S) = W_a(I_{PE}) \left(\frac{W_{a\text{CH}_2 \text{ en PE}} \text{ en kJ / mol}}{W_{a\text{CH}_2 \text{ en S}} \text{ en kJ / mol}} \right) \quad (46)$$

ecuación que es igualmente aplicable a las distintos componentes de la energía superficial, y por tanto, a los valores de AN y DN que se han determinado en PE.

Determinación de γ_s^d , K_{aS} y K_{bS} de cualquier superficie sólida en mJ/m^2

La determinación de las componentes apolar, ácida y básica de una superficie S cualquiera, se hace planteando la ecuación 32 para cada patrón: alcanos, alcoholes y polares.

$$W_{aTOTAL}(RX - S) = W_{aLondon}(R - \gamma_S^d) + W_{aDebye}(R - \gamma_S^{AyB}) + W_{aDebye}(X - \gamma_S^d) + W_{aKeesom}(X - \gamma_S^{AyB})$$

donde $W_{aTOTAL}(RX - S)$ es el valor experimental hallado por cromatografía,

$$W_{aLondon}(R - \gamma_S^d) = 2(\gamma_S^d \gamma_R^d)^{1/2} \quad (47)$$

$$W_{aDebye}(R - \gamma_S^{AyB}) = \gamma_R^d (K_{aS} + K_{bS}) \quad (48)$$

$$W_{aDebye}(X - \gamma_S^d) = \gamma_S^d (AN + DN) \quad (49)$$

$$W_{aKeesom}(X - \gamma_S^{AyB}) = (K_{aS}DN + K_{bS}AN) \quad (50)$$

De todos los términos incluidos en las ecuaciones 47, 48, 49 y 50 solamente son incógnitas: γ_S^d , K_{aS} y K_{bS} . Sólo hay que plantear un sistema de tres ecuaciones con tres patrones para hallar estos valores.

En esta tesis se plantea un sistema de 10 ecuaciones con los siguientes patrones: CH_3COOEt , Et_2O , Cl_2H_2 , IsprOH ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$), PrOH , ButOH , PentOH , HexOH , HepOH y el grupo hidroxilo $-\text{OH}$.

Los valores de γ_S^d , K_{aS} y K_{bS} que se consideran fiables, son los determinados minimizando la suma de las diferencias cuadráticas de (W_a experimental - W_a teórica) en el conjunto de las 10 ecuaciones planteadas.

Estos valores están expresados en $\text{I}_3/6\text{\AA}^2$, unidad fácilmente convertible a mJ/m^2 , siendo como es conocido el valor de $W_{a\text{CH}_2 \text{ en S}}$ en kJ/mol . Asumiendo para el área del grupo CH_2 el valor de 6\AA^2 y el sabiendo que el valor de $\text{\AA}^2 = 10^{-20} \text{ m}^2$.

La exclusión de MeOH , EtOH , CH_3CN y THF se debe a que se observa en ellos un comportamiento singular, que se achaca a su participación en interacciones tipo enlace de hidrógeno como se explicará en la discusión de resultados.

La determinación de las componentes apolar, ácida y básica de una superficie S cualquiera, se hace planteando la siguiente ecuación para cada patrón:

$$W_{aTOTAL}(RX - S) = W_{aLondon}(R - \gamma_S^d) + W_{aDebye}(R - \gamma_S^{AyB}) + W_{aDebye}(X - \gamma_S^d) + W_{aKeesom}(X - \gamma_S^{AyB})$$

Las incógnitas son γ_S^d , K_{aS} y K_{bS} , y con un sistema de tres ecuaciones con tres patrones se pueden hallar estos valores.

En esta tesis se plantea un sistema de 8 a 10 ecuaciones eligiendo entre los siguientes patrones: CH_3COCH_3 , CH_3COOEt , Et_2O , THF, Cl_2CH_2 , IsprOH ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$), PrOH, ButOH, PentOH, HexOH, HepOH y el grupo hidroxilo -OH.

Los valores de γ_S^d , K_{aS} y K_{bS} que se consideran fiables, son los determinados minimizando la suma de las diferencias cuadráticas de (W_a experimental- W_a teórica) en el conjunto de las ecuaciones planteadas.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. REINTERPRETACIÓN DEL SIGNIFICADO DE LA COMPONENTE DE LONDON γ_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 γ^d de los alcanos utilizados para la determinación de la componente de London de la superficie, γ_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 (γ_s^d) midiendo la energía de adsorción cromatográfica del grupo CH_2 , y aprovechando la linealidad del $\text{Ln } V_r$ 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 γ_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 γ_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.

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

Tabla 18.- Componentes apolar-polar y energía superficial total de distintos materiales, comparación con la γ_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 ²	mJ/m ²			
	Componente de London	Cte. apolar Y _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 ²	mJ/m ²			
	Componente de London	Cte. apolar Y _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/m².

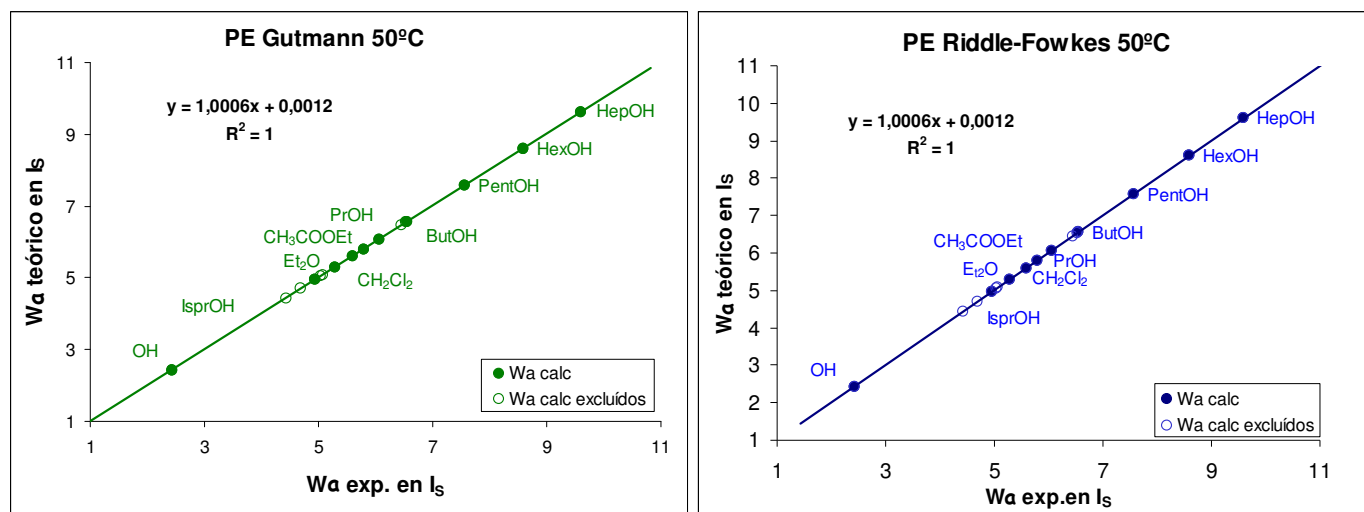


Figura 47.- Concordancia entre los valores teóricos y experimentales en PE, patrón de referencia.

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 ^a	K _a			K _b		
	Nosotros	Papirer	Dong-Donnet	Nosotros	Papirer	Dong-Donnet
	mJ/m ²	Unidades arbitrarias		mJ/m ²	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 exp) y teóricos (W_a teórico deducidas tras el cálculo de γ_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 CH₃CN quedan mucho más retenidos experimentalmente (W_a exp >> W_a 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 ²		mJ/m ²		
	Componente de London	Cte. apolar γ_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 ²		mJ/m ²		
	Componente de London	Cte. apolar γ_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/m².

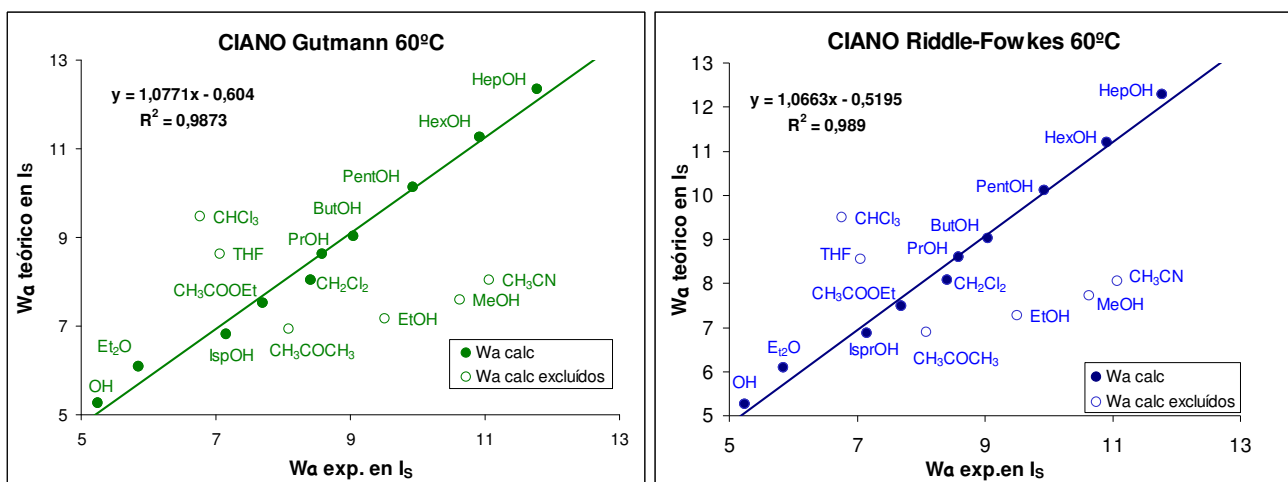


Figura 48.- Concordancia entre los valores teóricos y experimentales en la columna de resina cianoéster a 60C.

Otro punto de consideración es que el 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 γ_s^d que hemos propuesto para este patrón polar deben revisarse. Sin embargo, en el CH_2Cl_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 ^a	K _a			K _b		
	Nosotros	Papirer	Dong-Donnet	Nosotros	Papirer	Dong-Donnet
	mJ/m ²	Unidades arbitrarias		mJ/m ²	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 γ_s^d , K_a , K_b mediante el sistema de 8 ecuaciones), son muy buenos para los 8 patrones polares utilizados. El MeOH y CH_3CN 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 ²	mJ/m ²			Energía superficial total
	Componente de London	Cte. apolar Y _s ^d	Cte. ácida K _a	Cte. básica K _b	
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 ²	mJ/m ²			Energía superficial total
	Componente de London	Cte. apolar Y _s ^d	Cte. ácida K _a	Cte. básica K _b	
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/m².

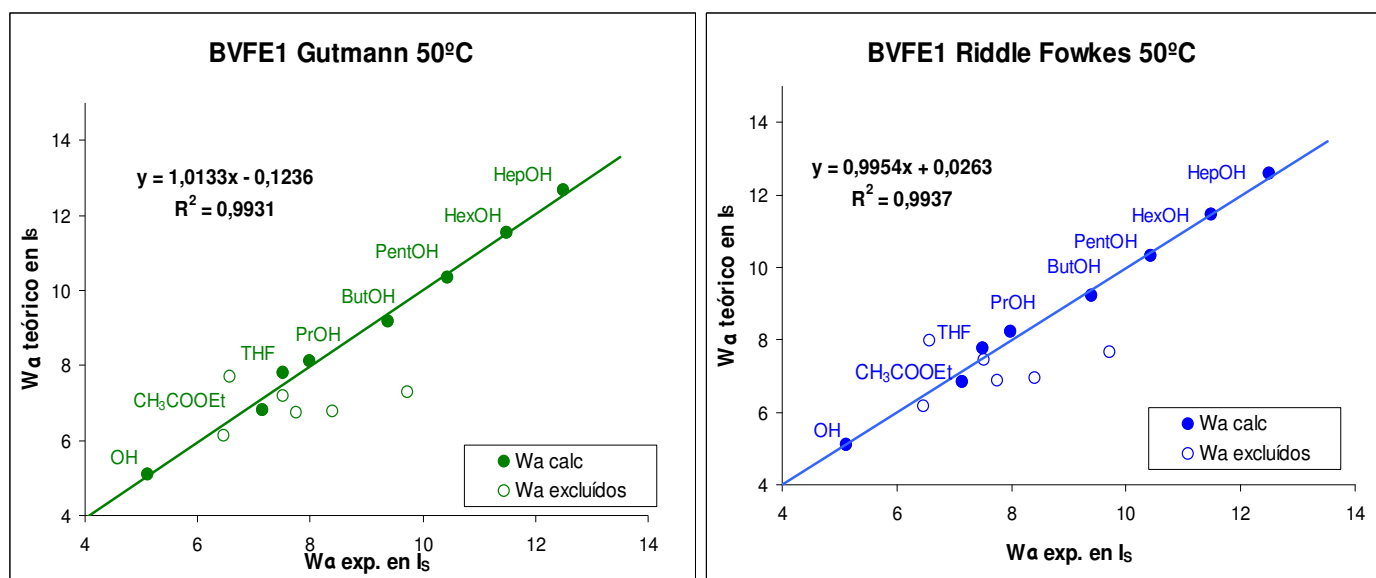


Figura 49.- Concordancia entre los valores teóricos y experimentales en la columna de resina fenólica BVFE1 a 50°C.

Resina BVFE1 -Riddle-Fowkes						
T ^a	K _a			K _b		
	Nosotros	Papirer	Dong-Donnet	Nosotros	Papirer	Dong-Donnet
	mJ/m ²	Unidades arbitrarias		mJ/m ²	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 γ_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 CH₃CN 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 10 patrones					
Material	mJ/m²	mJ/m²			
	Componente de London	Cte. apolar γ_s^d	Cte. ácida K_a	Cte. básica K_b	Energía superficial total
BVFE2 40 °C	39	0	28	179	207
BVFE2 50 °C	38	0	19	183	202
BVFE2 60 °C	39	0	25	178	203
BVFE2 70 °C	41	0	48	156	204
BVFE2 80 °C	35	0	28	146	174
BVFE2 90 °C	38	0	45	152	196
BVFE2 110 °C	35	0	44	123	167
Cálculos Riddle-Fowkes DN/AN con 10 patrones					
Material	mJ/m²	mJ/m²			
	Componente de London	Cte. apolar γ_s^d	Cte. ácida K_a	Cte. básica K_b	Energía superficial total
BVFE2 40 °C	39	0	47	159	206
BVFE2 50 °C	38	0	39	161	201
BVFE2 60 °C	39	0	44	158	202
BVFE2 70 °C	41	0	61	143	204
BVFE2 80 °C	35	0	42	131	173
BVFE2 90 °C	38	0	58	138	195
BVFE2 110 °C	35	0	53	113	166

Tabla 25.- Componentes de la energía superficial de la resina fenólica en mJ/m².

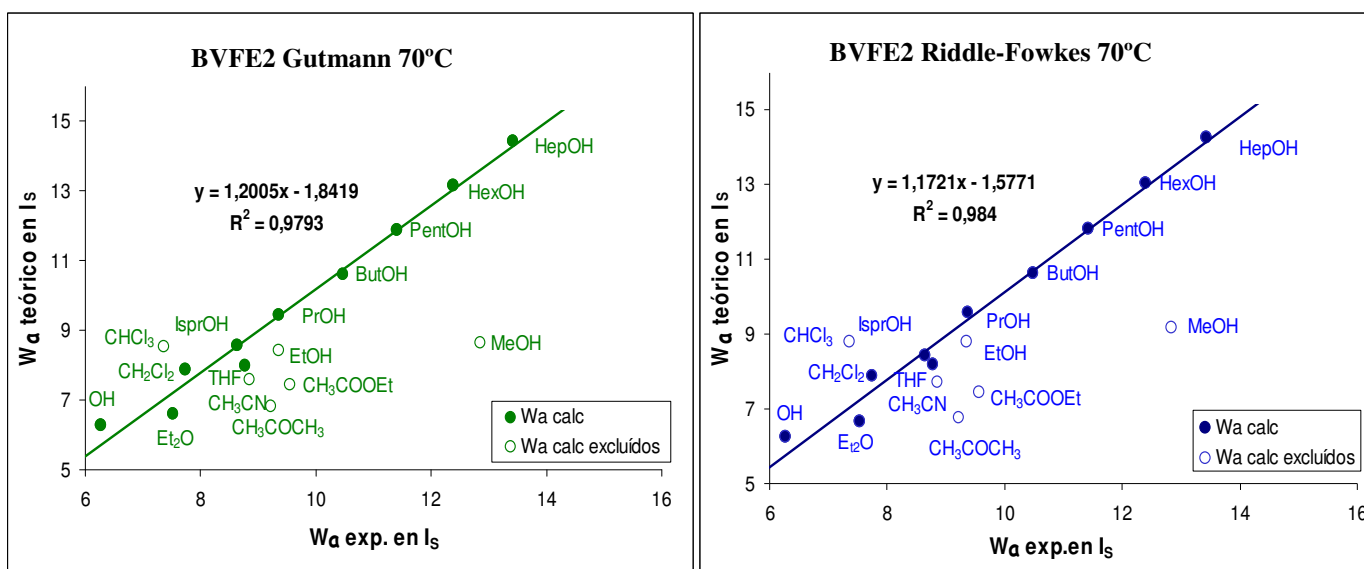


Figura 50.- Concordancia entre los valores teóricos y experimentales en la columna de resina fenólica BVFE2 a 70°C.

Resina Fenólica BVFE2-Riddle-Fowkes						
T ^a	K _a			K _b		
	Nosotros	Papirer	Dong-Donnet	Nosotros	Papirer	Dong-Donnet
	mJ/m ²	Unidades arbitrarias		mJ/m ²	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 γ_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_3CN 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 $-\text{OH}$ y $-\text{CN}$ presentes en las otras resinas.

Cálculos Gutmann DN/AN con 8 patrones					
Material	mJ/m^2	mJ/m^2			Energía superficial total
	Componente de London	Cte. apolar γ_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^2	mJ/m^2			Energía superficial total
	Componente de London	Cte. apolar γ_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^2 .

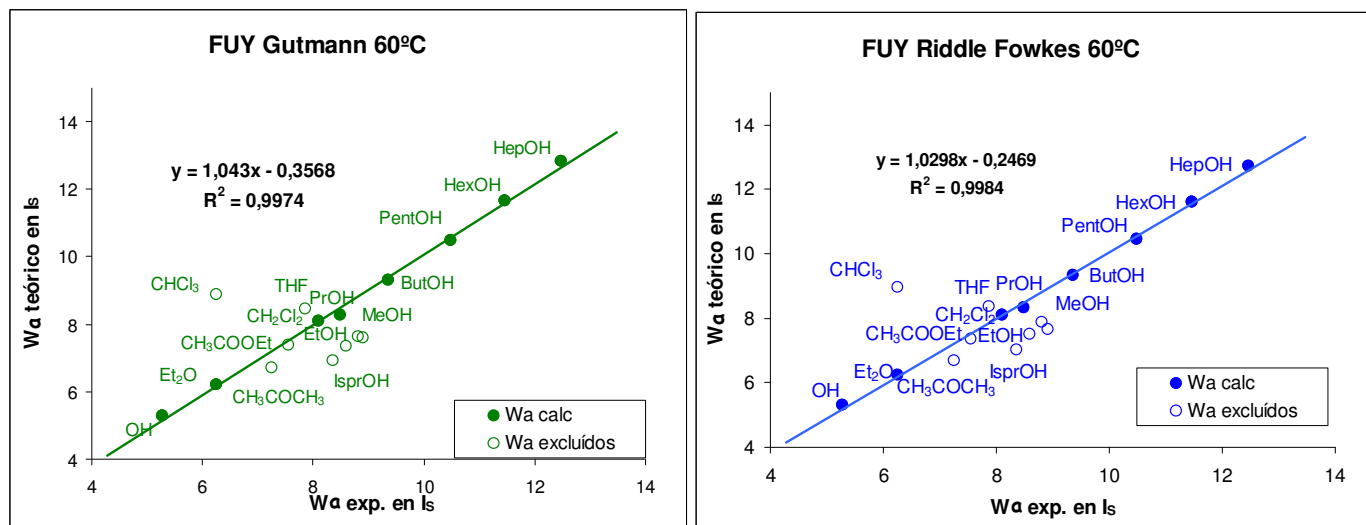


Figura 51.- Concordancia entre los valores teóricos y experimentales en la columna de resina furánica a 60°C.

FUY-Riddle-Fowkes						
T ^a	K _a			K _b		
	Nosotros	Papirer	Dong-Donnet	Nosotros	Papirer	Dong-Donnet
	mJ/m ²	Unidades arbitrarias		mJ/m ²	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.

Cálculos Gutmann DN/AN con 5 patrones					
Material	mJ/m²	mJ/m²			
	Máx.London	γ_s^d puro	K_a	K_b	Energía superficial total
3501 50°C	28	3	55	64	122
8552 50 °C	28	0	64	67	131
Cálculos Riddle-Fowkes DN/AN con 5 patrones					
Material	mJ/m²	mJ/m²			
	Máx.London	γ_s^d puro	K_a	K_b	Energía superficial total
3501 50°C	28	3	56	62	122
8552 50 °C	28	0	64	67	131

Tabla 29.- Componentes de la energía superficial de dos resinas epoxi extraídas de sendos preimpregnados comerciales en mJ/m².

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.

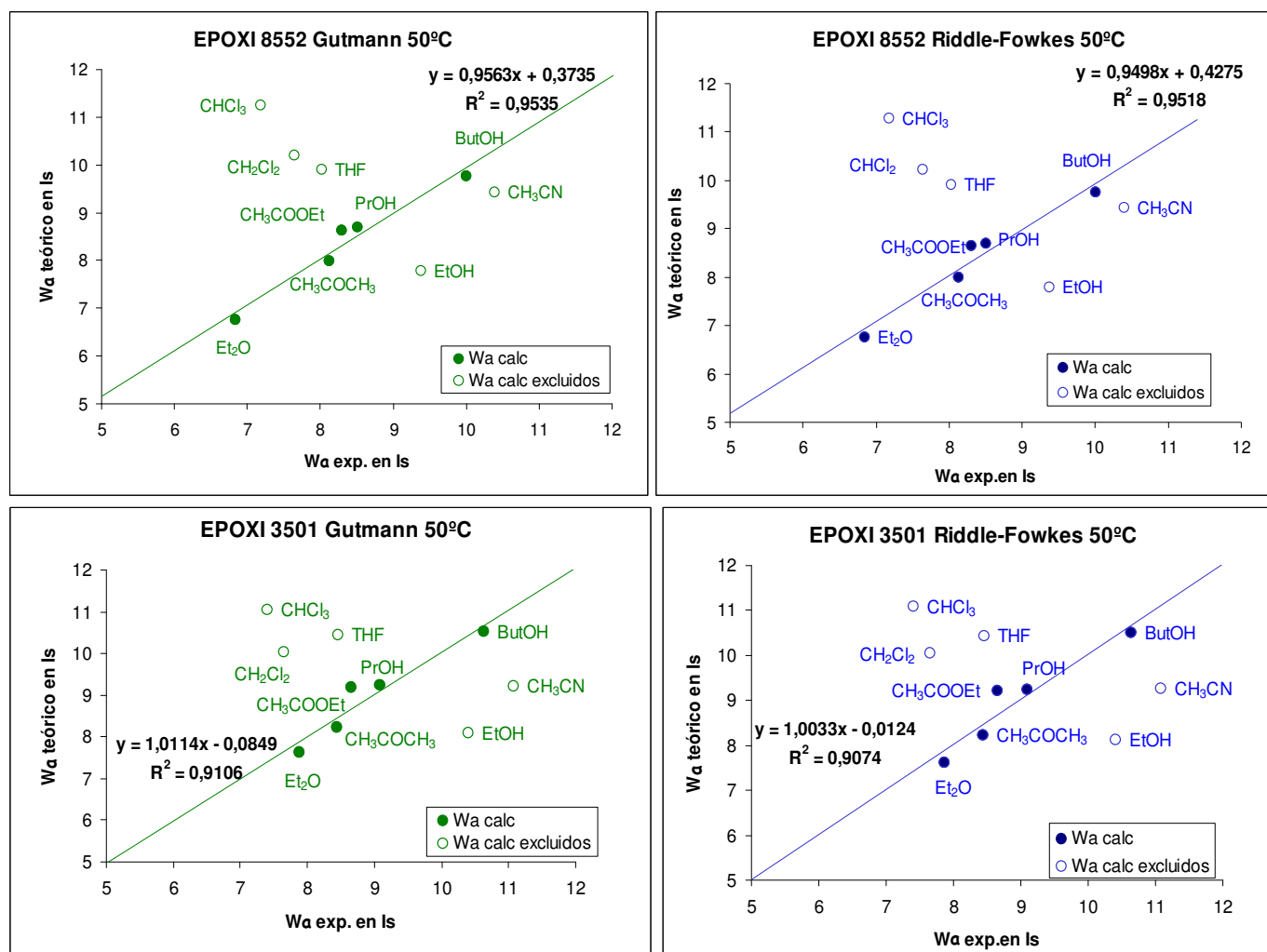


Figura 52.- Concordancia entre los valores teóricos y experimentales en las columnas de resinas epoxi a 50°C.

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 γ_s^d , K_a , K_b mediante el sistema de 5 ecuaciones), son bastante buenos para los 5 patrones polares utilizados. El EtOH y CH_3CN 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
	mJ/m^2	Unidades arbitrarias		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.

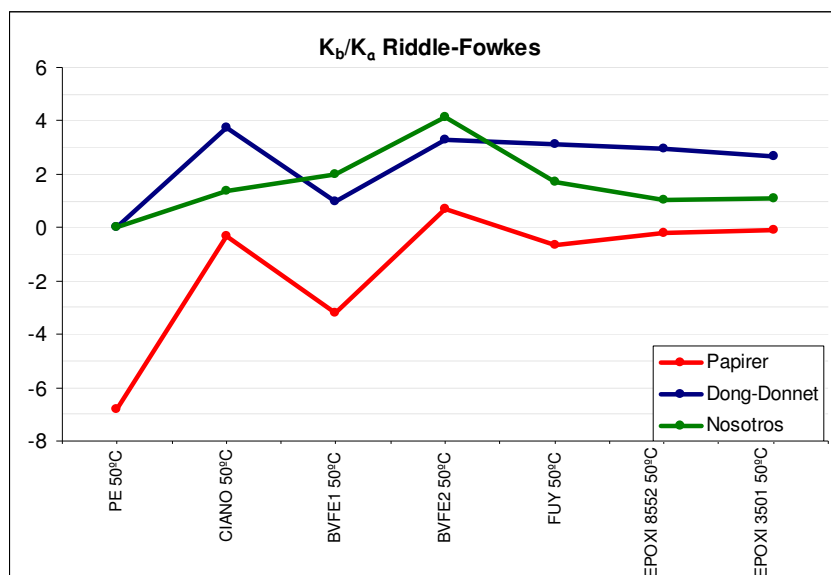


Figura 53.- Comparación de la relación K_b/K_a de las distintas superficies estudiadas según los métodos tradicionales (Papirer y Dong-Donnet) y nuestro método.

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 σ 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 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 σ hacia éste, lo que causa una ligera carga positiva en el átomo C_1 que a su vez atraerá hacia sí los electrones σ 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.

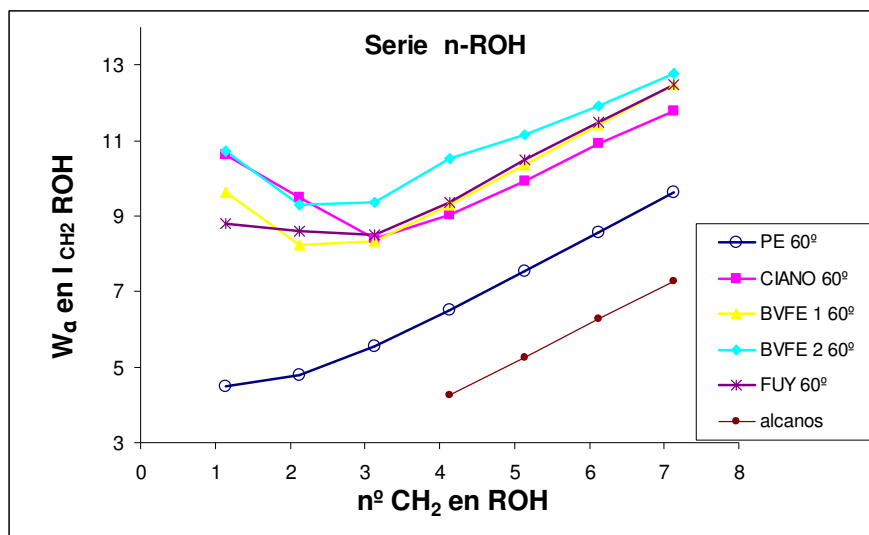


Figura 54.- Retención de los n-alcoholes expresado en índices de CH₂ (Ix) sobre varias resinas de estudio y sobre PE a 60°C.

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:

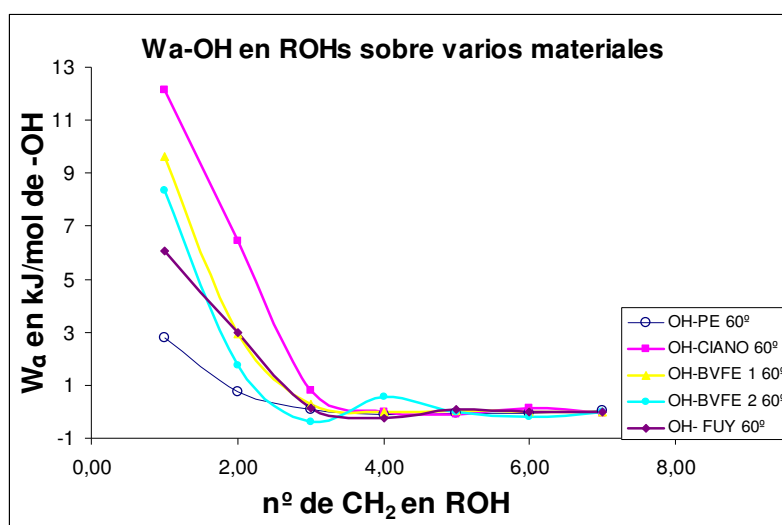


Figura 55.- Representación de $W_{a\text{OH}}$ de varias resinas de estudio y del PE, en KJ/mol.

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 un 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

V. CONCLUSIONES

V. CONCLUSIONES

1. Se ha propuesto un nuevo método de cálculo de la energía superficial de un sólido por cromatografía de gases inversa (IGC), teniendo en cuenta las interacciones de Debye ignoradas hasta ahora por los métodos tradicionales.
2. Se han referido todas las adsorciones cromatográficas de los patrones a una unidad fija del área del sólido, realizando una estimación de las áreas de contacto de todos ellos basada en los radios atómicos y longitudes de los enlaces tomados de la bibliografía.
3. Se ha conseguido determinar las distintas componentes de la energía superficial (ácida, básica y apolar) en las mismas unidades (mJ/m^2), lo que supone un “mapa energético” de las resinas de estudio. Esto abre la posibilidad de precalcular la interacción entre refuerzo y matriz, pudiendo así, hacer una elección de un sistema fibra-matriz adecuado para la formación de un material compuesto según la aplicación prevista para éste.
4. La serie de los n-alcoholes se han utilizado como patrones polares. Las ventajas de esta elección son varias:
 - a) Fiabilidad de las medidas cromatográficas.
 - b) Amplio margen de temperaturas de medida disponible por la distinta volatilidad de los miembros de la serie.
 - c) Evaluación precisa de la interacción del dipolo OH por extrapolación a n° de $\text{CH}_2 = 0$, con las ventajas que esto supone para el cálculo de K_a y K_b de la superficie.
5. La adsorción anormalmente elevada de los primeros términos de la serie de los n-alcoholes se puede relacionar directamente con la capacidad de la superficie de formar enlaces de hidrógeno con el dipolo OH, indicativo de la presencia de átomos electronegativos X en la superficie. Además se observa un incremento en la adsorción del acetonitrilo con algunas resinas, correlacionado también con los enlaces de hidrógeno, pero en este caso indicando la presencia de grupos $-\text{XH}$.

Se está preparando un trabajo en el que se aborda el desarrollo de un método para cuantificar la capacidad de formar enlaces de hidrógeno de las dos partes integrantes en un material compuesto: matriz y refuerzo.

VI. ANEXOS



TP03PUB370

Fibres' Surface Mapping by Solvent Adsorption Methods

author(s)

M.C. GUTIÉRREZ
I. BARÁIBAR
Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) Ctra.
Madrid, Spain

S. OSUNA
Centro de Astrobiología (INTA-CSIC) Ctra.
Madrid, Spain

abstract

In this paper, other homologous series are proposed as probes to obtain outstanding information of the surface characteristics, particularly the presence or not of potential hydrogen bond sites. For this purpose, n-alcohol series (R-OH), used as probes, can provide valuable information like the free energy adsorption of the OH group with the surface that is clearly related to the acid-basic character of the surface.

conference

ICCM-14
July 14-18, 2003
San Diego, California

terms

Surface-Free Energy
Inverse Gas Chromatography
N-Alkane Series
N-Alcohol Series
Surface Mapping

Sponsored by the
Composites Manufacturing Association
of the Society of Manufacturing Engineers
One SME Drive
P.O. Box 930
Dearborn, MI 48121
Phone (313) 271-1500
www.sme.org



FIBRES' SURFACE MAPPING BY SOLVENT ADSORPTION METHODS

Authors: M.C. Gutiérrez*, S. Osuna**, I. Baráibar*

**Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) Ctra. Ajalvir Km.4, 28850
Torrejón de Ardoz. Madrid. Spain*

** *Centro de Astrobiología, (INTA-CSIC) Ctra. Ajalvir Km.4, 28850
Torrejón de Ardoz. Madrid. Spain*

ABSTRACT

Inverse Gas Chromatography (IGC) has proved to be a suitable tool to study solid surfaces and their interaction capability. The solutes are *retained* in their way through the chromatographic column accordingly to their particular interaction with the stationary phase, which depends on the surface groups in the stationary phase and the solute nature. The retention volume, V_R is related to the free energy of adsorption and many thermodynamic parameters can be obtained from the experimental data.

Surface interactivity of fibers and fillers is of key importance in composite materials, particularly in CMCs. A new approach is proposed in this work, the main achievement being to bring acid-base characterisation of the surfaces to the same energetic scale than that of the London component of the free surface energy measured by the interaction of n-alkanes with the surface.

Traditionally, the main *reference set of probes* used in IGC at infinite dilution is the n-alkane series (R-H). The free energy of adsorption of the members of this series provides a significant value, *the free energy of adsorption of the CH₂ group*.

In this paper other homologous series are proposed as probes to obtain outstanding information of the surface characteristics, particularly the presence or not of potential hydrogen-bond sites. For this purpose n-alcohol series (R-OH), used as probes, can provide valuable information like *the free energy of adsorption of the OH group* with the surface that is clearly related to the acid-basic character of the surface.

In this paper we show a work carried out on different solid surfaces: polyethylene, clean glass fibre, sized glass fibre and carbon fibre where these magnitudes can be accurately evaluated and which allow to distinguish clearly different surfaces.

A new methodology is proposed which allows an *energetic surface mapping*.

The two homologous series here used as probes are n-alkanes (R-H) and n-alcohols (R-OH), as well as the widely acid-base solvent probes.

KEYWORDS: Surface Free Energy, Inverse Gas Chromatography, n-alkane series, n-alcohol series, surface mapping.

INTRODUCTION

Reinforcing fibres, while able to carry only tensile load when in the form of non-impregnated strands, contribute most of the tensile, compressive, flexural and shear stiffness and strength of FRP laminates. The remarkable synergistic relationship between resin and reinforcement is highly dependent on the good adhesion at the interface between the fibre and the matrix. Reinforcement of marine FRP laminates is provided almost universally by glass fibres, especially E-glass fibres. Aircraft structures are mostly built with carbon fibre reinforced polymers. The deep knowledge of surface activity of commercial fibres will contribute to improve the choice of the manufacturing process parameters.

Gas Chromatography is an easy technique of separation and/or identification of solutes in a mixture, based on the fact that, each solute has a *particular* interaction with the stationary phase, and therefore, the different solutes travel through the column, carried by an inert gas, at different rates. The solutes

come out of the column separately and the retention volume, V_R , of each solute, depends on different parameters, among others, the nature of the stationary phase and the nature of the solute.

IGC takes advantage of this fact, by using a series of solutes (probes), of well known physicochemical characteristics. Introducing them into the column, and measuring their V_R , valuable information of the nature of the column can be obtained, being in this case the column material to be investigated.

Injecting a minimum vapour amount of solutes, in the limit of FID detector sensitivity, allows assuming that no solute-solute interactions take place, only solid-solute interactions occur. In these conditions, Henry's law can be applied and the proportion of adsorbed solute, and therefore the retention volume V_R , is practically independent of the probe concentration.¹⁻²

The retention volume (V_R) of a solute is related to standard variation of the free energy of adsorption according to

$$-\Delta G_A = R T \ln V_R + C \quad (1)$$

where C is a constant that depends on the reference state³, R is the gas constant and T is the column temperature in °K

According to Fowkes⁴, the solid surface is a set of different accessible active sites of different nature and heterogeneous character. The surface energy, γ_s , is the sum of the free energy of all of those active sites. Generally, γ_s can be split in two components

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \quad (2)$$

where γ_s^d , or the London component of the free energy, is the sum of the free energy of those active sites non-polar, that can only interact with in-coming molecules, with dispersive interactions, and γ_s^{sp} , or the Specific component of the free energy, is the sum of surface free energy, of all other specific active sites of polar nature, with different character and intensity.

Van der Waals attractions are widely accepted to be three main types⁵:

- a) Keesom Interactions (dipole-dipole)
- b) Debye Interactions (dipole-induced dipole)
- c) London Dispersion (induced dipole-induced dipole)

When injecting n-alkane in a column X , we obtain ΔG_{CH_2} (free energy of adsorption of a methylene group) from the slope of the line obtained when plotting ΔG_A , versus number of carbon atoms. This work of adhesion lacks of Keesom type interactions but on heterogeneous surfaces, it encloses also the interaction of the methylene group with polar sites on the surface, so the following expression is traditionally used

$$W_{aCH_2} = W_{aCH_2 \text{ London}} = 2 (\gamma_{CH_2}^d * \gamma_X^d)^{1/2} \quad (3)$$

according to Fowkes's expression⁶, taking for $\gamma_{CH_2}^d$ the surface energy of members of the n-alkane series⁷, or that of polyethylene. Therefore the value γ_X^d can be calculated.

This value however, encloses both types of interactions, London and Debye, when n-alkanes are retained by the solid surface. Up to date no method has been described to distinguish in the γ_X^d calculated value, the fraction of purely unspecific sites and that fraction which is originated by the Debye interaction of polar sites with n-alkanes. How to split these two terms of the London component is the main object of this work.

In this paper a method is proposed to obtain a specific/unspecific fractional distribution of the surface sites, and also an energetic distribution.

The study of the interaction of the series of n-alcohols can provide a good evidence of the presence or absence of potential hydrogen-bridge formers among the basic sites of the surface.

One of the problems found in the calculation of the specific components of surfaces described in the literature has the origin in the energy units used for the work of adsorption of the polar probes, their donor and acceptor numbers, and therefore the value of K_a and K_b calculated.

TRADITIONAL CALCULATION OF K_a AND K_b OF A SURFACE THROUGH INJECTION OF POLAR PROBES

All methods described in the literature rely on the same philosophy. The free energy of adhesion is plotted versus a *chosen property* of the probes, which is likely to be in close relation with the *dispersive potential interactivity* of the molecule. The series of n-alkanes are included in this plot, which show a linear relation between the chosen property and the free energy of adhesion. The key point is to accept that, for a given polar probe, with a given value in the chosen characteristic, its dispersive work of interaction with the solid stationary phase, is the same, that the interaction of the hypothetical n-alkane with the same value in the chosen property. Among the chosen properties proposed by different authors are: $\log P^{0.8}$, $\alpha (\gamma_L^d)^{1/20}$, boiling temperatures T_b^{10} , molecular refraction P_D^{11} , polarizability function¹², a new topology index, χ_T , is defined for this application¹³. We proposed a method¹⁴ in the same line, where the chosen property was the Kóvats index of the probe on a non-polar column like polyethylene. K_a and K_b were calculated by plotting I_{sp}/AN of each polar probe, versus DN/AN . The slope being K_{a_s} , and K_{b_s} the intercept, assuming the equation

$$I_{sp} = K_{a_s} * DN_{probe} + K_{b_s} * AN_{probe} \quad (4)$$

We think that in most methods, too much free energy of adsorption is subtracted from the total interaction to find the specific fraction. With exception of J.B. Donnet et al.¹³, Vidal et al.¹⁵, and E. Brendlé et al.¹⁴ approaches, all properties are greatly conditioned by, not only dispersive interactions between polar probes molecules but by also by molecule-molecule interactions of polar character.

Other important drawback of this methodology is that, although in principle DN/AN are meaningful figures provided that donor and acceptor numbers are normalised in the same scale, *I_{sp} energy values are in a totally different scale than AN or DN values*. The consequence is that the plot of I_{sp}/AN versus DN/AN will produce K_a and K_b data in *arbitrary energy units* which only have a limited comparative value.

In this paper we propose new AN and DN numbers in *carbon index scales*, which is the same scale used to measure W_a of probes.

EXPERIMENTAL

The instrument used is a Perkin Elmer Autosystem. The detector is flame ionisation (FID) in the highest sensitive range, in the limit of detection. The amount of probes injected is 0.01 to 50 μ l of gas, taken from the headspace of the vessels, to be sure of working at infinite dilution. The carrier gas is helium and the flow rates are in the range of 3 to 30 ml/min for each solid stationary phase studied.

Dead retention time, $t_{M,}$, is calculated by mathematical fitting of expression

$$(t_E - A) = \exp(B + Cn) \quad (5)$$

Therefore for $n = 0$,

$$t_M = A + \exp B \quad (6)$$

which would be the retention time of an hypothetical n-alkane with 0 number of carbon atoms. The retention time of each member of the series of n- alkanes is

$$t_{Ri} = t_{Ei} - t_M \quad (7)$$

The fibres studied are

E-Glass fibre available in the laboratory with polyester sizing, and this same fibre solvent extracted. Non-sized AS4 carbon fibre of Hexcel Composites.

The reference material is ground polyethylene (1- 5 μm diameter grain size).

All materials were introduced in Teflon tubing of 1/4" or 1/8" outer diameter, V_R are *adjusted retention volumes*, calculated through

$$V_R = F_a (T_r/T_a) t_R \quad (8)$$

Where F_a is the carrier gas flow rate, measured at the column outlet at ambient pressure, and temperature (T_a), T_r is the reference temperature 25°C.

All probes injected for are HPLC quality.

RESULTS AND DISCUSSION

POLYETHYLENE, PE, AS REFERENCE MATERIAL

The work of adsorption of any molecule can be expressed in different energy units. One of the most convenient is the before mentioned CH_2 _{index} (I_X) which is a slight modification of the well known Kòvats's index which value is independent of many variables like flow rate, column size, dead volume, % stationary phase, contact area, etc. I_X is only dependent on the probe characteristics, the characteristics of the stationary phase, and the temperature¹⁶.

By definition, the I_X value for n-alkane series *in any column and temperature* is n for $\text{C}_n \text{H}_{n+2}$

I_X value, for any other molecule, is the work of adsorption of that molecule divided by the work of adsorption of the methylene group *in the same column and temperature*.

The polar probes in PE have a work of adsorption that result in different retention volumes and therefore different retention indexes. We observe that these indexes, on polyethylene are almost non-temperature dependent, as can be shown in tables 1 and 2.

Table 1. I_X values of polar probes on PE

Molecule	60°	70°	80°	85°	90°	Average
Chloroform	6.11	6.18	6.21	6.20	6.21	6.18
Acetone	4.82	4.67	4.87	4.82	4.70	4.78
Ethyl acetate	5.83	5.81	5.85	5.78	5.74	5.80
Diethyl oxide	5.08	4.98	5.11	5.02	4.94	5.03
Tetrahydrofuran	6.23	6.26	6.30	6.27	6.31	6.27
Acetonitrile	4.85	4.64	4.90	4.86	4.70	4.79
Methylene chloride	5.51	5.52	5.58	5.53	5.47	5.53
2-Propyl alcohol	4.71	4.69	4.73	4.72	4.61	4.69

Table 2. Ix values of n-alcohols on PE

Molecule	60°	70°	80°	85°	90°	Average
Methanol	4.20	4.18	4.18	4.18	4.16	4.18
Ethanol	4.50	4.47	4.53	4.48	4.43	4.48
n-Propanol	5.28	5.33	5.36	5.34	5.26	5.31
n-Butyl alcohol	6.24	6.30	6.31	6.27	6.25	6.28
n-Pentyl alcohol	7.29	7.34	7.40	7.30	7.18	7.30
n-Hexyl alcohol	8.31	8.30	8.38	8.33	8.29	8.32
n-Heptyl alcohol	9.35	9.36	9.29	9.44	9.23	9.34
OH group	2.19	2.30	2.38	2.20	2.25	2.26

I_x of the hydroxyl group is obtained from the I_x of all members of the series of n-alcohols on PE. In fig.1 we see the I_x, average values, of ROH molecules on polyethylene versus number of CH₂ in the molecule. We obtain a line parallel to the n-alkane's where the *intercept* corresponds to I_x^{OH} on PE. This value is

$$I_{x}^{OH} \text{ on PE} = 2.26 \pm 0.08 \quad (9)$$

The interaction of the polar probes with polyethylene surface is a two-term magnitude: one accounting the London interaction of the unspecific part of the probe molecule, and the other accounting Debye interactions with the polar part of the probe molecule. The expression governing these interactions is not known, but we find experimentally an approximately linear correlation when plotting DN/AN* versus I_x/AN* of acetone, ethyl acetate, tetrahydrofuran, acetonitrile, 2-propyl alcohol, methanol and ethanol on polyethylene as shown in fig.2. The outliers are chloroform, methylene chloride and ethyl ether.

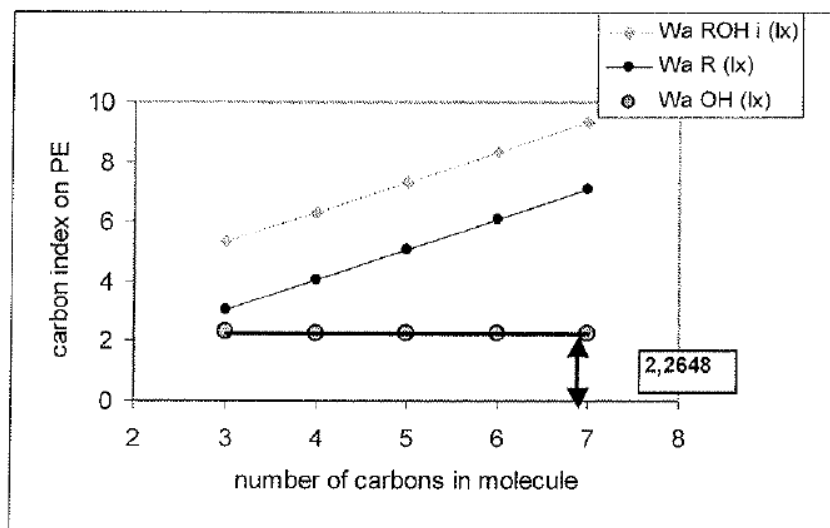


Fig.1. Carbon index of ROH homologous series on PE

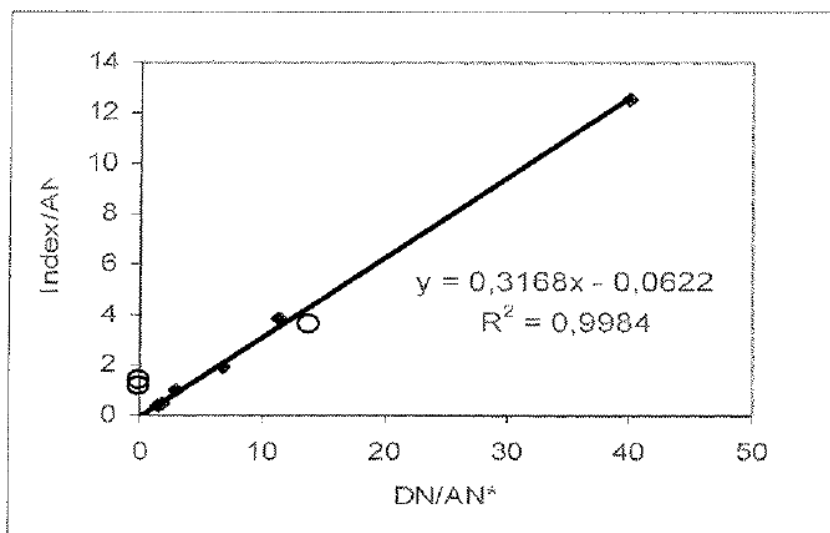


Fig.2. Interaction of polar probes with PE

DN and AN numbers used here are those given by V. Gutmann¹⁷ F.L. Riddle Jr. and F.M. Fowkes¹⁸ From the linear equation found we recalculate DN/AN^* values.

The linear relation shown in Fig.3 cannot be imputed to other than Debye interactions of polar probes with PE. Therefore we propose the following expression for these type of interactions

$$W_{\text{Debye}}(\text{probe L}) = \gamma_{\text{PE}} * \gamma_{\text{L}}^{\text{polar}} \quad (10)$$

and

$$\gamma_{\text{L}}^{\text{polar}} = (AN + DN)_{\text{L}} \quad (11)$$

With the DN/AN corrected values, and expressions 10 and 11 we calculate new AN and DN_s for polar probes in index (on PE) energy units. These are shown in table 3

Table 3. New values for AN^x and DN^x of polar probes, in index energy units on PE

Probe	$DN/AN^{10,11}$	DN/AN^* corrected	AN (index on PE)	DN (index on PE)
Chloroform	0	3.81	2.57	9.79
Acetone	6.80	6.23	1.32	8.23
Ethyl acetate	11.40	12.41	0.87	10.74
Diethyl ether	13.71	11.53	0.80	9.25
Tetrahydrofuran	40.00	39.80	0.31	12.24
Acetonitrile	3.00	3.41	2.17	7.41
Methylene chloride	0	4.67	1.95	9.10
Methanol	1.58	1.30	3.64	4.72
Ethanol	1.94	1.57	3.49	5.48
OH		1.01	2.25	2.28

AN AND DN VALUES OF HYDROXYL GROUP, OH

In table 3 is also shown values for DN/AN and AN and DN numbers for the OH group. These are calculated in the following way.

Only three AN values of the series of n- alcohols are found in the literature: Methanol, Ethanol and Butanol. Methanol has enhanced OH polarity because of inductive effect of the CH_3- group. Ethanol shows the same effect but at a lesser extent because of the presence of the $-CH_2-$ link. Butanol shows practically no inductive effect on the OH polarity. In the homologous series ROH. This inductive

effect decays exponentially with increasing number of carbon atoms in the series. The dipolar character of OH group tends to a constant value which we take as the dipole character of OH group. Experimentally we obtain this magnitude by adjusting AN values found in the literature for the n-alcohols series, to an exponential decay curve with increasing carbon number. The value obtained is

$$AN(OH) = 8.7449 \text{ kcal/mol in Riddel-Fowkes scale}^{19} \quad (12)$$

Introducing this value in the line of fig 2 we obtain DN/AN (OH), consequently we calculate AN and DN values of OH group in *carbon index units, on PE*, once we measure this magnitude from the carbon index numbers of the ROH series an extrapolate to number of carbons $n = 0$. This is shown in fig 4 and the value of Wa_{OH} in carbon index units on PE is found to be 2.2648

ACID AND BASIC CHARACTER OF SEVERAL SOLID MATERIALS.

The plot of Wa/AN of several polar probes versus DN/AN values gives a line comprising the sum of two contributions: a) a line of interactions of polar probes with the fraction of unspecific active sites of the solid, S , and b) a line of interactions of polar probes with basic-acid sites of the solid surface, S . We disclose these two terms by splitting the Wa (probe L) /AN

$$Wa_{L, \text{ total}} / AN_L = Wa_{L, \text{ with specific sites of S}} / AN_L + Wa_{L, \text{ with unspecific sites of S}} / AN_L \quad (13)$$

where

$$Wa_{L, \text{ with specific sites of S}} = (AN_L * Kb_S + DN_L * Ka_S) + \gamma_L^d * (Ka_S + Kb_S) \quad (14)$$

$$Wa_{L, \text{ with unspecific sites of S}} = \gamma_S^d \text{ pure} (AN_L + DN_L) + 2 * (\gamma_S^d \text{ pure} * \gamma_L^d)^{1/2} \quad (15)$$

$$\gamma_S \text{ total} = Ka_S + Kb_S + \gamma_S^d \text{ pure} \quad (16)$$

In fig 3 we show the good correlations found in these plots on PE, non-sized carbon fibre, clean glass fibre and sized glass fibre. The four polar probes chosen are THF as basic, acetone and ethyl acetate as amphoteric and OH group as acid.

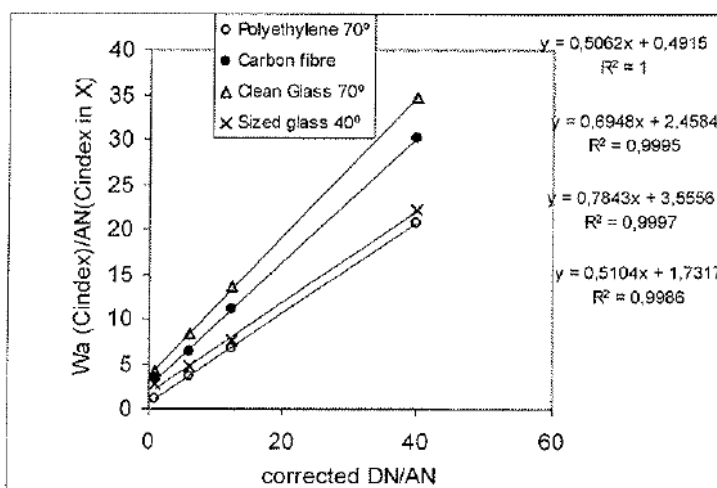


Fig.3. $Wa_{L, \text{ total}} / AN_L$ versus $(DN/AN)_L$ in specific carbon index units

We could obtain Ka_S and Kb_S with eqs. 14 and 15 if we knew γ_L^d of each probe and $\gamma_S^d \text{ pure}$. As a first approximation we take $\gamma_S^d \text{ pure} \approx \gamma_S^d \text{ total}$, and $\gamma_L^d \approx 0$ for these four probes to split lines of fig.3 in two lines.

The application of expressions 13, 14 and 15 to the four chosen probes simultaneously (acetone, ethyl acetate, tetrahydrofuran, and the hydroxyl group), allows us by minimizing deviations of (Wa/AN)

experimental values from the calculated ones through the expressions 13, 14 and 15 to split the total line $(W_a/AN) = f(DN/AN)$ in two lines according with expression 13. The solution of this system provides us with optimum values for Ka_s and Kb_s , and therefore the fractional contribution of the non-specific sites to the total surface energy, which we give as an energetic map of the solid. As an example we show these splitting for the sized glass fibre in fig. 4.

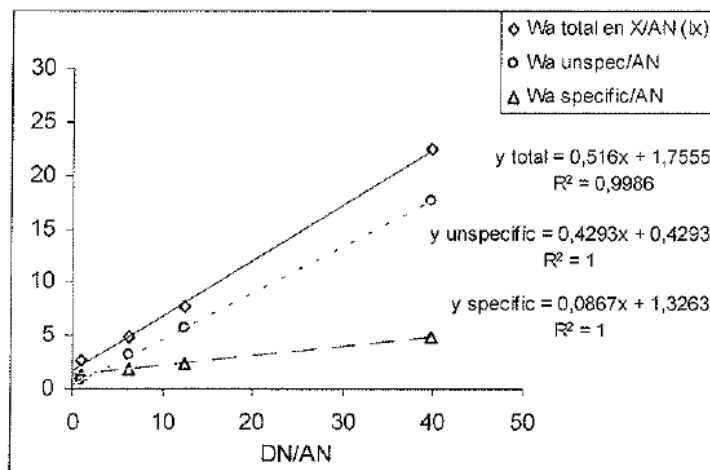


Fig.4. Total, specific and unspecific lines in the case of sized glass fibre.

The slopes and intercepts obtained are used to evaluate the fractional energetic contributions to the total interaction, and the ratio slope/intercept of the *polar line*, as the (Ka_s / Kb_s) ratio.

The calculation of real Ka_s and Kb_s is done with $W_a(OH)$ exclusively, where $\gamma_L^d = 0$, and therefore the second term in both expressions 14 and 15 are 0. We can thus obtain the three components of expression 16.

SURFACE MAPPING OF SEVERAL MATERIALS

Calculated γ_s^d pure, Ka and Kb of solid X we can map the surface as shown in table 4.

Table 4. Surface map of several solid surfaces in kJ/mol. The total is $\gamma_X^d + Ka_X + Kb_X$

Material	Interaction energy fraction		London comp mJ/m ²	Partial components in kJ/mol			kJ/mol
	%polar	%unspecific		Unspecific	Acid	Basic	
PE 70°C	0.01	0.99	40	1.4468	0.02	0.02	1.485
PE 80°C	-0.01	1.01	39	1.4063	-0.01	-0.01	1.388
Clean glass	0.79	0.21	33	1.1911	0.81	7.66	9.658
Sized glass	0.62	0.38	30	1.0788	0.28	4.21	5.568
Carbon fibre	0.61	0.39	61	2.2131	0.31	8.08	10.597

CONCLUSIONS

1. We can conclude from the results found that the *traditional total London component* of the surface is mainly an indication of the *concentration of active sites* giving no information of their energetic activity.
2. We propose new values of AN and DN for polar probes taking polyethylene as reference material and expressed in carbon number indexes.
3. We propose a method to evaluate AN number and DN number of hydroxyl group through the interaction of the n-alcohols with polyethylene.

4. We propose to use the work of adsorption of the hydroxyl group together with other three polar molecules to calculate unspecific, acid and basic components of the free surface energy of solids in the same energy units
5. We show, using this methodology an approximate surface map of the surface of polyethylene, clean glass fibre, sized glass fibre and carbon fibre.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors would like to express their gratitude to E.A. Romero Arias for her laboratory work. Also to Hexcel Composites for providing with material.

REFERENCES

-
- ¹ D.R. Lloyd, T.C. Ward, H.P. Schreiber . Inverse Gas Chromatography.ACS Symposium Series 391, Washington, DC .(1984)
 - ² S. Katz, D.G. Gray, J. Colloid Interface Sci. 82, 318 (1981)
 - ³ C.M. Dorris, D.G. Gray, J. Colloid Interface Sci.,77,353 (1980)
 - ⁴ F.M. Fowkes, J. Phys. Chem.,66, 382 (1982)
 - ⁵ R.J. Stokes, D.F. Evans, Fundamental of Interfacial Engineering. Wiley-VCH. New York (1996)
 - ⁶ F.M. Fowkes, Ind. Eng. Chem., 56, 40 (1964)
 - ⁷ J. Schultz, L. Laville, C. Martín, J. Adhesión 23 (1987) 45.
 - ⁸ C. Saint Flour, E. Papirer, J. Colloid Interface Sci.,91,69 (1983)
 - ⁹ J. Shultz, L. Laville, C. Martin, J. Adhesion, 23, 45 (1987)
 - ¹⁰ D.T. Sawyer, D.J. Brookman, Anal. Chem. ,40,1847 (1968)
 - ¹¹ S. Dong, M. Brendlé, J.B. Donnet, Chromatog., 28, 489 (1989)
 - ¹² J.B. Donnet, S.J. Park, H. Balard, Chromatog. , 31, 434 (1991)
 - ¹³ E. Brendlé, E. Papirer, J. Colloid Interface Sci., 194, 207 (1997)
 - ¹⁴ M.C. Gutierrez, J. Rubio, F. Rubio, J.L. Oteo, J.Chromatography A, 845, 53 (1999)
 - ¹⁵ A. Vidal, W. Wang and J.B. Donnet, Kautschuck Gummi Kungstoffe, 46, 770 (1993)
 - ¹⁶ L. Gascó, Teoría y práctica de la cromatografía en fase gaseosa.ed. J.E.N. Madrid. (1969)
 - ¹⁷ V. Gutmann. The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions. Plenum. New York (1978)
 - ¹⁸ F.L. Riddle, Jr, F.M. Fowkes, J. Am. Chem. Soc.,112, 3259 (1990)

TP03PUB371

Polymeric Resins and Their Potential Interactivity with Solid Reinforcements: The Hydrogen Bond

author(s)

M.C. GUTIÉRREZ
I. BARÁIBAR
Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) Ctra.
Madrid, Spain

S. OSUNA
Centro de Astrobiología (INTA-CSIC) Ctra.
Madrid, Spain

abstract

In reinforced polymers technology, the good adhesion between matrix resin and the reinforcement is of key importance. Both parts of the interface play a role and contribute to the adequate adhesion. In the side of the resin, or organic character, functional groups dominate the adhesion capability of the polymeric part to the reinforcement. Inverse gas chromatography (IGC) is a good tool to study surface sites of powders. In this paper, three cured resins of common use in composites are studied under the perspective of their surface activity.

conference

ICCM-14
July 14-18, 2003
San Diego, California

terms

Solid Polymers
Inverse Gas Chromatography
N-Alcohol Series
Hydrogen-Bridge Bonding

TECHNICAL PAPER



2003

Sponsored by the
Composites Manufacturing Association
of the Society of Manufacturing Engineers
One SME Drive
P.O. Box 930
Dearborn, MI 48121
Phone (313) 271-1500
www.sme.org



POLYMERIC RESINS AND THEIR POTENTIAL INTERACTIVITY WITH SOLID REINFORCEMENTS: THE HYDROGEN BOND

Authors: M.C. Gutiérrez*, I. Baráibar*, S. Osuna**

**Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) Ctra. Ajalvir Km.4, 28850
Torrejón de Ardoz. Madrid. Spain*

** *Centro de Astrobiología,(INTA-CSIC) Ctra. Ajalvir Km.4, 28850
Torrejón de Ardoz. Madrid. Spain*

ABSTRACT

In reinforced polymers technology it is of key importance the good adhesion between matrix resin and the reinforcement. Both parts of the interface play a role and contribute to the adequate adhesion. In the side of the resin, of organic character, functional groups dominate the adhesion capability of the polymeric part to the reinforcement.

Inverse Gas Chromatography, IGC, is a good tool to study surface sites of powders. In this paper three cured resins of common use in composites are studied under the perspective of their surface activity.

Traditionally, the main *reference set of probes* used in IGC at infinite dilution is the n-alkane series (R-H). The free energy of adsorption of the members of this series provides a significant value: *the free energy of adsorption of the CH₂ group*.

In this paper n-alcohol homologous series, ROH, are used as probes to obtain outstanding information of the surface characteristics.

The first result is *the free energy of adsorption of the OH group*, in close relation with the acid-basic character of the surface.

The second interesting result is the observation of the *anomalous free energy of adsorption of the lower members of the series*, which we think is closely related to the formation of hydrogen-bridge bonds.

Solid cured phenolic, furanic, cyanoester and PPS resins are studied, and their capability to form hydrogen-bridge bonds evaluated.

KEYWORDS: Solid polymers, Inverse Gas Chromatography, n-alcohol series, hydrogen-bridge bonding.

INTRODUCTION

Among the most widely used resins are the phenolics. This family of thermosetting polymers have a complete name of polyphenolformaldehyde and acronym for these resins is PF. The main functional groups in the polymer network are *aromatic rings, OH groups and alkyl chains*.

Furanic resins are the linear condensation products of furfuryl alcohol or other self- or co-condensates containing furan rings. The acid-catalysed self-condensation reaction leads to the formation of linear oligomers containing mainly *methylene and methylene-ether linked to furan-ring groups*.

Cyanate ester resins are rapidly expanding in the aerospace industry. They are formed by the reaction of corresponding phenols with cyanogen halides. The functional groups always present in their network are *aromatic rings, -OCN groups and alkyl radicals*.

Poly (*p*-phenylene sulfide), PPS, is classified as an engineering thermoplastic because it possesses a favourable combination of mechanical, electrical, thermal and flame-resistant properties. They are formed by reaction of *p*-dihalogenbenzene and sodium sulfide. The functional groups present in the network are *aromatic rings, -S- and -S-S- groups*

The functional groups present in the polymer network are the anchorage tools to adhere properly on the reinforcement surface. In these polymers hydrogen-bridge bonding plays an important role. We pay

particular attention to this in the study presented here. We should study the resin character in a non-cured or perhaps B stage to go to the real situation when reinforcement and matrix form the interface, but as in those stages the polymeric systems are dynamic, we choose to study stable cured resin powders under the assumption that functional groups, in the polymer are the same than in the intermediate B stage, which is not always strictly true.

Gas Chromatography is an easy technique of separation and/or identification of solutes in a mixture, based on the fact that, each solute has a *particular* interaction with the stationary phase, and therefore, the different solutes travel through the column, carried by an inert gas, at different rates. The solutes come out of the column separately and the retention volume, V_R , of each solute, depends on different parameters, among others, the nature of the stationary phase and the nature of the solute.

IGC takes advantage of this fact, by using a series of solutes (probes), of well known physicochemical characteristics. Introducing them into the column, and measuring their V_R , valuable information of the nature of the column can be obtained, being in this case the column material to be investigated.

Injecting a minimum vapour amount of solutes, in the limit of FID detector sensitivity, allows assuming that no solute-solute interactions take place, only solid-solute interactions occur. In these conditions, Henry's law can be applied and the proportion of adsorbed solute, and therefore the retention volume V_R , is practically independent of the probe concentration.¹⁻²

The retention volume (V_R) of a solute is related to standard variation of the free energy of adsorption according to

$$-\Delta G_A = R T \ln V_R + C \quad (1)$$

where C is a constant that depends on the reference state³, R is the gas constant and T is the column temperature in °K.

According to Fowkes⁴, the solid surface is a set of different accessible active sites of different nature and heterogeneous character. The surface energy, γ_s , is the sum of the free energy of all of those active sites. Generally, γ_s can be split in two components

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \quad (2)$$

where γ_s^d , or the London component of the free energy, is the sum of the free energy of those active sites non-polar, that can only interact with in-coming molecules, with dispersive interactions, and γ_s^{sp} , or the Specific component of the free energy, is the sum of surface free energy, of all other specific active sites of polar nature, with different character and intensity.

When injecting n-alkane in a column S , we obtain ΔG_{CH_2} (free energy of adsorption of a methylene group) from the slope of line obtained when plotting ΔG_A , versus number of carbon atoms.

where according to Fowkes's expression⁵

$$W_{a_{CH_2 \text{ London}}} = 2 (\gamma_s^d \gamma_{CH_2}^d)^{1/2} \quad (3)$$

N-alcohols are, contrarily to hydrocarbons, *heterogeneous molecules*. The chain is of the same nature than hydrocarbons, and the hydroxyl group, a permanent dipole of amphoteric character.

We find that Voelkel et al.⁶ relate directly the hydrogen bonding interactions (I_{12b}) with the solubility parameters of n-alcohols compared with those of n-alkanes in some oligoethers, finding that these parameters decrease rapidly with the increasing length of the apolar hydrocarbon chain. The solubility parameters are determined by Voelkel et al.⁷ by inverse gas chromatography.

Similarly we consider that the work of adsorption of the lower members of n-alcohols provides a similar evidence of the presence of hydrogen bridge bonds between the solute and the solid surface in the column. We, propose in this paper to distinguish the acid-base type interaction of the -OH group, as an amphoteric

radical, from the particular hydrogen bridge interaction with those solids, like some liquid resins with appropriate functional groups.

The hydrogen bond⁸ is a term given to the secondary interaction between a hydrogen atom bound to an electronegative atom and another atom which is also generally electronegative and which has one or more lone pairs and can thus act as a base. A generalised representation of a hydrogen bond can be $X^{\delta-} \cdots H^{\delta+} \cdots Y^{\delta-}$. Main proton donors are N-H, O-H and F-H, and the most commonly encountered hydrogen bonds are $O^{\delta-} \cdots H^{\delta+} \cdots O$ and $N^{\delta-} \cdots H^{\delta+} \cdots N$. The acceptor atoms can be N, O, F, Cl, Br, I, S or P, but carbon never acts as an acceptor other than in certain π -systems like polarizable double bonds or aromatic ring systems. The energies of these bonds lie in the range 4-40 kJ/mol according to literature.

When injecting ROH series on columns filled with polymeric solids with functional groups such as those present in the resins that we study here, hydrogen-bridge bond interactions should be expected. We observe that the lower members of the series have an anomalous high retention and we propose in this paper that this effect is directly related to this type of bond.

EXPERIMENTAL

The instrument used is a Perkin Elmer Autosystem. The detector is flame ionisation (FID) in the highest sensitive range, in the limit of detection. The amount of probes injected is 0.01 to 50 μ l of gas, taken from the headspace of the vessels, to be sure of working at infinite dilution. The carrier gas is helium and the flow rates are in the range of 3 to 30 ml/min for each solid stationary phase studied.

Dead retention time, $t_{M,}$, is calculated by mathematical fitting of expression

$$(t_E - A) = \exp(B + Cn) \quad (4)$$

Therefore for $n = 0$,

$$t_M = A + \exp B \quad (5)$$

which would be the retention time of an hypothetical n-alkane with 0 number of carbon atoms. The retention time of each member of the series of n- alkanes is

$$t_{Ri} = t_{Ei} - t_M \quad (6)$$

Cured Furanic (Fuy) and cured phenolic (Fe-I) resins of Bakelite Iberica S.A, cured cyanoester resin extracted from a carbon fibre prepreg of Fiberite and cured PPS resin extracted from a carbon fibre semipreg of Tencate Advanced Composites were studied. The formers were introduced in the column as grinded powder, the later was solvent-extracted from a prepreg and glass beads were impregnated with the extract. The beads were heated until a complete curing is achieved. Grinded polyethylene (1- 5 μ m diameter grain size) was used as reference material.

All materials were introduced in Teflon tubing of 1/4" or 1/8" outer diameter, V_R are *adjusted retention volumes*, calculated through

$$V_R = F_a (T_r/T_a) t_R \quad (7)$$

Where F_a is the carrier gas flow rate, measured at the column outlet at ambient pressure, and temperature (T_a), T_r is the reference temperature 25°C.

All probes injected for measurements are HPLC quality.

RESULTS AND DISCUSSION

POLYETHYLENE, PE, AS REFERENCE MATERIAL

The work of adsorption of any molecule can be expressed in different energy units. One of the most convenient is the before mentioned CH_2 index, (I_x) which is a slight modification of the well known Kóvats's index which value is independent of many variables like flow rate, column size, dead volume, % stationary phase, contact area, etc. I_x is only dependent on the probe characteristics, the characteristics of the stationary phase, and the temperature⁹.

By definition, the I_x value for n-alkane series *in any column and temperature* is **n** for $C_n H_{n+2}$

I_x value, for any other molecule, is the work of adsorption of that molecule divided by the work of adsorption of the methylene group *in the same column and temperature*.

The polar probes in PE have a work of adsorption that result in different retention volumes and therefore different retention indexes. We observe that these indexes, on polyethylene are almost non-temperature dependant. The mean values measured experimentally are

Table 1. I_x values of polar probes and n-alcohols on PE

Molecule	Average	Molecule	Average
Chloroform	6.18	Methanol	4.18
Acetone	4.78	Ethanol	4.48
Ethyl acetate	5.80	n-Propanol	5.31
Diethyl oxide	5.03	n-Butyl alcohol	6.28
Tetrahydrofuran	6.27	n-Pentyl alcohol	7.30
Acetonitrile	4.79	n-Hexyl alcohol	8.32
Methylene chloride	5.53	n-Heptyl alcohol	9.34
2-Propyl alcohol	4.69	OH group	2.26

I_x of the hydroxyl group is obtained from the I_x of all members of the series of n-alcohols on PE. In fig.1 we see the W_a of ROH molecules on polyethylene versus number of CH_2 in the molecule. We obtain a line parallel to the n-alkane's where the *intercept* corresponds to W_a^{OH} on PE. This value expressed in I_x is

$$I_x^{OH} \text{ on PE} = 2.26 \pm 0.08 \quad (8)$$

The interaction of the polar probes with polyethylene surface is a two-term magnitude: one accounting the London interaction of the unspecific part of the probe molecule, and the other accounting Debye interactions with the polar part of the probe molecule. The expression governing these interactions is not known, but we find experimentally an approximately linear correlation when plotting DN/AN^* versus I_x/AN^* of acetone, ethyl acetate, tetrahydrofuran, acetonitrile, 2-propyl alcohol, methanol and ethanol on polyethylene.

DN and AN numbers used here are those given by V. Gutmann¹⁰ F.L. Riddle Jr. and F.M. Fowkes¹¹ From the linear equation found *we recalculate DN/AN^* values.*

The linear relation shown in Fig.3 cannot be imputed to other than Debye interactions of polar probes with PE. Therefore we propose the following expression for these type of interactions

$$W_{aDebye}(\text{probe L}) = \gamma_{PE} * \gamma_L^{polar} \quad (9)$$

and
$$\gamma_L^{polar} = (AN + DN)_L \quad (10)$$

With the DN/AN corrected values, and expressions 9 and 10 we *calculate new AN and DN s for polar probes in index (on PE) energy units.* These are shown in table 2

Table 2. New values for AN^x and DN^x of polar probes, in index energy units on PE

Probe	DN/AN ^{10,11}	DN/AN* corrected	AN (index on PE)	DN (index on PE)
Chloroform	0	3.81	2.57	9.79
Acetone	6.80	6.23	1.32	8.23
Ethyl acetate	11.40	12.41	0.87	10.74
Diethyl ether	13.71	11.53	0.80	9.25
Tetrahydrofuran	40.00	39.80	0.31	12.24
Acetonitrile	3.00	3.41	2.17	7.41
Methylene chloride	0	4.67	1.95	9.10
Methanol	1.58	1.30	3.64	4.72
Ethanol	1.94	1.57	3.49	5.48
OH		1.01	2.25	2.28

HYDROGEN-BRIDGE BOND

Each alcohol will have, in contact with a heterogeneous surface, a complex mixture of works of interaction. The resulting is reflected in the retention volume V_{R,ROH_i} . We consider this work of adhesion W_{a,ROH_i} to be the result of adding the work of adhesion of the chain and the hydroxyl group, therefore

$$W_{a,ROH_i} = W_{a,R_i} + W_{a,OH_i} \quad (11)$$

The alkyl chain of n-alcohols behaves as the hydrocarbon chain and we obtain also a line when plotting $R T \ln V_R$ of ROH_i versus number of CH₂ groups. From the slope of this line on S we can obtain W_{a,CH_2ROH_i} and

$$W_{a,R_i} = n * (W_{a,CH_2ROH_i}) \quad (12)$$

where n is the number of CH₂ groups in -R.

Eqs. 11 and 12 allow to calculate W_{a,OH_i} for all members of ROH series.

The hydroxyl group, -OH, has no possibility of London-type interactions and its work of adsorption can be split in two terms

$$W_{a,OH_i} = W_{a,OH_i \text{ Debye}} + W_{a,OH_i \text{ Keesom}} \quad (13)$$

the first term enclosing the Debye interaction of the dipole -OH with the dispersive component of the solid surface according to Gutiérrez's proposal¹²

$$W_{a,OH \text{ Debye}} = \gamma_S^d (AN_{OH} + DN_{OH}) \quad (14)$$

and the second term enclosing the acid-base interaction of the -OH with the acid and basic sites of the solid surface. Accepting the simplest equation used in the literature¹³

$$W_{a,OH_i \text{ Keesom}} = K_{a_S} * DN_{OH} + K_{b_S} * AN_{OH} \quad (15)$$

When injecting ROH members in columns with solid resins we observe, as mentioned before, retention patterns like those shown in Fig. 1

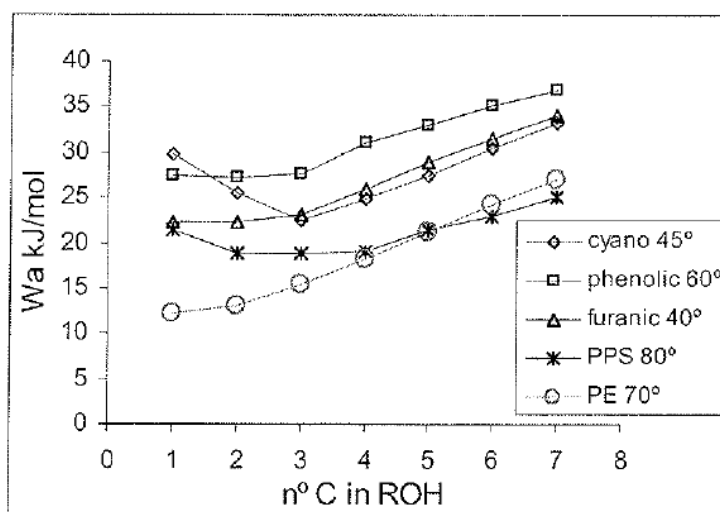


Fig. 1. Retention of ROH members on solid organic resins, in kJ/mol

In this figure we can compare the interaction of the *n*-alcohols with PE, as reference material, and the interaction of that homologous series with different solid resins.

We observe that the slope of the alkyl chain, compared with that of *n*-alkanes, is not the same in all the solid resins. In PE we know that is slightly higher than 1, while that of *n*-alkanes is by definition 1. The slope < 1 means a certain type of *orientation* of the molecules when travelling through the column. A higher affinity of the -OH group with the surface active sites will lead to a lower slope in the chain and at the same time a higher -OH interaction compared with the interaction of the CH₂ group. In a sense this is a measure of the polarity of the surface. We can observe that the phenolic and PPS resins are clearly more polar than the rest. In table 3 we show these slope values

Table 3. Wa CH₂ in Ix, of the alkyl chain of alkanes and alcohols on several resins

Wa CH ₂ in Ix	Polyethylene	Cyano 45°	Furanic 40°	PPS 80°	Phenolic 60°
<i>n</i> -alkanes	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
<i>n</i> -alcohols	1.009	0.997	0.983	0.7405	0.7383

We also observe different adsorption patterns in the lower members of the ROH molecules.

We can say, that in polyethylene, where hydrogen-bridge bond is not possible, the *inductive effect* of the chain produces, in methanol, an increase of the -OH group adsorption of 0.90 Ix_{PE} units caused by the higher AN* value of this alcohol if compared with higher members of the series, in ethanol this increase is 0.20 Ix_{PE} units, 0.02 Ix_{PE} units in *n*-propanol and practically 0 in the rest of the members of the series.

An alkyl chain, C₃-C₂-C₁-X, linked to atom with higher electron affinity than C, will cause a shift of the σ electrons of the covalent bond towards the atom X, causing a slight positive charge in the C₁ atom, which in turn will attract to itself the σ electrons of the neighbouring C₂-C₁ bond, effect that will propagate along the chain. This displacement of electrons is permanent and decreases drastically when increasing the distance to the focus. In practice can be neglected from the second carbon atom on¹⁴. This electron shift will weaken the O-H bond and consequently an increase in AN value of methanol should be observed while there is no reason for a change in DN value of the molecule. Values of AN and DN given in the literature for methanol, ethanol and butanol are in table 4 and are in agreement with this hypothesis.

Table 4. AN and DN values of n-alcohols reported in the literature.

Molecule	AN* ¹⁵ kcal/mol	DN ¹⁶ kcal/mol
Methanol	12.0	19.0
Ethanol	10.3	20.0
n-Butanol	9.1	
Water	15.1	18.0

The hydrogen bridge bond provokes the same electron shift in the O-H bond, but the origin is external to the alcohol molecule from certain basic sites of the solid surface. An extra-interaction of the type acid-base occurs and a way to measure the potentiality of a surface to form this type of bond is the consideration of this extra-interaction.

In fig. 2 we can observe the extra-retention of lower members of the series compared with the retention line that form the higher members of n-alcohol series. Extrapolation of these lines to $n^{\circ}C=0$, drawing a line ethanol-methanol, gives a new extra-Wa OH adsorption value that should reflect the potentiality of hydrogen bond interaction. As by definition polyethylene has no potentiality at all, the magnitude that we propose is the difference of these extra-WaOH values and the value found in PE.

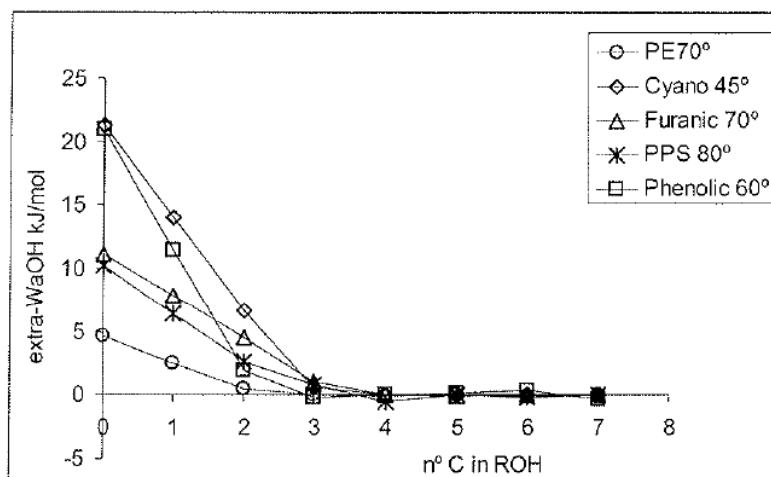


Fig. 2. Extra-retention of ROH lower members on solid organic resins, in kJ/mol

The Wa OH measured from the extrapolation to n° of $C = 0$ in higher member of the ROH series is called OH a-b, and the Wa OH measured from extrapolation of methanol-ethanol line to n° of $C = 0$, subtracted this value on polyethylene, is called OH h-bridge. In table 5 we show the measured data on several solid resins

Table 5. Wa calculated for OH, for acid-base and hydrogen bridge interactions

Material	OH a-b kJ/mol	OH h-bridge kJ/mol
Polyethylene 70°	6.55	0
Cyanoester 45°	13.51	16.70
Furanic 70°	12.43	6.54
PPS 80°	11.41	5.61
Phenolic 60°	23.22	16.32

As can be observed, these two Wa OH values have no relation, as Ka and Kb values of these solid surfaces have not necessarily direct relation with these extra-WaOH values which we think in relation with hydrogen bonding. On the contrary, Wa OH a-b values show a quite good correlation with calculated Kb values of the solid resins as shown in fig.3.

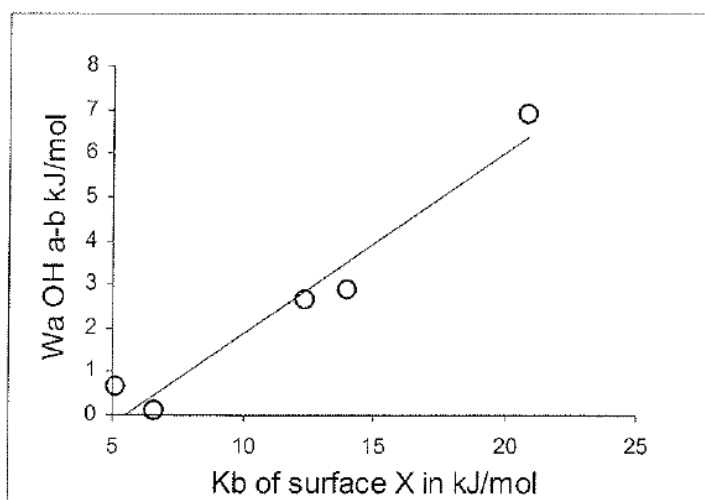


Fig. 3. Correlation of Wa OH a-b values on cured organic resins and Kb_s , in kJ/mol

Of the four cured resins studied we can say that

- a) Regarding acid-base surface activity the high-to-low order is

Phenolic > Cyanoester > Furanic > PPS

- b) Regarding hydrogen bonding surface activity the high-to-low order is

Cyanoester > Phenolic > Furanic > PPS

CONCLUSION

1. We can *see* the presence of hydrogen-bridge bonding by injecting n-alcohols on the solid surface of resins with proton acceptor groups in their composition.
2. We propose a method to distinguish acid-base interaction of the amphoteric hydroxyl group from other specific interactions
3. We propose a method to estimate the potential interactivity of the cured solid resin with the hydroxyl group through hydrogen bridge bonding.
4. The projection of these results to choose the best processing resin in the manufacturing of reinforced composites is noted.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors would like to express their gratitude to E.A. Romero Arias for her laboratory work. Also to Fiberite and Bakelite and Tencate Advanced Composites for providing with material.

REFERENCES

- ¹ D.R. Lloyd, T.C. Ward, H.P. Schreiber . Inverse Gas Chromatography.ACS Symposium Series 391, Washington, DC .(1984)
- ² S. Katz, D.G. Gray, J. Colloid Interface Sci. 82, 318 (1981)
- ³ C.M. Dorris, D.G. Gray, J. Colloid Interface Sci.,77,353 (1980)
- ⁴ F.M. Fowkes, J. Phys. Chem.,66, 382 (1982)
- ⁵ F.M. Fowkes, Ind. Eng. Chem., 56, 40 (1964)
- ⁶ A. Voelkel , J. Janas. J. Chromatography, 645, 141 (1993)
- ⁷ A. Voelkel, J. Janas. J. Chromatography A, 669, 89 (1994)

-
- ⁸ F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*. 3rd Ed. Interscience, John Wiley & Sons, 152 (1972)
- ⁹ L. Gascó, *Teoría y práctica de la cromatografía en fase gaseosa*. ed. J.E.N. Madrid. (1969)
- ¹⁰ V. Gutmann. *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*. Plenum. New York (1978)
- ¹¹ F.L. Riddle, Jr, F.M. Fowkes, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 3259 (1990)
- ¹² M.C. Gutiérrez, S. Osuna, I. Baráibar, *Fibres' Surface mapping by solvent adsorption methods*. Paper presented at ICCM14, San Diego (2003)
- ¹³ P. Mukhopadhyay, H.P. Schreiber, *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 100, 47 (1995)
- ¹⁴ L. L. Finar, *Organic Chemistry*. Vol. I. Longmans Green and Co., (1960)
- ¹⁵ F.L. Riddle, Jr, F.M. Fowkes, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 3259 (1990)
- ¹⁶ V. Gutmann. *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*. Plenum. New York (1978)



Solid surface mapping by inverse gas chromatography

M.C. Gutiérrez^{a,*}, S. Osuna^b, I. Baráibar^a

^a Cooperación Bilateral, Subdirección General de Relaciones Institucionales y Política Comercial, Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, Ctra. Ajalvir, km. 4, 28850, Torrejón de Ardoz, Madrid, Spain

^b Centro de Astrobiología (INTA-CSIC), Ctra. Ajalvir Km. 4, 28850, Torrejón de Ardoz, Madrid, Spain

Available online 7 April 2005

Abstract

Inverse gas chromatography (IGC) at infinite dilution, is a technique for characterising solid surfaces. Current practice is the injection of *n*-alkane homologous series to obtain the free energy of adsorption of the CH₂ group, from which the London component of the solid surface free energy, γ_s^d , is calculated. A value around 40 mJ/m² is obtained for poly(ethylene), and 30 mJ/m² for a clean glass fibre, while the potential surface interactivity of a glass fibre is far greater than that of poly(ethylene). A specific component of the surface, in mJ/m², should be calculated in order to obtain significant parameters. As applied up to date, when calculating the specific component of the surface energy, the fact that W_a^{sp} energy values are in a totally different scale than AN or DN values is a major drawback. Consequently, Ka and Kb values obtained are in arbitrary energy units, different from those of the London component measured by injecting the *n*-alkane series. This paper proposes a method to obtain Ka and Kb values of the surface in the same energetic scale than the London component. The method enables us to correct the traditional London component of a solid, obtaining a new value, where the amount of W_{aCH_2} accounting for Debye interactions with polar sites, is excluded. As a result, an approach to surface mapping is performed in several different substrate materials. We show results obtained on different solid surfaces: poly(ethylene), clean glass fibre, glass beads, chemically modified glass beads and carbon fibre.
© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Surface free energy; Inverse gas chromatography; Surface mapping

1. Introduction

Gas chromatography is an easy technique of separation and/or identification of solutes in a mixture, based on the fact that each solute has a *particular* interaction with the stationary phase, and therefore, the different solutes travel through the column, carried by an inert gas, at different rates. The solutes come out of the column separately and the retention volume V_R of each solute depends on different parameters, among others, the physicochemical properties of the stationary phase and of the solute itself.

Inverse gas chromatography (IGC) takes advantage of this fact, by using a series of solutes (probes), of well known physico-chemical characteristics. Information of the nature of the column can be obtained, from their measured V_N values.

Injecting a minimum vapour amount of solutes, allows us to assume that no solute–solute interaction takes place, only solid–solute interactions occur. In these conditions, Henry's law can be applied, and the proportion of adsorbed solute (and therefore the retention volume V_R), is practically independent of the probe concentration [1]

1.1. Theoretical background of IGC

The net retention volume, V_N , of a solute is related to the standard variation of the free energy of adsorption

$$-\Delta G_A = RT \ln V_N + C \quad (1)$$

where C is a constant that depends on the reference state [2], R is the gas constant and T is the column temperature in K.

According to Fowkes [3], the work of adhesion (W_a) between two phases can be considered as the sum of dispersive and nondispersive (or specific) contributions, as the solid surface energy γ_s of any substance can be written as a

* Corresponding author. Tel: +34 91 520 1275; fax: +34 91 520 1939.
E-mail address: gutierrezhm@inta.es (M.C. Gutiérrez).

sum of dispersive and nondispersive components [4]

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^{sp} \quad (2)$$

where γ_S^d , or the London component of the free energy, is the sum of the free energy of those active non-polar sites, that can only interact with in-coming molecules, with dispersive interactions, and γ_S^{sp} , or the specific component of the free energy, is the sum of surface free energy, of all other specific active sites of polar nature, with different character and intensity.

1.1.1. Calculation of the London component, γ_S^d , of the free surface energy

When injecting *n*-alkane in a column X, we obtain ΔG_{CH_2} (free energy of adsorption of a methylene group) from the slope of the line obtained when plotting ΔG_A versus number of carbon atoms. This work of adhesion, is dominated by dispersive interactions, so the following expression is traditionally used according to Fowkes's expression [4]

$$W_{aCH_2} = W_{aCH_2 \text{ London}} = 2(\gamma_{CH_2}^d \times \gamma_S^d)^{1/2} \quad (3)$$

where $\gamma_{CH_2}^d$ is the surface energy of members of *n*-alkane series and γ_S^d is the London component of the solid surface. Taking for $\gamma_{CH_2}^d$ the surface energy of members of the *n*-alkane series [5], or that of poly(ethylene), the value γ_S^d can be calculated.

1.1.2. Calculation of the specific component, γ_S^{sp} , of the free surface energy

The attempts made up to now for the calculation of this component, have failed to give specific surface energy values in the same scale as γ_S^d . All methods described in the literature rely on the same philosophy. The free energy of adhesion is plotted versus a *chosen property* of the probes, which is likely to be closely linked to its *capability to interact in a non-specific manner*. The series of *n*-alkanes are included in this plot, which shows a linear relation between the chosen property and the free adhesion energy. The key point is to accept that, for a given polar probe (with a given value in the chosen property), its dispersive work of interaction with the solid stationary phase is the same, that the interaction of the hypothetical *n*-alkane that has the same value in the chosen property, and therefore, subtracting this work of adhesion from the total work of adhesion of each polar probe, a *specific work of adhesion*, *Isp*, is calculated for each probe. Among the chosen properties proposed by different authors are: $\log P^0$ [6], $a(\gamma_{CH_2}^d)1/2$ [5], boiling temperatures T_b [7], molecular refraction P_D [8], polarizability function [9]. A new topology index, χ_T , is defined for this application [10]. We proposed a method [11] in the same line, where the chosen property was the Kóvats index of the probe on a non-polar column of poly(ethylene).

Ka_S and Kb_S , acid and base "numbers" of the solid surface, were calculated by plotting *Isp/AN* of each polar probe,

versus *DN/AN*. The slope being Ka_S , and Kb_S the intercept, assuming the widely used equation

$$Isp = Ka_S \times DN_{probe} + Kb_S \times AN_{probe} \quad (4)$$

where *Isp* is the specific work of adhesion of each probe, and *AN* and *DN* the donor acceptor numbers as found in the literature [12,13]. We think that in most methods, too much free energy of adsorption is subtracted from the total interaction in order to find the specific fraction. With the exception of the approaches of Donnet et al. [9], Vidal et al. [14], and Brendlé and Papirer [10], all properties are greatly conditioned by not only dispersive interactions between molecules, but also by interactions of polar character.

Another important drawback of this methodology is that, although in principle *DN/AN* are meaningful figures, provided that donor and acceptor numbers are normalised in the same scale, *Isp energy values are in a totally different scale than AN or DN values*. The consequence is that the plot of *Isp/AN* versus *DN/AN* will produce *Ka* and *Kb* data in *arbitrary energy units* which have only a limited comparative value.

1.2. A novel approach proposed for surface energy splitting, by IGC

Van der Waals attractions are widely accepted to be of three main types [15]:

- Keesom interactions (dipole–dipole).
- Debye interactions (dipole-induced dipole).
- London dispersion (induced dipole-induced dipole).

Up to now, Debye interactions between probes and solid stationary phase have been ignored. Our proposal is based on the inclusion of these in all calculations.

If we separate electron donor and electron acceptor sites in a solid surface, Eq. (2) takes the form:

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^A + \gamma_S^B \quad (5)$$

in which most other type of interactions are enclosed.

Probes also have, in most cases, both types of interactivity potential, represented by *R-X*, where *R* represents the non-polar part of the molecule, and *X* represents the active point/s.

The total work of adsorption of each probe *L*, with an heterogeneous solid surface *S*, will be the sum of the following terms:

$$\begin{aligned} W_{a \text{ Total}}(L - S) = & W_{a \text{ London}}(R - \gamma_S^d) \\ & + W_{a \text{ Debye}}(R - \gamma_S^{A \text{ and } B}) \\ & + W_{a \text{ Debye}}(X - \gamma_S^d) \\ & + W_{a \text{ Keesom}}(X - \gamma_S^{A \text{ and } B}) \end{aligned} \quad (6)$$

where $W_{a \text{ London}}(R - \gamma_S^d)$ represents the work of interaction of the non-specific part of the probe molecule with the non-specific sites of the solid surface, $W_{a \text{ Keesom}}$

$(X - \gamma_S^{A \text{ and } B})$ represents the acid base interaction between the probe molecule and the specific sites of the solid surface, and the other two terms account for the Debye interactions (dipole-induced dipole) between probes and solid.

For $W_{a \text{ London}}(R - \gamma_S^d)$, and $W_{a \text{ Keesom}}(X - \gamma_S^{A \text{ and } B})$, we apply analogous expressions to Eqs. (3) and (4). For $W_{a \text{ Debye}}(R - \gamma_S^{A \text{ and } B})$ and $W_{a \text{ Debye}}(X - \gamma_S^d)$ we apply simple expressions of the type shown in Eq. (9), therefore:

$$W_{a \text{ London}}(R - \gamma_S^d) = 2 \times (\gamma_L^d \times \gamma_S^d)^{1/2} \quad (7)$$

$$W_{a \text{ Keesom}}(X - \gamma_S^{A \text{ and } B}) = (\gamma_S^A \times DN_X) + (\gamma_S^B \times AN_X) \quad (8)$$

$$W_{a \text{ Debye}}(L - S) = \gamma_L^d \times (\gamma_S^A + \gamma_S^B) + \gamma_S^d \times (AN_X + DN_X) \quad (9)$$

This is done based on the experimental data obtained when polar probes interact with a non-polar solid surface, or reference solid, of poly(ethylene) (PE).

2. Experimental

The instrument used is a Perkin-Elmer Autosystem. Flame ionisation detection is used in the highest sensitive range. The amount of probes injected is 10^{-5} to 0.05 cm^3 of gas from the vessel's headspace, working at infinite dilution. Helium is used as carrier gas, and flow rates are in the range $3\text{--}30 \text{ cm}^3/\text{min}$ for each solid stationary phase studied. Void retention time, t_0 , is calculated by mathematical tailoring of expression:

$$(t_E - A) = \exp(B + Cn) \quad (10)$$

where t_E is the elution time, therefore for $n = 0$, $t_0 = A + \exp B$ which would be the retention time of an hypothetical n -alkane with 0 number of carbon atoms. The retention time of each member of the series of n -alkanes is then, $t_{Ri} = t_{Ei} - t_0$.

V_N are net retention volumes at a reference temperature of 25°C , calculated through the carrier gas flow rate, measured at the column outlet at ambient pressure and room temperature, and corrected to 25°C .

Materials studied are:

The reference material is ground poly(ethylene) (1–5 μm diameter grain size) provided by courtesy of Repsol YPF. E-Glass fibre solvent extracted, provided by Cristalera Española.

E-Glass beads solvent extracted, provided by Sovitec Ibérica, 600–800 μm diameter.

These glass beads after in situ reaction, at 120°C , with aminopropyl-trimethoxysilane.

Non-sized AS4 carbon fibre of Hexcel Composites.

All solvents are from Merck-Schuchard, HPLC or zur Analysis.

All materials were introduced in PTFE tubing with 1/4 in. or 1/8 in. outer diameter.

3. Methods and applications

The proposed method deals with several non-solved problems in the following way.

3.1. The area problem

All terms of Eq. (6) have to be expressed in *work of adhesion per unit area*, and all free surface energy values have also to be expressed in *free surface energy per unit area*. An estimation of *contact areas* is then required.

Several area sets for n -alkanes and for polar probes are found in the literature, used by scientists for IGC calculations. Some are based on geometrical molecular models and others are based on experimental adsorption data. There is no clear correlation between them. In Fig. 1, we show some of these area sets for polar probes. We include those calculated by us as described below.

Recently Hamieh and Schultz [16] recalculated and reviewed various models in order to calculate the molecular areas of some non-polar and polar probes and proposed a chromatographic method to do it.

We think that in all cases, chromatographic methods provide higher molecular contact areas of polar molecules, because of the ignored Debye interactions.

We make an estimation of the area of all probes, both polar and non-polar. This is done with the help of atomic radii, and bond lengths of diatomic molecules found in the literature [17]. We use the generally accepted value for the $\text{area}_{\text{CH}_2}$ of 0.06 nm^2 . Another molecule, or a group of atoms, is supposed to occupy (when adsorbed on a solid surface) the sum of the areas of their constituting atoms. This approximation is likely to be valid in the case of simple molecules like those used as probes in IGC. The ratio ($\text{area}_{\text{molecule}}/\text{area}_{\text{CH}_2}$) is calculated by building a scale with the *area of the circumferences*, as the *shadow on the plane* of atoms considered as spheres. These molecules are supposed to show a shadow by addition of the shadows of constituting atoms.

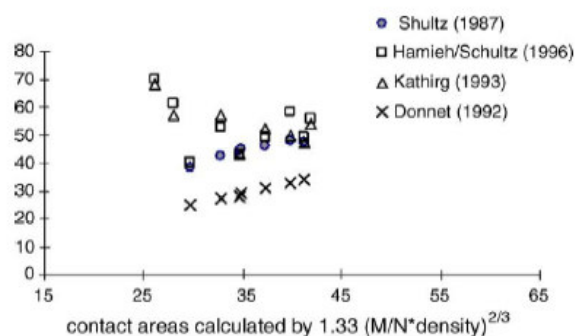


Fig. 1. Some sets of *area of interaction* of polar probes found in the literature, $\times 10^2 \text{ nm}^2$.

3.2. Units for AN and DN values

Polar probes often used for the evaluation of the acid or basic character of the solid stationary phase consist of volatile molecules like: chloroform, acetone, ethyl acetate, diethyl ether, methylene chloride, tetrahydrofuran, acetonitrile, alcohols, etc. Their electronic donor and acceptor character is given by Gutmann [12] as DN and AN values. The DN values measure the energy of a co-ordinate bond between a donor atom and the Sb of SbCl_5 , its value is given in kcal/mol. AN is derived from relative ^{31}P NMR chemical shifts in Et_3PO , when dissolved in the acid species being evaluated, and is a dimensionless number. Riddle and Fowkes [13], made corrections to Gutmann's original AN values for the Van der Waals contribution to the chemical shift, on the basis of the determination of the γ^d values yielded from measurement of the surface and interfacial tensions of the test liquids. Values of $(\text{AN} - \text{AN}^d)$ are given, which we take as the corrected Gutmann's shift values. But if AN and DN values are not normalised to the same scale, the results of acid–base interactions would turn out to be meaningless. This is done according to Mukhopadhyay and Schreiber [18] through the DN value of Et_3PO (the AN reference molecule) that is 40 kcal/mol. AN values can be recalculated in the same scale as DN original reported values.

DN and AN (Gutmann's scale) or AN^* (Riddle–Fowkes's scale), used in this work are given in Table 1.

Up to now, the values in Table 1 are used unmodified in most recent IGC studies [19–21].

AN and DN numbers are supposed to be in the same energy units, *but not in Isp energy units*. When we apply Eq. (4) for acid–base components of the solid surface, by IGC, only DN/AN data have physical meaning. Recalculation of AN and DN numbers, in the same energy units as the work of adsorption measured by chromatography, is needed, assuming that DN/AN reported values are correct.

This is done in this work by measuring adsorption energies of all polar probes on a reference column made of poly(ethylene), PE. Fortunately two experimental observations concur to fulfil our purpose:

- one is the fact that the adsorption of all probes on poly(ethylene), if expressed in $W_{\text{aProbe}}/W_{\text{aCH}_2}$ (which we call CH_2 index, I_x) is non-temperature dependent.
- the other lucky fact is that on PE, (being unable to interact with Keesom forces) we obtain a line when plotting $W_{\text{aProbe}}/\text{AN}$ versus DN/AN. We understand that Debye forces dominate these interactions, and are responsible for this phenomenon, thus Eqs. (9) and (6) are reduced to:

$$W_{\text{aDebye}}(\text{L} - \text{PE}) = \gamma_{\text{PE}}^d \times (\text{AN} + \text{DN}) \quad (11)$$

$$W_{\text{aTotal}}(\text{L} - \text{PE}) = 2 \times (\gamma_{\text{L}}^d \times \gamma_{\text{PE}}^d)^{1/2} + \gamma_{\text{PE}}^d \times (\text{AN} + \text{DN}) \quad (12)$$

Provided we can estimate γ_{L}^d , of each probe, $(\text{AN} + \text{DN})$ in adsorption energy units, can be calculated.

With DN/AN values taken from the literature, AN and DN values derived from measured adsorption energies on PE can be recalculated.

3.3. Calculation methodology of partial surface energy contributions

Once AN and DN values of each probe are calculated from adsorption on PE, we are in a position to plot $W_{\text{aKeesom}}/\text{AN}$ versus DN/AN in the same energy units, when studying an heterogeneous solid surface.

We have chosen those probes in which the splitting of the polar and non-polar part of the molecule are more obvious; these are acetone, ethyl acetate, tetrahydrofuran, acetonitrile, methanol and ethanol. We assume that γ_{L}^d of the non-polar part of the probe, *by unit area*, is the same as γ_{L}^d of *n*-alkanes and the same as γ_{PE}^d .

A system of six equations is established, one for each probe, with Eq. (6), using Eqs. (7)–(9). We optimise, to minimum quadratic, $\sum (W_{\text{a exper.}} - W_{\text{a calc.}})$, thus obtaining optimum values of γ_{S}^d , γ_{S}^A and γ_{S}^B .

Table 1
Donor and acceptor numbers of polar probes commonly used, according to Gutmann's [12], Fowkes' [13] normalised as Mukhopadhyay [18]

Polar probe	Gutmann		Fowkes	Gutmann	Fowkes
	AN n.u.	DN n.u.	AN^* n.u.	DN/AN	DN/ AN^*
Chloroform	23.1	0	18.7	0.00	0
Acetone	12.5	42.5	8.7	3.40	4.89
Ethyl acetate	9.3	42.8	5.3	4.60	8.07
Ethyl ether	3.9	48.0	4.9	12.31	9.80
THF	8.0	50.0	1.9	6.25	26.32
Acetonitrile	19.3	35.3	16.3	1.83	2.16
Methylene chloride	20.4	0	13.5	0.00	0
Methanol	41.3	47.5	41.7	1.15	1.14
Ethanol	37.1	50.0	35.9	1.35	1.39
1-Butanol	36.8		31.7		

Table 2
Calculated areas of polar molecules and radicals

Atom or group	Area of shadow $\times 10^2$ (nm ²)	Area _{molecule} /area _{CH₂}	Calculated area $\times 10^2$ (nm ²)	Non-polar fraction $\times 10^2$ (nm ²)
CH ₂ –	2.52	1.000	6.00	6.00
CH ₃ –	2.86	1.133	6.80	6.80
Methane	3.19	1.266	7.59	7.59
Ethane	5.71	2.266	13.59	13.59
Propane	8.23	3.266	19.59	19.59
Butane	10.75	4.266	25.59	25.59
Pentane	13.27	5.266	31.59	31.59
Hexane	15.79	6.266	37.59	37.59
Heptane	18.31	7.266	43.59	43.59
Octane	20.83	8.266	49.59	49.59
Nonane	23.35	9.266	55.59	55.59
Decane	25.87	10.266	61.59	61.59
Undecane	28.39	11.266	67.59	67.59
Dodecane	30.91	12.266	73.59	73.59
Hexadecane	41.00	16.266	97.59	97.59
Chloroform	11.50	4.561	27.37	5.20
Acetone	8.26	3.279	19.67	13.59
Ethyl acetate	12.17	4.827	28.96	19.59
Ethyl ether	12.13	4.814	28.89	25.59
THF	11.46	4.549	27.29	24.00
Acetonitrile	5.34	2.120	12.72	6.80
Methylene chloride	8.73	3.463	20.78	6.00
2-Propanol	9.28	3.681	22.89	18.80
Methanol	4.57	1.814	10.89	6.80
Ethanol	7.09	2.814	16.89	12.80
1-Propanol	9.61	3.814	22.89	18.80
1-Butanol	12.13	4.814	28.89	24.80
1-Pentanol	14.65	5.814	34.89	30.80
1-Hexanol	17.17	6.814	40.89	36.80
1-Heptanol	19.70	7.814	46.89	42.80

4. Results and discussion

4.1. Areas of interaction of polar and non-polar probes

Bond lengths of covalent molecules are taken from literature [17] from which the approximate area of the atoms, groups or molecules are estimated. These are normalised to the generally accepted value of 0.06 nm² for the methylene group. The approximate area values calculated by us for *n*-alkanes and all polar probes used, are shown in Table 2.

Correlation between the calculated areas and those given by Dorris et al. [22] is fairly good, as Fig. 2 shows.

4.2. Interaction of polar probes with poly(ethylene)

The work of interaction W_a of a molecule of the *n*-alkane series with the surface of poly(ethylene) is obtained by Eq. (1). The plot of W_a of the series of *n*-alkanes, RH, versus the equivalent number of CH₂ = area_{molecule}/area_{CH₂} gives a line. The slope of this line is W_{aCH_2} . Considering that the surface energy of both *n*-alkane molecules and poly(ethylene) are equal, $\gamma_{PE} = \gamma_{RH}$, we can calculate them with Eq. (3).

The work of interaction W_a of a polar molecule with the surface of poly(ethylene) is obtained with Eq. (1). W_a/W_{aCH_2} is the work of adsorption expressed in an

equivalent CH₂ number, or index, I_{PE} . This value is quasi non-temperature dependant, as is shown in Fig. 3.

The interaction of these polar molecules with PE is dominated by Debye interactions. The plot of W_a/AN versus DN/AN gives a line for most polar molecules, as shown in Fig. 4.

We correct DN/AN with equations of these lines. We calculate, with Eq. (3), γ_L^d per 0.06 nm² of each of the six selected polar probes, assuming that the alkyl radical of each polar molecule has the same γ_L^d of the hypothetical *n*-alkane of the

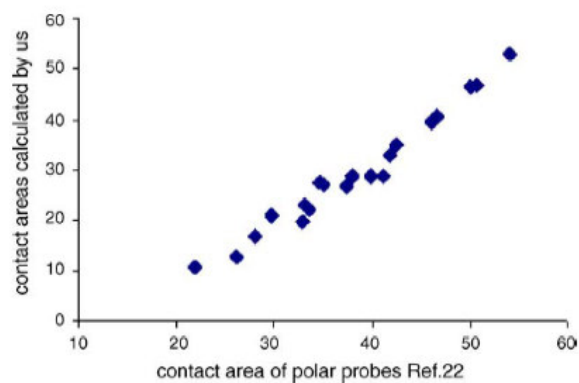


Fig. 2. Correlation of calculated areas with those of Ref. [22].

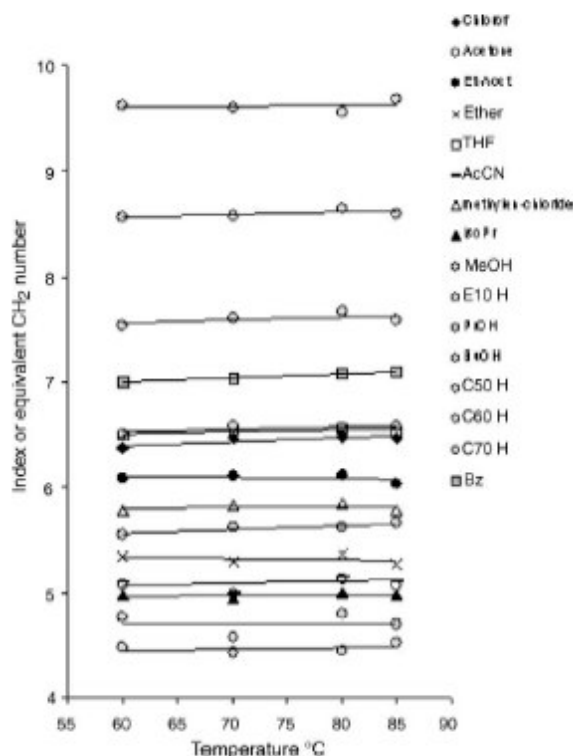


Fig. 3. Index, or equivalent CH_2 number, of polar probes on poly(ethylene), I_{PE} .

same area. We divide this value by the calculated area of the probe and multiply this value by 0.06 nm^2 (the area of the methylene group), thus obtaining for the six selected probes the following values shown in Table 3.

We calculate (AN+DN) of each polar probe in I_{PE} units/ 0.06 nm^2 with Eq. (12), where all magnitudes are given in those units. DN/AN values of the literature are used to calculate AN and DN values in this same energy scale. This values are given in Table 4.

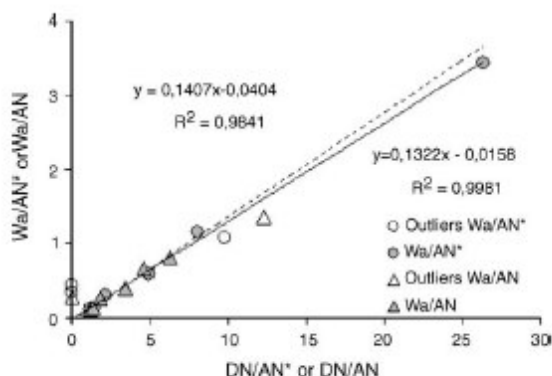


Fig. 4. Debye interaction of polar probes on PE using AN values of Refs. [12,13].

Table 3
Calculated γ_L^d of polar molecules expressed in $I_{PE}/0.06 \text{ nm}^2$

Atom or group	γ_L^d in I_{PE} units/ 0.06 nm^2
CH_2	0.500
Poly(ethylene)	0.500
Acetone	0.346
Ethyl acetate	0.338
THF	0.440
Acetonitrile	0.267
Methanol	0.312
Ethanol	0.379
Ethyl ether	0.443
2-Propanol	0.425

4.3. Interaction of n-alkanes and polar probes with an heterogeneous surface X

W_a molecule are experimentally obtained in kJ/mol from retention volumes. We obtain the index by dividing by $W_a \text{CH}_2$ in kJ/mol. This index is exclusive of the column X (I_X). To obtain the adsorption energy in $I_X/0.06 \text{ nm}^2$, we must consider the estimated areas in nm^2 . To apply γ_L^d , AN and DN values of Tables 3 and 4, these must be converted to the same energy units, $I_X/0.06 \text{ nm}^2$ using Eq. (13)

$$W_a(I_X) = W_a(I_{PE}) \times (W_a \text{CH}_2 \text{ in kJ/mol on PE} / W_a \text{CH}_2 \text{ in kJ/mol on X}) \quad (13)$$

We are able to establish six equations, one for each selected polar probe according to Eqs. (6)–(9). Optimum γ_S^d , γ_S^A and γ_S^B are obtained in I_X units per 0.06 nm^2 , easily convertible to kJ/mol and mJ/m^2 . In Tables 5 and 6 we show the results obtained for several solid materials, together with the traditional London component value obtained exclusively from $W_a \text{CH}_2$, using AN values of Riddle–Fowkes' or Gutmann's scale respectively.

From Tables 5 and 6 we can see the non-polar character of PE, the polar character of clean glass material, and how acidic sites disappear when chemical reaction of the surface with aminopropyl ethoxysilane takes place. We can also appreciate the total value of the surface energy and establish that, energetically speaking:

C fibre > glass beads > glass fibre
> modified glass beads > polyethylene

Which is not the order we would obtain from the traditional London component.

4.4. Validation of the method

This method relies on of γ_L^d , AN and DN values derived from the interaction polar probes on PE. It is necessary to check if, in other materials, the experimental values and those derived from the proposed calculations above fit. In

Table 4
Recalculated AN and DN values of polar molecules, in $I_{PE}/0.06 \text{ nm}^2$

	AN* I_{PE} units per 0.06 nm^2	DN* I_{PE} units per 0.06 nm^2	AN I_{PE} units per 0.06 nm^2	DN I_{PE} units per 0.06 nm^2
Polyethylene	0	0	0	0
n-Alkane	0	0	0	0
Acetone	0.2570	1.1578	0.3405	1.0743
Ethyl acetate	0.0889	0.7807	0.1468	0.7228
THF	0.0368	0.9634	0.1409	0.8593
Acetonitrile	0.9564	2.3643	1.0529	2.2679
Methanol	1.7195	1.5888	1.6135	1.6947
Ethanol	0.7568	0.8392	0.7299	0.8661
Ethyl ether	0.0341	0.2827	0.0290	0.2878
2-Propanol	0.3656	0.4782	0.3610	0.4828

AN* and DN* are derived of Riddle–Fowkes' scale, AN and DN are derived of Gutmann's scale.

Table 5
Calculated γ_s components of several solid materials studied, using new AN* and DN* values

Materials	Total γ_s^d (mJ/m ²)	New γ_s^d (mJ/m ²)	γ_s^A (mJ/m ²)	γ_s^B (mJ/m ²)	Total γ_s (mJ/m ²)
Polyethylene 90°	39	39	0	0	39
Glass fibre 90°	29	0	56	175	232
Glass beads 90°	29	0	67	182	248
Modified glass beads 90°	27	27	0	74	101
Unsize carbon fibre 90°	61	1	84	176	261

Table 6
Calculated γ_s components of several solid materials studied, using new AN and DN values

Materials	Total γ_s^d (mJ/m ²)	New γ_s^d (mJ/m ²)	γ_s^A (mJ/m ²)	γ_s^B (mJ/m ²)	Total γ_s (mJ/m ²)
Polyethylene 90°	39	39	0	0	39
Glass fibre 90°	29	0	42	190	233
Glass beads 90°	29	1	43	201	246
Modified glass beads 90°	27	22	0	84	106
Unsize carbon fibre 90°	61	2	65	190	257

Table 7
Reliability of the method using new AN* and DN* values

Materials adsorption, I_x	PE 90°		Glass fibre 90°		Glass b 90°		Modified glass beads		C fibre 90°	
	Exper.	Calc.	Exper.	Calc.	Exper.	Calc.	Exper.	Calc.	Exper.	Calc.
Acetone	5.04	5.05	12.08	10.67	14.19	11.85	8.16	7.79	7.22	6.60
Ethyl acetate	6.07	6.07	13.28	11.39	15.38	12.66	8.43	8.94	7.81	7.18
THF	6.54	6.55	12.28	12.65	13.63	14.12	8.33	9.56	7.52	8.05
Acetonitrile	5.07	5.08	12.92	13.15	13.70	14.53	8.82	8.68	7.71	7.85
Methanol	4.43	4.44	12.20	14.36	13.50	15.50	9.89	9.57	7.28	7.93
Ethanol	4.70	4.70	12.90	12.88	14.33	13.94	9.35	9.14	7.86	7.30
Ethyl ether ^a	5.29	5.30	8.92	10.25	10.45	11.20	6.26	8.49	5.65	6.23
2-Propanol ^a	4.95	4.95	12.80	11.93	14.96	12.94	8.49	9.00	8.11	6.90

^a Not used in the equations system.

Table 8
Reliability of the method using new AN and DN values

Materials adsorption, I_x	PE 90°		Glass fibre 90°		Glass beads 90°		Modified glass beads		C fibre 90°	
	Exper.	Calc.	Exper.	Calc.	Exper.	Calc.	Exper.	Calc.	Exper.	Calc.
Acetone	5.04	5.05	12.08	10.68	14.19	11.91	8.16	7.95	7.22	6.65
Ethyl acetate	6.07	6.07	13.28	11.38	15.38	12.82	8.43	9.04	7.81	7.28
THF	6.54	6.55	12.28	12.86	13.63	14.51	8.33	9.93	7.52	8.24
Acetonitrile	5.07	5.08	12.92	12.99	13.70	14.17	8.82	8.74	7.71	7.71
Methanol	4.43	4.44	12.20	14.00	13.50	15.24	9.89	9.31	7.28	7.84
Ethanol	4.70	4.70	12.90	12.69	14.33	14.01	9.35	9.01	7.86	7.35
Ethyl ether ^a	5.29	5.30	8.92	9.94	10.45	11.44	6.26	8.34	5.65	6.38
2-Propanol ^a	4.95	4.95	12.80	11.84	14.96	13.27	8.49	8.95	8.11	7.07

^a Not used in the equations system.

Tables 7 and 8 we give $W_{\text{probe calc.}}$ and $W_{\text{probe exper.}}$, to compare, by using Riddle–Fowkes and Gutmann scales.

5. Conclusions

- (1) We can conclude from the results found that the *traditional total London component* of the surface is mainly an indication of the *concentration of active sites* rather than real information of their energetic activity.
- (2) In all equations we use work of adhesion per unit area. Therefore we make an estimation of areas of polar probes based on bond lengths.
- (3) We propose new values of AN and DN for polar probes taking poly(ethylene) as reference material and expressed in index numbers.
- (4) Using this methodology, we show an approximate surface map of poly(ethylene), clean glass fibre, glass beads, modified glass beads and carbon fibre, and a ranking order in surface energy.

Acknowledgements

The authors would like to express their gratitude to E.A. Romero Arias for her laboratory work. Also to Hexcel Composites, and Repsol YPF S.A. and the Laboratorio de Materiales Protectivos del INTA, for providing material.

References

- [1] S. Katz, D.G. Gray, J. Colloid Interface Sci. 82 (1981) 318.
- [2] C.M. Dorris, D.G. Gray, J. Colloid Interface Sci. 77 (1980) 353.
- [3] F.M. Fowkes, J. Phys. Chem. 6 (1982) 382.
- [4] F.M. Fowkes, Ind. Eng. Chem. 56 (1964) 40.
- [5] J. Schultz, L. Laville, C. Martin, J. Adhes. 23 (1987) 45.
- [6] C. Saint Flour, E. Papirer, J. Colloid Interface Sci. 91 (1983) 69.
- [7] D.T. Sawyer, D.J. Brookman, Anal. Chem. 40 (1968) 1847.
- [8] S. Dong, M. Brendlé, J.B. Donnet, Chromatographia 28 (1989) 469.
- [9] J.B. Donnet, S.J. Park, H. Balard, Chromatographia 31 (1991) 434.
- [10] E. Brendlé, E. Papirer, J. Colloid Interface Sci. 194 (1997) 207.
- [11] M.C. Gutiérrez, J. Rubio, F. Rubio, J.L. Oteo, J. Chromatogr. A 845 (1999) 53.
- [12] V. Gutmann, The Donor–Acceptor Approach to Molecular Interactions, Plenum Press, New York, 1978, p. 19.
- [13] F.L. Riddle Jr., F.M. Fowkes, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 3259.
- [14] A. Vidal, W. Wang, J.B. Donnet, Kautsch. Gummi Kunstst. 46 (1993) 770.
- [15] R.J. Stokes, D.F. Evans, Fundamentals of Interfacial Engineering, Wiley-VCH, New York, 1997, p. 28.
- [16] T. Hamieh, J. Schultz, J. Chromatogr. A 969 (2002) 17.
- [17] D.R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 82nd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2001–2002, p. 9.17.
- [18] P. Mukhopadhyay, H.P. Schreiber, Colloids Surf. A 100 (1995) 47.
- [19] T. Hamieh, M.B. Fadlallah, J. Schultz, J. Chromatogr. A 969 (2002) 37.
- [20] O. Planinsek, J. Zadnik, S. Rozman, M. Kunaver, R. Dreu, S. Srcic, Int. J. Pharm. 256 (2003) 17.
- [21] E. Fekete, J. Móczó, B. Pukánszky, J. Colloid Interface Sci. 269 (2004) 143.
- [22] G.M. Dorris, D.G. Gray, J. Colloid Interface Sci. 71 (1979) 93.

STUDY OF THE FREE SURFACE ENERGY IN ORGANIC MATRICES BY INVERSE GAS CHROMATOGRAPHY TO DEVELOPMENT OF COMPOSITES

Composite materials (or **composites**) are engineered materials made from two or more constituent materials with significantly different physical or chemical properties which remain separate and distinct on a macroscopic level within the finished structure. Composites are made up of individual materials referred to as constituent materials. There are two categories of constituent materials: matrix and reinforcement. At least one portion of each type is required. The matrix material surrounds and supports the reinforcement materials by maintaining their relative positions. The reinforcements impart their special mechanical and physical properties to enhance the matrix properties.

Most commercially produced composites use a polymer matrix material often called a resin solution. There are many different polymers available depending upon the starting raw ingredients. The most common are known as polyester, vinyl ester, polyimide, polyamide, polypropylene, PEEK, and others. The reinforcement materials are often fibers but also commonly ground minerals or glass beads.

Composite materials have gained popularity (despite their generally high cost) in high-performance products that need to be lightweight, yet strong enough to take harsh loading conditions such as aerospace components^{1,2,3} (tails, wings, fuselages, propellers), boat and scull hulls, bicycle frames and racing car bodies. Other uses include fishing rods, storage tanks, and baseball bats. The new Boeing 787 structure including the wings and fuselage is composed largely of composites. Composite materials are also becoming more common in the realm of orthopedic surgery.^{4,5} Carbon composite is a key material in today's launch vehicles and spacecraft. It is widely used in solar panel substrates, antenna reflectors and yokes of spacecraft. It is also used in payload adapters, inter-stage structures and heat shields of launch vehicles.

A central goal of modern materials physics and nanoscience is the **control of materials and their interfaces** to atomic dimensions. In traditional semiconductors, this reconstruction is achieved by an atomic disordering and stoichiometry change at the interface. Shock, impact, or repeated cyclic stresses can cause the laminate to separate at the interface between two layers, a condition known as delamination. Individual fibers can separate from the matrix e.g. fiber pull-out.

We study the interface in composites using **Inverse gas chromatography** (IGC). IGC⁶ has proved to be a suitable tool to study solid surfaces and their interaction capability. The solutes are retained in their way through the chromatographic column accordingly to their particular interaction with

¹ W. Buchgraber . *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 34, 4, 317-321 (2003)

² D. Heinz, B. Richter, S. Weber. *Materials and Corrosion*, 51, 6, 407-412 (2000)

³ U. Sorathia, G. Long, T. Gracik, M. Blum, J. Ness. *Fire and Materials*, 25, 6, 215-222 (2002)

⁴ T. N. Gerhart , W. C. Hayes, S. H. Stern. *Journal of Orthopaedic Research*, 4, 1, 76-85 (2005)

⁵ S.S. Homaeigohar, M. A. Shokrgozar, J. Javadpour, A. Khavandi, A.Y. Sadi . *J Biomed Mater Res A*, 78, 1, 129-138 (2006)

⁶ O. Smidsrød, J. E. Guillet, *Macromolecules* 2, 272 (1969)

the stationary phase, which depends on the surface groups in the stationary phase and the solute nature. The principle of IGC is very simple⁷. A column is filled with the powder material under test and molecules with clearly identified features called probes are injected into the column. The retention time and peak elution profiles of the probes give information on their interactions with the surface of the solid and on the characteristics of both the surface of the solid and the probe. The complexity of these interactions depends on the amounts of probe injected. The retention volume, V_R is related to the free energy of adsorption and many thermodynamic parameters can be obtained from the experimental data. Surface interactivity of fibers and fillers is a crucial feature.

A new approach⁸ is proposed in this work, the main achievement being to bring acid-base characterisation of the surfaces to the same energetic scale than the London component of the free surface energy measured by the interaction of the n-alkanes with the surface. Traditionally, the main reference set of probes used in the IGC at infinite dilution is the n-alkane series (RH). The free energy of adsorption of the members of this series provides a significant value, the free energy of adsorption of the CH_2 group. In this work other homologous series, ROH, are used as probes to obtain outstanding information of the surface characteristics.

A new methodology is proposed which allows an energetic surface mapping of the resins. The first result is quantification the free energy of adsorption of the OH group, in close relation with the acid-basic character of the surface.

The second interesting result is the observation of the anomalous free energy of adsorption of the lower members of the series, which we think is closely relate to the formation of hydrogen-bridge bonds. Solid cured phenolic, furanic, cyanoester and epoxy resins are studied, and their capability to form hydrogen-bridge bonds evaluated.

We can conclude from our results that the traditional total London component of the surface is mainly an indication of the concentration of active sites rather than real information of their energetic activity. In all equations we use work of adhesion per unit area. Up to now, Debye interactions between probes and solid stationary phase have been ignored. Our proposal is based on the inclusion of these in all calculations. Also, we make an estimation of areas of all probes, both polar and non-polar. This is done with the help of atomic radii, and bond lengths of diatomic molecules found in the literature.

We propose new values of AN (acceptor number) and DN (donor number) for polar probes using poly(ethylene), clean glass fiber, glass beads, modified glass beads and carbon fiber, and a ranking order in surface energy. We also propose a method to estimate the potential interactivity of the cured solid resin with the hydroxyl group through Hydrogen Bridge bonding. The projection of these results to choose the processing resins in the manufacturing of reinforced composites is noted.

⁷ J.B. Donnet, T.K. Wang, Y.J. Li, H. Balard, G.T. Burns, *Rubber ChemTechnol.* 73, 634 (2000)

⁸ M.C.Gutiérrez, S.Osuna, I.Baráibar, *J.Chromatography A*, 1087, 142-149 (2005)