

# CARRERA DEL INVESTIGADOR CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO

## Informe Científico<sup>1</sup>

PERIODO <sup>2</sup>: 2013

### 1. DATOS PERSONALES

*APELLIDO: Tognana*

*NOMBRES: Sebastián Alberto*

*Dirección Particular: Calle: Nº:*

*Localidad: Tandil CP: 7000 Tel:*

*Dirección electrónica): stognana@exa.unicen.edu.ar*

### 2. TEMA DE INVESTIGACION Materiales multicomponentes de matriz epoxi

### 3. DATOS RELATIVOS A INGRESO Y PROMOCIONES EN LA CARRERA

*INGRESO: Categoría: Asistente Fecha: 1/7/2010*

*ACTUAL: Categoría: Asistente desde fecha: 1/7/2010*

### 4. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LA TAREA

*Universidad y/o Centro: IFIMAT-Univ. Nac. del Centro de la Provincia de Buenos Aires*

*Facultad: Facultad de Ciencias Exactas*

*Departamento:*

*Cátedra:*

*Otros:*

*Dirección: Calle: Pinto Nº: 399*

*Localidad: Tandil CP: B7000GHG Tel: 0249-4439670*

*Cargo que ocupa: Profesor Adjunto interino como extensión del cargo de Jefe de Trabajos Prácticos ordinario, dedicación simple*

### 5. DIRECTOR DE TRABAJOS. (En el caso que corresponda)

*Apellido y Nombres: Salgueiro Walter Alberto*

*Dirección Particular: Calle: Nº:*

*Localidad: Tandil CP: 7000 Tel:*

*Dirección electrónica: wsalgue@exa.unicen.edu.ar*

.....  
Firma del Director (si corresponde)

.....  
Firma del Investigador

<sup>1</sup> Art. 11; Inc. "e"; Ley 9688 (Carrera del Investigador Científico y Tecnológico).

<sup>2</sup> El informe deberá referenciar a años calendarios completos. Ej.: en el año 2014 deberá informar sobre la actividad del período 1º-01-2012 al 31-12-2013, para las presentaciones bianuales.

## **6. EXPOSICION SINTETICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERIODO.**

En el período 2013 se desarrollaron tareas de investigación relacionadas con los temas de mezclas poliméricas y compuestos de matriz epoxi.

Respecto a las mezclas poliméricas se analizaron mezclas de un prepolímero epoxi, el diglicedil eter de bisphenol A (DGEBA), con un polímero biodegradable proveniente de la biomasa poli-3-hidroxitirato (PHB). El objetivo a largo plazo es estudiar mezclas epoxi-polímero biodegradable que puedan desarrollar distintas morfologías. Pero para eso primero resulta necesario contar con información acerca de la miscibilidad, cristalinidad, influencia del DGEBA sobre la cristalización y demás aspectos básicos. Con ese objetivo se estudió la miscibilidad inicial de las mezclas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la estructura cristalina en forma lamelar mediante dispersión de radiación X de bajo ángulo (SAXS). Los resultados mostraron miscibilidad y la segregación del DGEBA durante la cristalización hacia regiones amorfas. Estos resultados fueron publicados en un artículo de una revista internacional (ver 3 en inciso 7.1). Asimismo se estudió la variación en función de la temperatura de las dimensiones cristalinas y amorfas de la estructura lamelar mediante SAXS para distintas mezclas. Estos resultados se analizaron conjuntamente con mediciones DSC. Se observó que desde una cierta temperatura existe co-existencia de estructuras lamelares: las lamelas originales y las lamelas formadas luego de una fusión parcial y una re-cristalización. Estas segundas estructuras tienen una dimensión mayor a las lamelas originales y por eso existe una superposición de picos en los espectros SAXS (ver inciso 7.4). Se concluyó que la re-cristalización es más importante en muestras con mayor contenido de DGEBA, lo cual se atribuye a que para contenidos mayores a 30% de DGEBA en peso existe una segregación interfibrilar o interesferulítica a diferencia de contenidos menores en los cuales la segregación es interlamelar.

Asimismo, resultados preliminares (ver 4 en inciso 7.1) preparando muestras de PHB con epoxi curadas a diferentes temperaturas mostraron que puede existir una competencia entre la cristalización del PHB y la separación de fases inducida por la reacción. Así pueden generarse diferentes morfologías finales.

Algunos de los resultados obtenidos mencionados anteriormente se utilizaron en la tesis de doctorado en Física del Lic. Leonel Silva de la cual fui co-director, y que fue defendida exitosamente en marzo de 2013. La tesis versó sobre mezclas PHB-DGEBA y PHB-epoxi, así como un estudio de absorción de agua e influencia sobre el módulo elástico en una poliamida comercial. Sobre este último tema, los resultados también se plasmaron en un trabajo publicado en 2013 en una revista de divulgación internacional (ver 2 del inciso 7.1). Actualmente el Lic. Silva se encuentra haciendo una estadía post-doctorado. Algunas de las conclusiones más importantes de la tesis pueden verse en diferentes publicaciones y congresos del año 2013 (ver 3, 4 y 6 del inciso 7.1, 2 del 7.2, 7.3, 7.4, 7.5 y 3, 4 y 5 del inciso 13). En la mencionada tesis se utilizaron diferentes técnicas de análisis: calorimetría diferencial de barrido, excitación por impulso, SAXS, microscopía óptica.

Asimismo debido a la cantidad de resultados obtenidos mediante la técnica SAXS y a partir de las conclusiones arribadas en la tesis del Lic. Silva, en el período 2013 se analizó resultados concernientes a la influencia de la temperatura de cristalización sobre las estructuras lamelares en el PHB, los cuales fueron parcialmente discutidos en un congreso (ver 6 del inciso 7.1).

Respecto al estudio de compuestos particulados, en este período se estudió la variación química de la matriz alrededor de una partícula de carga, en este caso una partícula de cobre. La matriz fue preparada de dos maneras distintas: con catalizador en la reacción y sin catalizador. Como técnica experimental en este caso se utilizó espectroscopía micro-Raman, la cual permite obtener espectros con una resolución espacial del orden de 0.5  $\mu\text{m}$ . Se obtuvieron espectros Raman en los compuestos siguiendo una línea recta alejándose de una partícula de cobre determinada, con distancias entre cada

medición de algunos pocos micrómetros. Los espectros Raman se analizaron teniendo en cuenta la contribución de distintos grupos, en particular los grupos epoxi y los grupos ester. Se observaron diferencias de estos grupos de acuerdo a la cercanía a la partícula, pero no se observaron diferencias entre los dos tipos de curado (ver 1 de inciso 7.2). Estos resultados profundizan los trabajos realizados sobre compuestos cargados con partículas de aluminio que se han desarrollado desde hace algunos años, y en los cuales se han utilizado distintas técnicas experimentales. Los mismos dieron como resultado un trabajo en una revista de divulgación internacional publicada en 2013 (ver 1 inciso 7.1).

Por otro lado, en el período 2013 participé en la formación del grupo de investigación Materiales compuestos y mezclas poliméricas del IFIMAT, siendo desde ese momento integrante del mismo. Las tareas incluyen tareas administrativas, de gestión, de mejoras edilicias y equipamiento y de financiamiento a través de solicitud de subsidios a instituciones de promoción de ciencia y tecnología (CICPBA, agencia nacional de promoción científica), algunos otorgados y otros en proceso de evaluación. En particular algunas tareas específicas desarrolladas fueron la participación en el acondicionamiento del lugar de trabajo y de la zona experimental, puesta en marcha en la fabricación de un horno para tratamientos térmicos y divulgación del grupo en el ámbito de la facultad de Cs. Exactas con vistas a la posible captación de alumnos para desarrollar trabajos de grado y post grado.

## **7. TRABAJOS DE INVESTIGACION REALIZADOS O PUBLICADOS EN ESTE PERIODO.**

### **7.1 PUBLICACIONES.**

1- S. Tognana, W. Salgueiro, A. Somoza, A. J. Marzocca; "Influence of the filler content on the free nanohole volume in epoxy-based composites"; eXPRESS Polymer Letters, 7 (2), 120-133 (2013) DOI: 10.3144/expresspolymlett.2013.12

*Abstract: A study on free nanohole volumes in particulate epoxy matrix composites as a function of the aluminum particles content is presented. Specifically, the influence of the filler content in the epoxy matrix on the nanohole volume is analyzed in terms of the mechanical and morphological properties of the composites fabricated. Nanoholes data were measured using positron annihilation lifetime spectroscopy recently published by the authors. Applying the Park-Earmme micromechanical model, these data are interpreted in terms of the thermal stresses generated during the curing process applied during fabrication. Some input parameters of the model were experimentally obtained. In order to obtain a satisfactory description of the evolution of the free nanohole volume in the whole range of filler contents, a contribution due to the matrix-particle interphases is taken into account in the micromechanical model. To this aim, specific information on the interphases was obtained using atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and a free-constraint analysis of the positron lifetime data.*

Mi participación en este trabajo fue preparar los compuestos estudiados, obtener y analizar los resultados de volumen libre en los mismos, y modelar los resultados usando un modelo micromecánico de tensiones residuales.

2- L. Silva, S. Tognana, W. Salgueiro; "Study of the water absorption and its influence on the Young's modulus in a commercial polyamide"; Polymer Testing, 32, 158–164 (2013). DOI: 10.1016/j.polymeresting.2012.10.003. ISSN: 0142-9418

*Abstract: The water absorption and desorption processes of a commercial polyamide were studied in the temperature range of 20-90°C. A strong influence of the temperature on the water mass saturation, primarily in the region of the glass transition temperature,*

*was observed. Differences in the parameters related to the diffusion process were also observed between samples with different thicknesses. The results were analyzed using the Langmuir model, which considers two states of absorbed water in the polymer: bound and mobile. The obtained diffusion coefficients were analyzed in terms of the temperature and the state of the polymer, either glassy or rubbery. The influence of the absorbed water on the Young's modulus was evaluated using the impulse excitation technique. It was observed that the water absorbed in the bound state generates the most significant changes in the Young's modulus.*

Mi participación en este trabajo fue orientar al becario L. Silva en la medición del módulo de Young mediante la técnica de excitación por impulso y modelar los resultados de agua absorbida mediante un modelo que considera dos etapas. Asimismo participé activamente en la escritura del trabajo.

3- Leonel Silva, Sebastián Tognana, Walter Salgueiro; "Miscibility in Crystalline/Amorphous Blends of Poly(3-hydroxybutyrate)/DGEBA"; Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 51, 680-686 (2013) DOI: 10.1002/polb.23242

*Abstract: A differential scanning calorimetry (DSC) and small angle X-ray scattering (SAXS) study of miscibility in blends of the semicrystalline polyester poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and amorphous monomer epoxy DGEBA (diglycidyl ether of bisphenol A) was performed. Evidence of the miscibility of PHB/DGEBA in the molten state was found from a DSC study of the dependence of glass transition temperature ( $T_g$ ) as a function of the blend composition and isothermal crystallization, analyzing the melting point ( $T_m$ ) as a function of blend composition. A negative value of Flory–Huggins interaction parameter  $\nu_{PD}$  was obtained. Furthermore, the lamellar crystallinity in the blend was studied by SAXS as a function of the PHB content. Evidence of the segregation of the amorphous material out of the lamellar structure was obtained.*

Mi participación en este trabajo incluye la orientación del becario L. Silva, incluyendo preparación de muestras y medición mediante calorimetría. Participé activamente en las tareas vinculadas a la obtención de los resultados SAXS en el LNLS (Campinas, Brasil) y en el análisis general de los mismos.

4- S. Tognana, L. Silva, W. Salgueiro; "Separación de fases y cristalinidad en mezclas epoxy/poli-3-hidroxibutirato"; Revista Polimeros - Ciencia e Tecnología. 23 (3) 358-365 (2013). DOI: 10.4322/polimeros.2013.033

*Resumen: En este trabajo se estudiaron mezclas epoxy/poli-3-hidroxibutirato (PHB) en dos proporciones distintas 90/10 y 85/15. Para ello se prepararon muestras sometidas a temperaturas de 80°C y 120°C, a efectos de producir el curado del epoxy. Se analizó la separación de fases y la cristalización del PHB mediante microscopía óptica y calorimetría diferencial de barrido. Asimismo la estructura lamelar del PHB se caracterizó mediante dispersión de rayos X de bajo ángulo. Se encontraron diferencias significativas entre las dos proporciones estudiadas; mientras que la muestra 90/10 presenta miscibilidad, la muestra 85/15 indica una separación de fases. Asimismo se encontró que, sobre todo para la muestra 90/10, el epoxy afecta considerablemente la estructura lamelar del PHB. Los resultados se analizaron en términos de la competencia entre los procesos de cristalización y separación de fases.*

En este trabajo participé realizando gran parte de las mediciones de los resultados experimentales que forman el mismo, desde la preparación de muestras hasta la medición mediante DSC y SAXS, como así también su análisis y la escritura del trabajo

5- S. Tognana, W. Salgueiro, M. B. Valcarce; "Un estudio micro Raman en compuestos epoxi cargados con partículas de cobre"; Memorias del 13er SAM – CONAMET: Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales y Simposio Internacional sobre Materiales Lignocelulósicos - 1a ed. – Posadas: EdUNaM - Editorial Universitaria de la Universidad Nacional de Misiones, T10C.37 (2013). E-Book. ISBN 978-950-579-276-4. Disponible en <http://www.samconamet2013.misiones.gov.ar/>

*Resumen: Se presenta un estudio micro Raman de la influencia de la carga de cobre sobre el curado del epoxi en compuestos de resina DGEBA curados (14 h a 393 K) con anhídrido (MTHPA, 100:90 ppp) catalizados con una amina terciaria (0.7 ppp) y cargados con 30% en volumen de partículas de Cu de aproximadamente 75 nm de diámetro. Los resultados se comparan con los obtenidos en la resina de idéntica composición sin carga de Cu y el mismo compuesto con carga de Cu pero sin la adición de catalizador. Se aplica la técnica espectroscópica micro Raman con la finalidad de obtener información acerca del curado de la matriz epoxi relevando posibles diferencias en distintas regiones de la muestra de acuerdo a la cercanía al Cu tomando, en consideración resultados de mediciones de calorimetría diferencial de barrido y resultados que indican que la presencia del cobre afecta el proceso de curado.*

En este trabajo participé en la obtención de las mediciones Raman, en el análisis de las mismas y en la escritura del trabajo.

6- S. Tognana, W. Salgueiro, L. Silva. "Un estudio SAXS de mezclas PHB/DGEBA cristalizadas a distintas temperaturas"; Memorias del 13er SAM – CONAMET: Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales y Simposio Internacional sobre Materiales Lignocelulósicos - 1a ed. – Posadas: EdUNaM - Editorial Universitaria de la Universidad Nacional de Misiones, T10C.19 (2013). E-Book. ISBN 978-950-579-276-4 Disponible en <http://www.samconamet2013.misiones.gov.ar/>

*Resumen: Se presenta un estudio SAXS en mezclas poli-3-hidroxi-butirato (PHB)/diglicidil eter de bisfenol A (DGEBA) con proporciones 90/10, 70/30 y 50/50 en peso y PHB puro cristalizadas isotérmicamente una hora a temperaturas entre 60°C y 120°C. El PHB puro se estudió, además, a distintas temperaturas entre 30°C y 140°C. Los resultados obtenidos, curvas de dispersión (intensidad versus vector de dispersión (q)), exhiben un máximo principal y máximos secundarios que se asocian a los espesores de las lamelas del PHB (que exhibe una fuerte tendencia a cristalizar). Se observa que el máximo principal se desplaza desde su posición inicial hacia q menores con un incremento de la temperatura. A altas temperaturas (~120°C) el máximo principal se deforma y se observa un segundo máximo superpuesto que se asocia a estructuras lamelares formadas en la re-cristalización. Se discuten los resultados considerando la influencia de la inclusión del DGEBA en la mezcla, la temperatura de cristalización y segregación parcial interlamelar.*

En este trabajo participé en la preparación de muestras, en las mediciones SAXS realizadas en el LNLS (Campinas, Brasil) y en la escritura del trabajo.

## **7.2 TRABAJOS EN PRENSA Y/O ACEPTADOS PARA SU PUBLICACIÓN.**

1- S. Tognana, W. Salgueiro, M. B. Valcarce; "A micro-Raman study of Cu-particulate-filled epoxy matrix composites"; eXPRESS Polymer Letters, Aceptado el 23/12/2013.

*Abstract: A micro-Raman study is carried out to investigate the influence of the filler on the curing process of bisphenol A diglycidyl ether (DGEBA)-based epoxy matrix composites. The composites are cured (14 h at 393 K) with an anhydride (methyl*

*tetrahydro phthalic anhydride, MTHPA, 100:90 pbw), catalyzed with a tertiary amine (0.7 pbw) and filled with a 30% volume of Cu particles of approximately 75 nm in diameter. The experimental results are compared with those obtained for the same epoxy resin unfilled and for the same composite with Cu filler but not catalyzed. The micro-Raman experimental technique is used to search for information on the curing process in different regions of the matrix, near to and far from the copper filler, taking into account the results of differential-scanning-calorimetry measurements performed on the same composites. The results provide information on the influence of the copper filler on the curing process of the epoxy matrix. Differences were observed in the peaks associated with the epoxy ring and the ester group as a function of the distance to the nearest copper particle, but no differences were observed between the different composites.*

En este trabajo participé en la preparación de muestras epoxi y de compuestos, en las mediciones Raman y principalmente en el análisis de los resultados obtenidos.

2- Sebastián Tognana, Walter Salgueiro, Leonel Silva "A SAXS Study of PHB/DGEBA Blends Crystallized at Different Temperatures"; Procedia Materials Science. Aceptado el 17/12/2013

*Abstract: A small-angle X-ray scattering (SAXS) study of blends of poly-3-hydroxybutyrate (PHB)/diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) with weight ratios of 90/10, 70/30 and 50/50 and PHB isothermally crystallized at temperatures between 60°C and 120°C for one hour was performed. PHB was studied at different temperatures between 30°C and 140°C. The scattering curve results (intensity as a function of scattering vector (q)) indicated a main peak and secondary peaks associated with the thickness of the lamellae of PHB (with a strong tendency to crystallization). The position of the main peak decreased when the temperature was increased. At high temperatures (~120°C), a deformation was observed in the main peak and a secondary peak was superimposed. This secondary peak was associated with the lamellar structures formed during the re-crystallization process. The results are discussed based on the DGEBA inclusion in the blends, crystallization temperature and partial interlamellar segregation.*

En este trabajo participé en la preparación de muestras, obtención de los resultados mediante SAXS y análisis de los mismos.

### **7.3 TRABAJOS ENVIADOS Y AUN NO ACEPTADOS PARA SU PUBLICACION.**

*Incluir un resumen de no más de 200 palabras de cada trabajo, indicando el lugar al que han sido enviados. Adjuntar copia de los manuscritos.*

Tognana, S., Salgueiro, W., Silva, L. "Lamellar periodicity in PHB/DGEBA blends. A SAXS study". International Activity Report 2012 of Laboratory National Light Sincrotron, LNLS, Campinas Brasil. Enviado a consideración 3/7/2013

*Abstract: PHB/DGEBA blends were studied using SAXS. The lamellar parameters L and la were determined from one dimensional correlation function. The DGEBA introduces an amorphous component in the lamellae for contents lower than 30% but is partially segregated out of the lamellae for contents greater than 30%.*

### **7.4 TRABAJOS TERMINADOS Y AUN NO ENVIADOS PARA SU PUBLICACION.**

1- Sebastián Tognana, Leonel Silva, Walter Salgueiro, "Crystallization in PHB/DGEBA Blends"; A ser enviado a Journal Polymer Science Part B: Polymer Physics.

*Abstract: Real-time experiments using small-angle X-ray scattering and differential scanning calorimetry on blends of the semicrystalline polyester poly(3-hydroxybutyrate)*

(PHB) and amorphous monomer epoxy DGEBA (diglycidyl ether of bisphenol A) were performed. Differences in the processes of melting and recrystallization were observed in blends relative to pure PHB. The results obtained in this study indicated that re-crystallization is more important in blends with 50% DGEBA than in pure PHB. Moreover, segregation toward the interfibrillar region would facilitate re-crystallization.

### **7.5 COMUNICACIONES.**

S. Tognana, L. Silva, W. Salgueiro. "Evolución de los parámetros lamelares de poly(3-hydroxybutyrate) en función de la temperatura"; Memorias del X Simposio Argentino de Polímeros 2013, Buenos Aires, 28 al 30 de Agosto de 2013. P. 7. 8. (2013). Edición en soporte electrónico.

### **7.6 INFORMES Y MEMORIAS TECNICAS.**

## **8. TRABAJOS DE DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS.**

### **8.1 DESARROLLOS TECNOLÓGICOS.**

#### **8.2 PATENTES O EQUIVALENTES.**

#### **8.3 PROYECTOS POTENCIALMENTE TRANSFERIBLES, NO CONCLUIDOS Y QUE ESTAN EN DESARROLLO.**

#### **8.4 OTRAS ACTIVIDADES TECNOLÓGICAS CUYOS RESULTADOS NO SEAN PUBLICABLES**

*8.5 Sugiera nombres (e informe las direcciones) de las personas de la actividad privada y/o pública que conocen su trabajo y que pueden opinar sobre la relevancia y el impacto económico y/o social de la/s tecnología/s desarrollada/s.*

## **9. SERVICIOS TECNOLÓGICOS.**

## **10. PUBLICACIONES Y DESARROLLOS EN:**

### **10.1 DOCENCIA**

### **10.2 DIVULGACIÓN**

Integrante del proyecto del Programa de Incentivo a las Vocaciones en Física INVOFI 2013 organizado por la Asociación Física Argentina AFA. El proyecto está integrado por alumnos y docentes del Colegio Secundario Ayres del Cerro de la ciudad de Tandil y por docentes del departamento de Ciencias Físicas y Ambientales de la Fac. de Cs. Exactas de la UNCPBA. Responsable del proyecto Prof. Daiana García, y Mg. Magdalena Roa, Directora del Colegio Secundario Ayres del Cerro. Título: La utilización de energías alternativas en dispositivos de construcción sencilla. El proyecto se encuentra en ejecución desde octubre de 2013. Monto otorgado para la realización del proyecto: \$1500.

## **11. DIRECCION DE BECARIOS Y/O INVESTIGADORES.**

## 12. DIRECCION DE TESIS.

Co-Director de la Tesis de Doctorado en Física del Lic Leonel Silva. Un estudio de mezclas PHB/DGEBA, Epoxi/PHB y absorción de agua en una poliamida comercial. Expediente Nro 1-44026/2012 alcance 0, anexo 0, cuerpo 1. Director: Dr. Walter Salgueiro. Fecha de defensa: 25 de marzo de 2013. Jurados: Dra. Silvia Barbosa, Dra. Claudia Vallo y Dr. Hugo Palacio. Nota: 10 ( diez).

## 13. PARTICIPACION EN REUNIONES CIENTIFICAS.

1- S. Tognana, W. Salgueiro, M B Valcarce. "Un estudio micro Raman en compuestos epoxi cargados con partículas de cobre"; Presentación realizada en el 13<sup>er</sup> SAM – CONAMET: Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales y Simposio Internacional sobre Materiales Lignocelulósicos, Organizado por la Sociedad Argentina de Materiales y la Sociedad Chilena de Metalurgia y Materiales, 20 al 23 de Agosto de 2013. Puerto Iguazú, Argentina.

En este trabajo participé en la obtención y análisis de resultados que fueron presentados en el congreso en forma de póster.

2- S. Tognana, W. Salgueiro, L. Silva. "Un estudio SAXS de mezclas PHB/DGEBA cristalizadas a distintas temperaturas". Presentación realizada en el 13<sup>er</sup> SAM – CONAMET: Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales y Simposio Internacional sobre Materiales Lignocelulósicos, Organizado por la Sociedad Argentina de Materiales y la Sociedad Chilena de Metalurgia y Materiales, 20 al 23 de Agosto de 2013. Puerto Iguazú, Argentina.

En esta presentación participé en la obtención de resultados SAXS y el análisis de los mismos, los cuales fueron plasmados en una presentación tipo póster.

3- S. Tognana, L. Silva, W. Salgueiro. "Evolución de los parámetros lamelares de poly(3-hydroxybutyrate) en función de la temperatura". Presentación realizada en el X Simposio Argentino de Polímeros 2013, Organizado por Dr. Javier Amalvy INIFTA –Universidad Nacional de La Plata, Dra Celina Bernal Facultad de Ingeniería, UBA. Buenos Aires, 28 al 30 de Agosto de 2013.

En esta presentación participé en la preparación de resultados y del póster presentado.

4- S. Tognana, W. Salgueiro, L. Silva. "Estudio de estructuras cristalinas en mezclas poliméricas PHB-DGEBA". Presentación realizada en la I Reunión Latinoamericana de Cristalografía. IX Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía. Organizado por Asociación Argentina de Cristalografía y Universidad Nacional de Córdoba. Córdoba, 29 de Octubre al 1 de Noviembre de 2013.

En esta presentación mi participación tuvo lugar en el análisis de los resultados para la confección de un póster.

5- S. Tognana, W. Salgueiro, L. Silva." Cristalización en mezclas PHB-DGEBA". Presentación realizada en el I Workshop sobre Polímeros Biodegradables y Biocompuestos. Organizado por INTEMA, Universidad Nacional de Mar del Plata. Mar del Plata, 5 y 6 de Diciembre de 2013.

En esta presentación participé en el análisis y discusión de resultados y realicé la exposición en formato póster y en forma oral.

6- Asistencia al Primer Congreso Internacional Científico Tecnológico de la provincia de Buenos Aires organizado por la Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Buenos Aires, La Plata, 19 y 20 de Septiembre de 2013.

#### **14. CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO, ETC..**

#### **15. SUBSIDIOS RECIBIDOS EN EL PERIODO.**

Participación como integrante del Grupo Materiales Compuestos y Mezclas Poliméricas de la parte correspondiente de Subsidios Institucionales al IFIMAT otorgados por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Bs. As. \$ 2000 durante 2013, Resolución CIC 231/12 y SECAT UNCPBA, \$ 2000 durante 2013.

#### **16. OTRAS FUENTES DE FINANCIAMIENTO.**

Intercambio Científico, línea A3 Facultad de Cs. Exactas, para cubrir gastos en la participación del primer Workshop de Polímeros Biodegradables y Biocompuestos, Mar del Plata. Monto asignado: \$412. Resolución HCA 421/13.

Intercambio Científico, línea A3 Facultad de Cs. Exactas, para cubrir gastos de participación en congresos. Monto asignado \$ 5419. Resolución HCA 314/13.

Finalidad 5, Facultad de Cs. Exactas, apoyo a la tarea científica del Grupo Compuestos y Mezclas Poliméricas. Monto asignado: \$1346. Resolución HCA 391/13.

#### **17. DISTINCIONES O PREMIOS OBTENIDOS EN EL PERIODO.**

#### **18. ACTUACION EN ORGANISMOS DE PLANEAMIENTO, PROMOCION O EJECUCION CIENTIFICA Y TECNOLÓGICA..**

Consejero auxiliar suplente del Consejo Asesor del Departamento de Ciencias Físicas y Ambientales de la Facultad de Cs. Exactas, UNCPBA, gestión 2012-2013. Resolución HCA 304/11

#### **19. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO.**

Jefe de trabajos prácticos ordinario con dedicación simple, con extensión interina a Profesor Adjunto desde el 1/10/2013. Cátedra asignada: Física General.

Tutor del Programa de Apoyo para los Primeros Años de las carreras de Ciencias Exactas y Naturales e Informática (PACENI) para alumnos de la materia Física General de la carrera Ingeniería en Sistemas.

El tiempo que demanda la tarea de docencia es de 4 horas semanales frente a alumnos.

#### **20. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TITULOS ANTERIORES.**

Integrante del Subsidio en el marco del Programa de Subsidios Proyectos de Investigación Científica y Tecnológica- Convocatoria 2013 de la CICIPBA. Subsidio otorgado según Resolución N°813/13.

Integrante del grupo responsable del proyecto de incentivos "Influencia de las distintas fases sobre las propiedades termomecánicas en compuestos de base epoxi", 03/C245. Programa de incentivos docentes SPU. Investigador Responsable: Dr. Walter Salgueiro. 1/1/2013 a 31/12/2015

Integrante del Proyecto Científico 7765 Laboratorio Nacional de Luz Sincrotron Campinas Brasil. Iniciado 10 de marzo de 2011. En ejecución

Responsable del PICT 2013-0686, Tipo B, Jóvenes. Convocatoria 2013. Fondo para la Investigación Científica y Tecnológica (FONCyT) de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica. Título: "*Propiedades mecánicas y térmicas en compuestos y mezclas de matriz epoxy*". En evaluación.

Referee en la revista Surface and Coatings Technology. 22/12/2013.

Jurado en la mesa de examen de Laboratorio 1, cuarto año de la carrera Lic. en Cs. Físicas, del alumno Alejandro Ales. 13/3/2013

## **21. TITULO Y PLAN DE TRABAJO A REALIZAR EN EL PROXIMO PERIODO.**

Materiales multicomponentes de matriz epoxy

### Introducción

Para el período 2014 se pretende profundizar algunos aspectos relacionados con materiales compuestos y mezclas polímero termoestable- polímero cristalino. Aunque estos son temas generales existen algunos aspectos en común que en función de la experiencia obtenida en los últimos años pueden ser abordados.

En particular la interfase entre dos fases diferentes, ya sea del mismo material o no, es un factor que determina en gran manera las propiedades finales del material. Por un lado la región entre la carga y la matriz en un material compuesto constituye una tercera fase que debería ser considerada si se quieren determinar analíticamente las propiedades macroscópicas del material. Los compuestos epoxy de base DGEBA-endurecedor anhídrido cargados con partículas de cobre constituyen un material atractivo para desarrollar análisis de la región interfase ya que se ha observado que el cobre influye sobre la reacción de curado de manera importante [1]. En particular las partículas de cobre podrían catalizar la reacción de curado por lo cual es indispensable contar con información del proceso de curado. El curado de los sistemas DGEBA-endurecedor anhídrido es en sí complejo y las curvas calorimétricas pueden analizarse usando un modelo de etapas [2].

La región circundante a las partículas de cobre puede resultar afectada por la presencia de las mismas, originando que tenga características diferentes al resto de la matriz. En particular las propiedades mecánicas pueden resultar afectadas y dependiendo del tamaño de esta región interfase las propiedades de todo el compuesto pueden variar. Los modelos mecánicos usuales en el estudio de compuestos, Halpin-Tsai, Kerner o Hashin-Shtrikman, entre otros [3], pueden brindar resultados no completamente satisfactorios si no contemplan la región de interfase. En ese sentido, los métodos numéricos pueden resultar una alternativa atractiva para el modelado de resultados experimentales.

El módulo elástico es un parámetro sensible a la proporción de carga en compuestos y que puede ser determinado, de acuerdo a la capacidad del grupo de trabajo en donde se inserta el autor de este plan de trabajo. En particular la técnica de excitación por impulso (IET) permite calcular el módulo elástico a partir de la vibración natural de una barra de manera no destructiva [4]. Cabe mencionar que la técnica IET fue implementada por el autor y constituye una alternativa simple y de bajo costo con posibles aplicaciones a la industria.

Por otro lado, otro tipo de región interfase entre dos fases es la que existe entre la región cristalina y la región amorfa en polímeros semicristalinos. Los polímeros pueden cristalizar en forma de lamelas, las cuales a grandes rasgos se las puede considerar como compuestas idealmente por una región cristalina y una región amorfa. La técnica

de dispersión de radiación X de bajo ángulo (SAXS) por ejemplo ha sido usada desde hace varias décadas para determinar las dimensiones de estas regiones. La forma de análisis generalmente utilizada es calcular la función correlación unidimensional y de la misma la dimensión de la lamela y la dimensión de una de las componentes: cristalina o amorfa. Otras maneras son el cálculo de la función de distribución de interfase unidimensional o los ajustes mediante modelos paracrystalinos [5]. Estos ajustes han brindado un resultado satisfactorio en distintos polímeros y de hecho el autor ha participado en el cálculo de las dimensiones lamelares del poli-3-hidroxitirato (PHB) (ver trabajo citado en 7.4). El PHB es un polímero obtenido de la biomasa sumamente interesante y complejo desde el punto de vista de la cristalización y las estructuras cristalinas. Aunque la teoría de la cristalización de polímeros ha sido desarrollada desde hace décadas (por ejemplo [6]) nuevas y más completas descripciones han sido desarrolladas en los últimos años. En particular se ha considerado la interfase que existe entre la fase cristalina y la fase amorfa la cual tiene dimensiones nanométricas, y es no cristalina pero cuya movilidad es reducida debido a la cercanía a la fase cristalina, y por eso se la denomina fracción amorfa rígida (RAF por sus siglas en inglés). La RAF ha sido estudiada en unos pocos polímeros siendo uno de ellos el PHB, en el cual se encontró que la temperatura de devitrificación de la RAF es cercana a 70°C, intermedia entre la transición vítrea del PHB amorfo y la temperatura de fusión ( $\approx 5^\circ\text{C}$  y  $\approx 180^\circ\text{C}$  respectivamente) [7]. La devitrificación de la RAF permite la reorganización o re-cristalización de los cristales adyacentes. Es clara la importancia que tiene la RAF sobre la cristalización, fusión y re-cristalización del PHB. Sin embargo debido a lo reciente de estas descripciones restan por conocer aún muchas cuestiones, por ejemplo la influencia que tiene el agregado de un segundo componente sobre la formación y características de la RAF. El DGEBA por ejemplo es un monómero de menores dimensiones comparados con las moléculas del PHB que puede segregarse hacia la fase amorfa durante la cristalización e influir en la devitrificación de la RAF.

El objetivo a largo plazo de mezclar PHB con DGEBA es contar con información para la preparación de muestras PHB-epoxi con distintas morfologías. Algunos resultados previos muestran que puede existir una competencia entre la cristalización del PHB en la mezcla, produciendo una segregación del DGEBA y la reticulación del epoxi, que puede provocar una separación de fases inducida. Estos procesos son afectados por la temperatura y la composición y por lo tanto se pueden generar distintas morfologías de acuerdo a las condiciones de curado.

### Materiales y Métodos

Para realizar las muestras epoxi se utilizará como monómero epoxi el diglicedil eter de bisfenol A (DGEBA), un endurecedor metil tetrahidroftálico (MTHPA) y un acelerante amina terciaria (BDMA). El PHB es BIOCICLE de PHB INDUSTRIAL SA (Brasil). Las muestras se prepararán mezclando los componentes en estado fundido. Las temperaturas de cristalización a usar pueden variar entre temperatura ambiente y 120°C. Cabe recordar que la devitrificación de la RAF en aproximadamente 70°C señala un cambio en el tipo de formación de la estructura cristalina y por eso es necesario contar con temperaturas mayores y menores a la misma.

Para preparar las muestras epoxi el curado se llevará a cabo a temperaturas en el rango de 80°C-120°C.

El estudio de las muestras preparadas se llevará a cabo utilizando diversas técnicas presentes en el lugar de trabajo del autor o accesibles mediante cooperaciones o servicios. Entre las técnicas convencionales se pretende utilizar calorimetría diferencial de barrido, microscopía óptica y excitación por impulso. Estas técnicas han sido usadas por el autor desde hace años, por lo cual se ha adquirido un entrenamiento que puede ser aplicado en distintos polímeros y con potenciales usos en el sector productivo local a través de servicios, como lo han sido los servicios realizados por el autor en años recientes en polímeros de la industria eléctrica.

También y de acuerdo a las necesidades que surjan a partir de los resultados se pueden utilizar técnicas de mayor complejidad, en particular SAXS o espectroscopia Raman. La primera se puede acceder mediante el proyecto 7765, actualmente en vigencia, en el laboratorio nacional de luz sincrotron LNLS en Brasil, y en el cual el autor ha participado anteriormente en dos propuestas: Proyecto 7765; Propuesta D11A - SAXS1 (2011) – 11725 y SAXS1-13691 (2012). La técnica de espectroscopía Raman fue usada recientemente por el autor en compuestos cargados con partículas de cobre, gracias a una colaboración con un investigador del INTEMA, UNMdP.

Asimismo otras técnicas que son viables y en la cuales se pretende incursionar a corto plazo son microscopías avanzadas, tales como AFM o de propiedades mecánicas a escala micrométrica: nanoindentor instrumentado. Estas técnicas podrían complementar información sobre las propiedades alrededor de las partículas usadas como carga en los compuestos.

Con un objetivo diferente se pretende realizar ensayos con una técnica espectroscópica no convencional en el estudio de materiales: LIBS (Laser-induced breakdown spectroscopy). Esta técnica permite identificar y cuantificar proporción de especies atómicas presentes en muestras de diferente tipo. Sin embargo su uso en polímeros o compuestos de matriz polimérica no es aún usual por lo que existe una potencialidad para su aplicación con diversos fines. El grupo de trabajo en el cual se inserta el autor del presente informe ha realizado primeros ensayos en muestras epoxis y compuestos usando LIBS, mediante la colaboración con investigadores del instituto IFAS-UNCPBA, también instituto asociado a la CICPBA. Los resultados son prometedores y se proyecta continuar con esta línea de investigación con el fin de perfeccionar el uso de esta técnica para su uso en investigación en polímeros.

#### Objetivos específicos

Estudiar la región interfase cristal-amorfo RAF en muestras PHB y la influencia que tiene sobre la misma el mezclado con DGEBA.

Profundizar el conocimiento actual sobre la segregación del DGEBA durante la cristalización de mezclas PHB/DGEBA.

Estudiar la microestructura que se genera en mezclas PHB/epoxi curadas debido a la competencia entre los procesos de cristalización y separación de fases.

Analizar cuantitativamente el efecto de partículas de cobre sobre el la cinética de curado en resinas epoxi, y las variaciones que existen en las características de la matriz circundante a las mismas.

- 1- S. Tognana, F. Herrera, W. Salgueiro, Anales del Congreso IBEROMET XI, CONAMET/SAM X (2010).
- 2- C.C. Riccardi, J. Dupuy, R.J.J. Williams, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. **37**, 2799-2805 (1999).
- 3- "Mechanical properties of polymers and composites", L. E. Nielsen, R. F. Landel, Marcel Dekker Inc. 2 ed, New York (1994).
- 4- S. Tognana, W. Salgueiro, A. Somoza, A. J. Marzocca, Materials Science & Engineering A, **527**, 4619-4623 (2010).
- 5- "X-Ray Scattering of Soft matter", N. Stribeck, Springer-Verlag Berlin (2007).
- 6- "Crystallization of polymers: Equilibrium concepts", Leo Mandelkern, 2 ed. Cambridge University Press (2002).
- 7- M.C. Righetti, E. Tombari, M.L. Di Lorenzo, J. Phys. Chem. **117**, 12303-12311 (2013).