

CARRERA DEL INVESTIGADOR CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO

Informe Científico¹

PERIODO ²: 2014

Legajo N°:

1. DATOS PERSONALES

APELLIDO: Tognana

NOMBRES: Sebastián Alberto

Dirección Particular: Calle: N°:

Localidad: Tandil CP: Tel:

Dirección electrónica (donde desea recibir información): 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: 1/07/2010

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

4. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LA TAREA

Universidad y/o Centro: IFIMAT-Universidad Nacional del Centro de la Prov. de Bs. As.

Facultad: Facultad de Ciencias Exactas

Departamento:

Cátedra:

Otros:

Dirección: Calle: Pinto N°: 399

Localidad: Tandil CP: 7000 Tel: 0249-4385670

Cargo que ocupa: JTP ord extendido a Profesor Adjunto int

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

Apellido y Nombres: Salgueiro Walter Alberto

Dirección Particular: Calle: N°:

Localidad: Tandil CP: Tel:

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

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

² El informe deberá referenciar a años calendarios completos. Ej.: en el año 2008 deberá informar sobre la actividad del período 1°-01-2006 al 31-12-2007, para las presentaciones bianuales.

Firma del Director (si corresponde)

Firma del Investigador

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

Debe exponerse, en no más de una página, la orientación impuesta a los trabajos, técnicas y métodos empleados, principales resultados obtenidos y dificultades encontradas en el plano científico y material. Si corresponde, explicita la importancia de sus trabajos con relación a los intereses de la Provincia.

En el período 2014 se realizaron tareas de investigación tendientes a avanzar en el conocimiento de la microestructura y morfología de materiales poliméricos formados por más de un componente. En ese sentido se mantuvieron dos líneas de investigación, por un lado se estudió la influencia de partículas de cobre de tamaño del orden de 80 micrómetros sobre la matriz epoxi en compuestos. El epoxi utilizado fue diglicedil eter de bisphenol A (DGEBA) curado con un endurecedor anhídrido y catalizado con una amina terciaria. Este tipo de compuestos ha sido estudiado desde hace un tiempo y se ha observado una fuerte influencia sobre el curado de la resina por parte del cobre. En ese sentido, la aplicación de espectroscopía micro-Raman esperaba poder observar diferencias entre muestras curadas usando un catalizador o muestras curadas sin catalizador. Los espectros Raman fueron obtenidos a diferentes distancias de una partícula de cobre y se analizaron teniendo en cuenta la contribución de grupos epoxi y grupos ester. Sin embargo no se observaron diferencias entre los distintos tipos de curado (ver trabajo 1 en inciso 7.1). En ese sentido, posteriormente se atacó nuevamente el problema ahora desde el punto de vista mecánico, realizándose mediciones de nanoindentación instrumentada en ambos tipos de compuestos: catalizado y no catalizado. Los resultados obtenidos, aunque aún en etapa de análisis, muestran que existen diferencias entre ambos tipos de muestra. Estas diferencias fueron corroboradas también mediante la medición del módulo elástico macroscópico usando la técnica de excitación por impulso. Asimismo se analizaron resultados calorimétricos de la reacción de curado en epoxis con distinto contenido de acelerante y con carga de aluminio, los cuales permitieron analizar en parte la cinética de curado en tales materiales (ver trabajo 3 en inciso 7.1)

Otras tareas de investigación desarrolladas en el período informado fue el estudio de mezclas de poli-3-hidroxi-butirato (PHB), un polímero biodegradable proveniente de la biomasa con DGEBA. El estudio de estas mezclas se realiza con el fin de contar con información para luego realizar mezclas de PHB con epoxi curado, y por otro lado, desde un punto de vista académico, ya que el PHB es un polímero modelo en el sentido de su complejidad y riqueza en los procesos relacionados con la cristalización. La adición al mismo de un segundo componente de bajo peso molecular como el DGEBA representa una situación intermedia entre mezclas polímero-polímero y mezclas polímero-solvente. Sobre la base de estudios previos realizados sobre miscibilidad en este período se analizaron resultados SAXS colectados a distintas temperaturas en PHB y mezclas PHB/DGEBA en distintas proporciones. A partir de los resultados SAXS se determinaron las dimensiones de la componente cristalina y la componente amorfa en una lamela ideal, analizando los datos conjuntamente con resultados de calorimetría. Se concluyó que existe para ciertas temperaturas, co-existencia de estructuras lamelares: lamelas originales y 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. 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. Estos resultados se plasmaron en una publicación (ver trabajo 2 en 7.1), y posteriormente se avanzó sobre la cuestión analizando resultados SAXS en muestras PHB y PHB/DGEBA cristalizadas a distintas temperaturas. En ese sentido se observó que en un posterior calentamiento existen

diferencias dependiendo si durante la formación de los cristales la interfase amorfo circundante al cristal tiene movilidad o no. Esta interfase se forma entre la región amorfa y la región cristalina durante la cristalización.

Por otro lado, durante el período 2014 se realizaron tareas referentes al mejoramiento de la capacidad de trabajo del grupo donde se realizó la investigación. En particular, gracias a la adjudicación de un subsidio otorgado por la Agencia Nacional de Promoción de Científica y Tecnológica PICT Tipo B Jóvenes 0686-2013 se realizaron compras de equipamiento: bomba de vacío para la fabricación de muestras, cámara CCD para adaptar a microscopía y controlador de temperatura, entre otros. Como actividad secundaria cabe mencionar que el autor participa en el comité organizador del 5to Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales, JIM 2015 que se desarrollará en Tandil en octubre de 2015 Ver <http://jim2015.exa.unicen.edu.ar/organizadores.html>

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

7.1 PUBLICACIONES. *Debe hacer referencia exclusivamente a aquellas publicaciones en las que haya hecho explícita mención de su calidad de Investigador de la CIC (Ver instructivo para la publicación de trabajos, comunicaciones, tesis, etc.). Toda publicación donde no figure dicha mención no debe ser adjuntada porque no será tomada en consideración. A cada publicación, asignarle un número e indicar el nombre de los autores en el mismo orden que figuran en ella, lugar donde fue publicada, volumen, página y año. A continuación, transcribir el resumen (abstract) tal como aparece en la publicación. La copia en papel de cada publicación se presentará por separado. Para cada publicación, el investigador deberá, además, aclarar el tipo o grado de participación que le cupo en el desarrollo del trabajo y, para aquellas en las que considere que ha hecho una contribución de importancia, deberá escribir una breve justificación.*

1) S. Tognana, W. Salgueiro, M. B. Valcarce; "A micro-Raman study of Cu-particulate-filled epoxy matrix composites"; eXPRESS Polymer Letters, 8 (5) 312–321(2014) DOI: 10.3144/expresspolymlett.2014.35

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 !m 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, Leonel Silva, Walter Salgueiro, "Crystallization in PHB/DGEBA blends" Journal of Polymer Science, Part B: Polymer physics; 52, 882–886 (2014) DOI: 10.1002/polb.23500

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.

En este trabajo participé en la medición mediante SAXS, en el análisis de los mismos de los cuales se obtiene las dimensiones lamelares y en la discusión general de los resultados.

3) S. Tognana, W. Salgueiro. "Curado en sistemas epoxy: efecto de la proporción de acelerante y del agregado de partículas de aluminio o cuarzo". Proceedings del XII Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, 14° SAM-CONAMET, XIII SIMPOSIO MATERIA -1ed- Santa Fe Argentina (2014) - Universidad Nacional del Litoral Compilado por Roberto Arce. E-Book. Trabajo 4347- 5794 – SM. ISBN:978-987-692-043-8

Resumen: Se estudia la reacción de curado en sistemas DGEBA-anhídrido-acelerante amina terciaria, y de este sistema conteniendo partículas de aluminio o cuarzo, utilizando calorimetría diferencial de barrido en condiciones dinámicas. Como primer paso se realizaron mediciones sobre sistemas conteniendo diferentes proporciones de acelerante: 0.2%, 0.5%, 0.7%, 0.9%, 1.45%, 1.9% y 3.0%, respecto a la proporción de DGEBA, y utilizando distintas velocidades de calentamiento, entre 5°C/min y 30°/min. Se observó que el calor total de la reacción H0 crece en forma no monótona en función de un incremento de la proporción de acelerante. Para las tres velocidades de calentamiento estudiadas, H0 está caracterizado por un incremento mayor en el rango de proporción de acelerante hasta 0.7% que el incremento observado entre 0.7% y 3.0%. Se determinó la energía de activación del proceso, discutiendo previamente los métodos para calcular dicha energía en el sistema estudiado. Los sistemas DGEBA-anhídrido-acelerante han sido modelados usando un modelo de etapas, por lo cual en este trabajo se discuten los valores obtenidos de la energía de activación en ese marco, y considerando una cinética de primer orden aparente. Posteriormente, se realizaron mediciones calorimétricas en el sistema DGEBA-anhídrido con una proporción de acelerante fija, conteniendo partículas de aluminio o cuarzo, las cuales tienen tamaños del orden de los 100 micrómetros. Se observó que se producen cambios en el calor total de la reacción cuando se agregan las partículas respecto del polímero sin carga.

En este trabajo participé en la toma de resultados y principalmente en el análisis de los mismos mediante métodos numéricos.

7.2 TRABAJOS EN PRENSA Y/O ACEPTADOS PARA SU PUBLICACIÓN. *Debe hacer referencia exclusivamente a aquellos trabajos en los que haya hecho explícita mención de su calidad de Investigador de la CIC (Ver instructivo para la publicación de trabajos, comunicaciones, tesis, etc.). Todo trabajo donde no figure dicha mención no debe ser adjuntado porque no será tomado en consideración. A cada trabajo, asignarle un número e indicar el nombre de los autores en el mismo orden en que figurarán en la publicación y el lugar donde será publicado. A continuación, transcribir el resumen (abstract) tal como aparecerá en la publicación. La versión*

completa de cada trabajo se presentará en papel, por separado, juntamente con la constancia de aceptación. En cada trabajo, el investigador deberá aclarar el tipo o grado de participación que le cupo en el desarrollo del mismo y, para aquellos en los que considere que ha hecho una contribución de importancia, deberá escribir una breve justificación.

1- Sebastián Tognana, Walter Salgueiro, Leonel Silva "A SAXS Study of PHB/DGEBA Blends Crystallized at Different Temperatures"; Procedia Materials Science. Trabajo en estado de aceptado desde 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.

7.4 TRABAJOS TERMINADOS Y AUN NO ENVIADOS PARA SU PUBLICACION.
Incluir un resumen de no más de 200 palabras de cada trabajo.

S. Tognana, W. Salgueiro. "Influence of the rigid amorphous fraction and segregation during crystallization in PHB/DGEBA blends". Trabajo en etapa final de preparación.

Abstract: A SAXS study of the crystallization process in PHB and PHB/DGEBA (poly(3-hydroxybutyrate/ diglycidyl ether of bisphenol A) blends with PHB/DGEBA weight ratios of 100/0, 90/10, 70/30 and 50/50 crystallized at 60°C and 100°C was performed. The measurements were taken at different stabilized temperatures between 30°C and 140°C. Relaxation of the rigid amorphous fraction assists in the crystallization process at crystallization temperatures above 70°C, and the same rigid amorphous fraction constrains the development of crystals at temperatures below 70°C. Evidence of interlamellar segregation without influence of crystallization temperature for DGEBA contents lower than 30% and indications of interfibrillar or interspherulitic segregation for DGEBA contents higher than 30% was found. The results are discussed, considering that the segregation of DGEBA assists in the re-crystallization process of PHB. At high temperatures, the co-existence of lamellae with different dimensions was observed. The results also show that the DGEBA reduces the possibility of secondary crystallization in the blends.

7.5 COMUNICACIONES. *Incluir únicamente un listado y acompañar copia en papel de cada una. (No consignar los trabajos anotados en los subtítulos anteriores).*

1- W. Salgueiro, S. Tognana, A Saxs Study Of Re-Crystallization in PHB at Different Temperatures. XIV Latin American Seminar of Analysis by X-Ray Techniques SARX 2014. Carlos Paz, Córdoba, Argentina. 3 al 7 de Noviembre de 2014

2- García D, Campos S, Distéfano C, Cifuentes R, Roa M, Tognana S, Stipcich M F. Proyecto INVOFI: La utilización de energías alternativas en dispositivos de construcción sencilla. 99ª Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina, Tandil, 22 al 25 de Septiembre de 2014

7.6 INFORMES Y MEMORIAS TECNICAS. *Incluir un listado y acompañar copia en papel de cada uno o referencia de la labor y del lugar de consulta cuando corresponda.*

8. TRABAJOS DE DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS.

8.1 DESARROLLOS TECNOLÓGICOS. *Describir la naturaleza de la innovación o mejora alcanzada, si se trata de una innovación a nivel regional, nacional o internacional, con qué financiamiento se ha realizado, su utilización potencial o actual por parte de empresas u otras entidades, incidencia en el mercado y niveles de facturación del respectivo producto o servicio y toda otra información conducente a demostrar la relevancia de la tecnología desarrollada.*

8.2 PATENTES O EQUIVALENTES. *Indicar los datos del registro, si han sido vendidos o licenciados los derechos y todo otro dato que permita evaluar su relevancia.*

8.3 PROYECTOS POTENCIALMENTE TRANSFERIBLES, NO CONCLUIDOS Y QUE ESTAN EN DESARROLLO. *Describir objetivos perseguidos, breve reseña de la labor realizada y grado de avance. Detallar instituciones, empresas y/o organismos solicitantes.*

8.4 OTRAS ACTIVIDADES TECNOLÓGICAS CUYOS RESULTADOS NO SEAN PUBLICABLES *(desarrollo de equipamientos, montajes de laboratorios, etc.).*

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. *Indicar qué tipo de servicios ha realizado, el grado de complejidad de los mismos, qué porcentaje aproximado de su tiempo le demandan y los montos de facturación.*

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 se ejecutó entre octubre de 2013 y octubre de 2014. Monto otorgado para la realización del proyecto: \$1500. Algunos resultados fueron presentados en la 99 Reunión AFA (ver punto 7.5)

11. DIRECCION DE BECARIOS Y/O INVESTIGADORES. *Indicar nombres de los dirigidos, Instituciones de dependencia, temas de investigación y períodos.*

12. DIRECCION DE TESIS. *Indicar nombres de los dirigidos y temas desarrollados y aclarar si las tesis son de maestría o de doctorado y si están en ejecución o han sido defendidas; en este último caso citar fecha.*

13. PARTICIPACION EN REUNIONES CIENTIFICAS. *Indicar la denominación, lugar y fecha de realización, tipo de participación que le cupo, títulos de los trabajos o comunicaciones presentadas y autores de los mismos.*

S. Tognana, W. Salgueiro. "Curado en sistemas epoxy: efecto de la proporción de acelerante y del agregado de partículas de aluminio o cuarzo". XII Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, 14° SAM-CONAMET, XIII SIMPOSIO MATERIA (2014). Organizado por Sociedad argentina de materiales y Universidad Nacional del Litoral, Estación Belgrano, Santa Fe, Argentina, 21 al 24 de Octubre de 2014.

Para esta presentación realicé los análisis de los resultados calorimétricos, participé en la toma de resultados y en el análisis.

14. CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO, ETC. *Señalar características del curso o motivo del viaje, período, instituciones visitadas, etc.*

15. SUBSIDIOS RECIBIDOS EN EL PERIODO. *Indicar institución otorgante, fines de los mismos y montos recibidos.*

Investigador Responsable del proyecto PROPIEDADES MECÁNICAS Y TÉRMICAS EN COMPUESTOS Y MEZCLAS DE MATRIZ EPOXY, PICT-2013-0686 otorgado y financiado por la FONCYT Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica. Resolución N° 214/14. 29 de Agosto de 2014 - 29 de Septiembre de 2016

Monto total: 57200,00 pesos

En este proyecto se propone realizar un estudio experimental de materiales multifásicos de matriz epoxy analizando la influencia que tienen las fases presentes sobre las propiedades mecánicas y térmicas.

Subsidio Institucional otorgado a investigadores CICIPBA, según resolución N 243/13, efectivo desde 16 de enero de 2014. Monto: 6000 pesos.

Subsidio Institucional otorgado a investigadores CICIPBA, según resolución N 833/14, efectivo desde 11 de noviembre de 2014. Monto: 7000 pesos.

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. Monto otorgado en 2014: 15000 pesos.

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. 1500 pesos durante 2014.

16. OTRAS FUENTES DE FINANCIAMIENTO. *Describir la naturaleza de los contratos con empresas y/o organismos públicos.*

17. DISTINCIONES O PREMIOS OBTENIDOS EN EL PERIODO.

18. ACTUACION EN ORGANISMOS DE PLANEAMIENTO, PROMOCION O EJECUCION CIENTIFICA Y TECNOLÓGICA. *Indicar las principales gestiones realizadas durante el período y porcentaje aproximado de su tiempo que ha utilizado.*

19. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO. *Indicar el porcentaje aproximado de su tiempo que le han demandado.*

Jefe de trabajos prácticos ordinario con dedicación simple, con extensión interina a Profesor Adjunto desde el 1/10/2013. Cátedra asignada en el primer cuatrimestre: Electromagnetismo y 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.

Cátedra asignada segundo cuatrimestre: Física General.

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. *Bajo este punto se indicará todo lo que se considere de interés para la evaluación de la tarea cumplida en el período.*

Presentación a promoción en la Carrera del Investigador Científico y Tecnológico de la CICPBA. Promovido a Investigador Adjunto sin director aprobada por Directorio, sesión 25/3/2015 Acta 1419.

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

Jurado en la mesa de examen de Laboratorio 1, cuarto año de la carrera Lic. en Cs. Físicas, del alumno Estevez Areco, Santiago Roberto, 14 de Marzo de 2014.

21. TITULO Y PLAN DE TRABAJO A REALIZAR EN EL PROXIMO PERIODO. *Desarrollar en no más de 3 páginas. Si corresponde, explicita la importancia de sus trabajos con relación a los intereses de la Provincia.*

Materiales multicomponentes de matriz epoxi

Introducción

Para el período 2015 se pretende abordar cuestiones relacionadas con interfases cristal-amorfo en polímeros y mezclas semicristalinas, y sobre cristalización en general de tales materiales. Como polímero semicristalino se utilizará PHB mientras que las mezclas se prepararán con PHB y el prepolímero epoxi DGEBA. La cristalización de las mezclas mencionadas resulta de importancia para luego poder desarrollar mezclas PHB con epoxi curado en donde se ha encontrado evidencia de una fuerte competencia entre separación de fases inducida por la reacción y cristalización [1].

La cristalización en polímeros es compleja y tiene muchos aspectos experimentales y teóricos que se discuten en la actualidad [2]. El PHB es en ese sentido un polímero

modelo y por eso ha sido puesta sobre él una gran atención, además de representar un polímero obtenido de la biomasa que podría reemplazar algunos polímeros sintéticos [3, 4, 5].

Como un ejemplo del continuo avance en el “estado del arte” en el tema de cristalización polimérica, es que en los últimos años se ha observado la importancia que tiene la interfase entre la región cristalina y la región amorfa. Los polímeros pueden cristalizar en forma de lamelas, las cuales idealmente 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 [6]. 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. 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-hidroxi-butirato (PHB) (ver trabajo citado en 7.4). La interfase que existe entre la fase cristalina y la fase amorfa, la cual tiene dimensiones nanométricas, es no cristalina, pero su 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 (aproximadamente 5°C y 180°C, respectivamente) [7]. La devitrificación de la RAF permite la reorganización o recristalización de los cristales adyacentes. 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 es un monómero de menores dimensiones comparados con las moléculas del PHB, y puede segregarse hacia la fase amorfa durante la cristalización e influir en la vitrificación o desvitrificación de la RAF.

En este período se pretende estudiar los parámetros termodinámicos y morfológicos relacionados con la cristalización. En particular se analizará la velocidad de crecimiento de las esferulitas cristalinas en las mezclas mencionadas y de los resultados obtenidos se determinarán los parámetros termodinámicos y cinéticos involucrados de las teorías de cristalización. La medición de la velocidad de crecimiento esferulítico se puede realizar utilizando sistemas ópticos. Por otro lado, se determinarán las dimensiones de las componentes amorfa y cristalina en las lamelas a diferentes temperaturas de cristalización isotérmica, las cuales permitirán estudiar la morfología de los cristales. En este caso la técnica que usualmente permite determinar tales dimensiones es la dispersión X de bajo ángulo.

El otro tema en el que se desarrollarán tareas de investigación radica en el estudio de compuestos epoxi particulados. En tal sentido se fabricarán muestras de compuestos cargados con cobre, y se analizarán propiedades que den información acerca de la influencia que tiene la carga sobre la matriz. En principio se utilizarán técnicas convencionales tal como espectroscopía Raman, microscopía óptica, técnicas propias del estudio de propiedades mecánicas o espectroscopías más avanzadas (por ejemplo XPS). La influencia del cobre sobre la matriz viene siendo estudiada desde hace un tiempo por el autor (ver trabajo 1 en inciso 7.1) en función de que se ha observado que el cobre cataliza la reacción de curado. Por lo tanto esto promueve un interés en el estudio de tales compuestos, agregado al hecho de que los compuestos en sí presentan propiedades que pueden tener importancia para su posible uso en aplicaciones específicas, tal como una mejora considerable en la conductividad térmica y en el módulo de Young.

Se pretende utilizar otras técnicas menos convencionales como la técnica LIBS (Laser-induced breakdown spectroscopy), la cual permite identificar y cuantificar proporción de

especies atómicas presentes en muestras de diferente tipo. Su uso en polímeros o compuestos de matriz polimérica no es usual pero resultados preliminares han mostrado que es sensible a la proporción de carga en el compuesto por lo que existe una potencialidad para su aplicación con diversos fines.

La fabricación de las muestras a estudiar es un trabajo delicado porque se debe controlar un mezclado homogéneo y a una temperatura constante, lo cual no es sencillo en el caso de mezclas epoxi/PHB por la viscosidad de este último. Por otro lado el agregado de partículas de cobre implica que la mezcla debe ser mantenida en movimiento para evitar la decantación de las mismas hasta que se produzca la gelación. En ese sentido se intentarán mejorar la capacidad del grupo con la fabricación y puesta en marcha de dispositivos específicos de mezclado en vacío.

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 140°C.

Para preparar las muestras epoxi el curado se llevará a cabo a temperaturas en el rango de 80°C-140°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.

También y de acuerdo a las necesidades que surjan a partir de los resultados se pueden utilizar técnicas de mayor complejidad, en particular SAXS, espectroscopia Raman o Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS). 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). A las técnicas de espectroscopia Raman y XPS pueden accederse gracias a una colaboración con un investigador del INTEMA, UNMdP.

A la técnica LIBS se puede acceder mediante la colaboración con investigadores del instituto IFAS-UNCPBA, también instituto asociado a la CICIPBA.

Objetivos específicos

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

Determinar parámetros propios del proceso de cristalización en PHB y mezclas, y analizarlos en función de las teorías de cristalización existentes..

Fabricar muestras epoxi, compuestos epoxi/Cobre y mezclas epoxi/PHB.

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 la factibilidad del uso de LIBS para determinar proporciones en compuestos o propiedades de los polímeros.

1- S.Tognana, W. Salgueiro, L.Silva, Polímeros, 23 (3), 358-365 (2013).

- 2- Progress in Understanding of Polymer Crystallization (eds.: Reiter G., Strobl G. R.) Springer-Verlag, Berlin, 285-327 (2007).
 - 3- P.J. Barham, A. Keller, E.L. Otun, P.A. Holmes, Journal of Materials Science, 19, 2781-2794 (1984).
 - 4- M.L. Di Lorenzo, M. Gazzano, M.C. Righetti, Macromolecules, 45, 5684-5691 (2012).
 - 5- D. Z. Bucci, L. B. B. Tavares, I. Sell, Polymer Testing, 26, 908–915 (2007).
 - 6- “X-Ray Scattering of Soft matter”, N. Stribeck, Springer-Verlag Berlin (2007).
 - 7- M.C. Righetti, E. Tombari, M.L. Di Lorenzo, J. Phys. Chem. 117, 12303-12311 (2013).
-

Condiciones de la presentación:

- A. El Informe Científico deberá presentarse dentro de una carpeta, con la documentación abrochada y en cuyo rótulo figure el Apellido y Nombre del Investigador, la que deberá incluir:
 - a. Una copia en papel A-4 (puntos 1 al 21).
 - b. Las copias de publicaciones y toda otra documentación respaldatoria, en otra carpeta o caja, en cuyo rótulo se consignará el apellido y nombres del investigador y la leyenda “Informe Científico Período”.
 - c. Informe del Director de tareas (en los casos que corresponda), en sobre cerrado.
- B. Envío por correo electrónico:
 - a. Se deberá remitir por correo electrónico a la siguiente dirección: infinvest@cic.gba.gov.ar (puntos 1 al 21), en formato .doc zipeado, configurado para papel A-4 y libre de virus.
 - b. En el mismo correo electrónico referido en el punto a), se deberá incluir como un segundo documento un currículum resumido (no más de dos páginas A4), consignando apellido y nombres, disciplina de investigación, trabajos publicados en el período informado (con las direcciones de Internet de las respectivas revistas) y un resumen del proyecto de investigación en no más de 250 palabras, incluyendo palabras clave.

Nota: El Investigador que desee ser considerado a los fines de una promoción, deberá solicitarlo en el formulario correspondiente, en los períodos que se establezcan en los cronogramas anuales.