

EMPLEO DE MICROPARTÍCULAS DE QUITOSANO ENTRECruzADAS CON TPP COMO REFUERZO EN RESINAS EPOXI BASADAS EN DGEBA

S Ruiz Miraglio*⁽¹⁾, M. E. Taverna^(1,2), C. Busatto⁽²⁾, I. Helbling⁽²⁾, D. Estenoz⁽²⁾ y V. Nicolau⁽¹⁾

⁽¹⁾ GPól, UTN Facultad Regional San Francisco, Av. De la Universidad 501, (2400) San Francisco, Córdoba, Argentina.

⁽²⁾ INTEC, CONICET, Universidad Nacional del Litoral, Güemes 3450, (3000) Santa Fe, Santa Fe, Argentina.

*E-mail: sruizmiraglio@hotmail.com

INTRODUCCIÓN

Las resinas epoxi son materiales poliméricos, que presentan en su estructura uno o más anillos conocidos como epoxi, epóxido, u oxirano. Más del 75% del volumen de ventas de resinas epoxi corresponde a las derivadas bifuncionales del diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA). Estas resinas poseen excelente adhesividad, poder aislante, resistencia mecánica, térmica, y a solventes. Sin embargo, estos materiales son excesivamente quebradizos y sufren de baja tenacidad. Para mejorar estas propiedades, estos polímeros termoestables han sido combinados con fibras sintéticas como refuerzo (Paul et al., 2019).

Los refuerzos naturales surgen como alternativa a las fibras sintéticas, cuando el peso es un inconveniente. Además, tienen la ventaja de ser más económicos. Actualmente existe un interés creciente en la producción de materiales biodegradables como refuerzo o como reactivo en la obtención de resinas epoxi generando compuestos amigables con el medio ambiente. Así, la quitina y el quitosano (β -(1-4) D-glucosamina) se han empleado como refuerzo de sistemas epoxi tanto en forma de polvo (Ahmad et al., 2017) o mediante la utilización de nanofibras, nanowhiskers y nanotubos (Wang et al., 2017).

En este trabajo se obtuvieron y caracterizaron micropartículas de quitosano entrecruzadas con tripolifosfato de sodio (TPP) para su empleo en la obtención de resinas basadas en DGEBA curadas con mezclas de poliamidas.

MÉTODOS

Los materiales empleados incluyeron una resina epoxi basada en DGEBA y mezcla de poliamidas como agente de curado provistos por Plasticsizer S. A., quitosano (Eastar Holding Group Dong Chen Co. Ltd) y TPP (Sigma-Aldrich).

El trabajo involucró: *i*) la síntesis y caracterización de micropartículas de quitosano, *ii*) el curado de resinas epoxi basadas en DGEBA tradicionales y reforzadas con micropartículas, y *iii*) la medición de propiedades finales de los materiales obtenidos.

La preparación de las micropartículas se realizó haciendo pasar una solución de quitosano al 1-2%v/v en ácido acético al 1%v/v por un sistema de spray drying (Yamato, Japón) con una boquilla de atomización de

0,406 mm a 170 °C, una velocidad de flujo de aire de secado de 0,02 m³/min y una presión en la boquilla de 0,15 MPa. Se adicionaron 0,5g de TPP cada 1 g de quitosano a fin de mejorar la morfología ya que los grupos fosfatos del TPP interaccionan con los grupos amino del quitosano.

Se emplearon microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM) para la medición del diámetro medio de las micropartículas y la determinación de las características morfológicas. Para la determinación del diámetro medio se obtuvieron diez micrografías de una suspensión acuosa de micropartículas en un microscopio DM 2500 M, Leica (Alemania) con cámara LEICA DFC 290 HD. Para el procesamiento de las imágenes se empleó el software ImageJ. Para las micrografías realizadas por SEM, las muestras sólidas se recubrieron en oro en el equipo SPI Supplies, 12,157-AX empleando vacío. Luego, las imágenes fueron obtenidas en el microscopio JEOL JSM-35C (JEOL, Japón) equipado con el software de adquisición de imagen JEOL SemAfore.

Una vez obtenidas las micropartículas, se obtuvieron diferentes sistemas epoxi empleando diferentes relaciones DGEBA:poliamida (80/20 y 55/44) y luego se reforzó el sistema mediante el empleo de micropartículas de quitosano/TPP (1 y 2,5% m/m). Las condiciones de curado, 150 °C y 90 min, fueron seleccionadas en base a la literatura (Satheesh et al., 2014).

A partir de los materiales obtenidos se prepararon 3 probetas de 10×50×2 mm que se evaluaron mediante ensayo de tracción (ASTM D638 standard), flexión (ASTM D790) en el equipo Shimadzu Universal Testing; y mediante SEM en muestras sin recubrimiento en el microscopio Phenome Pure de 30000x.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 1. se muestran las micropartículas de quitosano entrecruzadas con TPP.

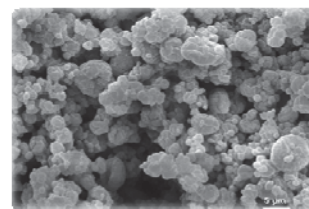


Fig. 1. Micrografía de partículas de quitosano/TPP obtenidas por spray drying.

Note que la morfología de las micropartículas es esférica y su tamaño es de $4,3 \pm 1,8 \mu\text{m}$.

En la Tabla 1 se presentan los resultados de los ensayos de flexión y tracción variando la cantidad de agente de curado.

No se pudo determinar la máxima tensión a la tracción debido a que las probetas fallaron cerca de las mordazas.

Tabla 1. Resultados obtenidos mediante ensayo de flexión y tracción.

	Flexión		Tracción
	Módulo Elástico N/mm ²	Máxima Tensión N/mm ²	Módulo Elástico N/mm ²
DGEBA: poliamida 80/20	1320 ± 123	41,3 ± 0,4	1038
DGEBA: poliamida 55/45	1382 ± 29	45,9 ± 4,7	2139

En relación a los resultados de flexión, se observó que al aumentar el contenido de poliamida incrementa la máxima tensión y el modulo elástico. Para tracción, el módulo elástico aumenta tal como se observó en los resultados de flexión.

Las micrografías de las resinas con diferentes contenidos de poliamida se presentan en la Fig. 2. Se puede observar un mayor contenido de puntos blancos en la resina cuya relación DGEBA: poliamida es 80/20 (Fig. 2) indicando menor homogeneidad.

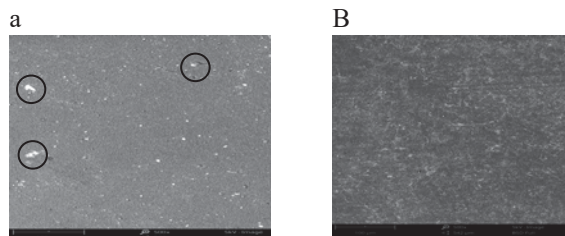


Fig. 2. Imágenes obtenidas por SEM para: a) resina DGEBA: poliamida 80/20 b) DGEBA: poliamida 55/45.

A fin de evaluar la incorporación de quitosano en las matrices epoxicas se emplearon relaciones DGEBA: poliamida 55/45 como resultado de la mayor homogeneidad y mejores propiedades mecánicas. En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos por tracción y flexión de las probetas reforzadas. No se obtuvieron buenos resultados en flexión debido a que las probetas no rompieron adecuadamente en la zona media. Se observa que a mayor cantidad de quitosano/TPP el modulo elástico disminuye indicando una menor rigidez en las matrices reforzadas.

Tabla 2. Resultados obtenidos mediante ensayo de tracción.

Refuerzo empleado de quitosano/TPP	Tracción
	Módulo Elástico N/mm ²
1%	713
2,5%	614

En la Fig. 3 se observa que la dispersión de las partículas no es tan buena ya que se observan puntos blancos en ambas muestras. Esto podría mejorarse mediante modificaciones estructurales en las partículas que permitirían una mayor dispersión de las mismas.

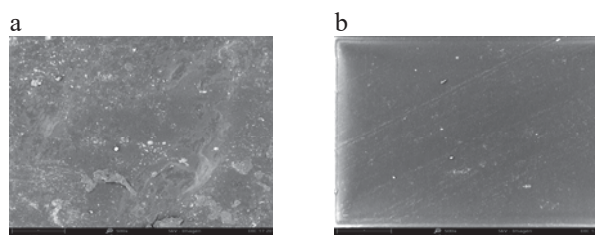


Fig 3. Imágenes obtenidas por SEM reforzadas con: a) 1% b) 2,5% de partículas de quitosano/TPP.

CONCLUSIONES

El tamaño medio de las micropartículas de quitosano-TPP empleadas en las matrices epoxi fue de $4,3 \pm 1,8 \mu\text{m}$ y presentaron morfología esférica. Para la relación DGEBA:poliamida 55/45 se obtuvieron las mejores propiedades mecánicas. Los sistemas reforzados exhibieron buenas propiedades mecánicas, observándose mayor flexibilidad con el incremento del contenido de micropartículas. Sin embargo, resulta de interés modificar estructuralmente las partículas a fin de mejorar la dispersión en la matriz.

REFERENCIAS

- Ahmad, B., Ashfaq, M., Joy, A., Carlos, Z. A., Sudheer, M. "Fabrication and characterization of an eco-friendly biodegradable epoxy/chitosan composites", *A. J. Mater. Sci.*, 7(5), 166-169 (2017).
- Paul, D., Ramachandran, V., Gupta, N. K. "Improvements in the crushing behaviour of glass fibre-epoxy composite tubes by the addition of hollow glass particles". *Thin-Walled Struc.*, 141, 111-118 (2019).
- Satheesh, B., Tshai, K. Y., Warrior, N. A. "Effect of chitosan loading on the morphological, thermal, and mechanical properties of diglycidyl ether of bisphenol A/hexamethylenediamine epoxy system". *J Comp.* (2014).
- Wang, M., Xue, H., Feng, Z., Cheng, B., Yang, H. "Increase of tensile strength and toughness of bio-based diglycidyl ether of bisphenol A with chitin nanowhiskers". *PLOS ONE*, 12(6), e0177673 (2017).