

**ESCUELA UNIVERSITARIA POLITÉCNICA
UNIBERTSITATE ESKOLA POLITEKNIKOA**

DONOSTIA – SAN SEBASTIÁN
Ingeniaritza Kimikorako eta Ingurugiroko Saila
Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente



**Universidad
del País Vasco** **Euskal Herriko
Unibertsitatea**

Grupo 'Materiales + Tecnologías'

**CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD
DE EXTRACTOS TÁNICOS CONDENSADOS E HIDROLIZABLES.
ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS Y
MECÁNICAS DE RESINAS FENÓLICAS DE TIPO NOVOLACA
MODIFICADAS CON DICHOS EXTRACTOS**

MEMORIA PRESENTADA POR

CRISTINA PEÑA RODRIGUEZ

para optar al grado de
DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS

DIRECTOR: IÑAKI MONDRAGON EGAÑA

Donostia-San Sebastián, 2007

AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Industria, Comercio y Turismo del Gobierno Vasco (Eusko Jaurjaritza) por la asignación de la beca englobada dentro de la convocatoria "Ayudas para el programa de apoyo al capital humano y la movilidad geográfica de los recursos humanos" para la realización de la tesis durante los años 2001-2004. Asimismo agradezco a dicho Departamento (Intek), al Ministerio de Industria, Turismo y Comercio (Profit) y a la Diputación Foral de Gipuzkoa por la ayuda económica aportada como becas asociadas a diversos proyectos en los años 2005 y 2006.

A los miembros del tribunal por haber aceptado ser parte de éste.

Muy especialmente a Iñaki Mondragon, director de esta tesis, no sólo por su apoyo y dedicación sino también por su confianza en mi durante todos estos años.

A los trabajadores de Bakelite Ibérica Hernani. Al codirector de la tesis Juan M^a Echeverría y con mucho cariño a los trabajadores del departamento de I+D por tantas horas compartidas. A Maribel por su contagiosa alegría, a Pili por su gran apoyo, a Eñaut por tantos buenos momentos, a Jose Luis, M^a Asun, Soraya y los pingüinos, Eli y Luis por haberme ayudado siempre que lo he necesitado. No puedo olvidarme de Polo, mi maestro de síntesis.

A la curtidora de Hernani Montes, así como a Gonzalo Latasa, gran maestro curtidor, por su colaboración desinteresada y el cariño que me dio. A las curtidoras de Igualada así como al centro "Asociación de Investigación de las Industrias del Curtido y Anexas (AIICA)" y el museo "Museu de la Pell D'Igualada I Comarcal de L'Anoia" que me abrieron sus puertas y me ayudaron a conocer la industria de la curtición vegetal.

A todos mis compañeros de laboratorio tanto los recién llegados, los de siempre como los que se fueron, porque todos ellos han colaborado de una u otra forma en la realización de este trabajo y hemos compartido muchos momentos durante estos años. A Alfonso porque aún desde la distancia estás dispuesto siempre. A Amaia, por todos los momentos que hemos compartido. A Connie, la maracucha más simpática y mejor peinada; A Iñaki y Lorena, gracias por vuestro apoyo. A mis niñas, Aloña R por tu serenidad y madurez que muchas veces me han ayudado y Aloña S por la alegría que

llevas dentro. A Agnieszka por esos largos fines de semana. A Maider, siempre dispuesta para todo. A Elena, por tu paciencia para escucharme en mis innumerables dudas, sin olvidar por supuesto estos últimos y duros meses compartidos. A Loli, por tu ayuda incondicional tanto técnica como personal. A Nagore, compañera de experiencias y momentos fundamentales en mi vida.

A toda mi familia y amigos, especialmente a mis dos tesoros; Aimar, porque tenerte cerca me da vida, y a Urtzi, mi apoyo y quien me ha dado la fuerza y las ganas de seguir adelante con todo esto.

"Esker anitz denoi"

RESUMEN

La comercialización de las resinas fenólicas se remonta al año 1902 y desde entonces se han incorporado en numerosos ámbitos industriales. Recientemente, debido a los afortunadamente cada vez más estrictos controles medioambientales, su uso se está viendo controlado y restringido debido a las fracciones de fenol y formaldehído remanente en las piezas manufacturadas. Asimismo, las sucesivas crisis del petróleo y la tendencia al empleo de materias primas renovables hace necesario el desarrollo de nuevas formulaciones. En esta línea, hoy en día en la formulación de resinas fenólicas se emplean ya compuestos de origen natural como furfural o ligninas.

Los taninos son compuestos polifenólicos que se extraen de diversas partes de las plantas. Tradicionalmente han sido utilizados en la fabricación de vinos y en la industria de curtición. Más recientemente se han incorporado en la síntesis de resinas fenólicas tipo resol, pero hasta el momento no se habían empleado en la síntesis de resinas fenólicas tipo novolaca.

Por todo ello, en esta tesis se ha analizado la posibilidad de sintetizar resinas fenólicas de tipo novolaca en las que se sustituya el fenol por tanino. Para ello se han seleccionado taninos extraídos de árboles de mimosa, quebracho, pino y castaño. Los extractos tánicos empleados han sido caracterizados y se han analizado las posibilidades reactivas con hexamina, agente de reticulación empleado habitualmente en el curado de resinas novolaca.

Se han determinado igualmente las propiedades físico-químicas y mecánicas de los productos obtenidos a partir de novolacas modificadas con taninos. Los resultados indican que dichos materiales mantienen la rigidez original de la resina fenólica por lo que los taninos, producto natural, de origen renovable y probablemente biodegradable, podrían ser empleados industrialmente.

Finalmente, además de analizar tanto la posibilidad de sintetizar resinas fenólicas modificadas con estos taninos como las propiedades físico-químicas y mecánicas de los materiales obtenidos, se han modificado también las resinas fenólicas mediante mezcla con tanino tras la síntesis de la novolaca.

INDICE

	<i>página</i>
CAPÍTULO 1. TANINOS. ORIGEN Y CARACTERIZACIÓN	
1.1. INTRODUCCIÓN	1
1.2. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS TANINOS	8
1.2.1. ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS TANINOS.....	11
1.2.1.1. Taninos condensados	11
1.2.1.2. Taninos hidrolizables.....	17
1.2.2. DETERMINACIÓN DE MASAS MOLECULARES	20
1.2.3. COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE LOS TANINOS	25
1.2.3.1. Bajas temperaturas	26
1.2.3.2. Altas temperaturas. Degradación	30
1.3. CONCLUSIONES	31
1.4. BIBLIOGRAFÍA	32
CAPÍTULO 2. ANÁLISIS DE LA REACTIVIDAD DE LOS TANINOS	
2.1. INTRODUCCIÓN	41
2.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
2.2.1. AUTOCONDENSACIÓN vs. POLICONDENSACIÓN CON HEXAMINA.....	48
2.2.2. ANÁLISIS DEL CURADO POR DSC.....	53
2.2.3. ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE LAS REACCIONES TANINO- HEXAMINA.....	62
2.2.4. ANÁLISIS DE TIEMPOS DE GELIFICACIÓN. AUTOCONDENSACIÓN	67
2.3. CONCLUSIONES	69
2.4. BIBLIOGRAFÍA	71
CAPÍTULO 3. RESINAS FENOL-FORMALDEHÍDO-TANINO	
3.1. INTRODUCCIÓN	75
3.1.1. RESINAS FENÓLICAS	75
3.1.2. SÍNTESIS DE LAS RESINAS FENÓLICAS	77
3.1.2.1. Novolacas.....	78
3.1.2.1.1. Novolacas, catálisis ácida.....	79
3.1.2.1.2. Novolacas, catálisis neutra	80
3.1.3. MODIFICACIÓN DE RESINAS FENÓLICAS CON TANINOS	81
3.2. MATERIAS PRIMAS	82
3.3. ESTUDIOS PRELIMINARES Y SÍNTESIS	84

3.3.1. ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE LOS TANINOS CON COMPUESTOS PRESENTES EN LA SÍNTESIS	84
3.3.2. DETERMINACIÓN DEL MÉTODO DE SÍNTESIS	89
3.3.3. SÍNTESIS	91
3.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	96
3.4.1. ESPECIFICACIONES DE LAS RESINAS SINTETIZADAS	96
3.4.2. ANÁLISIS DE MASAS MOLECULARES.....	98
3.4.3. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA DE LAS RESINAS.....	106
3.4.4. ANÁLISIS DE PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS RESINAS	111
3.4.4.1. Temperaturas críticas.....	112
3.4.4.2. Viscosidad	116
3.4.4.3. Aplicación de la teoría de Eyring	117
3.4.5. ANÁLISIS PRELIMINAR DEL CURADO DE LAS RESINAS CON HEXAMINA	120
3.5. CONCLUSIONES	121
3.6. BIBLIOGRAFÍA	122

CAPÍTULO 4. REACTIVIDAD DE LAS RESINAS CON HEXAMINA

4.1. INTRODUCCIÓN	127
4.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	130
4.2.1. ANÁLISIS REOLÓGICO DEL CURADO.....	130
4.2.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA.....	134
4.2.3. ESTUDIO CINÉTICO DEL CURADO.....	138
4.2.4. ANÁLISIS MECÁNICO-DINÁMICO.....	144
4.2.5. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS RESINAS CURADAS	146
4.2.6. ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE LAS RESINAS CURADAS.....	149
4.3. CONCLUSIONES	151
4.4. BIBLIOGRAFÍA	153

CAPÍTULO 5. MODIFICACIÓN POR MEZCLA

5.1. INTRODUCCIÓN	157
5.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	157
5.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	157
5.2.2. MEZCLA.....	158

5.2.3. PRENSADO	160
5.2.5. PROPIEDADES MECÁNICAS	160
5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	160
5.3.1. ANÁLISIS REOLÓGICO DEL CURADO	160
5.3.2. ESTUDIO CALORIMÉTRICO DEL CURADO	163
5.3.3. ANÁLISIS DEL GRADO DE CURADO	164
5.3.4. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA DE LAS RESINAS CURADAS	166
5.3.5. PROPIEDADES MECÁNICAS	169
5.3.6. ANÁLISIS MECÁNICO-DINÁMICO	173
5.4. CONCLUSIONES	175
5.5. BIBLIOGRAFÍA	176
CAPÍTULO 6. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	
6.1. INTRODUCCIÓN	181
6.2. EQUIPOS	181
6.2.1. VISCOSIMETRÍA	181
6.2.1.1. Cono-placa	181
6.2.1.2. Rotacional	181
6.2.1.3. Análisis reológico	182
6.2.2. CROMATOGRAFÍA	182
6.2.2.1. Introducción	182
6.2.2.2. Cromatografía de gases	183
6.2.2.3. Cromatografía de exclusión molecular	184
6.2.3. DETERMINACIÓN DE TEMPERATURAS CRÍTICAS	185
6.2.3.1. Temperatura de estado líquido	185
6.2.3.2. Temperatura de reblandecimiento o punto de gota	185
6.2.4. MEDIDAS DE DENSIDAD	186
6.2.4.1. Densidad de taninos	186
6.2.4.2. Densidad aparente	186
6.2.5. OTROS EQUIPOS	187
6.2.5.1. Calorimetría diferencial de barrido	187
6.2.5.2. Análisis mecánico-dinámico	188
6.2.5.3. Análisis termogravimétrico	188

6.2.5.4. Espectroscopía de transformada de Fourier	188
6.2.5.5. Ensayo de reactividad β -time	189
6.2.5.6. Mezclador de rodillos.....	189
6.2.5.7. Moldeo por compresión	189
6.2.5.8. Propiedades mecánicas	190
6.2.5.9. Microscopía óptica.....	191
6.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	191
6.3.1. LONGITUD DE COLADA O LONGITUD DE FLUJO.....	191
6.3.2. DETERMINACIÓN DE FORMALDEHÍDO LIBRE	192
6.3.3. DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE STIASNY	193
6.4. BIBLIOGRAFÍA	193
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES GENERALES. LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN	
7.1. CONCLUSIONES GENERALES	197
7.2. LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN	199
ANEXOS	
A.1. LISTADO DE FIGURAS Y TABLAS	203
A.2. LISTADO DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	215
A.3. PUBLICACIONES	221

CAPÍTULO 1
TANINOS. ORIGEN Y CARACTERIZACIÓN

1.1. INTRODUCCIÓN

En términos químicos, la madera se puede definir como un composite constituido por biopolímeros tridimensionales de redes interconectadas de celulosa, hemicelulosa y lignina con fracciones de compuestos extraíbles y compuestos inorgánicos. El mayor componente de un árbol vivo es el agua, pero una vez seco, todas las células de la madera consisten básicamente en polímeros basados en azúcares (carbohidratos 65-75 %) combinados con lignina (18-35 %) (*Haslam 1966; 1989*).

Los taninos forman parte de la fracción denominada extraíble de los árboles. Son polímeros polifenólicos producidos en las plantas como compuestos secundarios y que tienen la capacidad de formar complejos con proteínas, polisacáridos, ácidos nucleicos, esteroides y saponinas desempeñando en las plantas una acción defensiva ante los insectos (*Hon y Shiraishi 2001*). Según los estudios de Masson et al. (1994), los taninos se acumulan en las células del parénquima donde se almacenan hasta que alcanzan un nivel en el que la vacuola se altera expulsándolos, momento en el que migran a distintas partes de la planta por diversos procesos de difusión. Streit y Fengel (1994a) mediante análisis por microscopía electrónica (SEM y TEM) han comprobado que el tanino, además de estar presente en las células del parénquima, también se encuentra localizado en los vasos, las fibras y en las paredes celulares.

Se han identificado aproximadamente 500 especies de plantas que contienen cantidades significativas de taninos. Entre las principales familias botánicas con importancia en la obtención de taninos se pueden citar las siguientes: Anacardiaceae, Leguminosae, Rosaceae, Polygonaceae, Fagaceae, Rhizophoraceae y Myrtaceae. Algunos géneros como las acacias, las encinas y algunos pinos que habitan en bosques de pino-encina o zonas de transición son importantes en la extracción de estos productos (*Bickley 1991*).

Los taninos pueden encontrarse en todos los órganos o partes de la planta: frutos, vainas, hojas, raíces, jugos y madera. Habitualmente se encuentran en una sola parte, pero en algunos casos puede localizarse simultáneamente en varias partes de la planta. Es común que en las plantas herbáceas se presenten localizados en una cantidad considerable en las raíces, disminuyendo mucho la concentración cuando se trata de plantas anuales. En las plantas leñosas, tanto la localización como la abundancia son variables. En la mayor parte de los casos el porcentaje de tanino es más elevado en la corteza que cubre las ramas. Raramente se puede hallar en las

hojas como ocurre en el árbol de tara. En la tabla 1.1 se presenta el origen de algunos de los extractos tánicos más empleados (*Pizzi y Mittal 1994; Haslam 1981; Okuda et al. 1990; Kumar y Vaithiyanathan 1990*).

La formación y la función de los taninos en las plantas es variable y no se conoce totalmente. La formación del tanino en el vegetal está ligada a la función clorofiliana: fenómenos de fotosíntesis dependientes de la luz solar, la clorofila y el CO₂. Se ha constatado en efecto que, en general, las partes del vegetal expuestas al sol son las más ricas en tanino. Se admite que los taninos se forman por una transformación de los sacáridos produciendo derivados cíclicos, que sufren condensaciones y oxidaciones variables, que no son en detalle conocidas (*Hon y Shiraishi 2001*). En ciertos vegetales los taninos parecen sufrir transformaciones que los hacen partícipes en la formación de lignina (*Hon y Shiraishi 2001; De Bruyne et al. 1999*). En otros vegetales constituyen un producto intermedio en la elaboración de resinas vegetales ya que se ha constatado que en primavera, cuando la formación de la resina se vuelve más activa, el tanino disminuye. En otros casos, se ha observado que el tanino tiene funciones de protección contra insectos y microorganismos de putrefacción. Esto ha sido constatado debido al hecho de que las partes ricas en taninos no son atacadas. En los fenómenos de germinación el tanino actúa como una sustancia de reserva. Por lo tanto, se podría concluir que el rol de un mismo tanino puede ser diferente según las condiciones en las cuales se encuentra la célula que lo contiene (*Hon y Shiraishi 2001; De Bruyne et al. 1999*).

El contenido tánico del material extraíble de la planta, dentro de una misma especie, depende de varios factores:

- De la edad: es más abundante en vegetales jóvenes.
- De la estación del año: su riqueza varía con las estaciones llegando al máximo en primavera con la renovación de las plantas.
- Del lugar geográfico donde se ha desarrollado.

La extracción industrial de taninos se realiza únicamente con aquellas plantas que además de presentar cantidades significativas de extractos son abundantes en la Naturaleza como para considerarse que su suministro será regular.

La extracción de taninos se realiza habitualmente con agua y posterior concentración. Es muy importante considerar la naturaleza del agua empleada, pues el contenido de sales puede influir en su calidad y propiedades.

Si bien industrialmente se emplea habitualmente agua como disolvente de extracción, diversos autores han tratado de optimizar el proceso de extracción empleando diversos disolventes y condiciones de extracción. Así, por ejemplo Okuda et al. (1990) han desarrollado métodos de extracción de taninos hidrolizables en los que se emplea hexano y diclorometano en la etapa inicial para aislar los lípidos y la clorofila presentes en el extracto. Asimismo, se han desarrollado métodos con etapas posteriores a temperatura ambiente con mezclas al 50 % de metanol y agua y en algunos casos acetona agua (Dix y Marutzky 1987). En el caso de que el propósito del tanino sea especializado, como es su empleo para la fabricación de vino, se pueden emplear disolventes orgánicos adecuados como el etanol (Productos Agrovin S.A.).

Las soluciones de extractos tánicos en general tienen un porcentaje más o menos elevado de sustancias insolubles en agua que se pueden encontrar en forma de suspensión o precipitado y que pueden proceder de la materia vegetal o formarse en su proceso de extracción. Cuando provienen de la materia vegetal extraída son taninos de un grado de polimerización elevado y no pueden mantenerse en suspensión por el efecto peptizante de otros compuestos del extracto. Los llamados no taninos, están constituidos por hidratos de carbono de diverso tipo como ácidos orgánicos, fenoles simples que no han alcanzado la magnitud molecular de los taninos, sales contenidas en el tejido vegetal y las provenientes del agua que se utiliza en su extracción, proteínas y compuestos de lignina.

Si bien las propiedades de los taninos dependen fundamentalmente de su constitución química, presentan un cierto número de propiedades comunes que se resumen a continuación (Hon y Shiraishi 2001; Sowunmi et al. 1996; Pizzi 1978).

- La mayor parte son compuestos no cristalizables, de naturaleza coloidal y dotados de propiedades astringentes.
- Son solubles en agua y alcohol; sus soluciones acuosas tienen carácter ligeramente ácido.
- Los taninos degradan antes de fundir.
- Forman con las proteínas combinaciones insolubles e imputrescibles, particularidad que es usada en la industria de curtidos.
- Las soluciones de tanino se oxidan al contacto con el aire. La tendencia a la oxidación se manifiesta cuando el pH sube por encima de 6. Esta oxidación es máxima en ciertos taninos como el castaño y mínima en otros como el quebracho y el zumaque.
- Sus soluciones son precipitadas por diversas sustancias básicas como los

alcaloides.

PARTE PLANTA	NOMBRE COMÚN	NOMBRE CIENTÍFICO	TIPO DE TANINO
Madera	Castaño	Castanea sativa	Hidrolizable
	Alcornoque	Quercus suber	
	Roble	Quercus pedunculata	Hidrolizable
	Quebracho	Schinopsis balansae	Condensado
	Mimosa	Acacia mollissima	Condensado
Corteza	Pino	Pinus hapelensis Pinus radiata	Condensado
	Encina	Quercus ilex	Condensado
	Roble	Quercus pedunculata Quercus robur	Hidrolizable
	Zumaque	Quercus suber Rhus coriaria	Hidrolizable
	Mirto	Myrtus comunis	Hidrolizable
	Hojas	Aliso	Alnus glutinosa Alnus jorulensis
Tara		Caesalpineia spinosa Caesalpineia tinctoria	Hidrolizable
Divi-divi		Caesalpineia coriarea	Hidrolizable
Frutos y vainas		Valonea	Quercus robur Quercus. suber
	Mirabolano	Terminalis oblonga Terminalis catappa	Hidrolizable
	Raíces	Badan	Saxifraga magellanica
Ratania		Krameria trianda	Condensado

Tabla 1.1. Recursos vegetales empleados para la extracción de taninos.

Los taninos analizados y empleados para el desarrollo de esta tesis han sido en todo caso taninos comerciales que habitualmente se emplean en las industrias de curtición y enología. Se ha tratado de emplear taninos que representaran a todos los grupos que actualmente se comercializan para el estudio de la influencia de su naturaleza química tanto en la síntesis de resinas fenólicas modificadas como en las demás características analizadas. Por ello, se han empleado taninos condensados,

concretamente de mimosa, quebracho y pino y taninos hidrolizables como el de castaño. A su vez, se ha analizado el posible efecto del tipo de extracción para el tanino de castaño, empleando para ello tanino comercial de castaño de extracción acuosa o Vinitanón y tanino de castaño comercial de extracción en etanol o Pasa.

Los taninos han sido estudiados desde principios de siglo por distintos grupos de investigación. Los avances más relevantes realizados desde entonces son los siguientes:

- Stiasny (1912), aplica en su reacción de diferenciación de los taninos el hecho de que precipitan si se calientan con formol hasta ebullición.
- Morgan (1938), consigue laminados de muy buena calidad por compresión en caliente de hojas de papel impregnadas con soluciones acuosas de hexametilentetramina (hexamina) y con solución alcohólica de tanino separada de extracto de Gambier (*Uncaria Gambier*).
- Adams y Holmes (1939), demuestran la capacidad intercambiadora para cationes de resinas logradas por la condensación de ciertos polifenoles, entre ellos diversos taninos con formol en medio ácido.
- Von Euler y Holmberg (1940), realizan una serie de trabajos en los que estudian la condensación de polifenoles con aldehidos. Hoy en día se ha comprobado que tales condensaciones no sólo son posibles, sino que suceden y en forma más rápida que si se tratase de monofenoles.
- Dalton (1950, 1953) comienzan los estudios de reactividad necesarios para la preparación de adhesivos de tanino de mimosa. Este trabajo fue completado por Plombey (1959 y 1966) que confirma la validez de los adhesivos basados en tanino de mimosa para aglomerados y contrachapados de madera.

A partir de 1970, debido al importante incremento del precio del petróleo y por tanto de sus derivados como el fenol, se intensifican los esfuerzos por optimizar tanto la caracterización como el empleo de taninos en la modificación de resinas en las que habitualmente se emplean derivados de petróleo (*Saayman y Oatley 1975; Roux et al. 1975*). Concretamente:

- Roux et al. (1975) trabajan principalmente con tanino de mimosa y comparan su comportamiento con el tanino de quebracho. Según describen en sus trabajos el tanino de mimosa es más adecuado para emplearlo en resinas debido a su mayor solubilidad en agua y menor consumo de agente de reticulación que otros taninos como el quebracho. Asimismo, afirman que el tanino de mimosa es una materia prima más fácilmente renovable que por

ejemplo el tanino de quebracho ya que el ciclo de generación es de 8 años mientras que el de quebracho por ejemplo necesita al menos 100 años.

- Pizzi y Scharfetter (1978) constatan el hecho de que el empleo de taninos para la fabricación de adhesivos se ve limitado por su alta reactividad y viscosidad. Estas características reducen dramáticamente el pot-life. Por ello modifican los taninos reduciendo las gomas y polisacáridos de alta masa molecular mediante hidrólisis básica o ácida.
- Hemingway y McGraw (1980) analiza mediante la utilización de métodos semiempíricos y dinámica molecular las estructuras que presentan los flavonoides, demostrando la coexistencia de dos confórmeros, semisilla y semisilla reversa, que se intercambian de forma muy rápida, en comparación con la escala temporal de los espectros NMR. La conclusión más significativa de su trabajo es el planteamiento de que los flavonoides son compuestos extremadamente flexibles, que adoptan fácilmente diferentes conformaciones rotacionales y del anillo heterocíclico en diferentes disolventes.

Posteriormente se han realizado estudios de las estructuras, posibilidades de modificación e incorporación de tanino en resinas sintéticas utilizadas habitualmente en la industria como las fenólicas de tipo resol. Cabe destacar el trabajo realizado por Pizzi y colaboradores, que han estudiado mediante diversas técnicas de análisis como espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono (^{13}C -NMR) y espectroscopia de masas (CP-MAS), las reacciones de los distintos taninos con formaldehído y hexamina, observando la formación de enlaces bencilamina y metileno (Meikleham y Pizzi 1994; Pizzi y Tekely 1995; Pizzi 1993). También han estudiado la aplicación de los taninos como adhesivos. Uno de los avances más importantes es el desarrollo de la fortificación de los taninos que consiste en la copolimerización con resinas fenólicas o aminoplásticas para la reducción del efecto de las impurezas presentes en los taninos (Pizzi et al. 1978a,b). Asimismo, cabe destacar los trabajos realizados por Hergert (1989) en la sustitución de hasta un 50 % de resina por tanino. Sus trabajos se han centrado principalmente en resinas urea-formaldehído, melamina-formaldehído, fenol-formaldehído y resorcinol-formaldehído. En esta vía se dirigen también los trabajos realizados por Bisanda et al. (2003) que emplean adhesivos urea-formaldehído modificados con tanino de mimosa para la fabricación de tableros de partículas de fibras obtenidas a partir de residuos agrícolas de coco.

Todos estos estudios no son únicamente teóricos ya que por ejemplo desde 1995 se utilizan en Chile tableros de partículas fabricados con adhesivos basados en taninos

(Sellers y Miller 2004). De hecho diversos estudios definen al tanino como el mejor sustituto del fenol en la producción de adhesivos fenol-formaldehído de tipo resol debido a su elevada reactividad con formaldehído. Además, debe considerarse el hecho de que las resinas fenólicas tipo resol modificadas con taninos presentan comportamiento reológico de tipo pseudoplástico a diferencia de los resoles convencionales (newtonianos). Dicho comportamiento reológico aporta más ventajas al empleo de los adhesivos modificados con taninos (Vázquez et al. 2002). Otras características que hacen a los taninos especialmente interesantes para su empleo como adhesivo en tableros de madera son su resistencia al fuego (Gardziella et al. 1999; Meikleham et al. 1994) y su poder antifúngico (Yalinkilic et al. 1999). Concretamente el tanino de mimosa extraído de la corteza del árbol de mimosa y el de quebracho se comercializa en Nueva Zelanda, Australia y Suráfrica para la fabricación de adhesivos para la industria de madera (Santana et al. 1995; Conner et al. 1986; Pizzi 1993). Por todo ello se prevé que los adhesivos modificados con taninos sean una de las claves para la sustitución de materias primas derivadas de petróleo al menos en adhesivos.

Diversos estudios analizan la posibilidad de emplear como adhesivo formulaciones basadas principalmente en tanino-hexamina. En esta vía Theis y Grohe (2002) presentan la posibilidad de emplear adhesivo basado en tanino de mimosa y hexamina para la construcción de tableros de interior de fibras de cáñamo, obteniendo así un producto totalmente biodegradable y sin residuos de formaldehído. Si bien se han desarrollado métodos y formulaciones en las que se emplean taninos en la modificación de resinas fenólicas líquidas (resoles), hasta el momento son prácticamente inexistentes las modificaciones de resinas fenólicas sólidas (novolacas) y reticuladas con hexamina (Samil et al. 2005). En esta vía se puede destacar el único trabajo encontrado en bibliografía, realizado por Sekaran et al. (2000), que incorporan un 1 % de tanino recuperado del agua residual de una empresa de curtición.

Además de las posibles aplicaciones de los taninos en el ámbito de las resinas fenólicas, diversos estudios demuestran su potencial en otros campos. Así por ejemplo, Matamala et al. (2000) y Martínez y Stern (2002) han comprobado que sustratos metálicos tratados con pinturas anticorrosivas basadas en taninos de mimosa y pino presentan mayor resistencia a la corrosión gracias al efecto antioxidante de los extractos. De hecho, la empresa Halox (USA) comercializa diversos recubrimientos que incluyen en la formulación extractos tánicos como protectores frente a la corrosión y a la migración de pigmentos. Otra aplicación de los

taninos es la presentada por Kaspar y Pizzi (1996) que muestran la capacidad de los taninos naturales y modificados de aportar fluidez al cemento sin afectar a su velocidad de endurecimiento.

1.2. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS TANINOS

Los taninos no son idénticos en todos los vegetales ya que difieren en cuanto a su composición y a sus propiedades químicas especiales según la especie botánica de la que proceden. Son compuestos fenólicos, es decir, su principal función química está representada por un grupo hidroxilo unido a un núcleo bencénico que posee un carácter ácido débil. Son solubles en agua y otros disolventes orgánicos como metanol. Los taninos están constituidos por grandes moléculas cuyas soluciones acuosas son generalmente coloidales y tienden a flocular. La clasificación de taninos más acertada que se ha realizado y que todavía se emplea actualmente es la realizada por Freudenberg (1920) y que considera dos grupos fundamentales basándose en el tipo de estructura base del tanino: taninos condensados y taninos hidrolizables. Más recientemente los análisis realizados por diversos autores (Haslam 1981; Nonaka 1989) mediante CP-MAS y ^{13}C -NMR han permitido realizar una clasificación en la que además de distinguir taninos condensados e hidrolizables, se distingue un tercer grupo de taninos complejos, en los que se incluyen aquellos taninos que presentan en su composición moléculas identificadas tanto como propias de taninos condensados como de hidrolizables.

Los taninos empleados en esta tesis se pueden clasificar en dos grupos: taninos condensados, concretamente de mimosa, quebracho y pino y taninos hidrolizables, de castaño. En las tablas 1.2 y 1.3 se presentan las características físicas de los taninos comerciales empleados tanto las aportadas por los suministradores (detallados al pie) como las determinadas experimentalmente, respectivamente.

Dado que el objetivo de esta tesis ha sido la modificación de resinas fenólicas con taninos comerciales, no se han empleado técnicas de purificación o modificación de taninos. De hecho, los taninos comerciales de quebracho y pino son ya modificados en el proceso de extracción mediante sulfitación debido a que estos extractos si son obtenidos mediante extracción acuosa son poco solubles en agua a temperatura ambiente y presentan elevada tendencia a flocular en disolución. Esa modificación permite que la solubilidad en agua sea del 100 % (Von Leyser y Pizzi 1990).

EXTRACTO	Tanino (%)	No taninos (%)	pH	Cenizas (%)	Insolubles (%)	Humedad (%)
Mimosa	70	23	4,0-4,5	-	0,9	6,2
Quebracho semisulfitado	72	20	4,3-4,5	-	0,5	8
Pino semisulfitado	>77	16	4,5	<12	0	
Castaño Vinitanón	>75		4,1	2,5	0	13,8
Castaño Pasa	>90		3,2	<0,35	0	<7

Suministradores: Dural y Pujol: taninos de mimosa y quebracho; Diteco Ltda. (Chile): tanino de pino; Productos Agrovin S.A.: taninos de castaño.

Tabla 1.2. Características de los taninos según suministradores.

EXTRACTO	pH	η (mPa s)	ρ^* (g/cm ³)	Nº Stiasny	n_D^*	DA* (g/cm ³)
Mimosa	4,2	175	1,114	89	1,3974	0,501
Quebracho semisulfitado	4,3	130	1,110	79	1,2980	0,514
Pino semisulfitado	4,6	385	1,117	87	1,5606	0,498
Castaño Vinitanón	3,1	150	1,130	60	1,3976	0,523
Castaño Pasa	1,9	120	1,120	89	1,3979	0,448

* ρ : densidad de disolución de tanino; n_D , índice de refracción; DA Densidad aparente (de tanino en polvo).

Tabla 1.3. Propiedades de los taninos empleados, determinadas experimentalmente.

Las técnicas empleadas para la determinación de cada uno de los parámetros se presentan en el capítulo *Técnicas Experimentales*. Salvo la medida de densidad del extracto en polvo (densidad aparente), todos los demás parámetros han sido determinados a partir de disoluciones al 40 % de cada uno de los taninos.

Al analizar el pH obtenido se observan diferencias entre los taninos condensados e hidrolizables, ya que los taninos condensados (mimosa, quebracho y pino) presentan pH ligeramente ácidos a diferencia de los taninos de castaño en los que el pH es más bajo especialmente en el caso del tanino de castaño Pasa. La viscosidad de las disoluciones es similar para todos ellos salvo para el tanino de pino que es considerablemente superior. Este hecho se atribuye en bibliografía a las diferencias en

las masas moleculares de unos y otros taninos. Por ejemplo, según algunos autores, la masa molecular del tanino de pino es de 3200 frente a 1250 del tanino de mimosa. (Von Leyser y Pizzi 1990; Foo et al. 1989).

Los taninos están compuestos principalmente por polifenoles además de otros compuestos presentes en menor proporción. El porcentaje de grupos polifenólicos reactivos presentes en los extractos tánicos no se puede deducir directamente del porcentaje de no taninos ya que según indica Kulvik (1976), los extractos, por ejemplo de castaño, contienen habitualmente un 70 % de taninos, que incluyen compuestos polifenólicos de diferentes estructuras, y aproximadamente un 22 % de no taninos, que incluyen carbohidratos como xilosas y glucosas además de ácidos polifenólicos simples como el ácido gálico. Pues bien, según las condiciones de reacción, Kulvik señala que no sólo reaccionan los taninos sino que también algunas fracciones de no-taninos pueden ser capaces de dar reacción con formaldehído o con metiloles en moléculas que lo contengan.

La reactividad de un extracto tánico con formaldehído puede ser determinada mediante el cálculo del número de Stiasny (Tahir et al. 2002, Yazaki et al. 1980). Esta técnica se ha empleado por diversos autores en bibliografía, además de para caracterizar taninos, para determinar la presencia y proporción de polifenoles en diversas plantas y partes de las mismas, lo que indirectamente se relaciona con la posibilidad de una planta concreta para ser empleada como materia prima en la obtención de taninos.

En la tabla 1.3 se presentan los números de Stiasny determinados para los taninos empleados en esta tesis. Estos resultados concuerdan en algunos casos con los presentados en bibliografía. Así por ejemplo, Yazaki et al. (1980) presentan valores para el tanino de pino de entre 69,6 y 91 %. Asimismo, Tahir et al. (2002) presentan para ese mismo tanino un número de Stiasny de 85,9 y para mimosa y quebracho 87,4 y 102 %, respectivamente.

Se observan diferencias en los valores obtenidos para el tanino de castaño ya que en bibliografía se presentan valores de 12,2 y 29,9 % (Hafizoğlu et al. 2002; Tahir et al. 2002, respectivamente). Estas diferencias pueden ser debidas a la calidad y pureza del tanino empleado en cada caso. Este hecho se observa por ejemplo en las diferencias entre los números de Stiasny obtenidos entre los taninos de castaño de extracción alcohólica y acuosa.

1.2.1. ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS TANINOS

1.2.1.1. Taninos condensados

Los taninos condensados conocidos genéricamente como poliflavonoides o proantocianidinas están constituidos por flavonoides con diferentes grados de condensación (flavan-3-ol y flavan-3,4-diol) así como otros flavonoides análogos, carbohidratos y trazas de amino e imino ácidos. La estructura básica de los taninos se presenta en la figura 1.1 (*Hon y Shiraishi 2001; De Bruyn et al. 1999; Samil et al. 2005; Santana et al. 1996*).

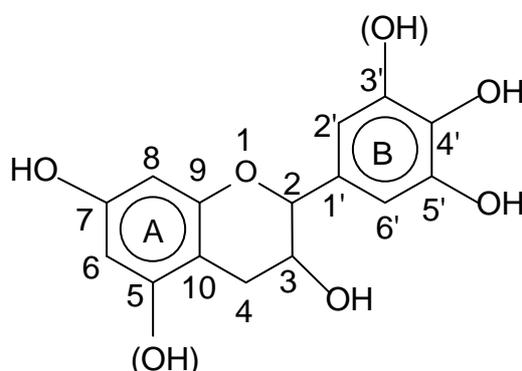


Figura 1.1. Estructura básica de los taninos condensados.

Las estructuras básicas que componen los taninos están unidas unas con otras mediante enlaces C_4-C_6 y C_4-C_8 (*Roux et al. 1975 y 1980*). Varios autores proponen como mecanismo de condensación flavonoide, en medio ligeramente ácido, la protonación del hidroxilo en la posición 4 del compuesto flavan-3,4-diol, con la pérdida inmediata de una molécula de agua y la posterior formación del carbocatión en este sitio, al cual se unen las unidades flavonoides por los centros nucleofílicos disponibles 6 u 8 (*Roux et al. 1975; Roux 1980; Pizzi 1980, Santana et al. 1996*)

Mediante técnicas de análisis como ^{13}C -NMR y CP-MAS se han diferenciado cuatro estructuras básicas habituales en los extractos tánicos (*Ferreira y Bekker 1996; Hemingway 1989*) (figura 1.2), que difieren en el número de grupos hidroxilo que presentan en el anillo A y B. Se distinguen así:

- Profisetinidina, compuesta de resorcinol como anillo A y catecol como anillo B.
- Prorobinetinidina, con resorcinol en el anillo A y en el B pirogalol.
- Procianidina, compuesto por fluoroglucinol y catecol en los anillos A y B respectivamente.
- Prodelfinidina, compuesto por fluoroglucinol en el anillo A y pirogalol en el B.

Estas diferencias en la estructura, confieren a los taninos comportamientos característicos bien definidos. Así, por ejemplo se ha comprobado que los taninos con estructuras profisetinidina y prorobinetinidina son menos reactivos que los procianidina y prodelfinidina (Pizzi y Mittal 1994).

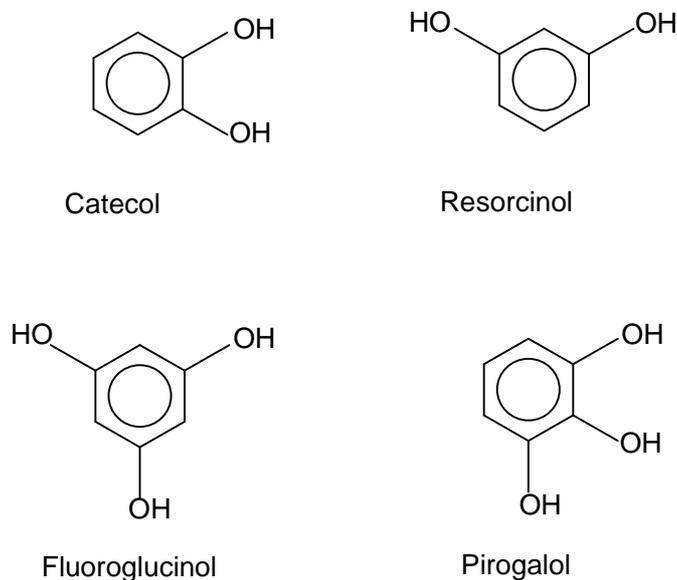


Figura 1.2. Estructuras posibles de los anillos A y B.

Pizzi et al. (1993) han identificado mediante C^{13} -NMR la estructura concreta de diversos taninos condensados. Según sus estudios, el extracto de mimosa estaría compuesto principalmente por moléculas del tipo profisetinidina/prorobinetinidina. Además, ha comprobado que hay elevada proporción de anillo B tipo pirogalol. El extracto de quebracho presenta unidades principalmente de profisetinidina/prorobitenidina con elevada proporción de anillos B de tipo catecol. Según Pizzi et al. (1993) este tanino además, presenta alto grado de ramificaciones a diferencia de los otros extractos. El tanino de pino presenta en cambio mayoritariamente unidades de procianidina.

Existen numerosos estudios en los que se analiza la composición química de los taninos mediante NMR. Dado que la espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) es también una técnica de gran relevancia para la caracterización química de los materiales y teniendo en cuenta la reducida bibliografía existente al respecto, se ha decidido analizar los grupos característicos presentes en la estructura química de los taninos empleados mediante esta técnica. Para ello, se han identificado las bandas características de los taninos empleados basándose tanto en la estructura descrita anteriormente por diversos autores como en el empleo de compuestos

modelo. Dichos compuestos modelo han sido la catequina (2-(3,4-dihidroxifenil)-3,4-dihidro-1-benzopiran-3,5,7-triol; 3,3',4',7-pentahidroflaveno), pirocatequina o catecol (1,2-dihidroxibenceno, pirocatecol o 1,2-bencenodiol), resorcinol (1,3-dihidroxibenceno, 1,3-bencenodiol o resorcina) cuyas formulas químicas se presentan en la figura 1.3. En las figuras 1.4-6 se presentan los espectros FTIR obtenidos para cada uno de los compuestos modelo.

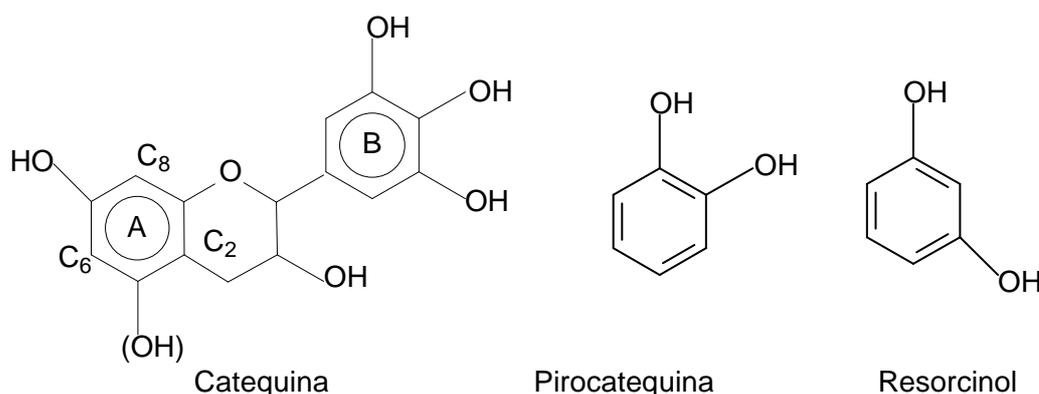


Figura 1.3. Estructura química de los compuestos modelo empleados para la caracterización de taninos.

Como se observa en la figura 1.4a, las bandas características de la catequina son las siguientes (Hummel y Scholl 1998, Soto et al. 2005):

- Banda a 3318 cm^{-1} característica de la vibración de tensión de grupos O-H de anillos aromáticos y no aromáticos.
- Banda a número de onda mayor de 3000 cm^{-1} característica de vibración de tensión de grupos C-H.
- Bandas desdobladas a 1600 y 1500 cm^{-1} , atribuibles a vibración de tensión C=C de anillo aromático.
- Banda a 1455 cm^{-1} característica de la vibración de tensión de C-H de CH₂.
- Banda a 1367 cm^{-1} debida a la vibración de tensión del grupo C-O-H de alcohol primario.
- Bandas a 1280 cm^{-1} y 1144 cm^{-1} características de vibración de tensión C-O aromático.
- Banda a 1024 cm^{-1} atribuible a la vibración de tensión C-O alifático.
- Bandas a número de onda menor de 900 cm^{-1} atribuibles a vibración de deformación fuera del plano de C-H.

En el espectro obtenido para la molécula de catecol (figura 1.4b) se observan las bandas características de anillo aromático (1600 y 1500 cm^{-1}), además de las

correspondientes a las bandas de hidroxilo (3300 cm^{-1}) y de la sustitución en *orto* (760 cm^{-1}). En el caso del resorcinol (figura 1.4c), el espectro es similar al del catecol, con la diferencia de las bandas de sustitución en meta (*Hummel y Scholl 1998*).

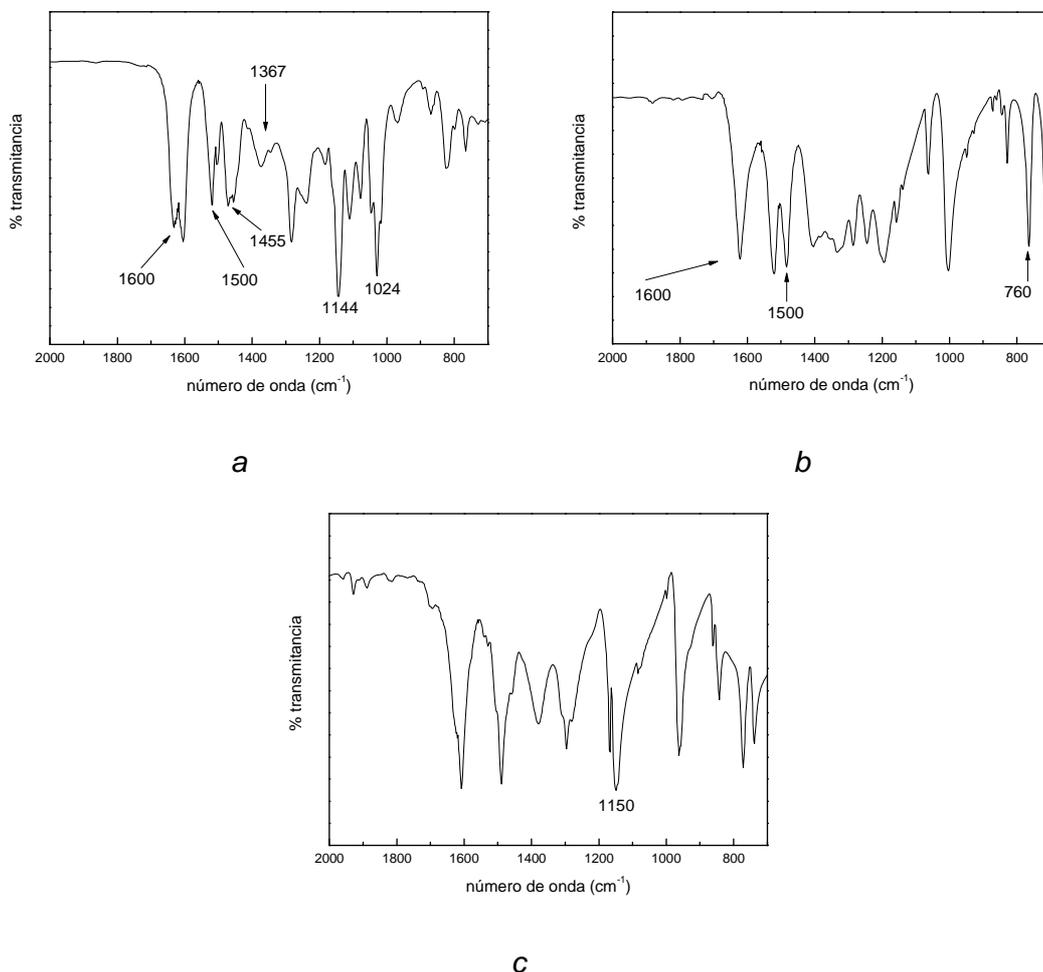


Figura 1.4. Espectros FTIR de compuestos modelo.
(a: catequina; b: pirocatequina o catecol; c: resorcinol).

Analizando estos espectros se han determinado las bandas atribuibles a cada uno de los grupos presentes en la molécula de flavonoide (figura 1.1) característica de los taninos condensados según se ha determinado por diversos autores empleando ^{13}C -NMR (*Harborne y Baxter 1999; Haslam 1989; Waterman y Mole 1984*). En la figura 1.5 se presentan los espectros obtenidos para los taninos condensados analizados. Como se puede observar estos taninos presentan bandas características en el rango de $1230\text{-}1290\text{ cm}^{-1}$ características de grupos éter cíclicos. Asimismo se observa la presencia de bandas en la zona de 1100 cm^{-1} atribuibles a vibraciones de tensión C-O de aromático y otras cercanas a 1020 cm^{-1} correspondientes a la vibración de tensión C-O de alifático (*Soto et al. 2005*). Además de las bandas de éter los espectros presentan banda a 1445 cm^{-1} , y otra en la zona $1615\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ característicos de los anillos bencénicos presentes en los extracto tánicos, tal y como presentan en su

publicación Nakagawa y Sugita (1999). En la tabla 1.4 se presentan más detalladamente las asignaciones de las bandas principales de los taninos condensados.

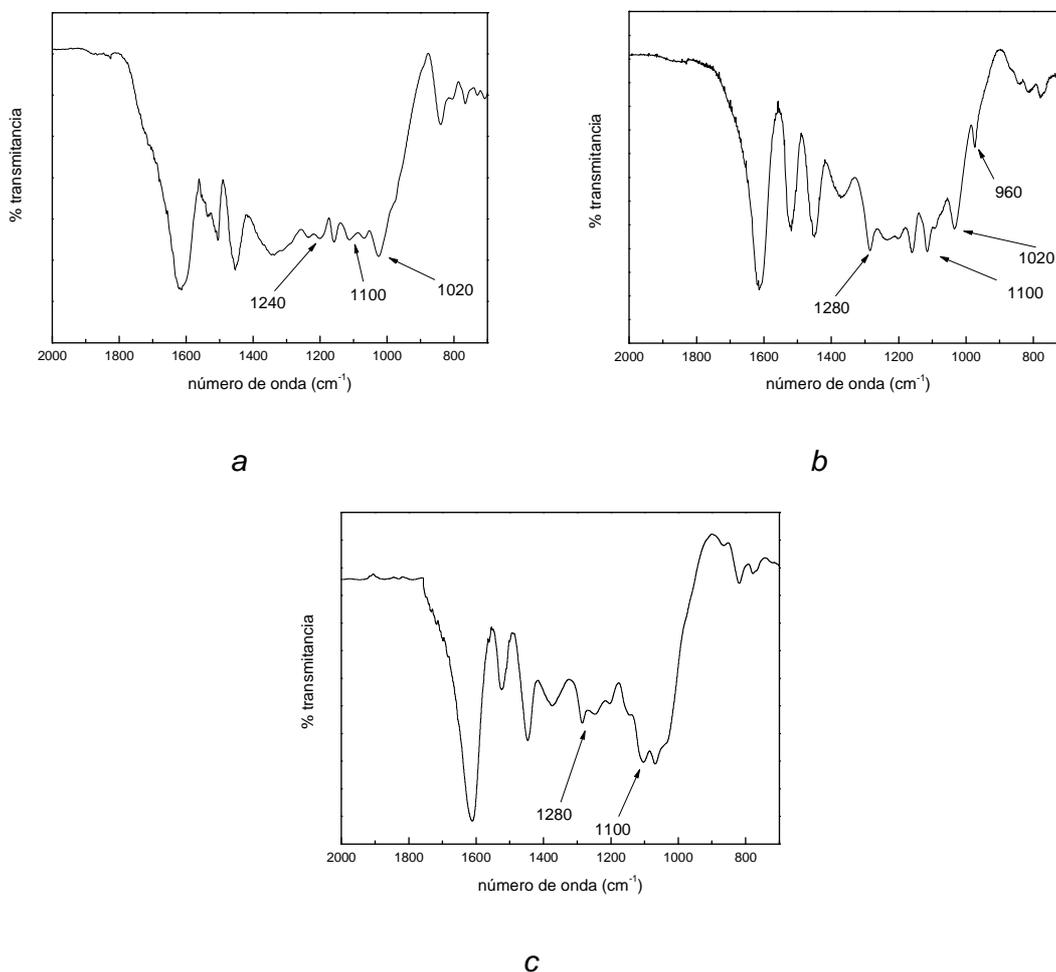


Figura 1.5. Espectros FTIR de los taninos condensados.
(a: mimosa; b: quebracho; c: pino).

A partir de los espectros obtenidos se ha realizado una comparación del contenido de resorcinol que presentan estos extractos (figura 1.6). Para ello, y teniendo en cuenta los resultados obtenidos por diversos autores (Chow y Steiner 1978; Pizzi y Daling 1980), se ha analizado la relación de intensidades de las bandas obtenidas a 1150 y 1200 cm⁻¹ (A1150/A1200). Según las publicaciones consultadas, la banda presente a número de onda de 1150 cm⁻¹ es característica de la molécula de resorcinol y la presente a 1200 cm⁻¹ se considera que es debida a otras moléculas fenólicas distintas de resorcinol.

Los resultados obtenidos al calcular las relaciones entre ambas bandas indican que el tanino de quebracho presenta mayor porcentaje relativo de anillo de resorcinol,

seguido del tanino de mimosa y de pino (relaciones A1150/A1200: 6,60, 1,62 y 0,89, respectivamente). Este resultado puede ser además comprobado por la presencia de banda a 960 cm^{-1} también característica de resorcinol (Chow *et al.* 1978; Pizzi y Daling 1980). Según se observa en los espectros obtenidos para los extractos, la banda de 960 cm^{-1} es claramente apreciable en el espectro de los taninos de quebracho y mimosa (con menor intensidad que en el espectro de quebracho) frente al de pino que no la presenta.

Este resultado concuerda con la estructura química de los extractos definida por diversos autores (Chow *et al.* 1978; Pizzi y Daling 1980) que han comprobado la presencia de anillo A de tipo resorcinol mayoritariamente en los taninos de mimosa y quebracho, no siendo así para el tanino de pino en la cual se ha observado la presencia mayoritaria de anillos de tipo fluoroglucínico.

número de onda (cm^{-1})	Asignación
3500	V* . tensión O-H de sistema con enlace de H intermolecular V. tensión C=C aromático
2926	V. tensión C-H
1600-1500-1450	V. tensión C=C
1340	V. flexión C-O-H alcohol 3º y flexión de C-O-H de alcohol 1º
1235	V. tensión C-O-C de éter cíclico
1200	V. torsión C-H
1150	V. tensión C-O alcohol 3º V. flexión O-H alcohol 3º
1115	Balanceo C-H
1067	V tensión C-O alcohol 1º
1025	V. flexión en el plano aromático
840	V. flexión C-H fuera del plano tetrasustituido y pentasustituido
665	Balanceo C-O-H

*V.: vibración

Tabla 1.4. Asignaciones de las principales bandas de los taninos condensados.

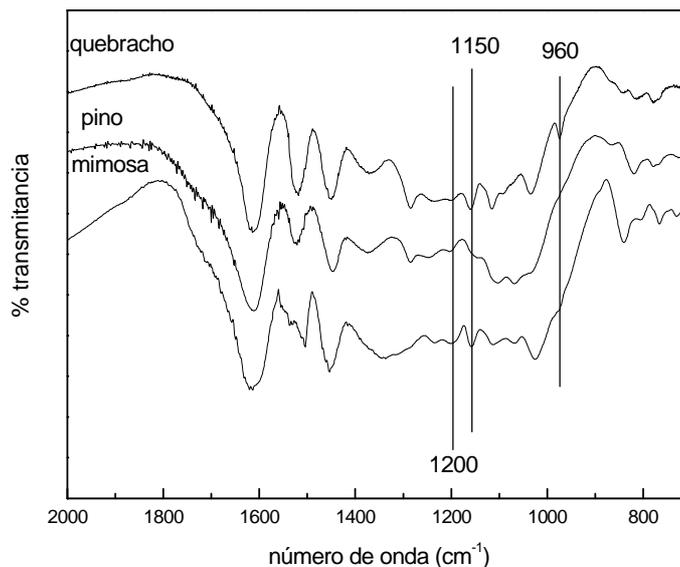


Figura 1.6. Análisis de las bandas de resorcinol de los espectros FTIR de los taninos de quebracho, mimosa y pino.

1.2.1.2. Taninos hidrolizables

Los taninos hidrolizables son ésteres, habitualmente formados por una molécula de azúcar (en general glucosa), unidos a un número variable de moléculas de ácidos fenólicos (ácido gálico o su dímero, el ácido elágico).

Los taninos de castaño se han clasificado dentro del grupo de elagitaninos por presentar mayoritariamente ésteres del ácido elágico (figura 1.7). Su estructura básica, propuesta por Gross (1992), se presenta en la figura 1.8.

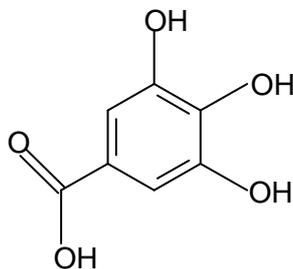


Figura 1.7. Estructura química del ácido gálico.

Los elagitaninos simples son ésteres del ácido hexahidroxidifenoico que evoluciona a la forma lactona o ácido elágico en solución acuosa (figura 1.9). Los enlaces intramoleculares para formar el ácido hexahidroxidifenoico son normalmente C₄-C₆, C₂-C₄ y C₁-C₆.

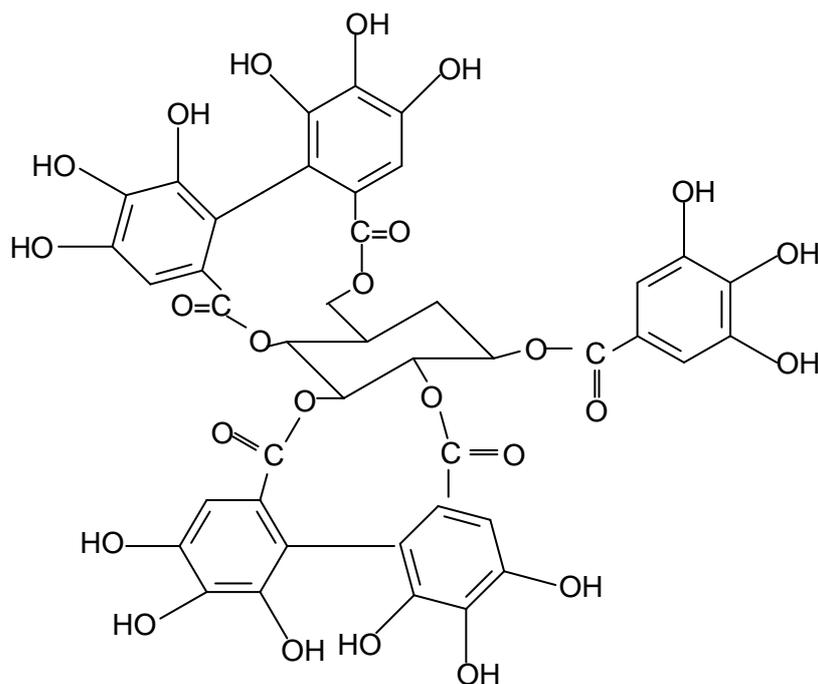


Figura 1.8. Estructura química de los elagitaninos (Gross 1992).

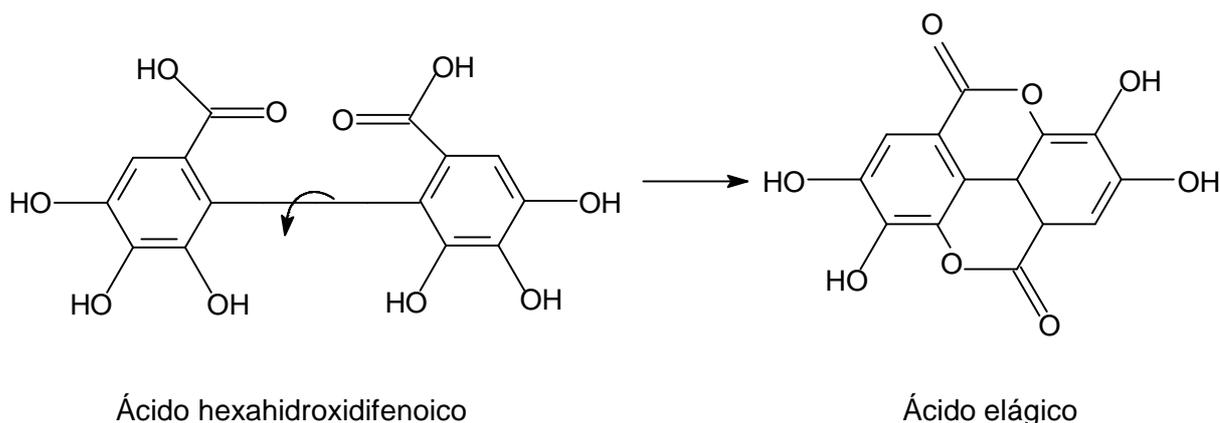


Figura 1.9. Mecanismo de obtención de elagitaninos.

Los estudios más relevantes sobre estos taninos han sido los realizados por Haslam (1981), dirigidos fundamentalmente a la determinación de las estructuras de los galotaninos simples. Más recientemente, Okuda et al. (1990) han caracterizado y clasificado los taninos hidrolizables más complejos.

La extracción de los taninos hidrolizables se puede realizar con diversos disolventes como hexano, diclorometano, metanol y agua (Okuda et al. 1990). A diferencia de los taninos condensados, los hidrolizables pueden presentar reacciones diversas en función del disolvente empleado. Así por ejemplo, una disolución acuosa de tanino a 60 °C es suficiente para liberar ácido gálico (Tedder et al. 1972) y a 100 °C los

elagitaninos se pueden descomponer dando lugar al ácido elágico (*Nishimura et al. 1986*).

La caracterización química de los taninos de castaño ha sido también realizada mediante FTIR. En la figura 1.10 se presentan los espectros obtenidos para ambos taninos. En este estudio se ha trabajado con dos tipos de extracto de castaño suministrados por la empresa Productos Agrovín S.A.: tanino Vinitanón (CV) y tanino Pasa (CP), que se diferencian fundamentalmente en el tipo de extracción siendo estas acuosa y en etanol, respectivamente.

Al comparar los espectros de los taninos de CP y CV se observa que, si bien presentan una banda característica similar (grupo éster) cercana a 1700 cm^{-1} , se pueden observar algunas diferencias tanto en el número de onda a la que aparecen las bandas como en la presencia de algunas bandas distintas. Concretamente, una banda ancha a 1710 cm^{-1} para el CP, en cambio, en el espectro de CV dicha banda está centrada a 1735 cm^{-1} . Aunque la banda de 1710 cm^{-1} es atribuible a la presencia de grupos ácido unidos a aromático (vibración de tensión C=O) no se puede descartar la presencia de grupos éster al igual que en el tanino de CV ya que la anchura de dicha banda indica la presencia de otros grupos que presentan vibraciones a números de onda mayores (1750 cm^{-1}). Asimismo, se observa que el espectro del tanino de CP presenta bandas a 1535 y 1030 cm^{-1} que están desplazadas en el espectro de CV a 1512 y 1040 cm^{-1} . Estas diferencias podrían ser atribuidas al diferente disolvente empleado en la extracción. Emplear metanol en la extracción podría afectar al menos de dos formas: que el tanino presente etanol residual o bien que tenga lugar la hidrólisis parcial del extracto, lo que conduciría a la formación de grupos etoxi, tal y como se muestra en la figura 1.11.

Además de dichas bandas, se observa que el tanino de extracción alcohólica presenta una banda de intensidad media a 1090 cm^{-1} , que en el caso del tanino Vinitanón es apenas un hombro. Esta banda podría ser atribuible a la vibración de tensión simétrica C-O-C de éster o de alcohol ya que coincide con la que presenta el etanol o bien a grupo éter (*Hummel y Scholl 1998*). Para confirmar la atribución de dicha banda se ha tratado de eliminar el posible etanol residual empleando secado a vacío a 25 °C , secado a vacío a 150 °C y mediante disolución en agua y posterior secado. En todos los casos, la banda en análisis permanece invariable lo que indica que dicha banda no puede ser atribuida a etanol remanente en el extracto sino que debe corresponder a la presencia de grupo etílico anclado en la molécula por formación de grupo etoxi. Este

resultado es similar al presentado por Mueller et al. (2001) en su análisis de taninos hidrolizables. Según Mueller et al. (2001), Tedder et al. (1972) y Porter (1989) al analizar la extracción de tanino hidrolizable con metanol a pH neutro concluyen que el metanol rompe los enlaces anillo-anillo mediante la formación de ésteres con grupos metoxi. En la figura 1.11 se presenta la estructura resultante propuesta en la extracción con etanol.

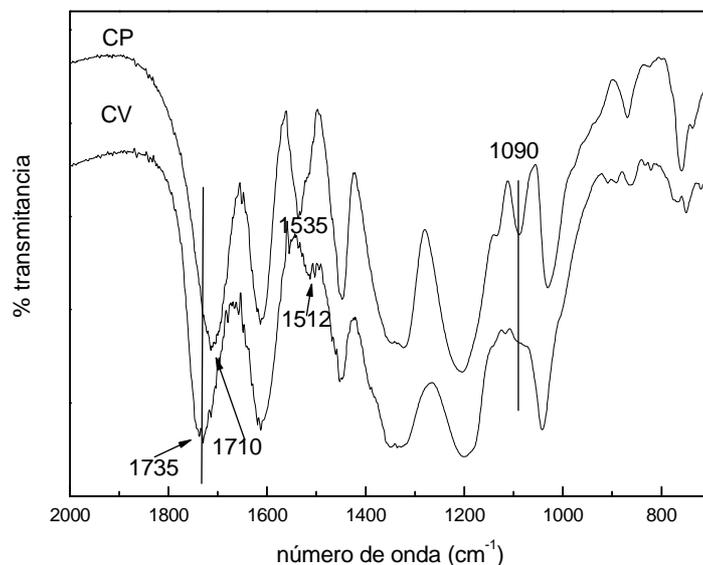


Figura 1.10. Espectros de tanino de castaño Pasa y Vinitanón.

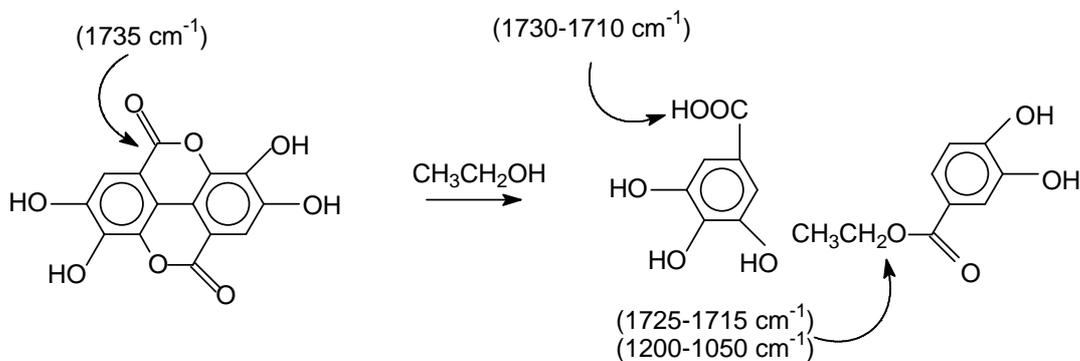


Figura 1.11. Formación de grupos etoxi en la extracción de tanino de castaño.

1.2.2. DETERMINACIÓN DE MASAS MOLECULARES

Las masas moleculares de los extractos tánicos comerciales empleados se han analizado mediante cromatografía de exclusión molecular (GPC). La técnica se describe en el capítulo *Técnicas Experimentales*. Para el análisis de los resultados obtenidos, debe considerarse que las muestras han sido disueltas en agua y filtradas

antes de ser inyectadas en el cromatógrafo.

Para comprobar el efecto del tipo de disolvente empleado como fase móvil se ha empleado tanto agua como la mezcla binaria agua/metanol (35/65). En la figura 1.12 se muestran como ejemplo las diferencias entre ambos sistemas para el tanino de mimosa. Según puede observarse, si bien los cromatogramas obtenidos con ambas fases móviles son similares, la resolución de los picos parece ser mayor en el caso en el que se ha empleado el sistema agua /metanol. Por ello, el análisis cuantitativo se ha realizado a partir de los cromatogramas obtenidos empleando como fase móvil agua/metanol.

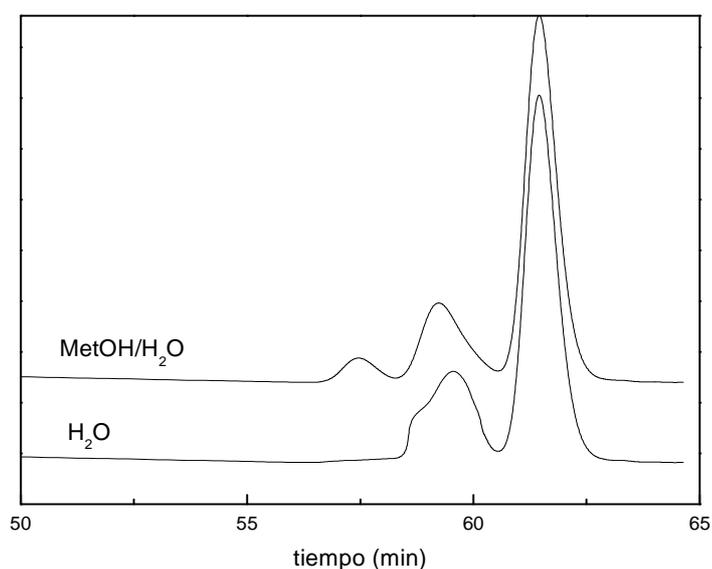


Figura 1.12. Cromatogramas GPC de tanino de mimosa con fase móvil agua y metanol/agua.

En la figura 1.13 se presentan los cromatogramas obtenidos para los taninos condensados de mimosa, quebracho y pino, así como el del monómero. En el análisis cualitativo que permiten los resultados, a priori se observa que el tanino de pino presentaría masas moleculares mayores que los otros taninos analizados.

En el cromatograma del tanino de mimosa se observan tres picos que corresponderían a unidades de catequina, dímeros y trímeros. El tanino de quebracho, en cambio es el que presenta menor masa molecular según la zona analizada. Estos resultados concuerdan con los grados de polimerización presentados por diversos autores. Concretamente, el tanino de pino presenta grados de polimerización mayores que el de mimosa siendo estos 11 y 4-5, respectivamente según Sealy-Fisher y Pizzi (1992), y 5,9 y 4,9, respectivamente según Fechtal y Rield (1993) y Thompson y Pizzi (1995).

Por otro lado, Nagakawa y Sugita (1999) afirman que los cromatogramas de GPC que obtienen para diversos taninos de mimosa y castaño presentan únicamente dos picos, resultado que coincide con el obtenido para el tanino de mimosa.

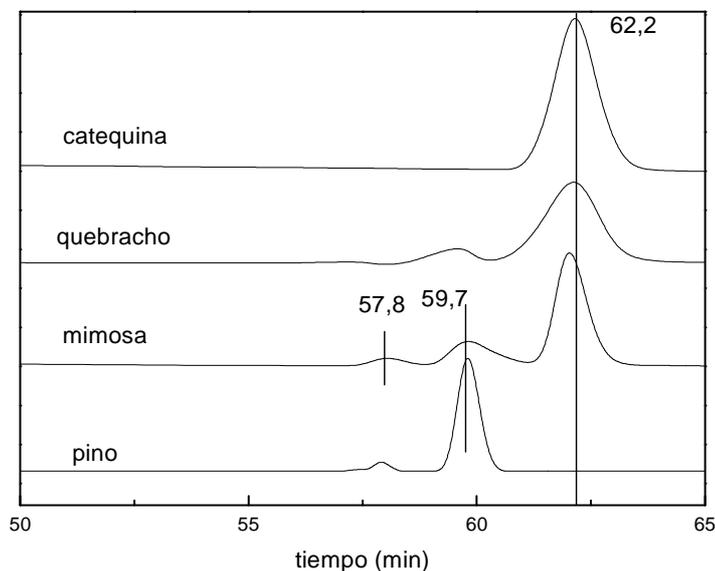


Figura 1.13. Cromatogramas GPC de taninos condensados y del monómero catequina.

Mediante GPC se pueden obtener masas moleculares referidas a un patrón asemejando el volumen hidrodinámico del compuesto a identificar al del patrón de masa molecular conocida. Al analizar compuestos solubles en disolventes como el agua o el metanol, el patrón más utilizado en la bibliografía suele ser polietilenglicol y de hecho Nakagawa y Sugita (1999) lo emplean en el análisis de las masas moleculares de diversos taninos. En esta tesis, debido a las considerables diferencias en la estructura química del polietilenglicol y los extractos tánicos y los errores a los que esta suposición llevaría, se ha empleado como referencia la molécula de catequina, la cual puede considerarse como monómero de las moléculas polifenólicas presentes en los extractos tánicos, aunque presente ligeras modificaciones en el número de grupos hidroxilo en función del tipo de tanino, como se ha descrito en apartados anteriores. Por ello, la determinación de las masas moleculares se ha realizado teniendo en cuenta la posición del pico de la catequina, monómero, a 59,4 min. De este modo, si se observa el cromatograma del tanino de mimosa, por ejemplo, el pico que presenta a 59,4 min debe corresponder a fracciones compuestas por una única unidad repetitiva, o lo que es lo mismo el grado de polimerización es 1. Los siguientes picos aparecen a 56,9 y a 55,2 min y se han supuesto que corresponden a dímeros y trímeros respectivamente. En la tabla 1.5 se presentan los resultados obtenidos al analizar el área relativa de los picos en los cromatogramas en los que se

ha empleado como fase móvil agua/metanol. Teniendo en cuenta estas áreas y la masa molecular a la que corresponde los picos del monómero, dímero y trímero, se ha determinado la masa molecular promedio.

EXTRACTO	Tiempo de retención (min)	Area relativa (%)	Masa molecular promedio (g/mol)
Catequina	62,2	100	290
Mimosa	57,8	11,9	467
	59,7	37,5	
	62,2	50,6	
Quebracho	59,2	25	363
	61,8	75	
Pino	57,8	10	610
	59,7	90	
CV	57,8	20	450
	59,7	15,0	
	61,5	65,0	
CP	57,8	15,0	623
	59,7	85,0	

Tabla 1.5. Tiempos de retención y masas moleculares promedio obtenidos por GPC.

Diversos autores han analizado las masas moleculares de los distintos taninos empleando diferentes técnicas. En la tabla 1.6 se recogen los resultados obtenidos y se comparan con los aportados por otros autores. Según se puede observar, los valores obtenidos en este estudio son similares con algunos de los presentados en bibliografía.

Al igual que indican Nakagawa y Sugita (1999), al comparar sus resultados con los de otros autores, es necesario considerar que tanto las diferencias en las técnicas de análisis como la influencia del origen de la planta y la diversidad de productos

obtenidos según los métodos de extracción, entre otros factores, son los responsables de la dispersión de resultados bibliográficos para cada uno de los extractos.

Además, la cromatografía de exclusión molecular requiere que las disoluciones sean filtradas con filtros de 0,45 μm antes del análisis para evitar que fracciones no disueltas o impurezas pudieran ser inyectadas en el equipo, lo que podría dañar gravemente las columnas cromatográficas. Este filtrado podrían eliminar fracciones de mayor masa molecular (Nakagawa y Sugita 1999). En algunas de las publicaciones se han empleado métodos muy distintos como crioscópicos y electrodiálisis. Todos estos factores influyen sobre las diferencias de masas moleculares obtenidas y bibliográficas, aunque no difieren significativamente.

EXTRACTOS	Ref. 1	Ref. 2	Ref. 3	Ref. 4-5	Ref. 6	Ref. 7	Ref. 8
Mimosa	467	432-603	1250	565	550-3250	900	1343-1406
Quebracho							
Sulfitado	363	369	910			1747	
Ordinario		1159	1950		900	1846	
Pino							
Sulfitado	610					1098	
Ordinario						1722	3200
Castaño	623	462	447-557		1550		

1. Douglas y Humphreys (1937); 2. Von Leyser y Pizzi (1990); 3. McLaughin et al. (1945); 4. Sugano (1979); 5. Sugano (1992); 6. Haslam (1966); 7. Yazaki y Hillis (1977); 8. Foo y Karchesy (1989).

Tabla 1.6. Masas moleculares promedio (g/mol) de los extractos tánicos obtenidos y resultados presentados en bibliografía.

Según concluyen Yazaki y Hillis (1980) la temperatura de extracción es también un factor determinante en la masa molecular de los extractos obtenidos debido a que el rendimiento de la extracción es mayor a temperaturas elevadas. Así por ejemplo, para el caso de extracción acuosa del tanino de pino, al variar las temperaturas de extracción de de 20 a 100 °C se pueden obtener extractos de pino de masas moleculares equivalentes en dextrano de 10^4 y 10^5 (Yazaki y Hillis 1980). La masa molecular se reduce considerablemente al realizar extracción con sulfitación ya que aumenta la fracción de masas moleculares menores de 1000 de un 37,6 a un 51,0 %,

respectivamente.

Asimismo, el disolvente empleado en la extracción influye en la medida de la masa molecular del tanino. Por ejemplo, según los resultados de Yazaki y Hillis (1980) para el tanino de mimosa, si la extracción se realiza con agua o con etanol, aunque mayoritariamente los extractos presentan masas moleculares menores a 1000, en el caso de la extracción acuosa se obtiene un 16,5 % de fracciones de masa molecular mayor de 10^6 , mientras que sólo un 1 % de fracciones de dicha masa molecular es soluble en etanol, reduciendo por tanto la masa molecular promedio.

Diversos autores han determinado la masa molecular del extracto de pino. En base a los análisis que se presentan en bibliografía, según el tipo de extracción, se obtienen mayores o menores masas moleculares. Así, Yazaki y Hillis (1977) obtienen masas moleculares de 8400 g/mol para la fracción soluble en metanol de tanino de pino extraído en agua a 80-85 °C. Markhan et al. (1973) determinan la masa molecular de la fracción soluble en agua a 100 °C mediante ultracentrifugación y obtienen masas moleculares de 25000-30000 g/mol. Otros autores como Roux et al. (1968) presentan masas moleculares de 1250-3000 g/mol. Ello hace patente la dispersión de resultados en función de la fracción extraída.

En este sentido, cabe destacar las diferencias de masas moleculares obtenidas al analizar los taninos de castaño. Según se ha mencionado anteriormente, el tanino CV se obtiene mediante extracción acuosa mientras que el tanino de CP es extraído empleando etanol como disolvente. Streit y Fengel (1994) presentan variaciones similares en la masa molecular del extracto de quebracho en función del disolvente empleado en la extracción. Según indican, esta diferencia es debida a que con disolventes alcohólicos se extraen fracciones de mayor masa molecular que con agua.

1.2.3. COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE LOS TANINOS

Por último se analiza en este apartado el comportamiento térmico de los taninos. Para su estudio se han realizado tanto ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) como de análisis termogravimétrico (TGA). Por ello este apartado se divide en dos partes. En la primera se analiza el comportamiento a bajas temperaturas (25-250 °C) y en la segunda se presentan los resultados del análisis de los taninos a altas temperaturas o de degradación (hasta 1000 °C)

1.2.3.1. Bajas temperaturas

La técnica de DSC ha sido empleada para el análisis de diversas reacciones con taninos por diversos autores. Por ejemplo, Garro et al. (1996, 1997a,b) caracterizan mediante DSC entre otras técnicas, las reacciones de pirogalol y ácido gálico con formaldehído. Más recientemente, Vazquez et al. (2005, 2006) emplean dicha técnica para el análisis del curado de resinas fenol-urea y fenol-formaldehído (resol).

Si bien esta técnica se ha empleado para el análisis de reacciones de reticulación de resinas modificadas con taninos o compuestos de bajo masa molecular, no se ha encontrado publicación alguna en la que se caractericen los extractos tánicos mediante esta técnica.

Se ha realizado el análisis mediante calorimetría diferencial de barrido del comportamiento térmico de los taninos. Para ello se han realizado diversos ensayos (figuras 1.14-15):

- Barridos dinámicos de 25 a 250 °C a 10 °C/min con tanino natural (con hasta un 10 % de humedad) (figura 1.14, curvas A).
- Isotermos a 100 °C durante 60 min a tanino previamente seco, tratando de eliminar el agua residual que pudiera contener (figura 1.15).
- Dinámico residual del isoterma anterior de 25 a 250 °C (figura 1.14, curvas B).

Es importante considerar que la naturaleza química de los taninos hace que estos materiales no lleguen a fundir sino que se degraden por efecto de la temperatura (Sowunmi et al. 1996).

En todos los termogramas de los extractos analizados (figura 1.14) se observa la presencia de endotermia a temperaturas del orden de 125 °C en el primer barrido dinámico que desaparece o disminuye considerablemente al secar los extractos. Por tanto la endotermia presente a estas temperaturas podría ser atribuída fundamentalmente a la presencia de agua en las muestras. Asimismo, se observa que el pico endotérmico presente a 125 °C en muestras analizadas previo al ensayo isoterma desaparece en el análisis tras el isoterma y se observa la aparición de otro a temperaturas mayores (en la zona de 175 °C, en función del tanino). Este hecho podría ser atribuido a la presencia de catequina o monómero (cristalino). De hecho, en el análisis de masas moleculares se ha comprobado la presencia de monómero en todos los extractos tánicos a excepción del tanino de pino.

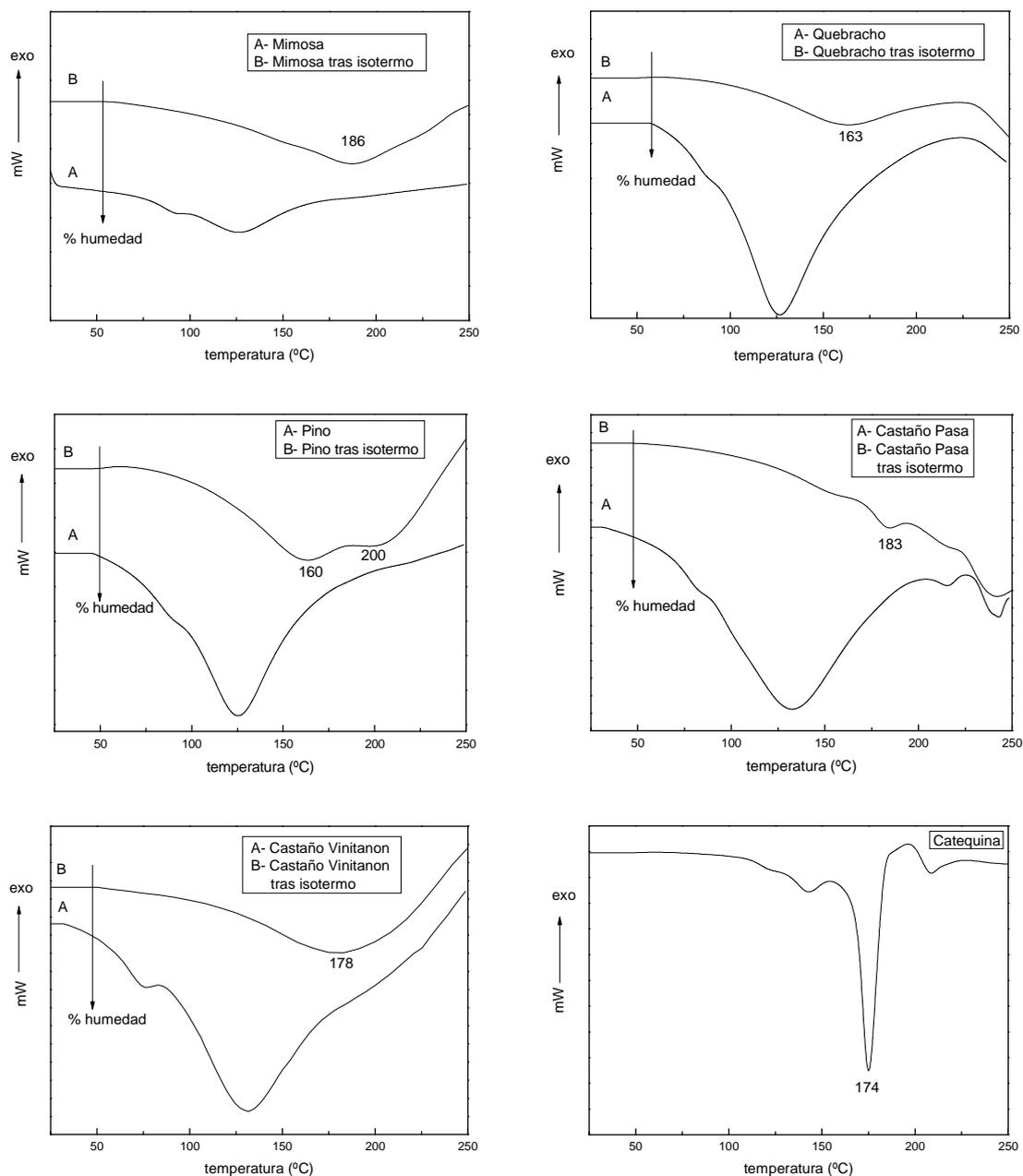


Figura 1.14. Termogramas DSC de: tanino de mimosa, tanino de quebracho, tanino de pino, tanino de castaño Pasa, tanino de castaño Vinitanon y catequina.

Como se observa en el termograma de la catequina (figura 1.14) hay un pico de fusión a 174 °C que coincide con la temperatura de fusión aportada en la ficha técnica del producto. Si los taninos presentan en su composición fracción de monómero, sería de esperar que esa fracción fuera patente en los termogramas de los taninos. De hecho en los termogramas de los taninos se observan endotermias a temperaturas en el rango de 165-185 °C.

Para poder comprobar o descartar si ello es debido a cristalinidad de los taninos se ha

realizado análisis mediante microscopía óptica con luz polarizada tanto de tanino en polvo como en forma de film tras disolverlo en agua. En la figura 1.16 se presentan las imágenes de los taninos de mimosa y castaño Vinitanón en polvo.

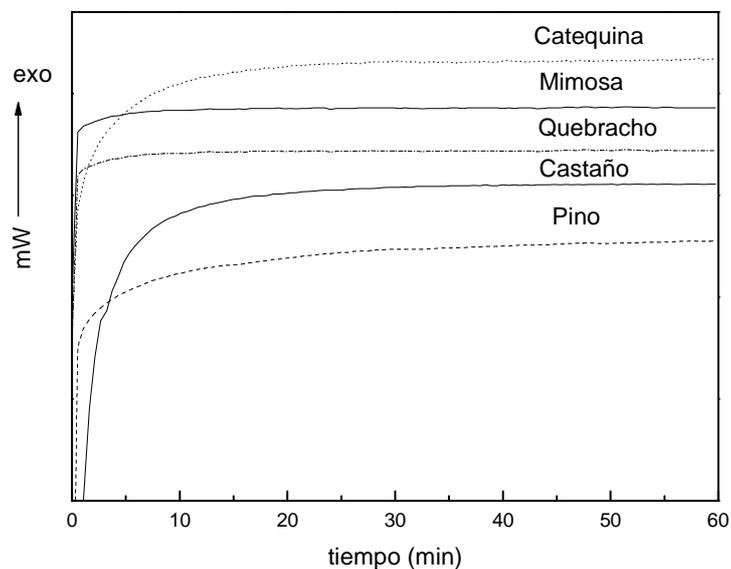
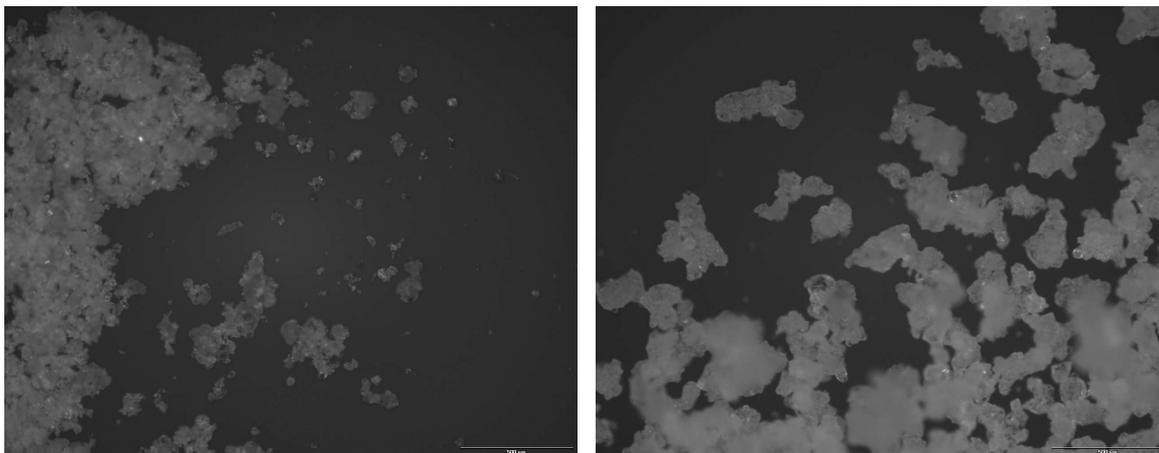


Figura 1.15. Barridos isotermos de taninos y catequina.



Mimosa

Castaño Vinitanón

Figura 1.16. Imágenes de microscopía óptica con luz polarizada de taninos de mimosa y castaño Vinitanón (5X).

Las partículas brillantes podrían atribuirse a priori a fracciones cristalinas. Para comprobar si son realmente atribuibles a cristales o no, se ha realizado un calentamiento de la muestra controlando en todo momento la muestra con microscopio. En las figuras 1.17a-c se presentan las imágenes obtenidas para film a distintas temperaturas. Según se observa, el calentamiento hasta 200 °C no hace desaparecer las partículas que podrían ser atribuidas a cristales. En la última imagen se presenta la muestra tras someterla 30 min a 220 °C. Al igual que en las imágenes

anteriores las partículas permanecen. Este resultado implica que el tanino no es cristalino y por lo tanto no funde. Este resultado concuerda con el presentado por Sowunmi et al. (1996) que afirman que la naturaleza química de los taninos hace que no lleguen a fundir sino que se degraden por efecto de la temperatura.

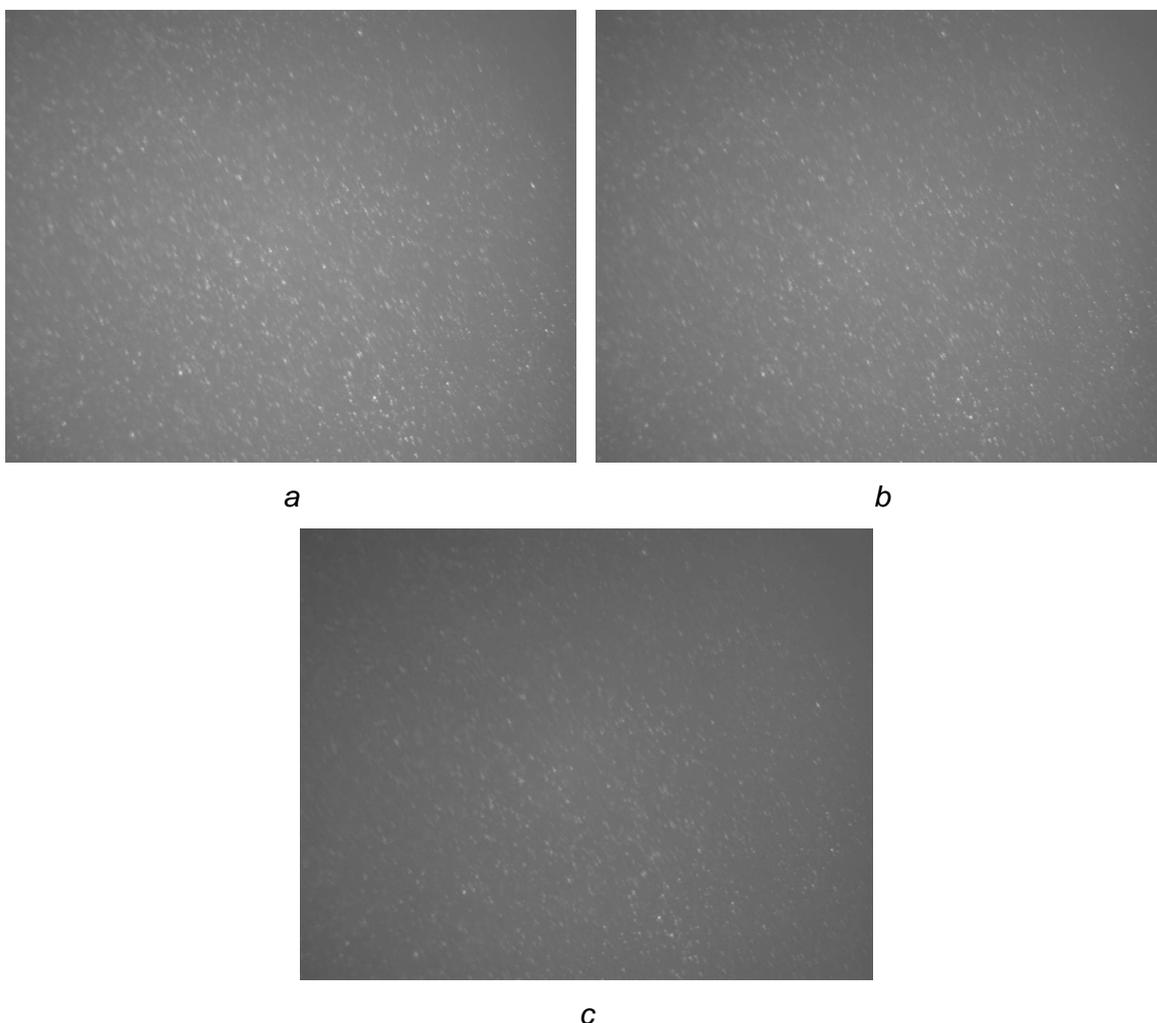


Figura 1.17. Imágenes de microscopía óptica con luz polarizada obtenidas a diferentes temperaturas. (a: 25 °C; b: 185 °C; c: 220 °C) (10X).

Por ello, dado que la endotermia presente en el rango de 165-185 °C no puede ser atribuida a la fusión de fracciones cristalinas de los extractos, podría ser debida a la eliminación de agua adsorbida en los taninos y que no ha sido eliminada durante el isoterma (100 °C). En el siguiente apartado se analizan los termogramas obtenidos en el análisis termogravimétrico. En la figura 1.18 se observa que pese a darse pérdida de masa mayoritariamente a 75-100 °C, la curva no se estabiliza hasta los 200 °C. Además, al analizar la desviación de la curva en los termogramas de DSC realizados tras isoterma se observa un comportamiento similar, es decir, desde los 75 °C la curva pierde la linealidad y alcanza un mínimo a temperaturas entre 165 y 185 °C.

1.2.3.2. Altas temperaturas. Degradación

Se presenta a continuación el comportamiento térmico de los extractos tánicos naturales analizando las temperaturas de degradación características. Para ello se han realizado barridos de 30 a 1000 °C en un equipo de análisis termogravimétrico. En la figura 1.18 se presentan los termogramas obtenidos.

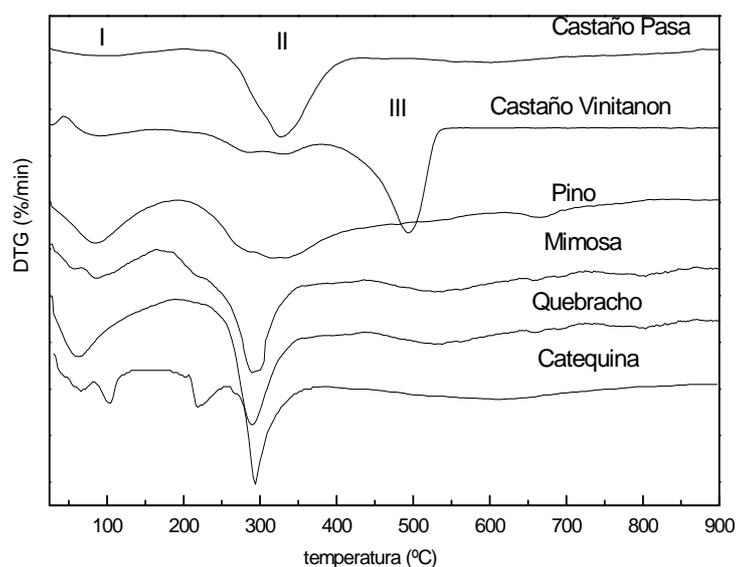


Figura 1.18. Velocidad de pérdida de masa de los extractos tánicos (10 °C/min).

Como puede observarse, en los termogramas obtenidos para los diversos taninos pueden distinguirse al menos tres zonas principales de degradación comunes en todos los extractos:

- Zona I: con máximo en temperaturas cercanas a 70 °C, atribuible a la pérdida del agua presente en los extractos
- Zona II: con máximo a unos 290-300 °C
- Zona III: con máximo en temperaturas cercanas a 500 °C

En el caso de los termogramas obtenidos para los taninos de castaño, la pérdida de masa que tiene lugar alrededor de 300 °C podría ser atribuida a la formación de CO₂ a partir de los grupos éster e hidroxilo (Garro y Rield 1997a, 1997b). El pico de pérdidas a 500 °C presente en el tanino de castaño Vinitanón correspondería a la oxidación de carbonos residuales (Garro y Rield 1997a, 1997b). Según se observa en las curvas de estos los taninos de castaño, el castaño Vinitanón presenta degradaciones en la zona III pero el castaño Pasa no. Las diferencias entre uno y otro tanino de castaño en la zona III podría atribuirse a los diferentes disolventes empleados en la extracción. Como ya ha sido definido previamente, la diferencia entre ambos taninos es la

presencia de mayor o menor porcentaje de no taninos debido a que el método de extracción empleado para cada uno de ellos es distinto. La extracción más selectiva (con etanol) da lugar al tanino de castaño Pasa. Dicho tanino presenta un porcentaje muy reducido de gomas y otros compuestos no-tanínicos. Este hecho parece reflejarse en el análisis termogravimétrico, debido a la ausencia de pérdida de masa en la zona III, a diferencia de lo que ocurre en el tanino de castaño Vinitanón. Por lo tanto, podría concluirse que la zona II de degradación es debida a la degradación propia de las moléculas polifenólicas de los taninos y la III a otros compuestos de alto masa molecular no-tanínicos.

En el caso de los taninos condensados (mimosa, pino y quebracho), las zonas de pérdida de masa coinciden con las obtenidas tanto para el compuesto modelo de catequina así como para los taninos hidrolizables, aunque la proporción de masa perdida, que indica el área del pico, sea distinta como era de esperar dada la diferente naturaleza química de los extractos. La diferencia que cabe destacar en ambos casos sería la asignación de la pérdida de masa de 300 °C, que en el caso de los taninos condensados debe ser atribuida a descomposición de los grupos éter presentes.

1.3. CONCLUSIONES

En este capítulo se han presentado las características físico-químicas fundamentales de los taninos empleados en el desarrollo de la presente tesis. Se pueden extraer las siguientes conclusiones principales:

- Los taninos dan disoluciones acuosas ácidas y relativamente viscosas en función del tanino.
- Los taninos se clasifican habitualmente en dos grupos en función de la naturaleza química: taninos condensados, que presentan grupos éter, y taninos hidrolizables, que presentan grupos éster, en su estructura química. Mediante FTIR se han podido diferenciar los taninos de mimosa, quebracho y pino, dentro de los condensados y los taninos de castaño, en el grupo de los hidrolizables.
- Los taninos condensados pese a tener características químicas comunes, presentan diferencias en el grado de sustitución de los anillos A y B. Se ha podido determinar que el tanino de quebracho presenta mayor porcentaje relativo de anillo tipo resorcinol que los taninos de mimosa y pino,

respectivamente. Estos resultados se corresponden con los presentados por diversos autores en bibliografía.

- La estructura química de los taninos de castaño comerciales caracterizados difiere en función del disolvente empleado para su extracción. A diferencia de lo que se observa en el análisis del tanino de castaño de extracción acuosa o castaño Vinitanón, al emplear etanol en la extracción (tanino de castaño Pasa), se forman grupos etoxi que generan la aparición de una nueva banda en FTIR a 1090 cm^{-1} .
- El análisis de masas moleculares indica que el tanino de pino presenta masas moleculares mayores que los taninos de mimosa y quebracho, respectivamente. En cuanto a los taninos hidrolizables se observa que la extracción con etanol con respecto a la acuosa favorece la obtención de extractos conteniendo mayor proporción de fracciones de mayor masa molecular.
- Mediante microscopía óptica se ha podido confirmar la naturaleza amorfa de los taninos.
- Los extractos tánicos analizados sufren degradaciones a partir de $225\text{ }^{\circ}\text{C}$, siendo máxima a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los diferentes métodos de extracción afectan también a la degradación de los taninos debido probablemente a la mayor o menor presencia de compuestos no tánicos (gomas, polisacáridos, ...).

1.4. BIBLIOGRAFÍA

- Adams B, Holmes E. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 54,1 (1935).
- Aranguren MI, Borrajo J, Williams RJJ. *Journal of Polymer Science. Part. A: Polymer Chemistry Edition* 20, 311 (1982).
- Baekeland LH. U.S. Pats. 939.966 (Nov. 15, 1909) y 942.852 (Dec. 12, 1909)
- Baeyer A. *Berichte* 5, 1095 (1872).
- Bender HL. *Modern Plastics* 30, 136 (1953).
- Bickley JC. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* 76, 1 (1991).
- Bisanda ETN, Ogola WO, Tesha JV. *Cement and Concrete Composites* 25, 593 (2003).
- Casiraghi G, Sartori G, Bigi F, Cornia M, Dradi E, Casnati G. *Makromolekulare Chemie* 182, 2151 (1981).
- Chow S, Steiner PR. *Holzforschung* 32, 120 (1978).

- Conner AH, River BH, Lorenz LFJ. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 6, 591 (1986).
- Dalton LK. *Australian Journal of Applied Science* 1, 54 (1950).
- Dalton LK. *Australian Journal of Applied Science* 4, 136 (1953).
- Dargaville TR, Guerzoni FN, Looney MG. *Journal of Polymer Science. Part. A: Polymer Chemistry* 35, 1399 (1997).
- De Bruyn PJ, Foo LM, Lim ASC, Looney MG, Solomon DH. *Tetrahedron* 53, 915 (1997).
- De Bruyn PJ, Lim ASC, Looney MG, Solomon DH. *Tetrahedron Letters* 35, 4627 (1994).
- De Bruyne T, Pieters L, Deelstra H, Vlietinck A. *Biochemical Systematics and Ecology* 27, 445 (1999).
- Dix B, Marutzky R. *Holz als Roh-und Werkstoff* 45, 457 (1987).
- Douglas GW, Humphreys FE. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* 21, 378 (1937).
- FAIR-CT95- 0137 *Natural Tannin-Based Adhesives for Wood Composite products of Low or no Formaldehyde Emission.* (1995).
- Fechtal M, Riedl B. *Holzforschung* 47, 349 (1993).
- Ferreira D, Bekker R. *Natural Product Reports* 13, 411 (1996).
- Foo LY; Karchesy JJ. *Chemical Nature of Phlobaphenes.* In: Hemingway RW; Karchesy JJ (Eds.): New York: Plenum Press (1989).
- Freudenberg K. *Die Chemie der Natürlichen Gerbstoffe.* Springer-Verlag, Berlin (1920).
- Gardziella A, Pilato LA, Knop A. *Phenolic Resins.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1999).
- Garro JM, Fechtal M, Riedl B. *Thermochemica Acta* 274, 149 (1996).
- Garro JM, Riedl B. *Journal of Applied Polymer Science* 65, 399 (1997a).
- Garro JM, Riedl B, Conner AH. *Holzforschung* 51, 235 (1997b).
- Gross GC. *Phenolic Metabolism in Plants.* Plenum Press, New York (1992).
- Hafizoğlu H, Holmbom B, Reunanen M. *Holzforschung* 56, 257 (2002).
- Harborne JB, Baxter H. *The Handbook of Natural Flavonoids.* Wiley, Chichester, U.K. (1999).
- Haslam E. *Chemistry of Vegetable Tannins.* Academic Press. London and New York. (1966).
- Haslam E. *Plant Polyphenols.* Cambridge University Press Cambridge. (1989).
- Haslam E. *Vegetable Tannins. The Biochemistry of Plants.* In: Com E (ed) Academic Press, New York 7, 52 (1981).

- Hatfield GR, Maciel GE. *Macromolecules* 20, 608 (1987).
- Hemingway R. *Chemistry and Significance of Condensed Tannins*. Plenum Press, New York 83, (1989).
- Hemingway RW, McGraw GH. *Agricultural and Food Chemistry* 28, 222 (1980).
- Hemingway RW. *Journal of Polyphenols* 96. Bordeaux (France) (1998).
- Hergert HL. *Adhesives from Renewable Resources, ACS Symposium Series* 385. RW Hemingway, AH Conner, SJ Brahman, eds. American Chemical Society, Washington, D.C. (1989).
- Hon DNS, Shiraishi N. *Wood and Cellulosic Chemistry*. Marcel Dekker Inc (2001).
- <http://www.halox.com>.
- Huang J, Xu M, Gem Q, Lin M, Lin Q, Chen Y, Chu J, Dai L, Zou Y. *Journal of Applied Polymer Science* 97, 652 (2005).
- Hummel DO, Scholl F. *Atlas of Polymer and Plastics Analysis*. Carl Hanser Verlag Munich (1998).
- ISO 10082:1999. *Plastics, Phenolic resins. Classification and test methods*.
- Kaspar HRE, Pizzi A. *Journal of Applied Polymer Science* 59, 1181 (1996).
- Knop A, Pilato LA. *Phenolic Resins: Chemistry, Applications and Performance*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1985).
- Kopf P, Wagner E. *Journal of Polymer Science. Part.A Polymer Chemistry* 11, 939 (1973).
- Kulvik E. *Adhesives Age* 19, 19 (1976)
- Kumar R, Vaithyanathan S. *Animal Feed Science and Technology* 30, 21 (1990).
- Lederer L. *Journal für praktische Chemie* 50, 222 (1894).
- Lim AS, Solomon DH, Zhang X. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 37, 1347 (1999).
- Lim ASC, Solomon DH, Zhang X. *Journal of Applied Polymer Science* 37, 1347 (1999).
- Manasse O. *Berichte* 27, 2409 (1894).
- Markham KR, Porter LJ. *New Zealand Journal Science* 15, 751 (1973).
- Markovic S, Dunjic B, Zlatanovic A, Djonlagic J. *Journal of Applied Polymer Science* 81, 1902 (2001).
- Martinez S, Stern I. *Applied Surface Science* 199, 83 (2002).
- Martínez Luzardo F. "*Obtención, caracterización y uso industrial de taninos vegetales contenidos en la corteza de cinco especies forestales que crecen en Cuba*". PhD Thesis. CNIC (1989).
- Masson G, Puech JL, Moutounet M. *Phytochemistry* 37, 1245 (1994).

- Matamala G, Smeltzer W, Droguett G. *Corrosion Science* 42, 1351 (2000).
- McLaughlin GD, Theis ER. *The Chemistry of Leather Manufacture. American Chemical Society Monograph* N° 101, Reinhold New York (1945).
- Meikleham NE, Pizzi A, Stephanou A. *Journal of Applied Polymer Science* 54, 1827 (1994).
- Meikleham NE, Pizzi A. *Journal of Applied Polymer Science* 53, 1547 (1994).
- Morgan G. *Chemistry and Industry* 57, 9 (1938).
- Mueller-Harvey I. *Animal Feed Science and Technology* 91, 3 (2001).
- Nakagawa K, Sugita M. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* 83, 261 (1999).
- Nishimura H, Nonaka GI, Nishioka I. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 34, 3223 (1986).
- Nonaka G. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 61, 357 (1989).
- Okuda T, Yoshida T, Hatano T. *Heterocycles* 30, 1195 (1990).
- Pizzi A, Daling GME. *Holzforschung und Holzverwertung* 32, 39 (1980).
- Pizzi A, Mittal KL. *Handbook of Adhesive Technology*, Ed. Marcel Dekker, New York (1994).
- Pizzi A, Roux DG, *Journal of Applied Polymer Science* 22, 1945 (1978a).
- Pizzi A, Scharfetter HO. *Journal of Applied Polymer Science* 22, 1745 (1978b).
- Pizzi A, Tekely P. *Journal of Applied Polymer Science* 56, 1645 (1995).
- Pizzi A, Von Leyser EP, Valenzuela J, Clark JG. *Holzforschung* 47, 168 (1993).
- Pizzi A. *Forest Products Journal*, 28, 12 (1978).
- Pizzi A. *Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry* 18, 247 (1980).
- Porter LJ. *Methods in Plant Biochemistry: Plant Phenolics*. Vol 1. Tannins. In: Harborne JB (Ed). Academic Press, London. (1989).
- Plomley KF. *Australian Journal of Applied Science* 10, 497 (1959).
- Plomley KF. *CSIRO Division Forest Production Technology* 39, 16 (1966).
- Productos Agrovin S.A. <http://www.agrovin.com>. Ficha técnica Tanino al alcohol "Pasa" 1997.
- Roux DG, Ferreira D, Botha JJ. *Forest. Products. Journal* 26, 27 (1980).
- Roux DG, Ferreira D, Botha JJ. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 28, 216 (1980).
- Roux DG, Ferreira D, Hundt HKL, Malan E. *Applied Polymer Symposium* 28, 335 (1975).
- Roux DG. *Journal of Society of Leather Technologists* 37, 259 (1953).
- Roux DG. *Leather Industries Research Institute* 48, 1968.

- Saayman HM, Oatley JA. *Wood Adhesives from Wattle Bark Extract. Conference on Wood Gluing*, IUFRO Madison (1975).
- Samil A, Alma MH, Acemioğlu B. *Journal of Applied Polymer Science* 98, 2450 (2005).
- Santana MA, Baumann MG, Conner D. *Holzforshung* 49, 146 (1995).
- Santana MAE, Baumann MGD, Conner AH. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 16, 1 (1996).
- Schürman BL, Vogel L. *Journal of Materials Science* 31, 3435 (1996).
- Sealy-Fisher VJ, Pizzi A. *Holz als Roh- und Werkstoff* 50, 212 (1992).
- Sekaran G, Thamizharasi S, Ramasami T. *Journal of Applied Polymer Science* 81, 1567 (2001).
- Sellers T, Miller GD. *Forest Products Journal* 54, 296 (2004).
- Soto R, Freer J, Baeza J. *Bioresurce Technology* 96, 95 (2005).
- Sowunmi S, Ebewele O, Conner AH, River BH. *Journal of Applied Polymer Science* 62, 577 (1996).
- Stiasny E. *Collegium* 509, 483 (1912).
- Streit W, Fengel D. *Phytochemistry* 36, 2 (1994).
- Streit W, Fengel D. *Holzforshung* 48, 361 (1994a).
- Soto R, Freer J, Baeza J. *Bioresurce Technology* 96, 95 (2005).
- Sugano E. *Hikaku Kaganu* 24, 205 (1979).
- Sugano E. *Japanese Association of Leather Technologist, Leather Science and Technology*, New Publication *Leather Science* 54 (1992).
- Tahir PMD, Musgrave OC, Ashaari Z. *Holzforshung* 56, 267 (2002).
- Tedder JM, Nechvatal A, Murray AW, Carnduff J. *Basic Organic Chemistry, Natural Products*. Wiley, London (1972).
- Theis M, Grohe B. *Holz als Roh- und Werkstoff* 60, 291 (2002).
- Thompson D, Pizzi A. *Journal of Applied Polymer Science* 55, 107 (1995).
- Vazquez G, González J, López F, Antorrena G. *Holz als Roh- und Werkstoff* 60, 88 (2002).
- Vazquez G, Gonzalez J, Antorrena G. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 84, 651 (2006).
- Vazquez G, Lopez F, Gonzalez J, Antorrena G. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 82, 143 (2005).
- Von Leyser E, Pizzi A. *Holz als Roh- und Werkstoff* 48, 25 (1990).
- Von Euler H, Holmberg G. *Kunststofftech u. Kunststoffanwend* 10, 62 (1940).
- Walker JF. *Formaldehyde*. 19. Ed. Robert E. Krieger Publishing Co. New York (1975).

- Waterman PG, Mole S. *Analysis of Phenolic Plant Metabolites*. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1994).
- Weinges K, Kaltenhauser W, Marx HD, Naden E, Perner J, Seiler D. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 711, 184 (1968).
- Yalinkilic MK, Gezer ED, Takahashi M, Demirci Z, Ilhan R, Imamura Y. *Holz als Roh- und Werkstoff* 57, 351 (1999).
- Yazaki Y, Hillis WE. *Holzforschung* 31, 20 (1977).
- Yazaki Y, Hillis WE. *Holzforschung* 34, 125 (1980).
- Zhang X, Potter AC, Solomon DH. *Polymer* 39, 1967 (1998).

CAPÍTULO 2
ANÁLISIS DE LA REACTIVIDAD DE TANINOS

2.1. INTRODUCCIÓN

Los taninos son solubles en agua y presentan diversos comportamientos en función del pH de la disolución. Codorniu et al. (2000) han analizado mediante modelación computacional el efecto del disolvente sobre la estructura monomérica y dimérica de los taninos de mimosa (robinetidinol) y pino (catequina) (figura 2.1). Según sus resultados, el monómero de robinetidinol presenta su más baja energía de asociación con la inclusión de una molécula de agua en su entorno, lo que evidencia la elevada solubilidad de este compuesto ya que, según indican los autores, la esfera de solvatación se cubre con muy poca cantidad de solvente. El de catequina presenta en cambio su menor energía de asociación con la quinta molécula de agua, lo que implica que son necesarias más moléculas de agua que en el caso de robinetidinol y por lo tanto la solubilidad del tanino de mimosa es sensiblemente menor que la del tanino de pino, aunque en ambos casos los taninos son solubles.

En el estudio de Codorniu et al. (2000) se analiza también la tendencia de los dímeros (4-6 o 4-6') a interactuar con las moléculas de agua. Según sus estudios, el agua formaría puentes de hidrógeno con uno u otro grupo hidroxilo de la molécula de tanino dependiendo de la especie. Concretamente, han observado que en los dímeros del tanino de la especie pino, la interacción de las moléculas de agua se da preferencialmente con los grupos hidroxilo del anillo B. En cambio, en el dímero del tanino de mimosa, se forman puentes de hidrógeno tanto con los hidroxilos del anillo B, como con el de la posición 7 e incluso con el del heterociclo según sean dímeros 4-6 o 4-6'.

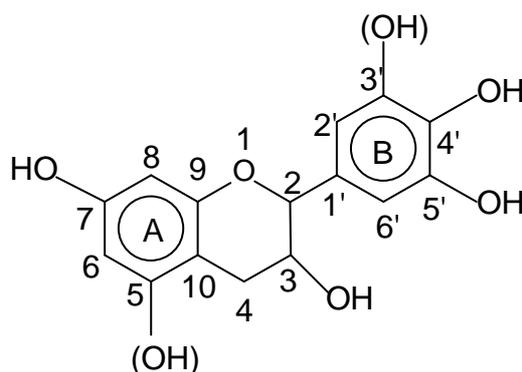


Figura 2.1. Estructura química de catequina y robinetidinol (sin OH de C3' en anillo B y de C5 de anillo A, respectivamente).

Además de las diferencias en el grado de solvatación de uno y otro tanino, se han observado diferencias en el comportamiento de las disoluciones de taninos a distintos pH. A pH menor que 8 los taninos forman disoluciones estables a diferencia de lo que

ocurre a pH básico mayor de 8 en el cuál ocurre un aumento de viscosidad por la reacción de autocondensación. La autocondensación tiene lugar cuando una unidad de tanino interacciona con otra. Esta reacción tiene lugar en medio básico ya que la base es capaz de dar lugar a la apertura del heterociclo de pirano y favorecer la formación de enlaces C₂-C₈ mayoritariamente y C₄-C₈ y C₄-C₆ en menor proporción (Pizzi 1981, Steenkamp et al. 1985, Steynberg et al. 1986) (figura 2.2). A pesar de que la reacción de autocondensación genera un aumento importante de la viscosidad de la disolución, no se da gelificación ni por lo tanto reticulación, por lo que el polímero formado es soluble. La velocidad y el grado de autocondensación están determinados por la estructura del tanino y la presencia de catalizadores como la sílica (SiO₂) (Meikleham et al. 1994).

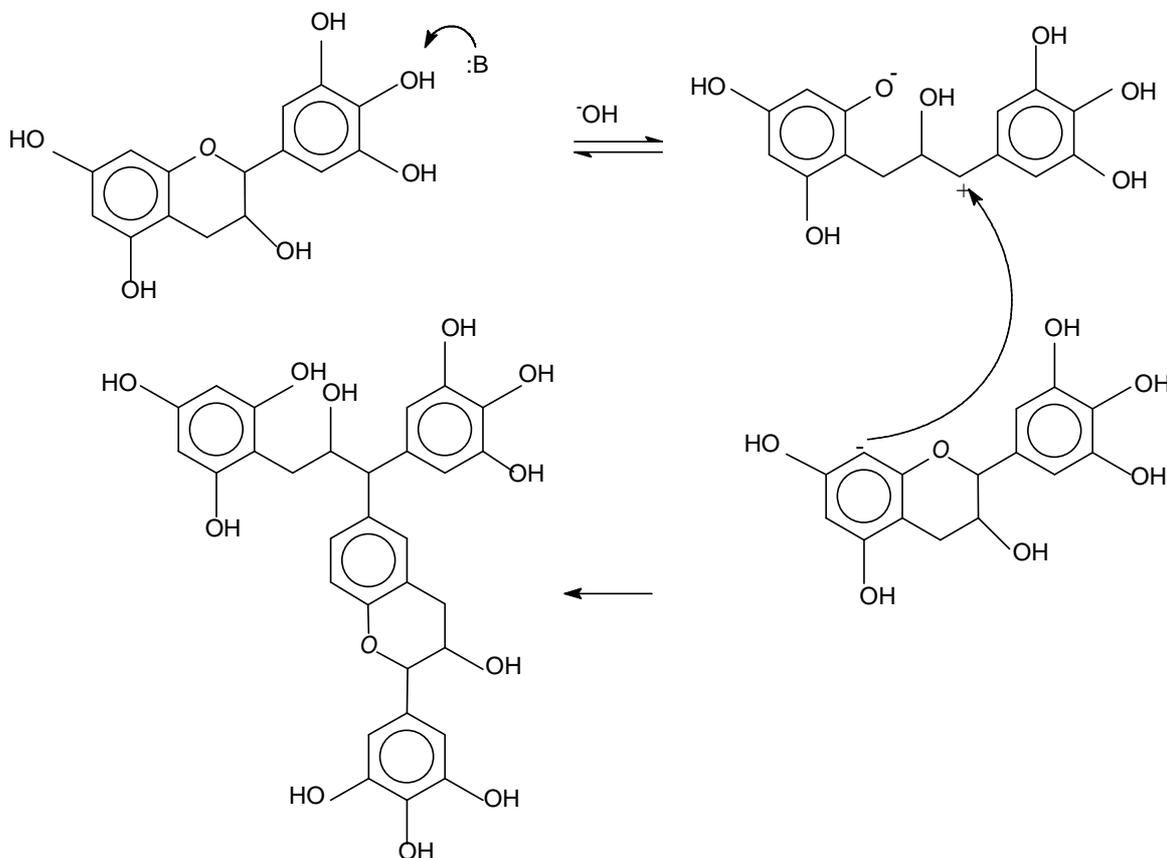


Figura 2.2. Mecanismo de autocondensación.

De cara al curado de resinas fenólicas, la hexamina se ha empleado tradicionalmente como agente entrecruzante de resinas de tipo novolaca (Gardziella et al. 1999) y diversos autores la han utilizado también como agente de curado en adhesivos basados en taninos (McLean y Gardner 1952, Pizzi 1993, Theis y Grohe 2002, Mosiewicki et al. 2004, Sellers y Miller 2004). El comportamiento de la hexamina varía según el pH del medio. De este modo, puede descomponerse en formaldehído y

amoniaco o en formaldehído y trimetilamina según sea pH ácido o básico, respectivamente (Meyer 1979; Walker 1964). Además del pH la reactividad de la molécula con la que reacciona también es un factor determinante. Cuando la reacción tiene lugar entre fenol y hexamina, como ocurre en las resinas fenólicas convencionales, se obtienen grupos tribencil-, dibencil- y monobencilamina formados a partir de la descomposición total de la hexamina en formaldehído y amoniaco. Estos grupos evolucionan a metileno en condiciones de 100 °C y 2 h formando así dihidroxifenil metanos y oligómeros con eliminación de amoniaco (Sojka et al. 1981, Hatfield y Maciel 1987) o a partir de 160 °C (Pizzi et al. 1995). En cambio, según demuestran los estudios de Pizzi y Tekely (1995, 1996) y Pichelin et al. (1999), cuando la hexamina reacciona con moléculas fenólicas más reactivas como resorcinol o polifenólicas como las presentes en los extractos tánicos, la velocidad de la reacción no permite que la descomposición total de la hexamina en formaldehído y amoniaco ocurra. Por ello, la reacción tiene lugar a través de compuestos intermedios de reacción. En la figura 2.3. se presentan algunos de los compuestos intermedios detectados mediante ^{13}C -NMR por Pichelin et al. (1999).

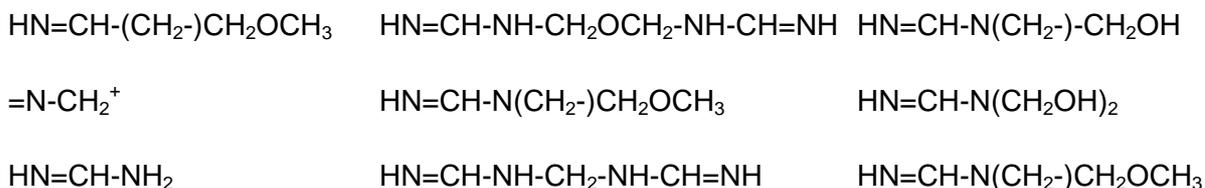
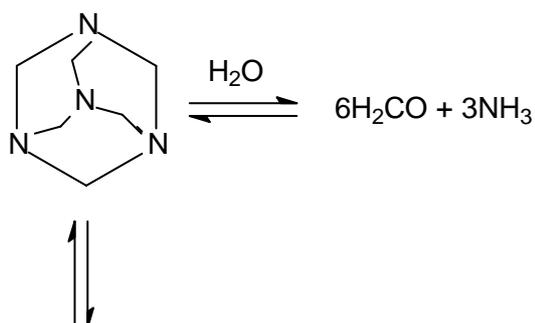


Figura 2.3. Posibilidades de descomposición de la hexamina.

Las disoluciones acuosas de tanino-hexamina presentan además la peculiaridad de formar “geles” o complejos instantáneos a pH entre 4 y 6 a temperatura ambiente (Pizzi 1994, Pizzi y Tekely 1996, Pichelin et al. 1999). Este complejo se obtiene como consecuencia de las interacciones físicas entre la carga positiva del nitrógeno protonado de la hexamina con los hidroxilos de la molécula de flavonoide (figura 2.4).

Según los resultados de Pichelin et al. (1999) el “gel” es visible no sólo en disoluciones acuosas, sino también con mezclas metanol/agua y THF/agua. En otros disolventes como THF o en trietilamina las interacciones con el disolvente son más fuertes, lo que resulta en que el complejo se mantiene en disolución y no es visible como en agua. La formación del “gel” genera en el medio un importante aumento de la viscosidad además del cambio de color (se aclara con respecto a la disolución de sólo tanino). El gel puede dar lugar a emulsión mediante adición de pequeñas cantidades de agua y fuerte agitación. Esta emulsión es estable durante más de tres semanas sin variaciones de viscosidad ni endurecimiento por reacción (Pizzi 1994).

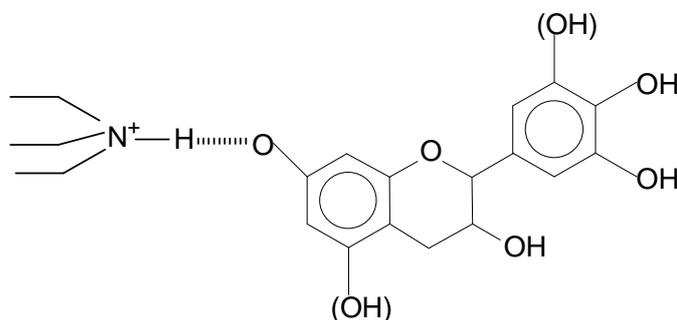


Figura 2.4. Interacciones flavonoide-hexamina.

El objetivo de este capítulo es el análisis de las reacciones que tienen lugar a distintos pH entre varios taninos condensados (mimosa, quebracho y pino) e hidrolizables (tanino de castaño) y el agente de curado hexamina. Para ello, se han realizado ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la determinación de las velocidades de reacción aparente, calculadas a partir de los parámetros cinéticos obtenidos empleando la ecuación de Kissinger. Los ensayos realizados han sido en todos los casos barridos dinámicos entre 25 y 250 °C a distintas velocidades de reacción de sistemas tanino-hexamina (10 % en peso) partiendo de disoluciones acuosas de tanino al 40 % en peso y ajustando el pH en cada caso con HCl o NaOH. Se han empleado cápsulas de media presión tipo Viton®. Asimismo, se han analizado las estructuras químicas formadas mediante FTIR.

Por otro lado, se han analizado y comparado los tiempos de gelificación de cada uno de los sistemas obtenidos a 100 °C en baño termostático de aceite. Por último, empleando tanto DSC como ensayos de solubilidad, se ha comprobado la existencia de reacciones de autocondensación a pH básico.

Las características específicas de los equipos empleados se presentan en el capítulo *Técnicas Experimentales*.

MODELO CINÉTICO DE KISSINGER

La técnica de DSC se emplea habitualmente para el estudio de las reacciones químicas de los materiales. El principio básico en el análisis de polímeros termoestables es que dicha técnica permite relacionar el flujo de calor (dH/dt) con la velocidad de reacción ($d\alpha/dt$):

$$\frac{dH}{dt} \propto \frac{d\alpha}{dt} \quad (2.1)$$

Todos los modelos cinéticos parten de la misma ecuación básica que relaciona la velocidad de reacción a una temperatura constante como función de la concentración de reactivos a través de una constante de velocidad k ,

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (2.2)$$

donde α es la conversión o extensión de la reacción, k la constante de velocidad y $f(\alpha)$ se asume independiente de la temperatura. Cuando las reacciones son de orden n y no autocatalíticas, la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de reactivos y se expresa como:

$$k(T) = Z \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.3)$$

donde Z es el factor pre-exponencial o factor de frecuencia de Arrhenius (1/s), E_a la energía de activación (J/mol), R la constante de los gases (8,31 J/mol K) y T la temperatura absoluta (K).

Combinando las ecuaciones 2.2 y 2.3 se obtiene la ecuación completa para reacciones de orden n :

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (2.4)$$

Para determinar los parámetros cinéticos se distinguen tres métodos: los basados en ensayos a una única velocidad de reacción, los basados en múltiples velocidades de reacción y los métodos isoterms. Mediante métodos dinámicos es posible llevar a cabo el estudio de la cinética en un rango de temperaturas en el que ocurren las reacciones. En procesos isoterms, puede ocurrir que la reacción no termine o que comience antes de alcanzar la temperatura de análisis.

Por ello, en esta tesis se ha empleado el método de Kissinger (1957) basado en múltiples velocidades de reacción.

El método de múltiples temperaturas de reacción más común es el de Ozawa (1965, 1970) que se basa en la siguiente relación entre la energía de activación y la velocidad de calentamiento (β). Rescribiendo la ecuación 2.4:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)Z \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.5)$$

Si la temperatura de la muestra se varía controladamente en función de la velocidad de calentamiento, la variación de la conversión puede ser relacionada con la temperatura:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (2.6)$$

La velocidad de calentamiento se define como $\beta = dT/dt$ por lo que la ecuación 2.6 se puede describir como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \quad (2.7)$$

Combinando las ecuaciones 2.5 y 2.7 resulta

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = f(\alpha)Z \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.8)$$

y reordenando la ecuación 2.8:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{Z}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (2.9)$$

Integrando la ecuación en el intervalo T_0 , correspondiente al grado de conversión α_0 , a la temperatura del pico T_p , donde $\alpha = \alpha_p$ se obtiene:

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{Z}{\beta} \int_{T_0}^{T_p} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \cong \frac{ZE}{\beta R} p(E/RT) \quad (2.10)$$

donde $p(E/RT)$ es la ecuación definida por Doyle (1960).

Despejando de la ecuación 2.10 se obtiene:

$$p(E_a / RT) = \frac{R}{E_a} \int_{T_0}^T \exp \frac{-E_a}{RT} dT \quad (2.11)$$

En este modelo se asume que Z , E_a y $f(\alpha)$ son independientes de la temperatura. Además, si T_0 es pequeña, es razonable considerar que $\alpha_0=0$. La función polinómica cumple la siguiente aproximación cuando el término (E_a/RT) adquieren valores entre 20 y 60:

$$\log p(E_a/RT) = -2,315 - 0,4567 E_a/RT_p \quad (2.12)$$

En el curado de resinas termoestables, la conversión en el máximo del pico exotérmico (α_p) es constante e independiente de la velocidad de calentamiento (Ozawa 1965, 1970; Kissinger 1957). Por ello la ecuación 2.10 se puede describir como:

$$\log \beta = \log p(E_a / RT) + \log(ZE_a / R) + \log(ZE_a / R) - \log F(\alpha) \quad (2.13)$$

donde:

$$F(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha_p} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha \quad (2.14)$$

sustituyendo la ecuación 2.12 y 2.14 en la 2.13 resulta:

$$\log \beta = -2,315 - 0,4567 E_a / RT_p + \log(ZE_a / R) - \log \int_{\alpha_0}^{\alpha_p} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha \quad (2.15)$$

La energía de activación puede ser calculada a partir de la representación de $\log \beta$ frente a $1/T_p$. Para determinar el factor pre-exponencial, se describe la ecuación 2.15 como:

$$\beta = \left[\frac{ZE_a}{RF(\alpha)} \right] p(E_a / RT) \quad (2.15)$$

donde, aplicando logaritmos, se obtiene:

$$\ln \beta = Z - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (2.16)$$

En esta ecuación se pueden definir dos términos. El primero, Z tiene un valor constante a una conversión fija mientras que el segundo no lo es. Kissinger determinó que el factor pre-exponencial podría calcularse teniendo en cuenta la relación entre E_a , β y T_p como:

$$Z = \frac{\beta E \exp\left(\frac{E_a}{RT_p}\right)}{RT_p^2 [n(1-\alpha_p)^{n-1}]} \quad (2.17)$$

Según su modelo, Kissinger supone que $n(1-\alpha_p)^{n-1}$ es 1 e independiente de la velocidad de calentamiento por lo que la ecuación 2.16 puede describirse como:

$$Z = \frac{\beta E \exp\left(\frac{E_a}{RT_p}\right)}{RT_p^2} \quad (2.18)$$

Reordenando la ecuación 2.17 y aplicando logaritmos la ecuación resultante es:

$$-\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \frac{E_a}{RT_p} - \ln\left(\frac{ZR}{E_a}\right) \quad (2.19)$$

que es la ecuación de una recta obtenida representando $y = -\ln(\beta/T_p^2)$ y $x = 1/T_p$. De dicha representación se puede obtener la energía de activación a partir del valor de la pendiente y el factor pre-exponencial de la ordenada en el origen. A partir de los valores de E_a y Z se puede calcular la velocidad de reacción según la ecuación 2.5.

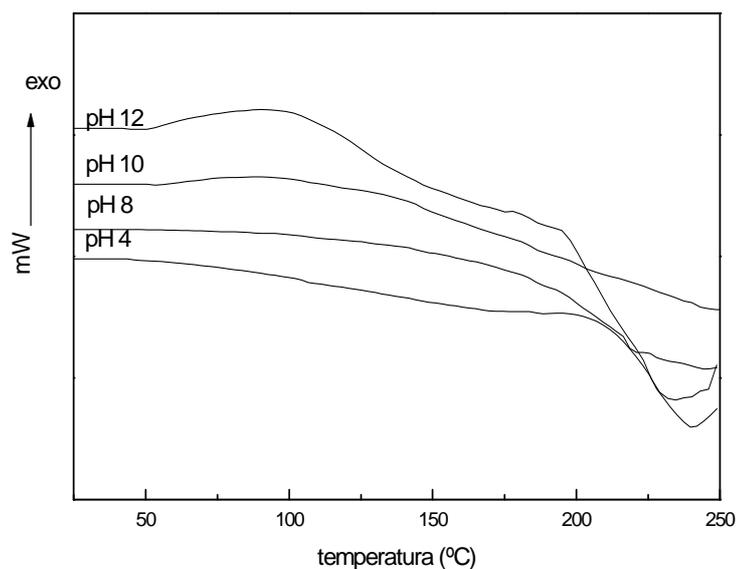
2.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.2.1. AUTOCONDENSACIÓN vs. POLICONDENSACIÓN CON HEXAMINA

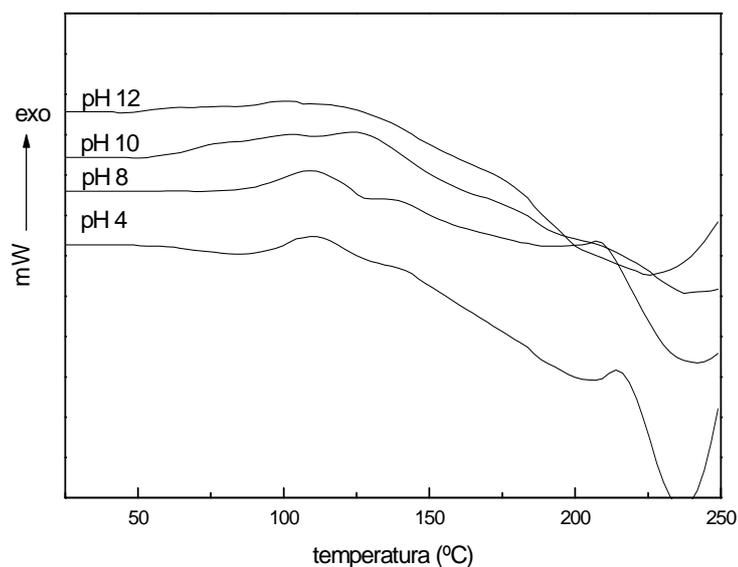
La autocondensación de los taninos ha sido estudiada por Masson et al. (1996) y Meikleham et al. (1994). Según estos autores, la autocondensación tiene lugar en condiciones alcalinas y es debida a la apertura de los enlaces O-C₂ de la unidad repetitiva y la consecuente autocondensación entre el carbocatión C₂ de la unidad que se ha abierto con carbonos C₆ y C₈ de otra cadena (figura 2.2).

Para el análisis de estas reacciones se han realizado barridos de DSC de disoluciones de mimosa a diferentes pH (figura 2.5a). Los termogramas obtenidos a pH 10 y 12 presentan desviaciones exotérmicas de la línea base en el rango de 50-150 °C que no se obtienen a pH ácido. Estas diferencias son atribuibles a las reacciones de autocondensación que tienen lugar a pH básico y que han sido analizadas por diversos autores (Masson et al. 1996; Meikleham et al. 1994).

Al realizar el mismo análisis pero con sistemas a los que se ha adicionado un 10 % en peso de hexamina (figura 2.5b), se observa que a pH 4 y 8 aparecen nuevos picos exotérmicos en los termogramas a temperaturas de 100 y 130 °C no presentes en los sistemas de la figura 2.5a (disoluciones de tanino). En cambio, a pH 10 y 12 no se aprecian tan claramente esos picos exotérmicos. Estos resultados permiten concluir que a pH menores de 10, en los sistemas que no contienen hexamina, no tienen lugar las reacciones de autocondensación a diferencia de lo que ocurre a pH mayores o iguales a 10.



a



b

Figura 2.5. Termogramas de disoluciones de mimosa y mimosa-hexamina a pH 4, 8, 10 y 12. (a: mimosa; b: mimosa-10 % hexamina).

Además del análisis por DSC se han realizado ensayos de solubilidad en agua y con temperatura de los productos obtenidos. Las muestras que se han obtenido tras el análisis por DSC para disoluciones de mimosa a todos los pH analizados son solubles. Por el contrario, en los sistemas tanino-hexamina se obtienen productos insoluble para los sistemas con pH 2-8 y solubles para aquellos obtenidos a pH 10-12. Por lo tanto se puede concluir que a pH 2-8 las reacciones que tiene lugar mayoritariamente son de entrecruzamiento o policondensación tanino-hexamina. En cambio a pH más básicos, las reacciones son fundamentalmente de autocondensación de moléculas de flavonoide que si bien generan un aumento de la viscosidad del sistema no dan lugar a productos reticulados en las condiciones analizadas (*Pizzi y Stephanou 1993, 1994a, 1994b*). Las reacciones de policondensación serán analizadas con más detalle en el apartado 2.2.2.

En la figura 2.6 se presenta un estudio similar realizado con el tanino hidrolizable de castaño. Según se observa, el comportamiento de este tanino es similar al que presenta el tanino de mimosa. Cabe destacar el importante desplazamiento de los picos a temperaturas más elevadas a medida que el pH de la disolución aumenta.

Asimismo, cabe destacar que si bien los termogramas obtenidos a pH 12 en los sistemas con y sin hexamina son similares a bajas temperaturas (por debajo de 125 °C), difieren claramente al aumentar la temperatura presentando una segunda exotermia únicamente en el sistema al que se le adiciona hexamina. Además, los sistemas de pH 8 y 10 presentan exotermias cuando no se ha adicionado hexamina que no están presentes en los sistemas que si la contienen.

Todos estos resultados parecen indicar que el tanino de castaño, si bien presenta reacción de autocondensación, ésta no parece ser tan importante como en el caso del tanino de mimosa ya que pese a que en los sistemas a pH básico que contienen hexamina se dan reacciones de autocondensación, las reacciones de policondensación también se observan.

Por otro lado, experimentalmente se ha observado que las disoluciones básicas de tanino sometidas a las condiciones ambientales van aumentando su viscosidad con el tiempo. Para comprobar si este comportamiento es debido a las reacciones de autocondensación y si tiene lugar la policondensación con hexamina, se ha realizado el análisis de sistemas tanino de mimosa-hexamina a pH 4 y 12 a distintos tiempos (figura 2.7).

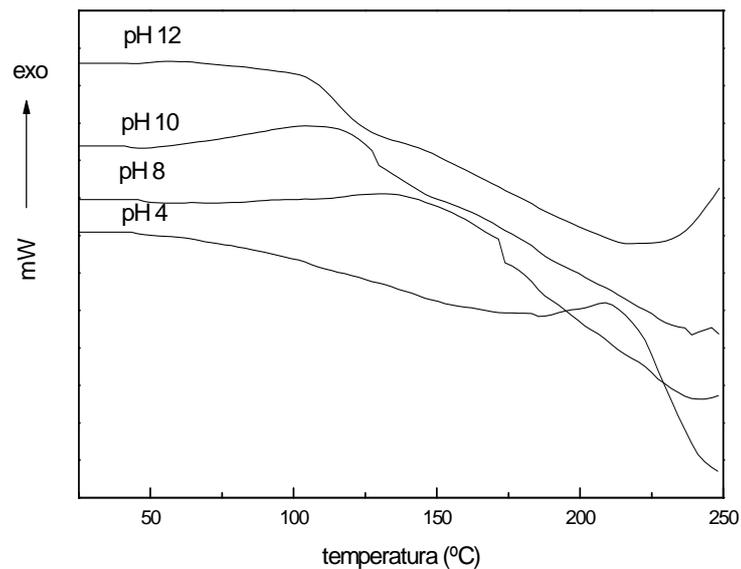
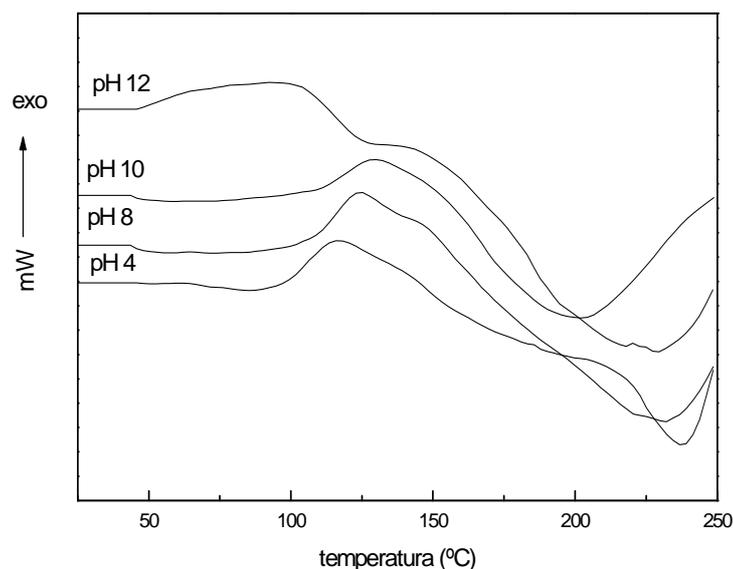
*a**b*

Figura 2.6. Termogramas de disoluciones de castaño y castaño-hexamina a pH 4, 8, 10 y 12.
(*a*: castaño; *b*: castaño-10 % hexamina).

Concretamente se han preparado dos cápsulas de DSC de cada disolución. Para cada pH, una de las cápsulas se ha ensayado inmediatamente después de la preparación de la disolución (t_1) y la otra a las 24 h (t_2). En los termogramas obtenidos se observa que el pico exotérmico obtenido a pH 4 coincide con el obtenido a las 24 h. En cambio, a pH 12 y a las 24 h de la preparación de la muestra y tras mantenerla a temperatura ambiente (25 °C) se observa que sólo hay una pequeña exotermia a unos 130 °C y

desaparece la presente entre 50 y 130 °C en el termograma de la muestra ensayada a t_1 . Estos resultados permiten concluir que las reacciones de autocondensación tienen lugar a temperatura ambiente. Este resultado debe ser tenido en cuenta en la fabricación de adhesivos ya que diversos parámetros importantes para su aplicación como el pot-life y la viscosidad pueden verse gravemente afectados en momentos críticos como el almacenamiento o transporte.

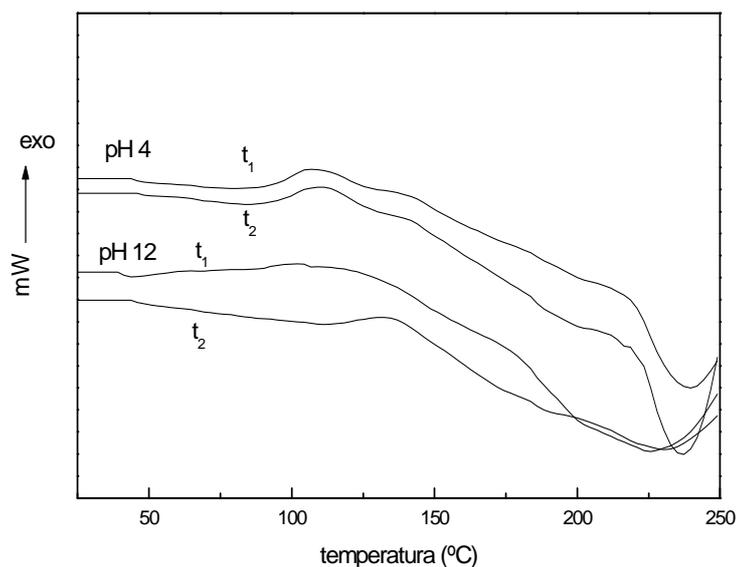


Figura 2.7. Termogramas obtenidos para sistemas mimosa-hexamina a pH 4 y 12 a diferentes tiempos desde la preparación de la disolución. ($t_1=0$ y $t_2=24$ h).

Se ha realizado un estudio similar con el tanino de pino, empleando en este caso disoluciones de tanino a pH 4 y 12 y analizándolas en el momento de la preparación y a las 24 h (figura 2.8). Tal y como ocurre en los termogramas obtenidos para el tanino de mimosa, se observa que a pH 4 la exotermia o más bien, la ausencia de exotermias son idénticas en los dos tiempos a los que se ha realizado el ensayo. A pH 12, la exotermia presente a partir de 125 °C desaparece al realizar el ensayo a las 24 h. Aunque este resultado parece similar al obtenido para el tanino de mimosa y castaño, cabe destacar la diferencia de temperaturas a las que la exotermia tiene lugar a pH básico (50 °C en el caso del tanino de mimosa y castaño y 150 °C en el tanino de pino).

Las reacciones que dan lugar a la autocondensación de los taninos se ven afectadas no sólo por el pH del sistema sino también por la estructura química de los taninos. Este hecho ha sido analizado por Pizzi y Stephanou (1994b). De su estudio se concluye que la alta proporción de anillos B de tipo pirogalolil presentes en la estructura de la mimosa favorece la reacción de autocondensación. En cambio, la

estructura del anillo B predominante en los taninos de quebracho y pino es el catechol que no contribuye a la reacción. Este hecho permite entender el diferente comportamiento en el análisis de los tiempos de gelificación que se presenta en el apartado 2.2.4 ya que el tanino de quebracho presenta tiempos de gelificación menores a pH 8, a diferencia del tanino de mimosa en el cuál, a pesar del aumento de reactividad por formación de iones fenóxido a pH básico, la competencia con las reacciones de autocondensación retrasan la gelificación con respecto a pH más ácidos. Así, se confirma también que cuando las reacciones de autocondensación tienen lugar las reacciones de policondensación no se dan (a pH mayor que 9) o se retrasan debido a que las posiciones reactivas (C_6 y C_8) son las mismas en ambas reacciones.

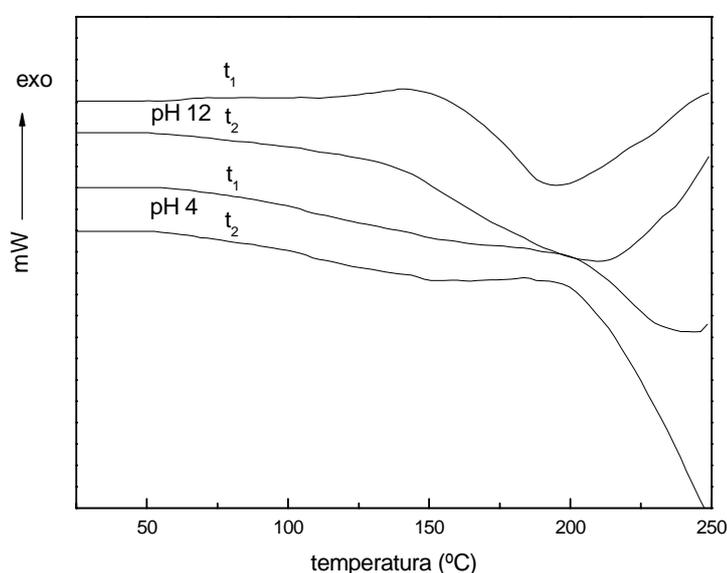


Figura 2.8. Termogramas DSC obtenidos para disoluciones de pino a pH 4 y 12 a diferentes tiempos desde la preparación de la disolución ($t_1=0$ y $t_2=24$ h).

2.2.2. ANÁLISIS DEL CURADO POR DSC

Tras analizar las posibilidades de reacción de los taninos a los distintos pH, se presenta a continuación el análisis de las reacciones que dan lugar a productos insolubles, es decir, las reacciones de curado de los taninos con hexamina a pH ácido y ligeramente básico. Para ello, se ha empleado también la técnica de DSC. En la figura 2.9 se presentan los termogramas obtenidos para todas las reacciones de curado de los sistemas basados en tanino-hexamina a pH 4. Como se puede observar, los termogramas obtenidos presentan además de dos picos exotérmicos entre 80 y 125 °C y entre 125 y 160 °C, que se analizarán a continuación, desviaciones de la

línea base y un comienzo de exotermia a unos 225 °C.

Para el análisis de las desviaciones y de la última exotermia deben considerarse al menos dos factores: las reacciones de degradación de los taninos y la presencia de agua de disolución en las muestras. Para el análisis de la degradación del tanino se ha realizado un análisis termogravimétrico (TGA) de los taninos (figura 2.10). Como ya se ha presentado en el apartado 1.2.3.1, en las curvas obtenidas se observan fundamentalmente tres zonas de pérdidas de masa: a partir de 80 °C, atribuible a la eliminación de la humedad presente en las muestras de tanino, y otro a partir de 200 °C, correspondiente a la formación y eliminación de productos de degradación de los grupos hidroxilo y demás componentes de la molécula. Pues bien, esta degradación puede ser la responsable de la presencia del pico exotérmico a altas temperaturas (mayor de 225 °C) en las curvas obtenidas por DSC. El tercer rango de temperaturas en el que se observa pérdida de masa tiene lugar a temperaturas cercanas a 500 °C, por lo que no tiene interés en el análisis de los termogramas realizados entre 25 y 250 °C.

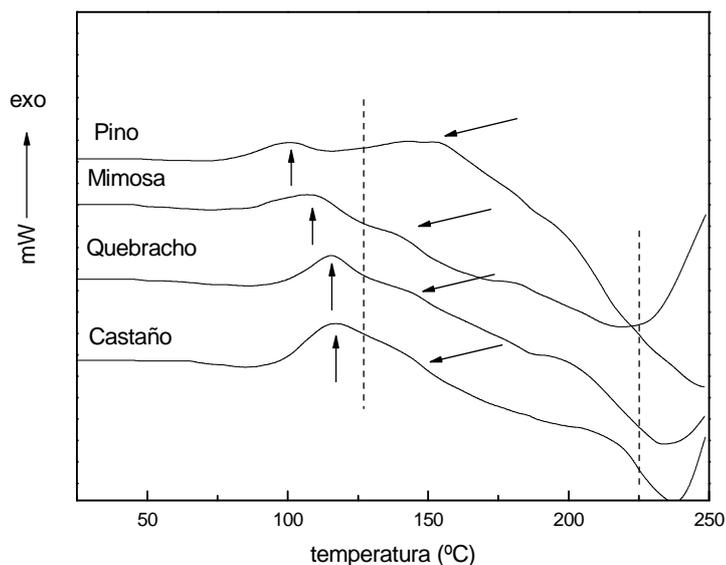


Figura 2.9. Termogramas DSC de sistemas basados en tanino-hexamina a pH 4.

Asimismo, se ha analizado el efecto de la presencia de agua de disolución en las muestras. Para ello se han realizado barridos en DSC de agua, disolución de tanino de mimosa y disolución de hexamina (figura 2.11) empleando las mismas condiciones de ensayo que en los sistemas tanino-hexamina analizados. Según se observa en los termogramas, el agua da lugar a desviación de la línea base en todos los casos al igual que ocurre en los termogramas de las muestras analizadas. Igualmente vuelve a comprobarse que las reacciones de degradación del tanino generan una exotermia al

final de los termogramas. En la figura 2.11 se observa también que el termograma de disolución de hexamina presenta igualmente esa exotermia pero su interés en el análisis de las curvas de sistemas tanino-hexamina es menor debido a su baja concentración (10 % en peso con respecto al tanino) en las muestras.

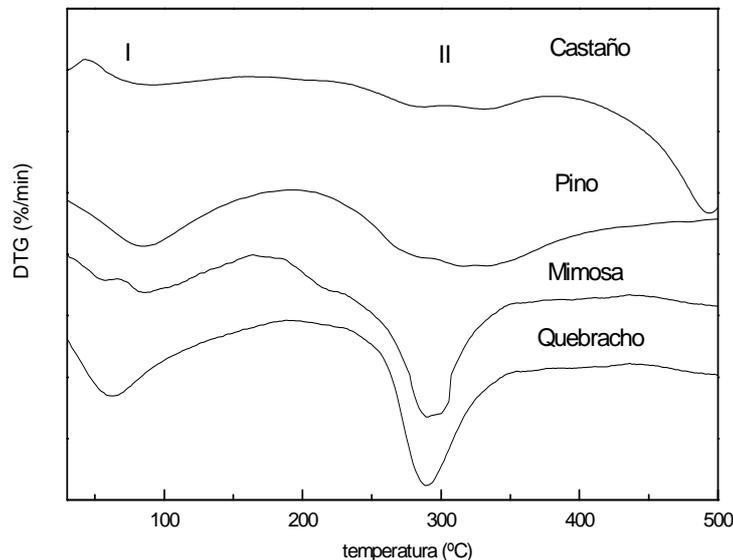


Figura 2.10. Termogramas TGA de distintos taninos.

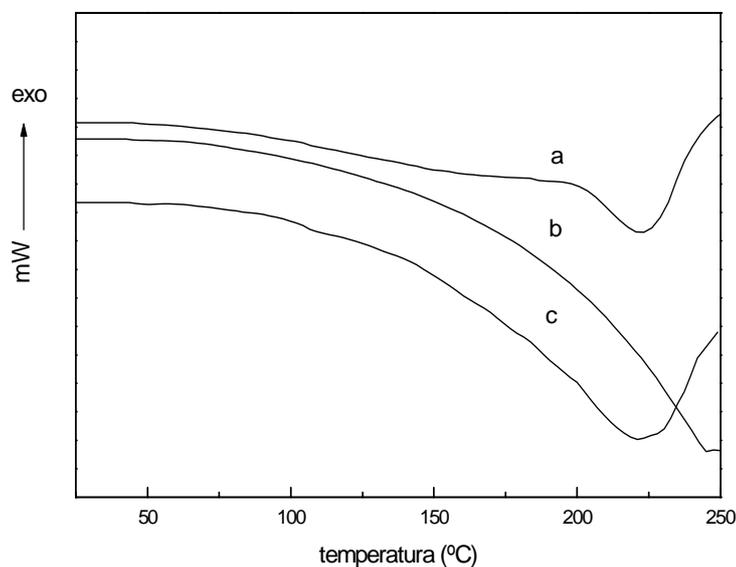


Figura 2.11. Termogramas DSC de sistemas a) disolución acuosa de mimosa al 40 %, b) agua, c) disolución acuosa de hexamina al 10 %.

Para identificar las reacciones que tienen lugar en cada una de las exotermias presentes a 80 y 125 °C y entre 125 y 160 °C se ha realizado un análisis mediante FTIR de las muestras obtenidas en DSC. En las figuras 2.12 y 2.13 se presentan los espectros FTIR obtenidos para el tanino de mimosa tras barridos de 25 a 120 °C y 25

a 160 °C respectivamente. La reacción se ha detenido en todos los casos mediante rápido enfriamiento en baño termostático de agua/hielo a 0 °C.

En el análisis de los espectros obtenidos tras la primera exotermia (figura 2.12) se observa la desaparición de las bandas de tensión C=C de anillo aromático de 1500 y 1450 cm^{-1} . Se han presentado en bibliografía al menos dos explicaciones para este resultado. Según indican Kim et al. (2003) esta disminución es debida a la contracción del volumen del material como consecuencia de la reacción, ya que según indica estos grupos no participan en ninguna reacción durante el curado. Por otro lado, Aranguren et al. (1982) indican que la disminución de la banda de 1500 cm^{-1} es debida al aumento de sustituciones en el anillo y es indicativo de la presencia de entrecruzamientos. La contracción de volumen en el caso del estudio realizado en esta tesis no influiría ya que no se ha seguido la cinética con una única pastilla de análisis sino que se han preparado para cada sistema a cada tiempo. Además, es bien sabido que las reacciones de las resinas fenólicas tienen lugar a través de adiciones al anillo, y que por tanto el aumento de sustituciones cambia las posibilidades de vibración de las moléculas que lo componen. Sería por tanto razonable atribuir la desaparición de las bandas de 1500 y 1450 cm^{-1} al aumento de sustituciones en el anillo, como Aranguren et al. (1982) describen en sus análisis.

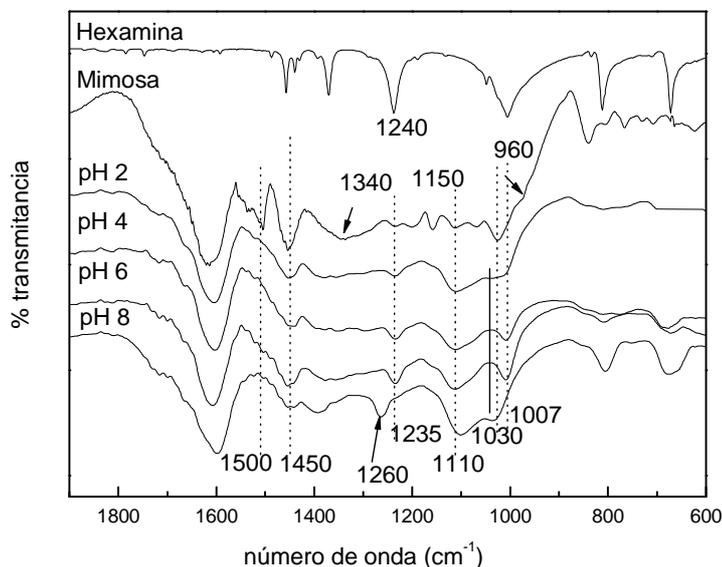


Figura 2.12. Espectros FTIR de hexamina, tanino de mimosa y de las muestras obtenidas por curado dinámico (25-120 °C, 10 °C/min) en DSC (primera exotermia) de disoluciones de tanino de mimosa (40 % en peso) a distintos pH con 10 % (en peso) hexamina.

Se observa igualmente la desaparición de las bandas de 1150 y 960 cm^{-1} , atribuidas en el capítulo anterior y según bibliografía (Chow y Steiner. 1978; Pizzi y Daling 1980)

a las vibraciones de tensión C-O y de flexión O-H de alcohol en resorcinol. La disminución de estas bandas es igualmente indicativa de la presencia de reacciones que modifican la estructura química del tanino a todos los pH analizados.

Se han detectado bandas atribuibles a la presencia de grupos éter y amina a todos los pH. Concretamente, las bandas de 1235 a pH ácido y 1260 cm^{-1} a pH 8 son características de vibraciones de deformación asimétrica de C-O-C. Las bandas de amina identificadas han sido las de 1110 cm^{-1} y las de 1030 a pH 8 y 1007 cm^{-1} a pH 2-6, características de la vibración de tensión C-N (Hummel y Scholl 1998). Las diferencias en el número de onda a la que aparecen las bandas de grupo éter y amina permiten intuir la presencia de diferentes mecanismos de reacción en función del pH, o al menos, entre pH ácido y básico.

Se ha determinado la evolución de las bandas de 1007 y 1235 cm^{-1} de los sistemas con pH ácido tomando de referencia la banda de 1600 cm^{-1} atribuible a vibraciones de tensión C=C de anillo aromático (figura 2.14). Según puede observarse, la intensidad de dichas bandas aumenta al aumentar el pH. Por ello, se puede concluir que, si bien las diferencias entre pH básico y ácido son evidentes en el espectro, también se observan diferencias entre los espectros obtenidos para sistemas de pH ácido.

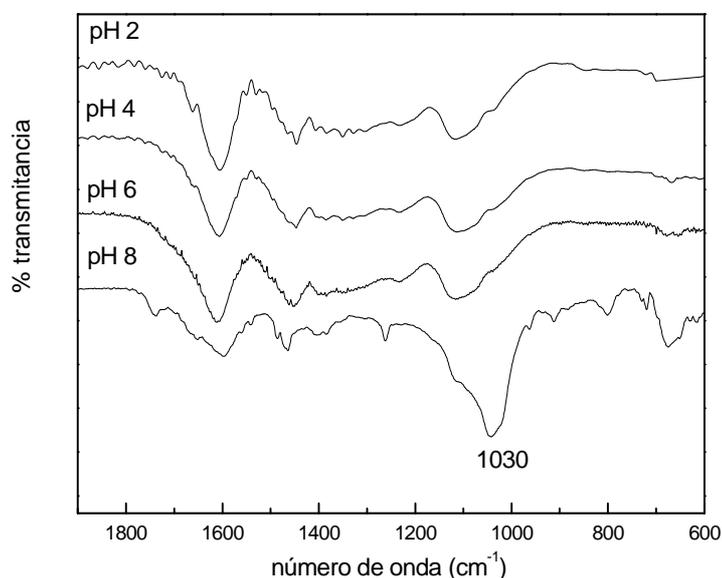


Figura 2.13. Espectros FTIR de las muestras obtenidas por curado dinámico (25-160 °C, 10 °C/min) en DSC (tras segunda exotermia) de disoluciones de tanino de mimosa (al 40 % en peso) a distintos pH con 10 % (en peso) de hexamina.

Tras la segunda exotermia (figura 2.13) los espectros obtenidos a pH ácido presentan ciertas diferencias con respecto a los obtenidos para los productos de reacción tras el

barrido hasta 125 °C, siendo éstas más claras en el espectro obtenido a pH 8. Al comparar las bandas obtenidas en los espectros de pH 2 y pH 4 (figura 2.15a) se observa que las únicas diferencias son la desaparición de las bandas de 1007 y 1235 cm^{-1} características de la vibración de grupos C-N de amina y C-O-C de éter, y el incremento de la banda de 1110 cm^{-1} . La desaparición tras la segunda exotermia de las bandas de 1007 y 1235 cm^{-1} podría indicar la posibilidad de que no fueran debidas a reacciones sino a las propias de la hexamina sin reaccionar. Si bien es cierto que las longitudes de onda a las que aparecen son las mismas tanto en el producto de reacción tanino-hexamina como en el espectro de hexamina, también hay que considerar la ausencia de la banda característica de la hexamina a 1370 cm^{-1} en una zona del espectro tanino-hexamina en la que prácticamente no se observan bandas. Por ello, las bandas de 1007 y 1235 cm^{-1} parecen ser consecuencia de las reacciones de curado.

En las demás bandas presentes en los espectros, y pese a haber analizado las relaciones de alturas con la banda de 1600 cm^{-1} como referencia no han podido apreciarse diferencias. Por ello, podría concluirse que la segunda exotermia sería consecuencia de la reacción de los grupos amina primarios o secundarios que evolucionarían a grupos amina más sustituidos resultando así en la formación del producto de reacción insoluble o reticulado.

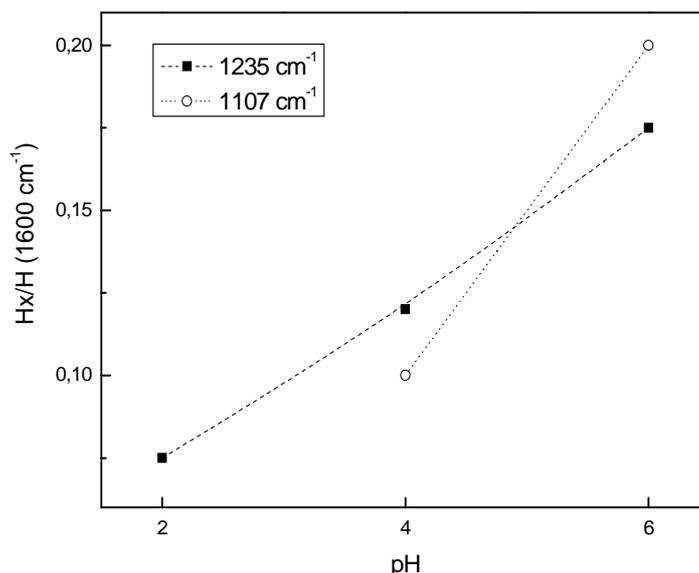


Figura 2.14. Intensidades relativas de las bandas de 1235 y 1007 cm^{-1} de sistemas basados en tanino de mimosa-hexamina a pH ácido.

En cambio, en el caso del sistema a pH 8 la reacción que tiene lugar en la segunda exotermia da lugar a cambios notables en el espectro (figura 2.15b). Se observa que

se ha producido un incremento significativo de las bandas de amina de 1030 y 1110 cm^{-1} , así como la formación de grupos metileno (banda de 1465 cm^{-1}). Estas variaciones en dichas bandas podrían indicar nuevamente el incremento del grado de sustitución de los grupos amina, así como, a diferencia de lo que ocurre a pH ácido, la formación de grupos metileno. Asimismo, se puede observar la presencia de dos nuevas bandas a 1645 cm^{-1} y 1740 cm^{-1} , atribuibles a la formación de grupos azometino $-\text{CH}=\text{N}-$ (Aranguren et al. 1982) y de grupo éster, respectivamente.

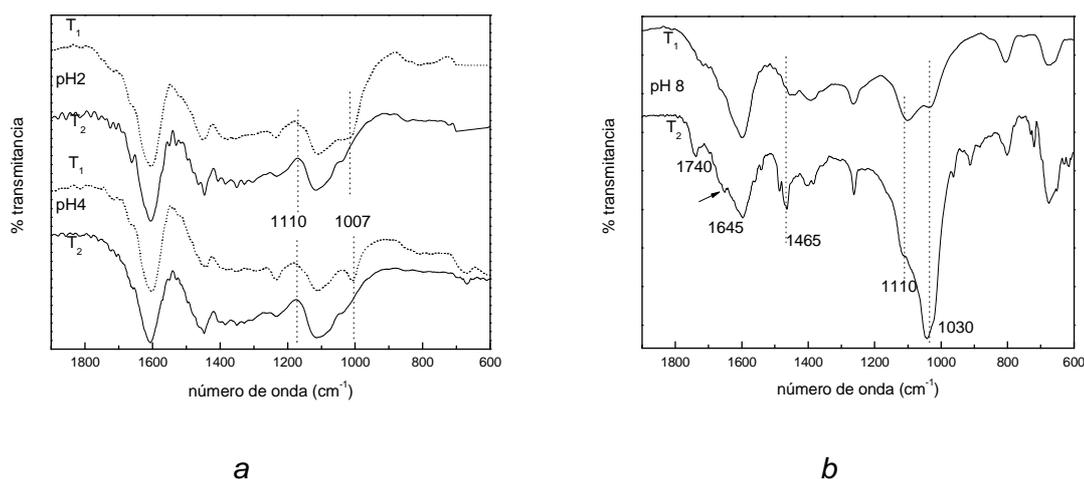


Figura 2.15. Espectros FTIR de las muestras obtenidas por curado dinámico en DSC tras la primera y segunda exoterma (T_1 y T_2 , respectivamente) e disoluciones de tanino de mimosa (al 40 % en peso) con 10 % (en peso) de hexamina a distintos pH. (a: pH 2 y 4; b: pH 8).

Si bien, la información obtenida a partir del análisis de FTIR no permite obtener el mecanismo de reacción del tanino de mimosa con hexamina, sí es posible concluir que las reacciones que tienen lugar generan principalmente grupos amina y éter, tal y como Pichelin et al. (1999) y Pizzi y Tekely (1996, 1995) han comprobado mediante análisis por NMR.

Además, las diferencias observadas en los espectros a los distintos pH permitirían concluir que los mecanismos de reacción podrían ser distintos. Estas diferencias serían atribuibles al menos a tres factores:

- La descomposición de la hexamina está favorecida a pH ácido (Walker, 1964).
- Tal y como se ha comentado en el apartado 2.1, a pH ácido se forman “geles” físicos debido a interacciones entre tanino-hexamina.
- A pH básico, está favorecida la desprotonación de los hidroxilos de las moléculas de flavonoide.

Los mecanismos de reacción planteados en bibliografía para las reacciones tanino-hexamina a pH ácido o ligeramente básico, son al menos dos (figura 2.16):

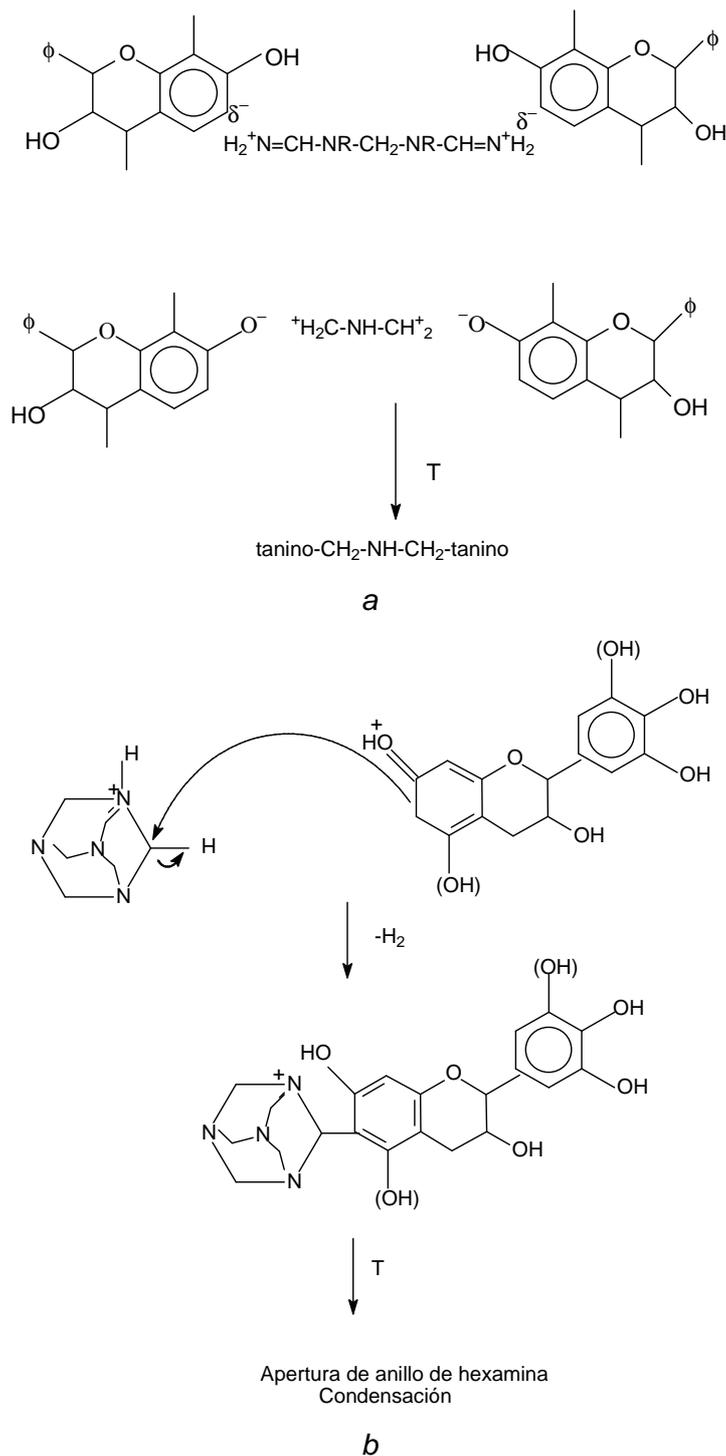


Figura 2.16. Mecanismos de reacción propuestos.
a: Stanbury y Pizzi (1997); *b:* Pichelin y Pizzi (1999).

- Según deducen Stanbury y Pizzi (1993) a partir de sus análisis mediante UV, parece posible que las reacciones de curado tengan lugar a partir de las interacciones entre aminas terciarias protonadas e hidroxilos desprotonados de la molécula de flavonoide. Según dichos autores, estas interacciones son posibles en el rango de pH entre 4,5-8 en el cual se encontrarían presentes

dichas estructuras.

- Por su parte, Pichelin y Pizzi (1997) indican que la reacción partiría de la formación de complejos iónicos entre aminas terciarias, como las presentes en la hexamina sin reaccionar y/o de grupos hidroxilo o posiciones reactivas del anillo fenólico con posterior apertura del anillo de hexamina y condensación.

Dado que en según describen dichos autores en ambos casos se formarían estructuras químicas similares, no es posible deducir a partir de la técnica de FTIR cuál de los dos mecanismos tendría lugar.

Además del análisis del curado de los taninos condensados, se ha también el análisis del curado del tanino hidrolizable de castaño. Las diferencias entre las estructuras químicas de los taninos de castaño y de los taninos condensables resulta en reacciones de curado diferentes. En la figura 2.17 se presentan los espectros FTIR del curado de tanino de castaño Vinitanón en disolución a pH 4 con 10 % en peso de hexamina a 100 °C en reactor a distintos tiempos. Concretamente se han analizado muestras obtenidas a t_0 , t_1 y t_2 0, 60 y 120 min, respectivamente.

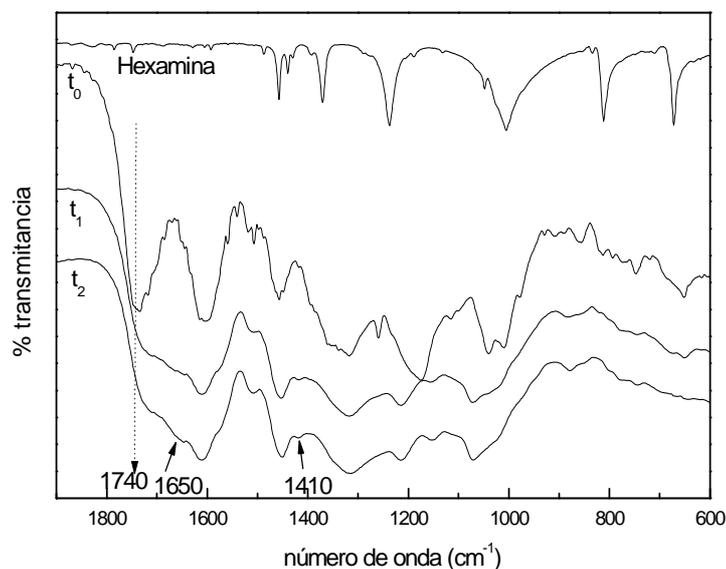


Figura 2.17. Espectros FTIR del sistema tanino de castaño-HMTA obtenidos a partir de muestras extraídas de reactor a distintos tiempos y curado a 100 °C ($t_0=0$ min, $t_1=60$ min, $t_2=120$ min).

En los espectros se aprecia claramente que a lo largo de la reacción las bandas de hexamina de 1240 y 1007 cm^{-1} van desapareciendo como consecuencia de la reacción. Asimismo, la banda de éster de 1730 cm^{-1} desaparece y se va haciendo cada vez más acusada una banda ancha hacia 1650 cm^{-1} . Esta banda puede ser

atribuida únicamente a bandas de vibración de tensión C=O de amida primaria (1690-1650 cm^{-1}), secundaria (1680-1640 cm^{-1}) o terciaria (1650 cm^{-1}). Se observa también al final del curado (t_2) la presencia de una banda a 1410 cm^{-1} , que puede ser atribuida a la vibración de tensión C-N de amida primaria (1410 cm^{-1}). Por ello, según estos resultados se puede proponer que la estructura final del tanino de castaño curado con hexamina presenta grupos amida con mayor o menor grado de sustitución, según se presenta en la figura 2.18.

2.2.3. ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE LAS REACCIONES TANINO-HEXAMINA

Mediante DSC y empleando la ecuación de Kissinger (1957) se han analizado los parámetros cinéticos de disoluciones de tanino de mimosa, quebracho, pino y castaño Vinitanón con hexamina. Para ello, como se ha descrito en la introducción, la energía de activación puede ser obtenida a partir de la variación de la velocidad de reacción con la inversa de la temperatura.

En la figura 2.19 se presentan como ejemplo los termogramas obtenidos a 1, 5, 10 y 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para sistemas basados en tanino-hexamina a pH 2. El método de Kissinger asume que la conversión que se alcanza en el pico correspondiente al máximo de la exotermia (T_p) es independiente de la velocidad de reacción. La ecuación resultante es la 2.19. De la representación de $\ln(\beta \cdot T_p^{-2})$ frente a $1/T_p$ se obtiene la energía de activación aparente y Z. En la figura 2.20 se presenta como ejemplo la relación lineal obtenida en el análisis del primer pico obtenido en los termogramas de disoluciones de tanino de mimosa-hexamina a diferentes pH. El coeficiente de regresión lineal resultante en todos los casos es mayor de 0,99.

En la figura 2.21 se presentan las energías de activación obtenidas para el primer pico (E_{a1}) presente en los termogramas de cada uno de los taninos a los pH analizados. Según se observa, si bien todos los taninos presentan tendencias similares según el pH de análisis, las energías de activación varían entre unos taninos y otros. Pichelin et al. (1999) lo atribuyen a la diferente estereoquímica de las estructuras químicas de los taninos. Así, según los resultados obtenidos, el tanino de pino presenta energías de activación mayores que los de mimosa y quebracho, seguidos del tanino de castaño.

Según se ha presentado en el apartado 2.1, la estructura química de los taninos

resulta en alta reactividad con la hexamina, no dando tiempo a la descomposición total de la molécula como ocurre en las novolacas convencionales. En la figura 2.3 se han presentado algunas de los intermedios probables de reacción. Este hecho explicaría que los taninos que presentan estructuras menos reactivas o también llamados taninos lentos (*Pizzi et al. 1995*), como son mimosa y quebracho, presenten energías de activación más similares entre ellos que las obtenidas para el tanino de pino (tanino más reactivo).

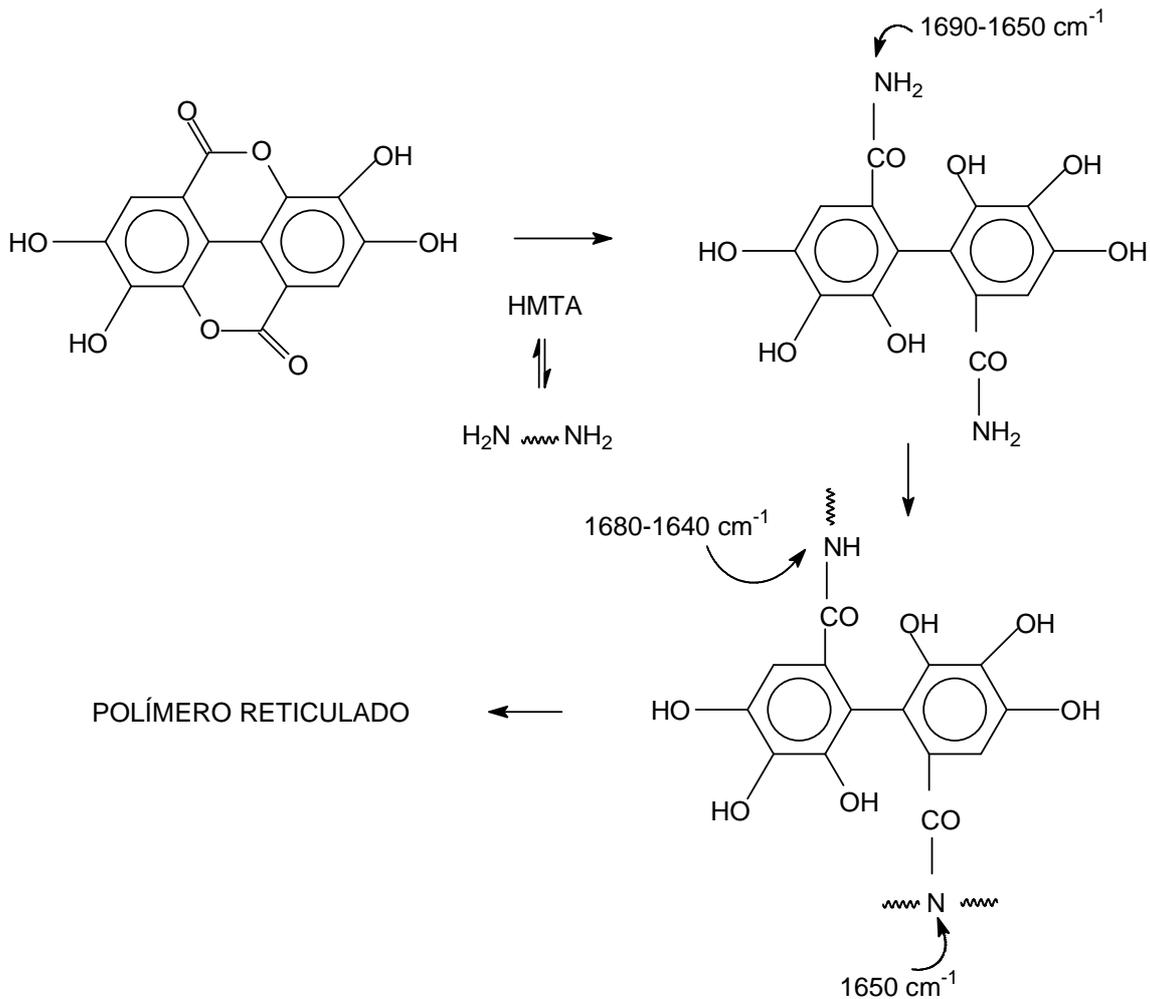


Figura 2.18. Estructuras propuestas para la reacción de tanino de castaño-hexamina.

Por otro lado, es destacable el hecho de que el tanino de pino, pese a haber sido denominado tanino rápido o más reactivo, presente energías de activación mayores que los de mimosa o quebracho. Si se analizan los mecanismos de reacción propuestos por Pichelin et al. (1999) se observa que los grupos hidroxilo participan activamente en la reacción. Precisamente, este tanino de tipo procianidina, presenta mayor número de grupos hidroxilo en su estructura tal y como se ha presentado en el capítulo 1 (apartado 1.2.1).

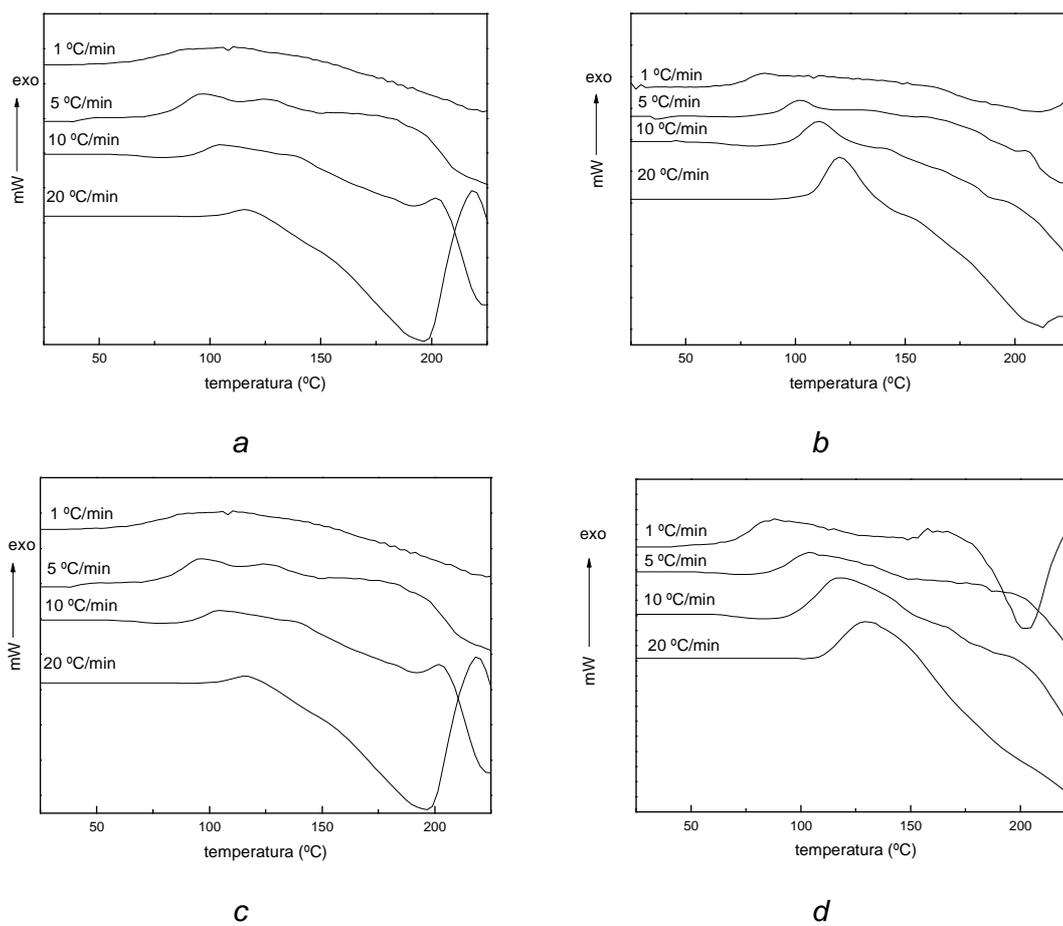


Figura 2.19. Termogramas DSC obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento de sistemas basados en tanino-hexamina a pH 2. (a: mimosa; b: quebracho; c: pino; d: castaño)

Por lo tanto, el resultado indicaría que si bien la reacción estaría menos favorecida según indica la energía de activación, el mayor número de grupos reactivos podría ser responsable de la mayor reactividad de este tanino con respecto a los de tipo profisetinidina o prorobinetinidina (quebracho y mimosa, respectivamente). Además, se observa que las energías de activación máxima y mínima obtenidas en todos los taninos condensables es a pH 2 y 8, respectivamente. Estas variaciones implican que a cada pH tienen lugar mecanismos de reacción diferentes, lo que confirmaría así las conclusiones obtenidas en el apartado 2.2.2.

Igualmente, se han calculado las energías de activación correspondientes al segundo pico de los termogramas (E_{a2}) (figura 2.22). Según se observa, las variaciones de energía de activación entre sistemas son menores que las obtenidas en el cálculo de las E_{a1} por lo que el mecanismo de reacción en este caso debe ser más similar que el que tiene lugar en la primera exotermia en todos los sistemas. Dado que, tal y como se ha comentado en el análisis del mecanismo de curado, según Pichelin y Pizzi (1997) el

mecanismo de reacción implicaría una segunda etapa de descomposición de la hexamina y condensación, podría ocurrir que tanto el pH como la naturaleza química del tanino no afectaran tanto como en el caso de la adición que tiene lugar en la primera exotermia.

Este hecho explicaría la menor variación en la energía de activación de los diversos sistemas en la segunda exotermia con respecto a la variación presente en la primera.

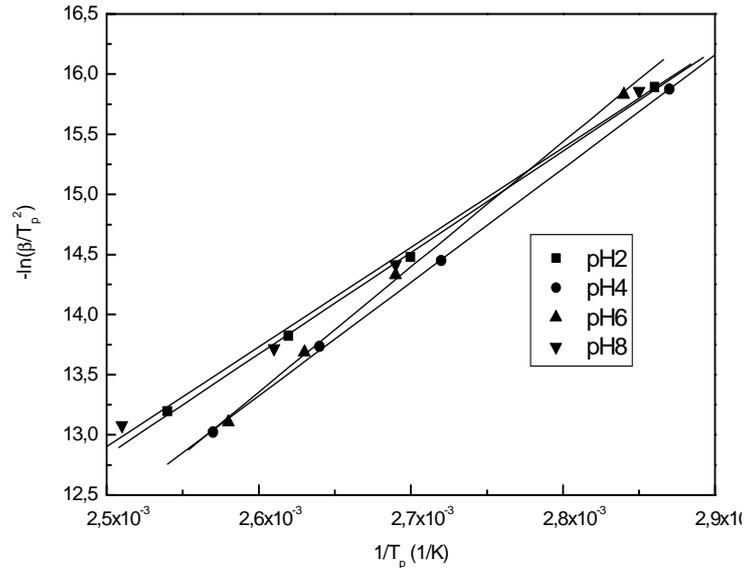


Figura 2.20. Ajuste del modelo de Kissinger para los sistemas tanino de mimosa-hexamina a distintos pH.

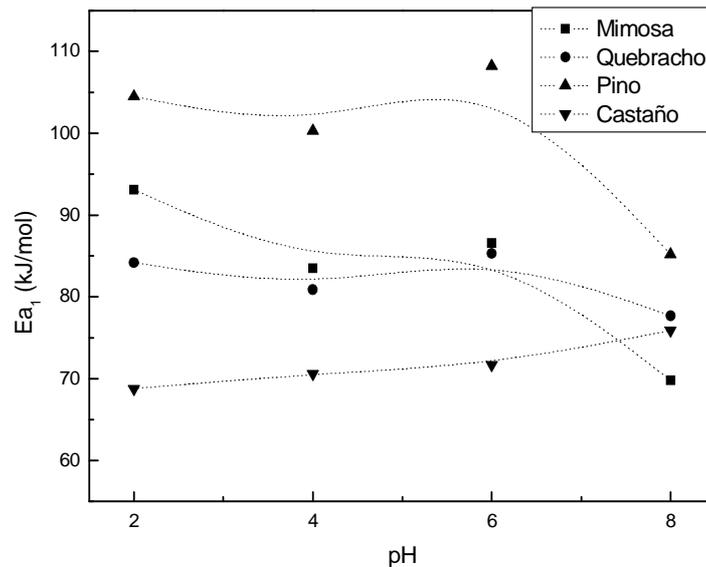


Figura 2.21. Evolución de la energía de activación del primer pico (Ea_1) de los termogramas de DSC de sistemas basados en tanino-hexamina con el pH.

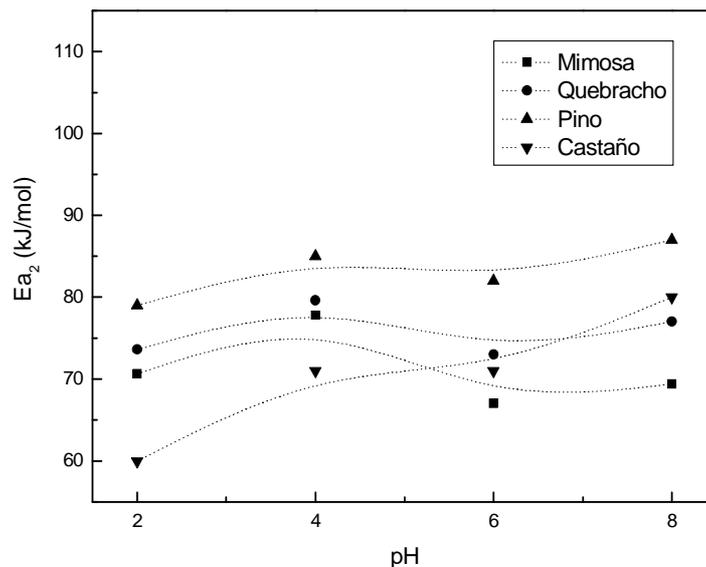


Figura 2.22. Evolución de la energía de activación con el pH del segundo pico (E_{a2}) de los termogramas de DSC de sistemas basados en tanino-hexamina.

A partir de los parámetros cinéticos obtenidos para el primer pico se han determinado las velocidades de reacción aparentes de los sistemas analizados (figura 2.23). Al analizar los resultados obtenidos para los taninos condensados se observa que el tanino de pino presenta velocidades de reacción aparente mayores que los taninos de quebracho y mimosa. La mayor velocidad de reacción del tanino de pino ha sido atribuida a la presencia en su estructura química (prociánidina) de grupos en el anillo A de tipo fluoroglucínico y en el anillo B de tipo catecólico (Pizzi 1980). Los taninos de mimosa y quebracho presentan en cambio anillo A de tipo resorcinol y anillo B de tipo pirogalólico y catecólico, respectivamente. Estas estructuras implican la presencia de dos grupos oxigenados activantes para los taninos de mimosa y quebracho y tres para el tanino de pino, respectivamente. El diferente grado de sustitución en uno y otro da lugar a diferente reactividad de los anillos fenólicos, generando mayor o menor grado de deslocalización de carga en el anillo y presentando por tanto posiciones más o menos reactivas (Zhao et al. 1994; Long 1991; Pizzi y Stephanou 1993; Von Leyser 1990). Se comprueba así que los parámetros cinéticos obtenidos concuerdan cualitativamente con los presentados por otros autores para las reacciones de curado de estos taninos con formaldehído.

Al analizar el efecto del pH en la constante de velocidad aparente se observan únicamente ligeras variaciones salvo para los sistemas basados en tanino de pino, cuyos valores límites de las constantes de velocidad son de $0,02$ y $0,009 \text{ s}^{-1}$ para los pH 2 y 8, respectivamente. Estas diferencias tanto en el tanino de pino como en los

demás taninos analizados podrían explicarse tal y como se ha analizado previamente, por las diferentes posibilidades de reacción que pueden tener lugar en cada sistema.

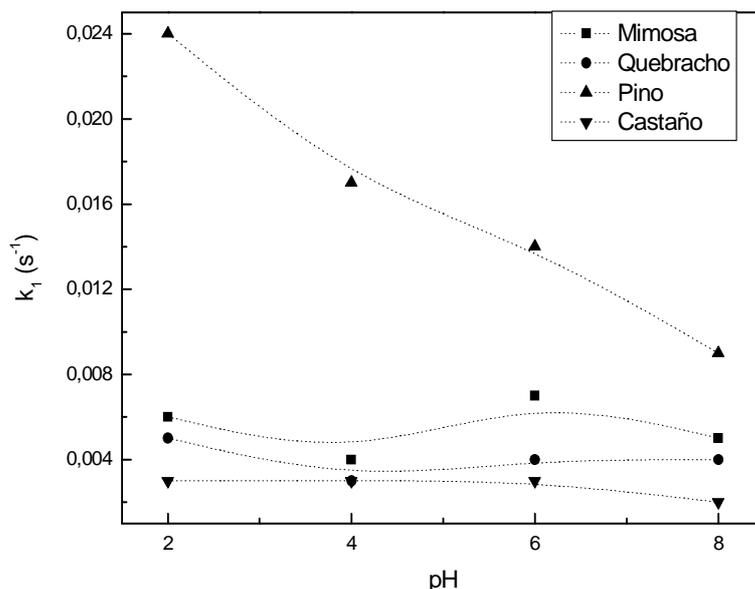


Figura 2.23. Constantes de velocidad aparente de sistemas tanino-hexamina a distintos pH.

2.2.4. ANÁLISIS DE LOS TIEMPOS DE GELIFICACIÓN

En la figura 2.24 se presentan los valores de tiempos de gelificación determinados a 100 °C en baño de aceite de los sistemas basados en taninos de mimosa, quebracho, castaño y pino con hexamina. Estos resultados permiten apreciar más claramente diferencias a distintos pH.

Si bien estos valores presentan cierta concordancia con los obtenidos para las velocidades de reacción aparente (figura 2.23), no pueden ser directamente comparados dado que en este caso se han determinado tiempos de gelificación isoterms y los parámetros cinéticos se han obtenido a partir de barridos dinámicos de temperatura.

Al comparar los tiempos de gelificación obtenidos para los sistemas taninos condensables-hexamina se observa que en todos los pH analizados el tanino de pino presenta tiempos de gelificación más cortos que los otros taninos. La gelificación de los sistemas basados en tanino de pino-hexamina es tan rápida en todos los casos analizados (menor de 120 s) que no permite dar resultados más concretos de manera fiable.

Este resultado concuerda con el obtenido en el análisis de las velocidades de reacción aparente en el que se ha atribuido la mayor reactividad del tanino de pino a la estructura química que presenta. La mayor facilidad de reacción del tanino de pino con hexamina con respecto a la de los taninos de mimosa y quebracho se observa igualmente en los termogramas de DSC obtenidos para sistemas tanino de mimosa, quebracho y pino con hexamina a pH 4 (figura 2.9) en los que puede comprobarse que la exotermia del sistema con pino presenta un máximo a 99 °C a diferencia de los 104 °C para la mimosa y 114 °C para el quebracho.

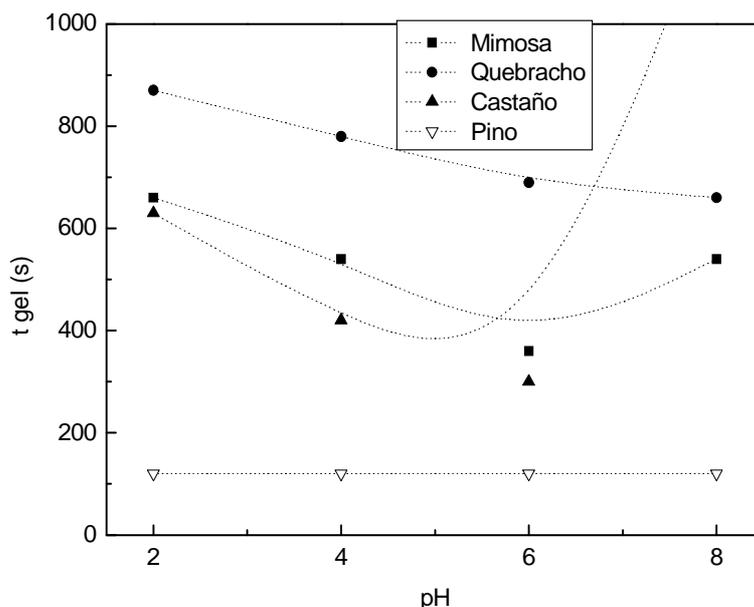


Figura 2.24. Tiempos de gelificación de sistemas tanino-hexamina a distintos pH.

Por otro lado, en la figura 2.24 se observa que los tiempos de gelificación del tanino de castaño Vinitanón son en general mayores que para el extracto de pino pero menor que para los de mimosa y quebracho. Este resultado es similar al presentado por Garro et al. (1996) para sistemas basados en pirogalol-formaldehído. El tiempo de gelificación obtenido a pH 8 para este tanino ha sido de 1200 s, siendo superior a los obtenidos a otros pH debido probablemente a las reacciones de autocondensación.

Al analizar los tiempos de gelificación a distintos pH se observan dos comportamientos. Los tiempos de gelificación del tanino de quebracho disminuyen al incrementar el pH. En cambio, el tiempo de gelificación del sistema tanino de mimosa-hexamina a pH 8 es similar al obtenido para pH 4. Estas diferencias, tal y como se ha descrito en el apartado 2.2.1 deben ser atribuidas a las posibilidades de autocondensación de cada uno de ellos.

Que la autocondensación o la policondensación con hexamina tenga lugar es debido fundamentalmente a la estructura química de cada uno de los taninos (Pizzi et al.

1994b). Así, el tanino de quebracho, presenta alta proporción de anillos B de tipo catechol que no contribuyen a la reacción de autocondensación. En cambio, la estructura química del tanino de mimosa, con grupos en el anillo B predominantemente de tipo pirogalol, sí que favorece la reacción de autocondensación.

Si la reacción de autocondensación tiene lugar, dado que las posiciones reactivas son las mismas que las de reacciones con hexamina, puede retrasarse e incluso impedir la formación de enlaces flavonoide-hexamina.

En los casos en los que la autocondensación no está favorecida, como ocurre con el tanino de quebracho, el tiempo de gelificación disminuye a pH básico como consecuencia del aumento de la nucleofilia del anillo fenólico debido a la formación de grupos fenóxido. Por lo tanto, a pH ácido las reacciones de las moléculas de flavonoide con la hexamina o cualquier otra molécula electrófila son menos favorables que a pH básico (*Masson et al. 1996*).

2.3. CONCLUSIONES

En el presente capítulo se ha analizado el comportamiento y la reactividad de sistemas basados en disoluciones acuosas de distintos tipos de taninos con hexamina.

De este estudio se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Las reacciones de autocondensación están favorecidas en el tanino de mimosa a pH básico frente a los taninos de quebracho o pino sulfitado. Estas diferencias son debidas al diferente grado de sustitución y por tanto de reactividad del anillo B de la molécula de flavonoide.
- Se ha comprobado que la autocondensación de los taninos tiene lugar a temperatura ambiente. Este hecho debe ser considerado en la formulación de adhesivos que contengan taninos a pH básico ya que el tiempo de vida o pot-life puede verse gravemente afectado por el aumento de viscosidad que supone este tipo de reacciones.
- Los termogramas de DSC obtenidos se ven afectados no sólo por las reacciones tanino-hexamina, sino también por la presencia de agua de disolución y por las degradaciones de los taninos.

- Las reacciones tanino-hexamina tienen lugar al menos en dos etapas. En la primera se formarían estructuras basadas en la descomposición parcial de la hexamina, que presentan grupos amina, que evolucionan en la segunda etapa a metileno.
- Las estructuras químicas formadas en los sistemas curados analizados dependen en gran medida del pH del medio de reacción siendo más evidentes las diferencias al comparar las estructuras obtenidas en sistemas de pH ácido y básico.
- Se ha comprobado que la energía de activación obtenida al analizar el primer pico de los termogramas de DSC presenta diferencias en función del tanino analizado y del pH del medio de reacción. Las energías de activación obtenidas a partir de las temperaturas correspondientes a la segunda exotermia, en cambio, son más similares para todos los sistemas, lo que indica que el proceso reactivo que tiene lugar es poco dependiente de la naturaleza del sistema. Este resultado confirmaría por tanto la hipótesis planteada de que la segunda reacción consiste en todos los casos en la evolución de puentes amina a metileno planteada en el análisis de las estructuras químicas formadas.
- Las constantes de velocidad aparentes calculadas hacen patentes las diferencias en la estructura química de los taninos. El tanino de pino presenta mayor velocidad de reacción que los taninos comerciales de castaño, mimosa y quebracho.
- Se ha comprobado que el tanino de castaño da lugar a reacciones químicas con hexamina que resultan en la formación de grupos amida a diferencia de los grupos amina encontrados en los taninos condensables. Estas diferencias son atribuibles a las diferencias químicas que presentan los taninos.
- Para el análisis de los tiempos de gelificación, además de la estructura química básica de los taninos es necesario considerar la presencia de reacciones competitivas que pueden tener lugar como lo es la autocondensación a pH básico.

2.4. BIBLIOGRAFÍA

- Aranguren MI, Borrajo J, Williams RJJ. *Journal of Polymer Science. Part. A: Polymer Chemistry* 20, 311 (1982).
- Chow S, Steiner PR. *Holzforschung* 32, 120 (1978).

- Codorniu E, Martinez, F, Ibirico, A, Santana JL; Montero LA. *Folia Chimica Theoretica Latina* 28, 99 (2000).
- Doyle CD. *Analytical Chemistry*, 33, 77 (1961).
- Garro JM, Fechtal M, Riedl B. *Thermochimica Acta* 274, 149 (1996).
- Hatfield GR, Maciel GE. *Macromolecules* 20, 608 (1987).
- Hummel DO, Scholl F. *Atlas of Polymer and Plastics Analysis*. Carl Hanser Verlag, Munich (1998).
- Kim S, Kim H-J. *Journal of Adhesion Science and Technology* 17, 1369 (2003).
- Kissinger HE. *Analytical Chemistry* 29, 1702 (1957).
- Gardziella A, Pilato LA, Knop A. *Phenolic Resins*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1999).
- Long R. *Holz als Roh- und Werkstoff* 49, 485 (1991).
- Masson E, Merlin A, Pizzi A. *Journal of Applied Polymer Science* 60, 263 (1996).
- McLean H, Gardner JAF. *Wood Adhesives Chemistry and Technology*. Dekker, New York (1952)
- Meikleham N, Pizzi A, Stephanou A. *Journal of Applied Polymer Science* 54, 1827 (1994).
- Meyer B. *Urea-Formaldehyde Resins*. Addison-Wesley, Massachusetts (1979).
- Mosiewicki M, Aranguren MI, Borrajo J. *Journal of Applied Polymer Science* 91, 3074 (2004).
- Ozawa T. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 38, 1881 (1965).
- Ozawa T. *Journal of Thermal Analysis*. 2, 301 (1970).
- Pichelin F, Kamoun C, Pizzi A. *Holz als Roh- und Werkstoff* 57, 305 (1999).
- Pichelin F, Pizzi A. *European Commission Contract FAIR TC95-0137* (1997).
- Pizzi A, Daling GME. *Holzforschung und Holzverwertung* 32, 39 (1980).
- Pizzi A, Stephanou A. *Holz als Roh- und Werkstoff* 52, 214 (1994b).
- Pizzi A, Stephanou A. *Journal of Applied Polymer Science* 50, 2105 (1993).
- Pizzi A, Stephanou A. *Journal of Applied Polymer Science* 51, 2109 (1994a).
- Pizzi A, Tekely P. *Holzforschung* 50, 277 (1996).
- Pizzi A, Tekely P. *Journal of Applied Polymer Science* 56, 1645 (1995).
- Pizzi A, Valenzuela J, Westermayer C. *Holz als Roh- und Werkstoff* 52, 311 (1994).
- Pizzi A. *Forest Production Journal* 28, 12 (1993).
- Pizzi A. *Holz als Roh- und Werkstoff* 52, 286 (1994).
- Pizzi A. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. April, 213 (1981).
- Pizzi, A. *Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry* 18, 247 (1980).
- Sellers T, Miller GD. *Forest Products Journal* 54, 296 (2004).

- Sojka SA, Wolfe RA, Guenter GD. *Macromolecules* 14, 1539 (1981).
- Stanbury T, Pizzi A. *The complexation of tannins by tertiary amines*, B. Sc. (Hons.) (Chemistry) research report, University of the Witwatersrand, Johannesburg, South Africa (1993).
- Steenkamp JA, Steynberg JP, Brandt EV, Ferreira D, Roux DG. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1678 (1985).
- Steynberg JP, Young DA, Burger JFW, Ferreira D, Roux DG. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 13, 1013 (1986).
- Theis M, Grohe B. *Holz Roh- und Werkstoff* 60, 291 (2002).
- Von Leyser EP, Pizzi A. *Holz als Roh- und Werkstoff* 48, 25 (1990).
- Walker JF. *Formaldehyde*. American Chemistry Society Monograph Series. New York (1964).
- Zhao L, Cao B, Wang F, Yazaki Y. *Holz als Roh- und Werkstoff* 49, 485 (1991).

CAPÍTULO 3
RESINAS FENOL-FORMALDEHÍDO-TANINO

3.1. INTRODUCCIÓN

3.1.1. RESINAS FENÓLICAS

Las resinas fenólicas engloban diversas resinas sintetizadas básicamente partiendo de la reacción de fenol (P) o fenol sustituido con un aldehído, habitualmente formaldehído (F), en presencia de catalizador ácido o básico.

En 1870, los experimentos de Von Baeyer (1872) con fenol y formaldehído, permitieron obtener resinas solubles y amorfas que fueron posteriormente convertidas en polímeros reticulados e insolubles. Posteriormente, en 1894, se logró la obtención de saligenin o 2-hidroximetilfenol, componente de las resinas fenólicas de tipo resol, partiendo de fenol y formaldehído a baja temperatura con catálisis básica (Lederer 1894; Manasse 1984). En 1902, Blumer fue el primero en proponer la reacción de condensación de resinas basadas en fenol para la producción de novolacas a nivel industrial.

El desarrollo del primer producto fenólico comercialmente viable fue iniciado por Baekeland en 1905 (Baekeland 1909). Empleando fenol y formaldehído como materias primas, consiguió establecer las diferencias entre los productos obtenidos a pH ácido y básico, así como definir la importancia del exceso de fenol o formaldehído en la síntesis de las resinas y sus propiedades finales. Baekeland también definió la tecnología necesaria para convertir las resinas sintetizadas en productos moldeados con temperatura y presión. Los materiales así obtenidos eran rígidos y presentaban buena resistencia a la temperatura (Baekeland 1909). La primera firma comercial que desarrolló las resinas fenólicas fue Bakelite GmbH, fundada en 1910 en Alemania. El mismo año surgió también General Bakelite Co. en Estados Unidos.

Entre los años 1928 y 1931 las resinas fenólicas ganan importancia a través de los tratamientos de los resoles con ácidos grasos para la obtención de barnices. En este periodo se emplearon alquilfenoles y se eterificaron los grupos hidroxilo con alcoholes monohidratados consiguiendo así evitar el problema de compatibilidad que presentaban estas resinas con los demás componentes de los barnices. Mientras los resoles eran empleados como barnices, las novolacas se empleaban exclusivamente por sus propiedades como aislante térmico (Gardziella et al. 1999). A partir de los años 30 creció de manera considerable el mercado de los polímeros. Ello hizo necesario el

desarrollo de nuevas aplicaciones de las resinas fenólicas aumentando así el número de los sectores en los que estas resinas son de interés.

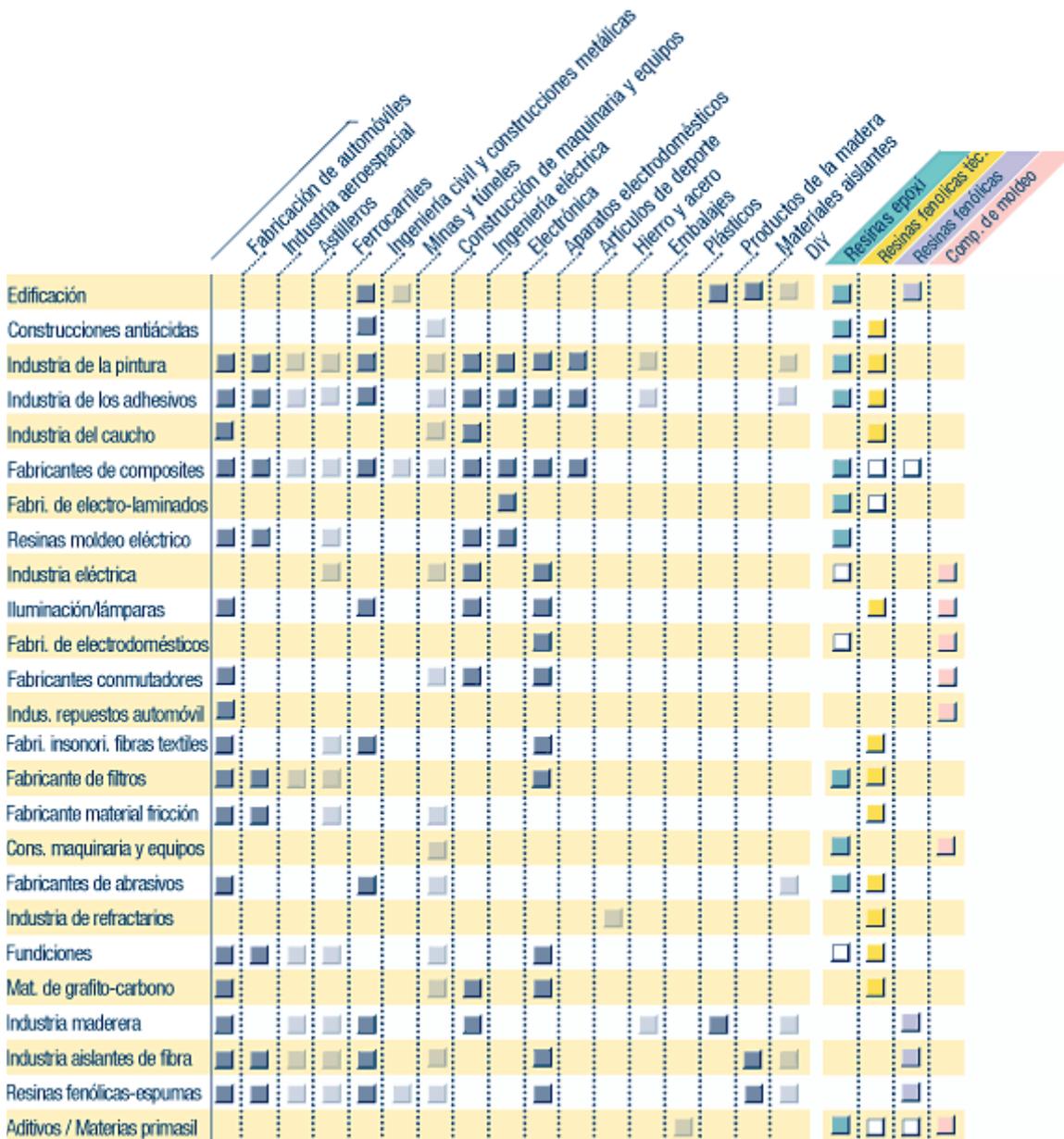


Tabla 3.1. Aplicaciones de las resinas fenólicas (Bakelite®).

Hoy en día, las resinas fenólicas se están empleando en diversos sectores.

Según su aplicación se podrían clasificar en:

- Resinas fenólicas técnicas, que son aquellas que se emplean entre otras para la manufactura de abrasivos (ruedas de molienda, lijas, discos, ...), materiales de fricción, industria de fundición (fabricación de machos), fabricación de adhesivos para laminados textiles empleados como aislantes acústicos, fabricación de lacas y recubrimientos antiácidos.

- Resinas fenólicas para adhesivos de madera y aislantes, que son demandadas fundamentalmente por las industrias de fabricación de composites (fabricación de componentes para automóviles, ferrocarriles, aviación y aeronáutica), en construcción y para la fabricación de materiales grafito/carbono y espumas.
- Resinas fenólicas para polvos de moldeo, empleadas en la industria eléctrica, automovilística y de fabricación de electrodomésticos.

En la tabla 3.1 se presentan más detalladamente las aplicaciones de cada una de estas resinas.

3.1.2. SÍNTESIS DE LAS RESINAS FENÓLICAS

Según la norma ISO 10082 las resinas fenólicas se definen como las obtenidas a partir de compuestos fenolados con aldehídos. Los compuestos que habitualmente se emplean en la síntesis de resinas fenólicas comerciales son fenol y formaldehído.

El fenol, cuya fórmula molecular es C_6H_6OH , es un sólido a temperatura ambiente e incoloro en ausencia de oxidación y presencia de trazas de hierro. El formaldehído es el aldehído más empleado en la síntesis de resina fenólicas. Industrialmente se emplea en disolución acuosa al 37 o 50 % (*Walker 1975*) ya que la estabilidad de las disoluciones a estas concentraciones facilita su uso.

Empleando fenol y formaldehído se pueden sintetizar distintas resinas fenólicas que se clasifican como novolacas y resoles en función del pH del medio de reacción (*Gardziella et al. 1999*).

Las novolacas se sintetizan con adición de catalizadores ácidos (ácido oxálico, catalizadores metálicos, ...). Estas resinas no reticulan por si mismas tal y como ocurre en el caso de las resinas fenólicas básicas de tipo resol. En este caso se requiere la adición de un agente de curado. Las novolacas son resinas termoplásticas, solubles, fusibles y permanecen estables almacenadas a temperatura ambiente durante largo tiempo. Son entrecruzables empleando endurecedores o agentes de reticulación (*Gardziella et al. 1999*).

Los resoles, en cambio, se sintetizan en condiciones básicas, con exceso de formaldehído y son resinas solubles, fusibles, que al contrario que las novolacas tienen

grupos metilol, metilen-éter y metilen-amina, mediante los cuales se transforman en productos insolubles cuando se les aplica calor y/o se mezclan con un catalizador. A diferencia de las novolacas, su almacenamiento en condiciones ambientales es limitado por su elevada reactividad (*Gardziella et al. 1999*).

3.1.2.1. Novolacas

Las novolacas son polímeros termoplásticos con pesos moleculares de 500-5000 y temperatura de transición vítrea (T_g) de 50-100 °C. Habitualmente se emplean relaciones formaldehído-fenol de entre 0,5 y 0,8 en su formación (*Gardziella et al. 1999*).

A pesar de que las resinas fenólicas se conocen y han sido empleadas desde hace años, su estructura y reacciones químicas detalladas no son perfectamente conocidas. Se ha podido comprobar que estas resinas presentan distintas estructuras dependiendo de la relación fenol/formaldehído empleada, del pH de la mezcla reaccionante y de la temperatura de reacción.

La reacción fenol/formaldehído lleva consigo principalmente una reacción de condensación que conduce, si las condiciones son apropiadas, a un polímero de estructura entrecruzada. Para su uso comercial es necesario producir en una primera etapa un polímero termoplástico de bajo masa molecular que podrá ser transformado en una segunda etapa en polímero termoestable.

Tal y como Bender (1957) demostró y posteriormente otros autores han confirmado (*Markovic et al. 2001; Casiraghi et al. 1981; Huang et al. 2005; Schürman y Vogel 1996; Lim et al. 1999*), el empleo en la síntesis de catalizadores más o menos ácidos dan lugar a novolacas con características distintas. De esta forma es posible distinguir las novolacas denominadas al *azar* y las *alto orto*, catalizadas respectivamente con ácidos fuertes y ácidos débiles o medio neutro.

Las diferencias entre ambos tipos de resinas son fundamentalmente las estructuras químicas que presentan. Estas diferencias resultan en diferentes niveles de reactividad en el curado con hexamina así como diferentes propiedades físicas como la viscosidad. Las características principales de ambos tipos de resinas se presentan a continuación.

3.1.2.1.1. Novolacas, catálisis ácida

Estas resinas se sintetizan en medio ácido empleando catalizadores diversos como ácido oxálico, ácido fosfórico o sulfúrico. El empleo de uno u otro catalizador modifica tanto el mecanismo de reacción como la estructura química y propiedades finales de las resinas.

La síntesis de estas resinas en general consta fundamentalmente de dos etapas. En la primera tiene lugar la adición de formaldehído al fenol. En disolución acuosa el formaldehído se encuentra en forma de metilén glicol, así como hemiformales y alcoholes consecuencia del equilibrio (Kopf y Wagner 1973). El metilén glicol en medio ácido evoluciona generándose por protonación el ión carbonio hidratado que puede adicionarse a la molécula de fenol en las posiciones *orto* y *para* con eliminación de agua (figura 3.1).

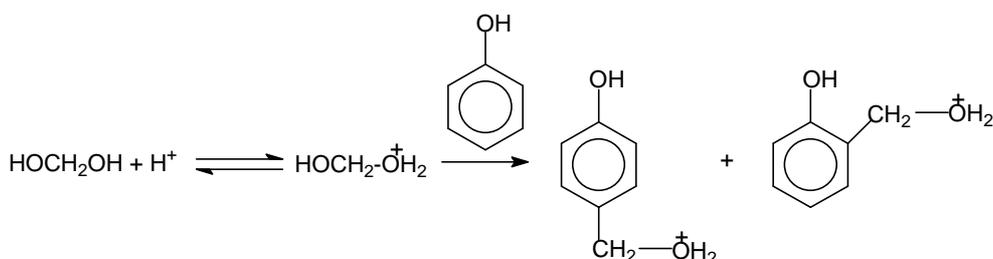


Figura 3.1. Reacción de adición de formaldehído a fenol.

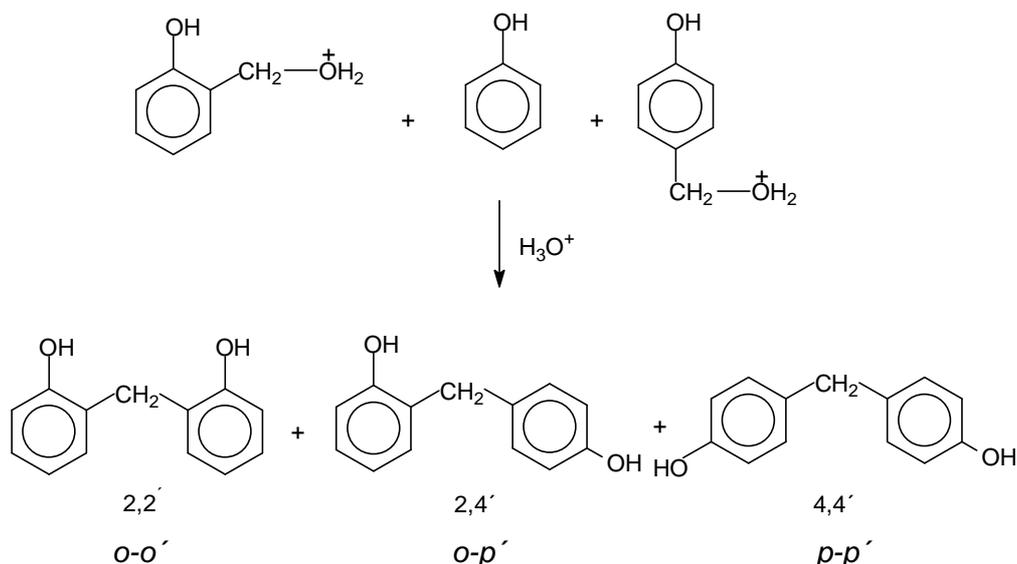


Figura 3.2. Reacción de formación de enlaces metileno.

Según ha podido observarse por resonancia magnética nuclear de carbono al estudiar las especies intermedias formadas en la síntesis de novolacas, los iones carbonio

bencílico formados están en equilibrio con los correspondientes alcoholes bencílicos (*Kopf y Wagner 1973*). En la siguiente etapa o etapa de condensación los iones carbonio hidratados reaccionan con las posiciones libres *orto* o *para* (2 o 4 respectivamente) de fenoles no sustituidos dando lugar a la formación de puentes metileno o bisfenol unido por grupos metileno (figura 3.2).

3.1.2.1.2. Novolacas, catálisis neutra

A pH 4-7 la adición de formaldehído al anillo fenólico es posible empleando catalizadores metálicos divalentes que contienen zinc, magnesio, manganeso, cadmio, cobalto, plomo, cobre, níquel y algunas sales de aluminio (*Huang et al. 2005*). Para que la reacción tenga lugar son necesarios carboxilatos orgánicos aniónicos que permiten la solubilidad del catalizador en el medio de reacción. Los acetatos son los catalizadores más efectivos y económicos. Algunos de los acetatos empleados habitualmente en la síntesis de éstas resinas han sido descartados a pesar de su efectividad, debido a su alta toxicidad. Hoy en día los más empleados son las sales de zinc, calcio y magnesio (*Gardziella et al. 1999*).

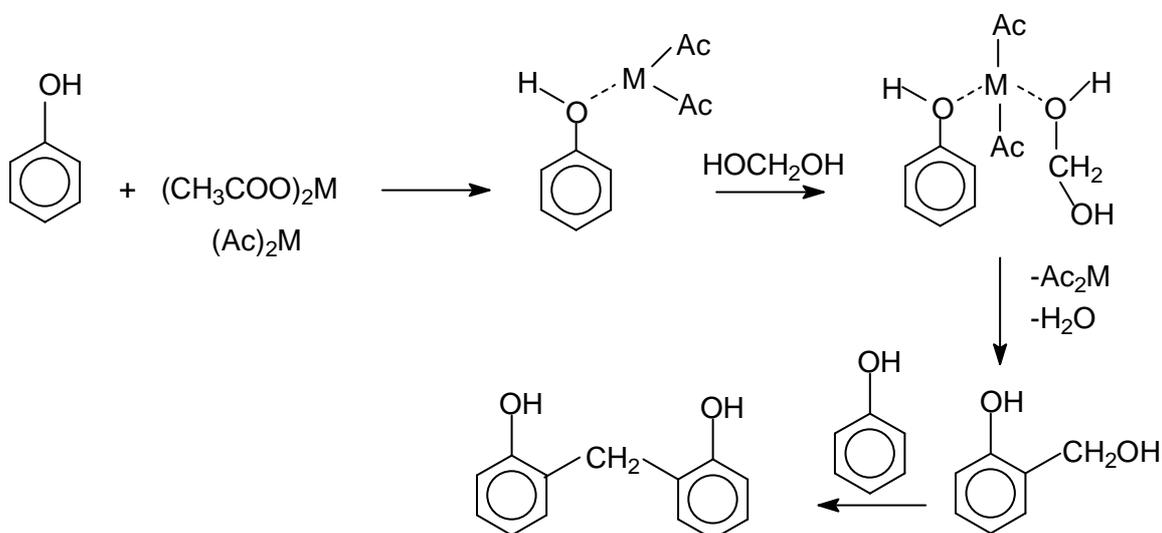


Figura 3.3. Reacción de síntesis de novolacas con catalizador acetato.

Las novolacas sintetizadas con estos catalizadores, presentan en la etapa inicial la formación de quelatos entre la unidad fenólica y el metal ión con el formaldehído (figura 3.3).

Los quelatos intermedios se transforman en o-metilfenoles según ha sido detectado por $^1\text{H-RMN}$ y cromatografía de permeabilidad de gel (GPC). En la posterior reacción

de oligomerización con fenol se obtienen fundamentalmente enlaces metileno de tipo *o-o'* y *o-p'*, encontrándose ambos aproximadamente en la misma proporción. Un cierto número de enlaces, pero más reducido pueden ser en *para* (menos de un 5 %) y de tipo metilén éter (Huang et al. 2005). Estos resultados indican la influencia directa del catalizador en la posición de reacción. En la tabla 3.2 se presentan algunas propiedades de novolacas catalizadas en medio ácido y con catalizador metálico (Huang et al. 2005).

Propiedad	Catálisis	
	Ácida (al azar)	Neutra (alto orto)
¹ H-RMN		
% <i>o-o'</i>	22	65
% <i>o-p'</i>	50	40
% <i>p-p'</i>	28	5
GPC		
% fenol libre	4	7
\bar{M}_n (g/mol)	500	600
\bar{M}_w (g/mol)	1150	1600
Tiempo de gelificación (s)	75	25

* \bar{M}_n : masa molecular promedio en número

\bar{M}_w : masa molecular promedio en peso

Tabla 3.2. Propiedades de novolacas sintetizadas en presencia de catalizador ácido y neutro.

3.1.3. MODIFICACIÓN DE RESINAS FENÓLICAS CON TANINOS

Las resinas fenólicas de tipo resol han sido modificadas con tanino desde hace varias décadas. De hecho, en Sudamérica y Sudáfrica se comercializan resinas con tanino para la fabricación de tableros de madera (Kulvic 1976, 1977; Long 1991) con la principal ventaja de reducir la presencia de fenol en las resinas, además de la importante reducción de los tiempos de curado especialmente cuando se emplea

tanino de pino sulfitado (*Von Leyser y Pizzi 1990*). El tanino de castaño ha sido también empleado en la modificación de resoles (*Kulvic 1976, 1977*).

La síntesis de novolacas con taninos es prácticamente desconocida hasta el momento. Tan sólo se recoge en bibliografía el trabajo realizado por Sekaran y colaboradores (*2001*). En dicho estudio se sintetizan resinas fenol-formaldehído-tanino empleando ácido oxálico como catalizador y adicionando un 0,8 % de tanino con respecto al fenol. Los resultados revelan que esta modificación resulta en resinas que, aplicadas como recubrimiento en acero, aportan resistencia a álcalis, ácidos y disolventes orgánicos.

En este capítulo se presenta la síntesis y caracterización de resinas novolacas modificadas con diferentes porcentajes de taninos de mimosa, castaño Pasa y castaño Vinitanón y empleando tanto distintas relaciones molares F/P (0,65 y 0,85) como distintos catalizadores (ácido oxálico y acetato de magnesio). Al analizar las especificaciones obtenidas se realizan comparaciones entre las distintas resinas así como con las resinas de referencia o no modificadas PF. De esta forma el capítulo queda dividido en 2 bloques: en el primero se describe el método de síntesis, incluyendo el análisis de las posibilidades de síntesis de resinas modificadas con tanino. En el segundo bloque se presentan tanto las especificaciones como el análisis físico-químico de las resinas sintetizadas.

3.2. MATERIAS PRIMAS

Para la síntesis de las resinas se han empleado las materias primas que emplea Bakelite Ibérica en la síntesis de las resinas que comercializa. Son las siguientes:

Fenol de pureza 99 %, con masa molecular $M_w=94$ g/mol, temperatura de fusión $MP=40,9$ °C, temperatura de ebullición $BP=181,8$ °C; formaldehído en disolución acuosa al 50 %; ácido oxálico (99 %); acetato de magnesio de Aldrich, de pureza 99 %.

Para el análisis de la síntesis se han empleado compuestos modelo comerciales para simular los compuestos intermedios de la reacción. Concretamente se han empleado 2-hidroximetilfenol (2-HMP) (99 %), 4-hidroximetilfenol (4-HMP) (98 %) y 4,4'-dihidroxifenilmetano (DHPM) (97 %), todos ellos de Sigma (figura 3.4).

Los taninos empleados han sido comerciales y sin modificar y concretamente de mimosa, castaño de extracción acuosa Vinitanón, y castaño de extracción alcohólica Pasa. Sus características han sido descritas previamente en el capítulo I.

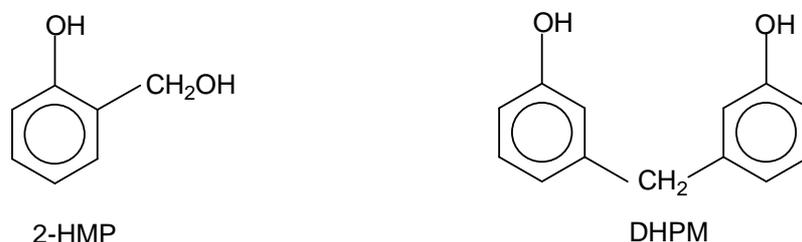


Figura 3.4. Estructura química del monómero y dímero.

El tanino de quebracho no ha sido empleado para la síntesis de resinas fenólicas debido a la similitud de este tanino condensado con el de mimosa. Además Roux et al. (1975) describen en sus estudios al tanino de mimosa como el más adecuado para emplearlo en resinas debido a su mayor solubilidad en agua y menor consumo de agente de reticulación que otros taninos como el quebracho.

Asimismo, afirman que el tanino de mimosa es una materia prima más fácilmente renovable que el tanino de quebracho ya que el ciclo de generación es de 8 años mientras que el de quebracho necesita al menos 100 años.

Se han tratado de sintetizar igualmente resinas modificadas con extracto de pino chileno sulfitado pero se ha observado que inmediatamente después de la adición a la resina se forma un producto insoluble tanto en el medio de reacción como en agua. Esto es atribuible, según se ha confirmado en bibliografía (Von Leyser y Pizzi 1990), a que el tiempo de gelificación del tanino de este tipo de tanino con formaldehído es mucho más corto (50 s) que el correspondiente para el tanino de mimosa (500 s) al pH de síntesis y por lo tanto el tanino de pino reacciona y retícula con formaldehído sin poder reaccionar con las demás especies reactivas intermedias presentes en el medio de reacción.

La mayor reactividad del tanino de pino con respecto al de mimosa o castaño ha sido igualmente comprobada con hexamina en el capítulo *Análisis de la reactividad de los taninos*. En dicho capítulo se han presenten tiempos de gelificación menor de 120 s para sistemas tanino de pino-hexamina y mayor de 400 s para los demás taninos. Según se explica en dicho capítulo, las diferencias en la estructura química de los

extractos tánicos es el factor determinante en la reactividad de estos compuestos polifenólicos.

3.3. ESTUDIOS PRELIMINARES Y SÍNTESIS

3.3.1. ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE LOS TANINOS CON COMPUESTOS PRESENTES EN LA SÍNTESIS

En la síntesis de novolacas, se generan en el medio de reacción diversos compuestos intermedios que son, junto con el fenol y formaldehído, los precursores del polímero obtenido. Por ello, antes de sintetizar las resinas se ha realizado el análisis de la reactividad mediante DSC de los taninos de mimosa y castaño con compuestos presentes en la síntesis de las resinas fenólicas.

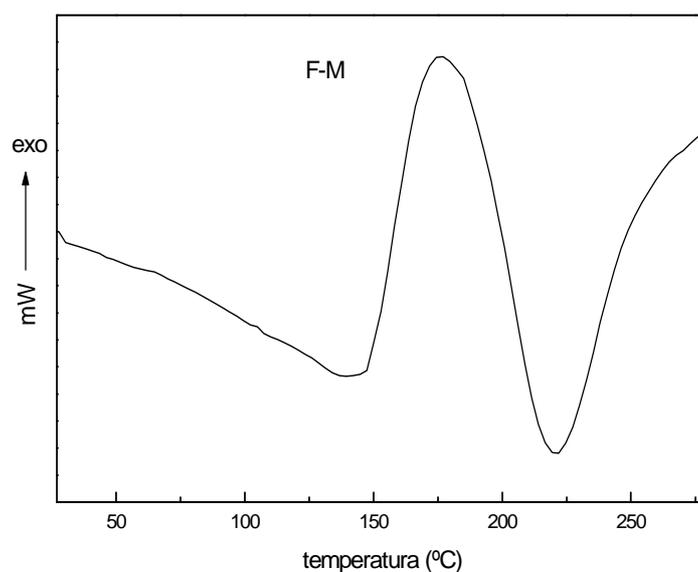


Figura 3.5. Termograma del sistema formaldehído-tanino de mimosa en disolución.

En la figura 3.5 se presenta el termograma obtenido para el sistema tanino de mimosa-formaldehído. Se observa que una exotermia con máximo a unos 175 °C que indica que la reacción entre ambos compuestos tiene lugar. La reactividad de polifenoles con formaldehído ha sido evaluada por Hillis y Urbach (1959). Más recientemente diversos autores han comprobado la posibilidad de reacción entre taninos y formaldehído (Mitsunaga et al. 2002, Pizzi et al. 1993a, 1993b, Pethrick y Thomson 1986). En la figura 3.6 se presenta el mecanismo de reacción propuesto para la reacción tanino-formaldehído.

La presencia de monómeros, dímeros y demás compuestos intermedios presentes en la síntesis de novolacas han sido igualmente analizados por diversos autores. Petrick y Thomson (1986) han confirmado por ^{13}C -NMR que los monómeros 2-HMP, 4-HMP y dímeros como el DHPM están presentes durante la síntesis de novolacas. Estos compuestos han sido utilizados en esta tesis para determinar la posibilidad de reacción con tanino en el medio de reacción, empleando para ello la técnica de calorimetría diferencial de barrido. Los taninos seleccionados para este estudio han sido el tanino de mimosa y de castaño Pasa ya que estos taninos representan a los dos grupos de taninos que existen (condensados e hidrolizables, respectivamente).

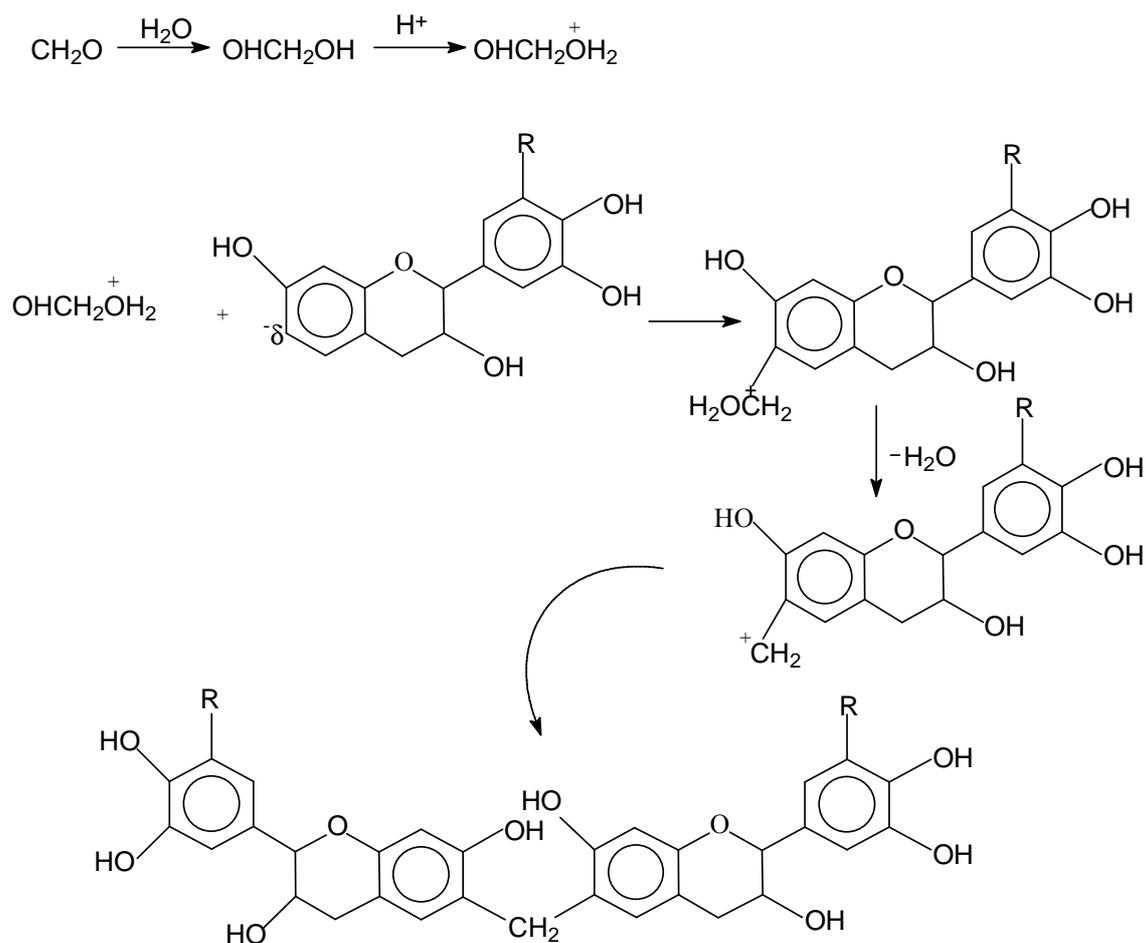


Figura 3.6. Mecanismo de reacción de sistemas formaldehído/tanino.

En la figura 3.7 se presentan los termogramas obtenidos para sistemas basados en 2-HMP y taninos de mimosa y castaño Pasa. A 87 °C se observa en el termograma del 2-HMP la presencia de un pico endotérmico atribuible a la fusión del compuesto modelo. Para reproducir las condiciones presentes en la síntesis de novolacas, las muestras han sido preparadas adicionando al compuesto modelo un 30 % de disolución acuosa de extracto de tanino (al 40 % en peso) y ácido oxálico (1 % en peso, pH 2). Los termogramas obtenidos cuando se ha adicionado tanino al 2-HMP

presentan un pico exotérmico a 110 °C que no está presente en el termograma del compuesto modelo en disolución. Así, del análisis calorimétrico se puede concluir que ambos taninos pueden reaccionar con el monómero 2-HMP.

Por otra parte, los taninos presentan mayor nucleofilia en el anillo A que el fenol debido a los sustituyentes del anillo, según se ha comentado en el capítulo anterior. Este hecho se puede comprobar en el termograma obtenido cuando se adiciona fenol al monómero, en las mismas condiciones que se ha realizado con los taninos.

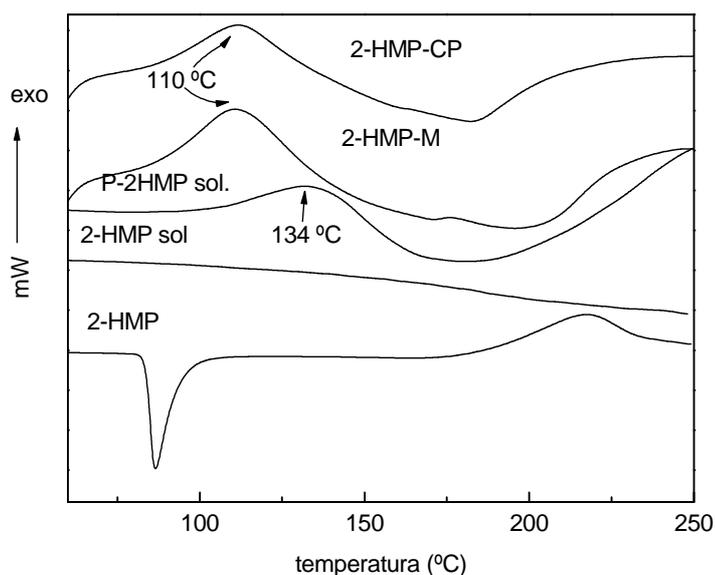


Figura 3.7. Termogramas de sistemas basados en 2-HMP y taninos de mimosa y castaño en disolución.

La exotermia presente en el termograma del 2-HMP/P se observa a temperaturas mayores que en los correspondientes para sistemas con taninos (135 y 110 °C, respectivamente). Por ello, queda comprobado que los taninos presentan mayor reactividad con el monómero 2-HMP que el fenol. En la figura 3.8 se presenta el mecanismo de reacción propuesto para estas reacciones.

Un análisis similar se ha realizado con los taninos en sistemas con presencia de fenol (figura 3.9). Los termogramas obtenidos presentan picos exotérmicos a temperaturas más bajas en los sistemas en los que se ha adicionado ácido oxálico (133 y 225 °C frente a 250 °C sin ácido oxálico). Los resultados indican que el pH ácido promueve la reacción entre tanino y fenol. Algunos autores han empleado la reacción de fenolación para mejorar las propiedades de adhesivos basados en taninos. Como sugieren Santana et al. (1996), es posible que la fenolación de tanino sea debida a que la ruptura de los enlaces interflavonoides esté catalizada a pH ácido. Este hecho podría

resultar en la apertura del anillo heterociclo con la formación de un carbocatión que podría reaccionar con compuestos nucleofílicos como el fenol. Este trabajo, por tanto confirma la catálisis ácida de la reacción entre tanino y fenol.

En la figura 3.10 se presenta el mecanismo de reacción propuesto para esta reacción.

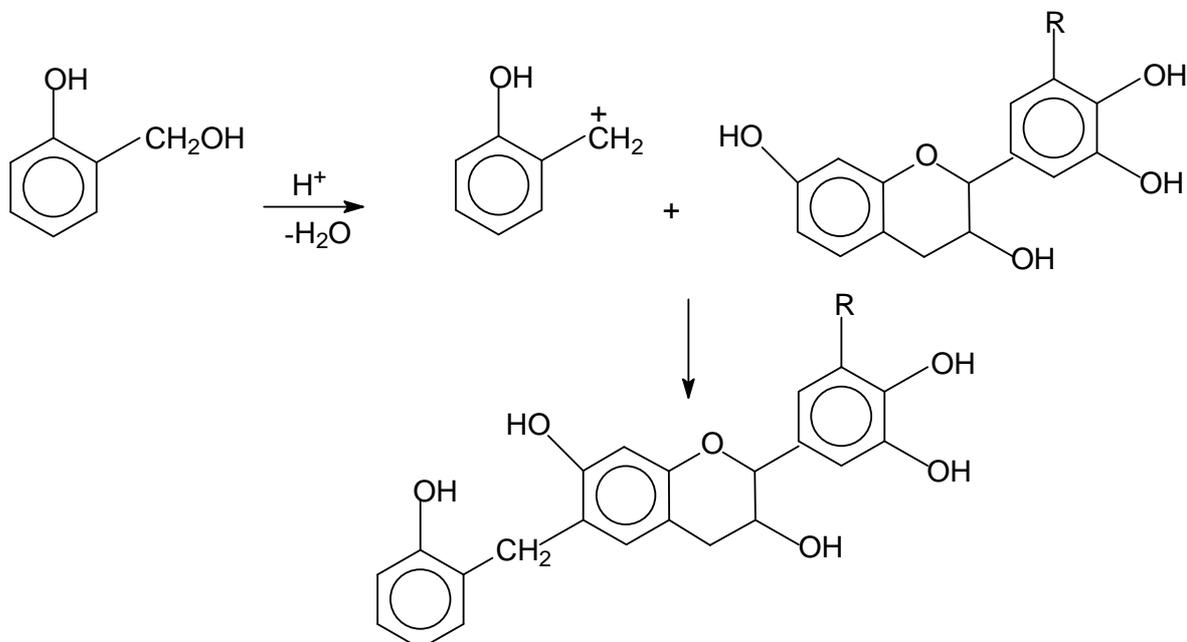


Figura 3.8. Mecanismo de reacción propuesto para el sistema tanino/HMP.

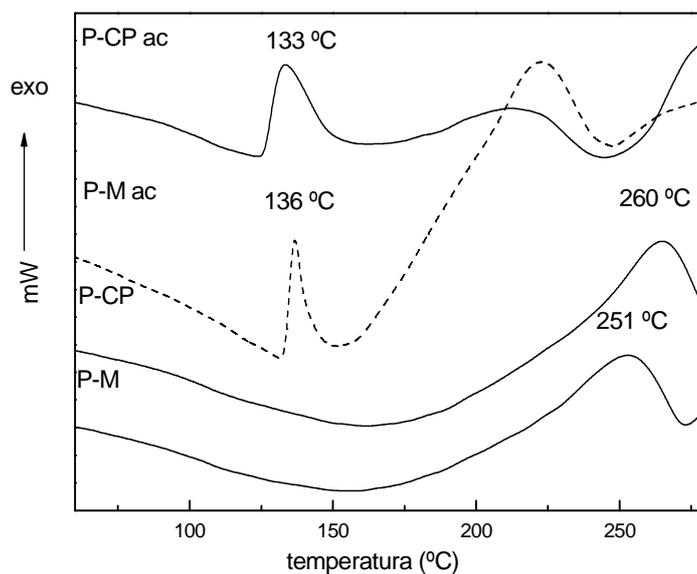


Figura 3.9. Termogramas de DSC de sistemas fenol-mimosa y castaño a distintos pH (ac: sistemas con ácido oxálico a pH 2).

La posibilidad de reacción entre los taninos de mimosa y castaño con el dímero DHPM también ha sido analizada mediante DSC. En la figura 3.11 se presentan los

termogramas obtenidos. Según se observa claramente la ausencia de picos exotérmicos, lo que indica que el dímero parece no reaccionar con los taninos.

Este hecho puede ser explicado teniendo en cuenta la ausencia de grupos reactivos en el dímero a diferencia de lo que ocurre en el monómero HMP, tal y como se observa en la figura 3.4.

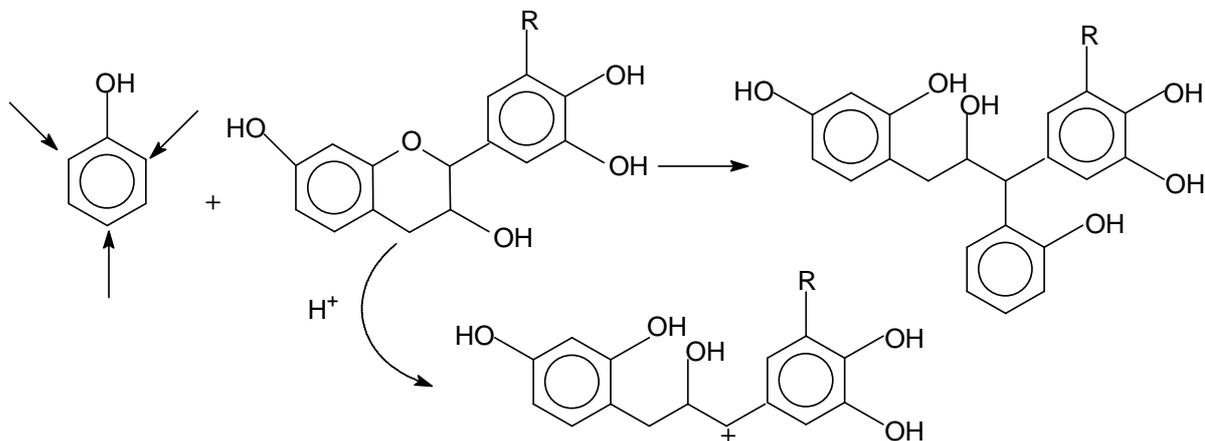


Figura 3.10. Mecanismo de reacción propuesto para reacciones fenol-tanino en medio ácido.

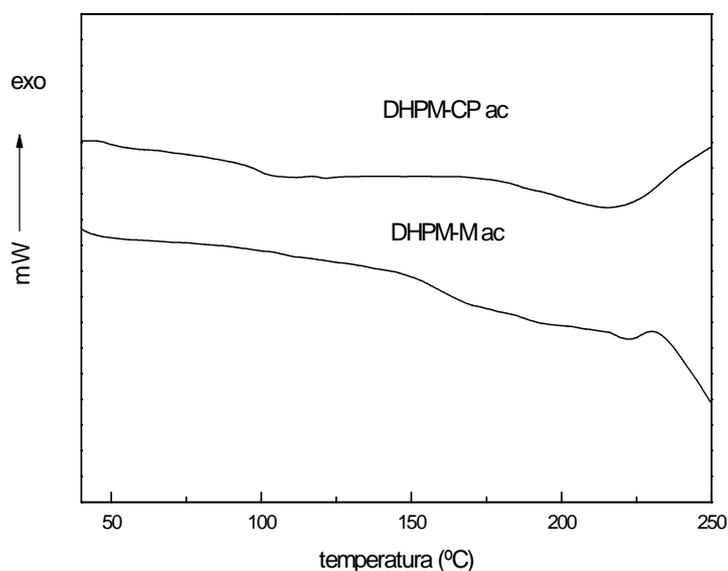


Figura 3.11. Termogramas obtenidos para sistemas basados en tanino de mimosa y de castaño con DHPM.

De este análisis puede concluirse que en la síntesis de una novolaca a la que se adiciona una disolución de tanino, éste reaccionará con fenol, formaldehído y compuestos intermedios hidroximetilolados primarios de bajo masa molecular, pero la reacción con compuestos de mayor masa molecular que el monómero y menos reactivos como son los dímeros parece no ser posible.

3.3.2. DETERMINACIÓN DEL MÉTODO DE SÍNTESIS

Para determinar el momento idóneo de adición de tanino en la síntesis de novolaca modificada, se ha realizado un estudio en resinas de relación F/P 0,85 en el que se han determinado los porcentajes de P y F libre en cada etapa de la reacción mediante cromatografía gaseosa y método del clorhidrato de hidroxilamina según se detalla en el capítulo *Técnicas Experimentales*.

En el esquema presentado en la figura 3.12 se recogen las etapas de la síntesis, así como tres puntos de adición de tanino definidos como *a* (adición de la disolución de tanino antes de la adición de formaldehído II), *b* (adición después de la adición de formaldehído II) y *c* (adición después de la etapa de condensación).

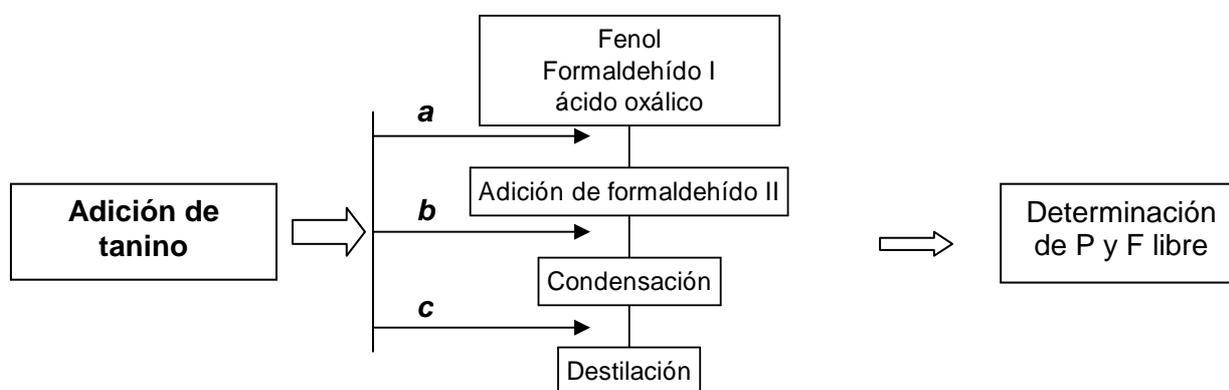


Figura 3.12. Esquema general de síntesis de novolacas.

En la etapa *a*, el medio de reacción está compuesto mayoritariamente por P, F y una pequeña proporción de compuestos intermedios (2-HMP, 4-HMP). Cuando la disolución de tanino es adicionada en esta etapa, se observa la formación de un producto insoluble en el medio de reacción. Este hecho puede ser debido a la alta reactividad del tanino con P y F en las condiciones de reacción (pH 2,2-2,5; 100 °C).

En la misma etapa pero sin la adición inicial de F, el tanino también reacciona formando un producto insoluble. Por lo tanto, las condiciones de reacción no permiten la adición de tanino en la mezcla inicial. La reducción de la temperatura a 60 °C o la adición de la disolución de tanino a goteo no evitan la formación del sólido.

La adición en la etapa *c* (tras la etapa de condensación) ha dado lugar también a la formación de un sólido que si bien no se forma en el momento de la adición, es claramente visible durante la destilación. El ensayo de solubilidad realizado indica que el producto insoluble formado en la destilación es soluble en agua. En este caso el

producto obtenido podría atribuirse a reacciones de autocondensación en medio ácido, que algunos autores describen en bibliografía (*Masson et al. 1996, Meikleham et al. 1994*), y esperado dado que en esta etapa de la síntesis los productos de reacción y materias primas de partida (P y F) son, a excepción de la pequeña fracción de P libre que podría reaccionar con tanino, poco reactivos con electrófilos. Además hay que tener en cuenta que en la destilación se elimina el agua presente en el medio de reacción y si el tanino no ha reaccionado se podría insolubilizar y precipitar. De cualquier modo, queda claro que la adición de tanino tras la etapa de condensación de la síntesis de novolaca no permite la modificación con tanino.

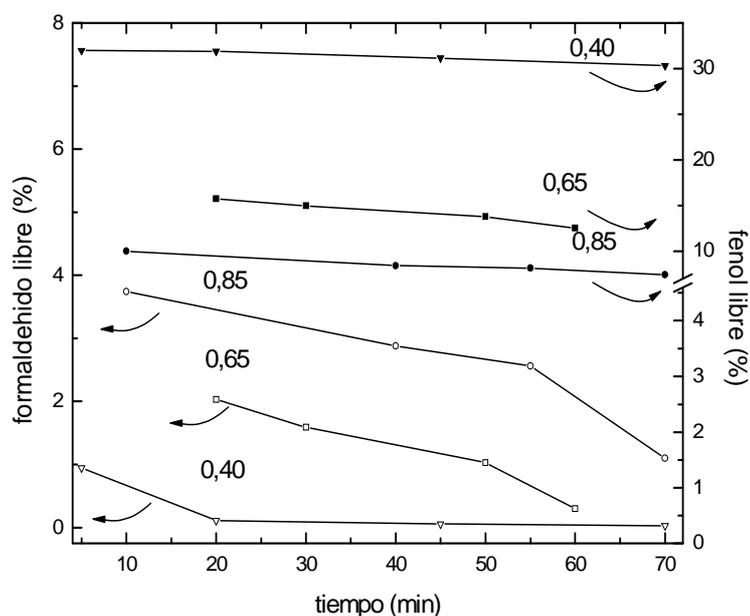


Figura 3.13. Fenol y formaldehído libre medidos a diferentes tiempos tras finalizar la adición de formaldehído en la síntesis de resinas no modificadas de relación molar F/P 0,45, 0,65 y 0,85.

La adición de tanino en la etapa *b* no ha dado lugar a la formación de insolubles en ningún momento de la síntesis. El medio de reacción en este momento está compuesto mayoritariamente por P, F (3,7 %), agua e intermedios de reacción (2-HMP, 4-HMP). El medio de reacción presenta las condiciones óptimas para la adición ya que el tanino puede reaccionar con F formando enlaces metileno, como se ha presentado anteriormente. Aunque según se ha comprobado en el análisis por DSC las reacciones tanino-fenol también son posibles (apartado 3.3.1), se ha comprobado que el consumo de fenol durante la reacción entre resinas PF es mayor que en la síntesis de resinas modificadas con tanino (apartado 3.3.3). Este hecho implica que el fenol reaccionado cuando se adiciona tanino es menor, debido fundamentalmente a que las reacciones más favorecidas son las que tienen lugar entre formaldehído y tanino, y no las de P-F ni P-tanino.

Con el objetivo de definir los límites de relación F/P que permiten la síntesis de resinas modificadas se ha realizado el análisis del P y F libre presente en el medio de reacción a diferentes tiempos tras finalizar la segunda adición de formaldehído (etapa *b*). Estas medidas se han realizado empleando cromatografía de gases (GC) y el método del clorhidrato de hidroxilamina (P y F, respectivamente) en sistemas con relaciones molares F/P 0,45, 0,65 y 0,85. Como puede observarse en la figura 3.13, a medida que la relación F/P aumenta, la proporción de P libre presente disminuye y la de F aumenta para un mismo tiempo de reacción.

Asimismo, se ha tratado de sintetizar resinas con las mismas relaciones F/P y con adición de disoluciones de tanino de castaño y mimosa. En los sistemas en los que se han empleado relaciones F/P 0,45, los productos de reacción obtenidos son insolubles en el medio de reacción. Por ello, se puede concluir que cuando la cantidad de P libre es alta la reacción de fenolación impide la reacción con las especies intermedias, o lo que es lo mismo, cuando la proporción de F es baja, la adición de tanino a la cadena de novolaca no tendría lugar.

3.3.3. SÍNTESIS

Se han sintetizado tres grupos de resinas que presentan distintos métodos de síntesis:

- novolacas de referencia o no modificadas (PF)
- novolacas modificadas con tanino (PFT) y con ácido oxálico como catalizador
- resinas modificadas con tanino de castaño Pasa y con acetato de magnesio como catalizador (PFCPTO).

En todos los casos se ha fijado la relación molar F/P y se ha ido adicionando tanino en disolución al 40 %. De esta forma, cuando se haga referencia a resinas modificadas por ejemplo con un 14 % indicará que la resina sintetizada tiene la relación molar que corresponda y además un 14 % en peso con respecto al fenol de extracto tánico seco.

Se han diferenciado así resinas modificadas con tanino de mimosa (PFM), resinas modificadas con tanino de castaño Pasa (PFCPT) y resinas modificadas con tanino de castaño Vinitanón (PFCVT). El porcentaje de tanino adicionado se presenta en las abreviaturas como PFTX, siendo X dicho valor. En la resina modificada empleando acetato de magnesio como catalizador se incluye en la nomenclatura O, quedando por tanto definida como PFCPTO.

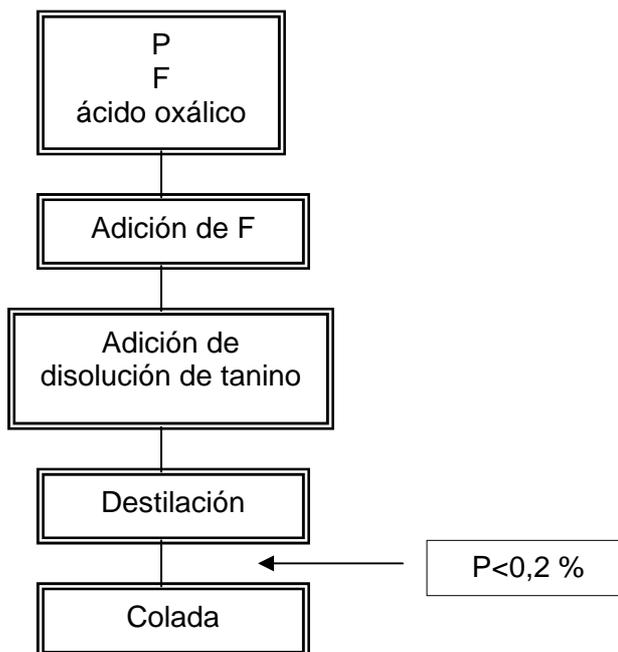


Figura 3.14. Método de síntesis de PF.

Las novolacas de referencia se han sintetizado empleando el método convencional de síntesis (figura 3.14). En la figura 3.15 se presenta el método de síntesis de PFT. Como se puede observar y según se ha explicado en el apartado anterior, la síntesis de las resinas PFT y las PF es similar, a diferencia de la etapa de adición de tanino que se sustituye por la etapa de condensación en las resinas de referencia. En general, la síntesis consiste en una primera etapa de adición de P, ácido oxálico y parte del F que se calienta a ebullición. En ese momento, se comienza la adición del F restante en 1 h. Una vez finalizada, para la modificación con tanino, se prepara la disolución en agua de tanino al 40 % en peso y se adiciona a la resina a reflujo. Después de la etapa de condensación y/o adición de tanino, se comienza a destilar con el fin de eliminar tanto el agua presente en la resina como el P remanente. Se ha fijado como fin de destilación la presencia en la resina de menos de un 0,2 % de P libre.

Con el objetivo de comprobar la posibilidad de sintetizar resinas novolaca modificadas con tanino de tipo alto *orto*, se ha realizado la síntesis de resina modificada con tanino de castaño Pasa empleando catalizador metálico (PFCPTO). El catalizador seleccionado ha sido acetato de magnesio ya que además de ser el más empleado industrialmente, los estudios de Huang et al. (2005) sobre el efecto de los distintos catalizadores en la orientación de los sustituyentes en los anillos fenólicos de la novolaca, indican que con este catalizador se obtienen una proporción de enlaces o-o elevada (87 %).

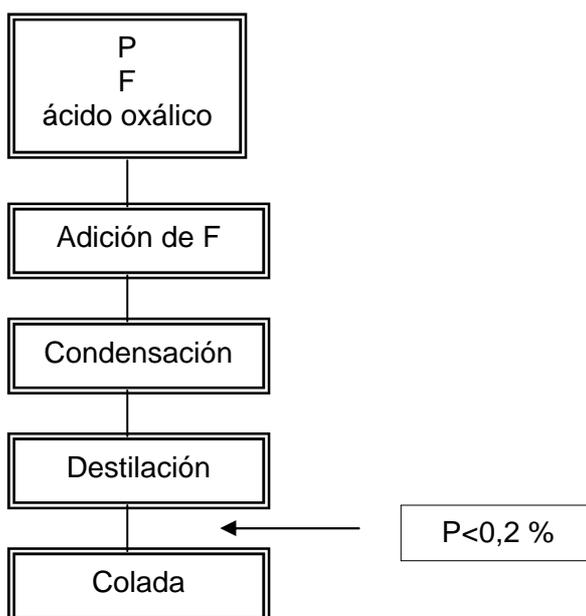


Figura 3.15. Método de síntesis de novolacas modificadas con tanino.

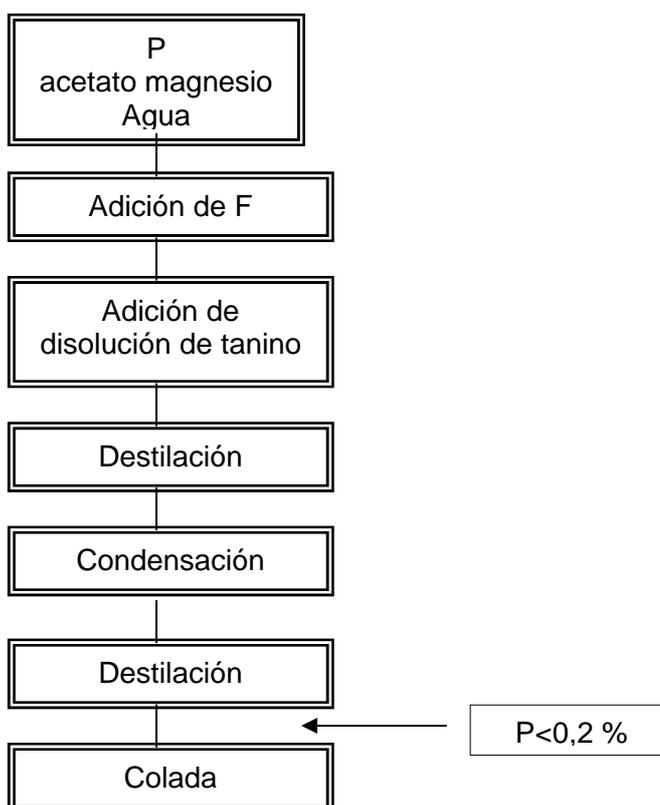


Figura 3.16. Método de síntesis de novolacas alto *orto* con acetato de magnesio.

Las resinas en las que se ha empleado catalizador acetato de magnesio, presentan otro método de síntesis, el cuál se describe en la figura 3.16. En este caso se ha adicionado parte de P y agua en el reactor así como el acetato de magnesio. Esta carga inicial se calienta a ebullición y se adiciona el F restante. Posteriormente, se ha añadido a goteo durante 1 h la disolución de tanino previamente preparada en un 40 %

en peso de concentración. Finalizado este tiempo, la resina se destila hasta alcanzar 160 °C y se mantiene a reflujo durante 1 h. Finalmente, la resina se destila hasta P libre menor del 0,2 %.

Muestra	PFMT4		PFCVT4		PFCPT14		PF	
	F	P	F	P	F	P	F	P
I	4	12	4	14	3	11	3	12
II	1	5	1	6	1	6	1	6

Tabla 3.3. Porcentaje de fenol y formaldehído libre en resinas de relación molar F/P 0,85.

Muestra	PFMT14		PFCVT14		PFCPT14		PF	
	F	P	F	P	F	P	F	P
I	2	19	3	20	2	19	2	18
II	0,3	10	0,3	10	0,3	9	0,1	15

Muestra	PFCPT4		PFCPT21		PFCPT40		PFCTO14	
	F	P	F	P	F	P	F	P
I	2	17	3	19	2	19	3	43
II	0,3	14	0,3	16	0,2	17	3	39

Tabla 3.4. Porcentaje de fenol y formaldehído libre en resinas de relación molar F/P 0,65 y ácido oxálico y acetato de magnesio como catalizador.

Mediante cromatografía de gases y el método del clorhidrato de hidroxilamina, se han analizado los porcentajes de P y F libre respectivamente tras la etapa de adición de F (I) y tras la adición de tanino o condensación en las PF (II).

En las tablas 3.3 y 3.4 se presentan los resultados obtenidos para las resinas PF, PFMT (resinas modificadas con tanino de mimosa), PFCVT (resinas modificadas con tanino de castaño Vinitanón) y PFCPT (resinas modificadas con tanino de castaño Pasa) con relaciones molares F/P 0,85 y 0,65. Las resinas de relación molar F/P 0,85

presentan tanto tras la adición de F como tras la condensación y/o adición de tanino menor porcentaje de P libre y mayor de F libre que las sintetizadas con relación molar 0,65.

Por otro lado, se observa claramente que los niveles de P y F libre de las resinas modificadas y no modificadas de relación 0,85 son similares en la II etapa. En cambio, sí se hacen patentes diferencias en los niveles de P en la II etapa entre las resinas F/P 0,65 modificadas y no modificadas. Para realizar este análisis, debe considerarse que para cada relación molar todas las resinas tienen la misma cantidad de P y F de partida. Así, se puede observar (tabla 3.4) que en la síntesis de la resina PF 0,65 la disminución del P presente disminuye de la etapa I a la II en un 17 % (de 18 a 15 %) y en el caso de la PFCPT21 y PFCPT40 la disminución es de un 12 % (de 19 a 16 %) y 11 % (de 19 a 17 %), respectivamente. Este hecho permite concluir que la presencia de tanino en la síntesis de resinas reduce el consumo de P debido probablemente a la mayor reactividad de los taninos con F y demás especies intermedias frente a la reactividad que presenta el P. Los resultados concuerdan con el presentado por Pizzi (1983), el cual afirma que si se supone que la reactividad de fenol con formaldehído es de 1, la de los anillos que componen las moléculas polifenólicas de los taninos va desde 10 a 50 para anillos de resorcinol y fluoroglucinol, respectivamente.

Por otra parte, era de esperar que la reducción de P fuera más drástica en las resinas F/P 0,65 que en las F/P 0,85 debido a que la cantidad inicial de fenol es mayor en las primeras con respecto a las F/P 0,85. De cualquier modo, la presencia de un mayor porcentaje de fenol en las resinas modificadas es un dato que permite intuir que el tanino participa en la reacción.

Asimismo, analizando las resinas catalizadas con ácido oxálico y con acetato de magnesio (tabla 3.4) se observa un elevado porcentaje de fenol y formaldehído libre en la segunda etapa de la síntesis. Al analizar el pH de la síntesis se observa que si bien, las resinas en las que se ha empleado ácido oxálico presentan pH alrededor de 2 tanto en la etapa I como en la II, en la resina en la que se empleó catalizador metálico (acetato de magnesio), se obtienen pH de 6,5 y 4 respectivamente para ambas etapas, lo que confirma que la síntesis de estas resinas se realiza a pH neutro-ligeramente ácido. Esta diferencia en el pH podría influir reduciendo la velocidad de reacción debido a la menor tendencia a la protonación del formaldehído (figura 3.6) y de ahí que resulten mayores porcentajes de fenol libre con respecto a las resinas catalizadas con oxálico.

3.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.4.1. ESPECIFICACIONES DE LAS RESINAS SINTETIZADAS

Las resinas sintetizadas han sido caracterizadas mediante diversas técnicas que se detallan en el capítulo *Técnicas Experimentales* (tablas 3.5-3.7).

Resina	Catalizador	t_{gel} (150 °C) (s)	η (150 °C) (mPa·s)	LC (125 °C) (mm)	T_{cr}^* (°C)		
					T_g	T_m	T_r
PFMT14		100	1120	50	57	64	104
PFCVT14		90	640	50	58	65	106
PFCPT4		90	440	105	46	63	96
PFCPT14	ácido oxálico	68	640	52	47	67	100
PFCPT21		50	1280	36	57	82	105
PFCPT40 *P= 4.0%		60	200	30	40	60	91
PFCPT40		40	2000	27	59	70	105
PFCPTO14	acetato magnesio	47	2500	30	59	79	113

* T_g : temperatura de transición vítrea

* T_m : temperatura a la que la resina está completamente líquida

* T_r : temperatura a la que la resina fluye

*P: todas las resinas se han destilado hasta fenol libre 0,2 % salvo aquellas en las que se especifica

Tabla 3.5. Especificaciones de las resinas modificadas con taninos de mimosa, castaño Pasa y castaño Vinitanón con F/P 0,65.

En las tablas 3.5 y 3.6 se presentan los resultados obtenidos de tiempos de gelificación con 10 % (en peso) de hexamina (t_{gel}), viscosidad (η), longitud de colada (LC) y temperaturas críticas (T_{cr}) correspondientes a las resinas modificadas con tanino de relación molar F/P 0,65 y 0,85 respectivamente. En la tabla 3.7 se presentan los resultados correspondientes a las resinas de referencia sintetizadas.

El análisis de las especificaciones de las resinas sintetizadas indican que tanto las resinas de referencia como las modificadas presentan viscosidades, t_{gel} y temperaturas críticas mayores al aumentar la relación F/P.

Resina	t_{gel} (150 °C) (s)	η (165 °C) (mPa s)	LC (150 °C) (mm)	T_{cr}^* (°C)		
				T_g	T_m	T_r
PFMT4	90	11200	-	80	118	147
PFCVT4%	100	6400	31	65	104	132
PFCVT14	120	9300	34	67	101	133
PFCPT14 P=2,2	60	2000	55	65	90	128
PFCPT14	60	3840	31	89	106	140

Tabla 3.6. Especificaciones de las resinas modificadas con tanino con taninos de mimosa, castaño Pasa y castaño Vinitanón con F/P 0,85.

Resina F/P	t_{gel} (150 °C) (s)	η (150 °C) (mPa s)	LC (mm)		T_{cr} (°C)		
			125 °C	150 °C	T_g	T_m	T_r
PF0,65	90	640	>120	-	53	62	96
PF0,75	130	2560	85	-	62	96	108
PF0,85	140	71600	-	94	84	112	138

Tabla 3.7. Especificaciones de las resinas de referencia sintetizadas.

Asimismo, se observa que los tiempos de gelificación de las resinas modificadas con tanino y curadas con hexamina son en general menores que para la no modificada de la misma relación molar lo que indica la mayor reactividad de estas resinas. Los resultados obtenidos en la caracterización se irán analizando con más detalle a lo largo de este capítulo.

3.4.2. ANÁLISIS DE MASAS MOLECULARES

Mediante GPC se han determinado las masas moleculares de las resinas obtenidas. En la figura 3.17 se presenta la calibración del equipo realizada previo al análisis. En la figura se representa $\log[\eta]M_p$ frente al tiempo de retención, donde M_p y $[\eta]$ son, respectivamente, la masa molecular y la viscosidad intrínseca del patrón empleado, que se determina como:

$$[\eta]=kM_p^a \quad (3.1)$$

donde k y a son la constante y el exponente de Mark-Howink, respectivamente. En el caso del poliestireno, dichos valores son $k=1,6 \text{ L/g}$ y $a=0,7060 \text{ g/L}$.

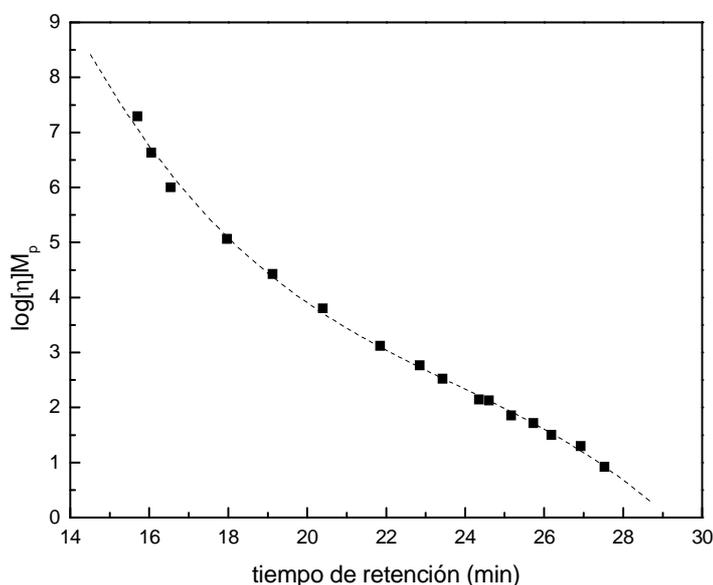


Figura 3.17. Calibrado de GPC con patrones de poliestireno.

Asimismo, se han determinado los tiempos de retención o elución de los patrones P, 2-HMP, 4-HMP y 4,4'-DHMP (figura 3.18).

Como puede observarse en la figura 3.18, los tiempos de retención de los isómeros 2 y 4-HMP varían a pesar de tener pesos moleculares iguales. Esto es debido a que cada isómero origina fuerzas intramoleculares (puentes de hidrógeno) diferentes que resultan en tamaños de molécula aparente diferentes y por tanto tiempos de retención distintos. Según los resultados de Dargaville et al. (1997) y De Bruyn et al. (1997), las diferencias se observan no sólo en los monómeros sino también en moléculas de mayor masa molecular. Los tiempos de retención de los dímeros *orto-orto* son diferentes a los de *orto-para* o *para-para* debido a que los puentes de hidrógeno de los

orto son más abundantes. Este hecho hace que se presenten diferentes grados de solvatación con el disolvente empleado como fase móvil en el GPC (THF). Por ello, a pesar de que habitualmente la masa molecular de las resinas fenólicas tipo novolaca se determina empleando patrones monodispersos de poliestireno (ISO 11401), las masas moleculares determinadas no pueden ser tomadas como valores absolutos ya que en la realización del calibrado no se tiene en cuenta la desviación debida a la presencia de isómeros aunque si son válidos al comparar los resultados de las distintas resinas analizadas.

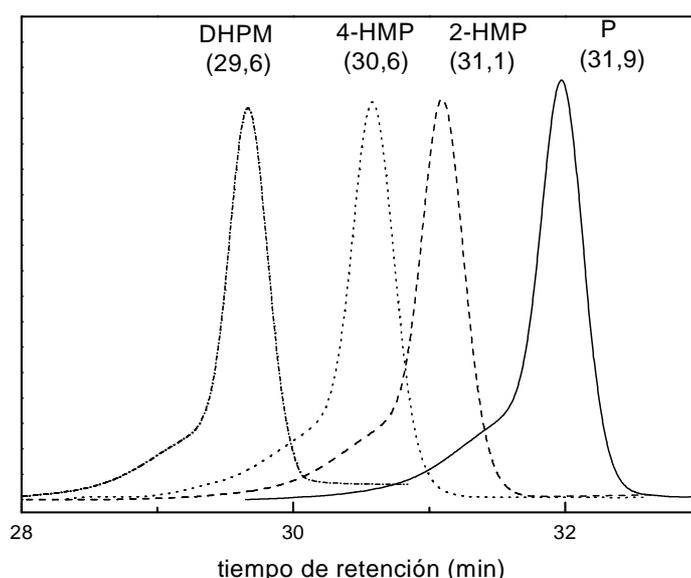


Figura 3.18. Cromatogramas GPC de patrones de baja masa molecular.

En la figura 3.19 se presentan los cromatogramas de GPC obtenidos para resinas modificadas con distintos porcentajes de tanino de castaño Pasa, con tanino de mimosa y resina no modificada con relación F/P 0,65. Como puede observarse, los cromatogramas obtenidos para las resinas modificadas son similares tanto a los obtenidos para las PF como a los obtenidos por Dargaville et al. (1997) y De Bruyn et al. (1997). Comparando los tiempos a los que aparecen los picos en la figura 3.19 con los presentados en la figura 3.19 se puede concluir que la molécula más pequeña presente en las resinas es dímero (29,6 min), resultado que confirma lo obtenido por Podzimek y Hrock (1993). Los picos presentes a 28,6, 28 y 27,3 min deben ser atribuidos a trímeros y otras moléculas de mayor masa molecular. En la figura 3.19 se observa que al incrementar el porcentaje de tanino en la resina modificada el pico de 27,3 min aumenta.

En la figura 3.20 se presenta la evolución de las masas moleculares \bar{M}_n , \bar{M}_w y \bar{M}_z con el porcentaje de tanino presente en la resina. La resina modificada PFMT14

presenta masas moleculares ligeramente mayores que las obtenidos para la resina PFCTP14 pese a que el tanino de castaño presenta masas moleculares algo mayores que el de mimosa tal y como se ha presentado en el primer capítulo. Esta diferencia podría indicar que las resinas modificadas con tanino de mimosa alcanzan grados de polimerización mayores que en el caso de las resinas modificadas con tanino de castaño Pasa. Este resultado es similar tanto en las resinas de F/P 0,85 como en las de F/P 0,65 (tablas 3.8 y 3.9, respectivamente).

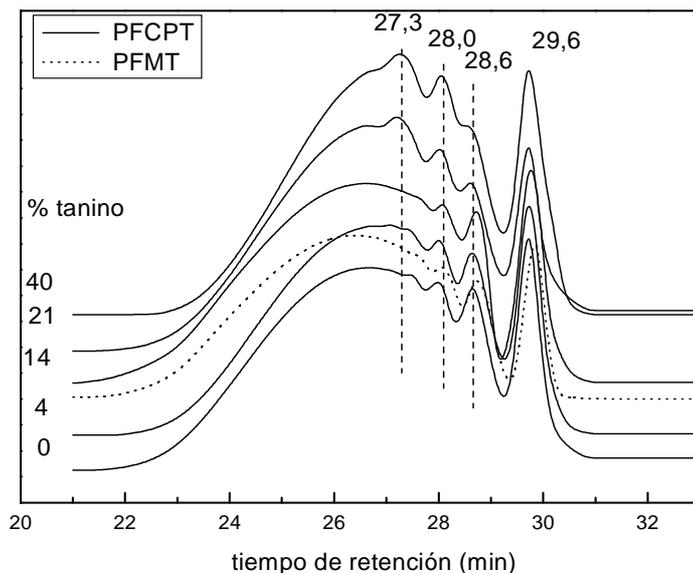


Figura 3.19. Cromatogramas de GPC obtenidos para resinas de relación F/P 0,65 modificadas con tanino de castaño (4, 14, 21 y 40 % en peso), con 14 % en peso de tanino de mimosa y resina no modificada.

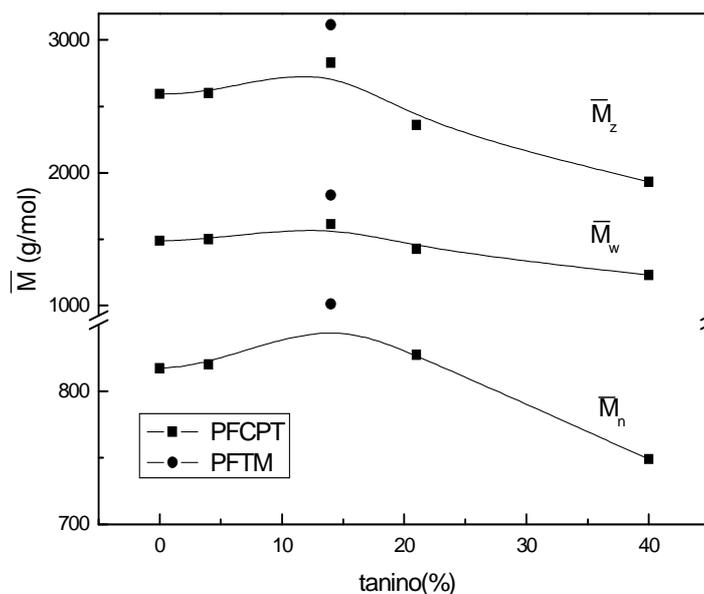


Figura 3.20. Evolución de \bar{M}_n , \bar{M}_w y \bar{M}_z en función del contenido de tanino (de mimosa y castaño) en la resina (F/P 0,65).

Resina	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_w/\bar{M}_n
PfMT4	1386	17003	157195	12,264
PfCVT4	1384	11000	49511	7,949
PfCVT14	445	5449	22397	12,237
PfCPT14	833	9242	46848	11,091

Tabla 3.8. Masas moleculares (g/mol) de resinas de relación molar F/P 0,85.

Resina	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_w/\bar{M}_n
PfCPT4	290	1268	2617	4,368
PfCPT14	323	1513	3188	4,678
PfCPT21	314	1314	2693	4,184
PfCPT40	264	1083	2137	4,107
PfCPT40% alto P	138	1018	1719	7,376
PfCPTO14 Acetato magnesio	420	1639	3197	3,903
PfCMT14	449	1780	3570	3,967
PfCVT14	345	1593	3508	4,621

Tabla 3.9. Masas moleculares (g/mol) de resinas de relación molar F/P 0,65.

Por otro lado, como puede observarse en la figura 3.20, la masa molecular aumenta ligeramente hasta porcentaje de tanino en la resina de 14 % y disminuye a partir de este porcentaje. Este resultado puede explicarse teniendo en cuenta que aunque las resinas han sido sintetizadas con la misma relación F/P, la presencia de otras moléculas fenólicas (polifenoles de tanino) reducen la relación F/moléculas fenólicas.

Diversos autores (*Markovic et al. 2001, Gardziella et al. 1999*), han analizado el efecto de la relación molar F/P en las masas moleculares de las resinas obtenidas.

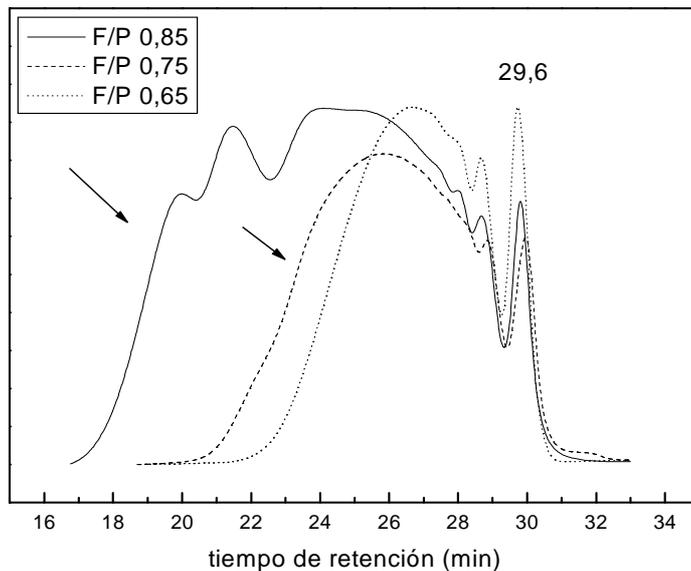


Figura 3.21. Cromatogramas de resinas no modificadas con distintas relaciones molares.

Resina	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_w/\bar{M}_n
PF 0,65	299	1373	2928	4,596
PF 0,75	364	2483	6620	6,813
PF 0,85	649	14950	74429	15,325

Tabla 3.10. Masas moleculares (g/mol) de resinas PF de diferente relación molar F/P.

Concretamente, *Markovic et al. (2001)* presentan las masas moleculares de resinas sintetizadas con relación molar F/P 0,75 y 0,85. Según sus resultados, las resinas de mayor relación F/P presentan masas moleculares mayores que las de relación F/P 0,75 (700-800 y 300-400 g/mol respectivamente). Este resultado es similar al obtenido en esta tesis (figura 3.21 y tabla 3.10) y confirmaría que cuando la relación F/P disminuye, la masa molecular de las resinas disminuye.

Por lo tanto, cuando el contenido de tanino es mayor del 14 %, las variaciones de relación F/moléculas fenólicas deben ser consideradas. Este hecho ha sido constatado al analizar los cromatogramas de resinas modificadas con tanino de castaño Vinitanón sintetizadas con relaciones molares F/P 0,65 y F/P 0,85 (figura 3.22).

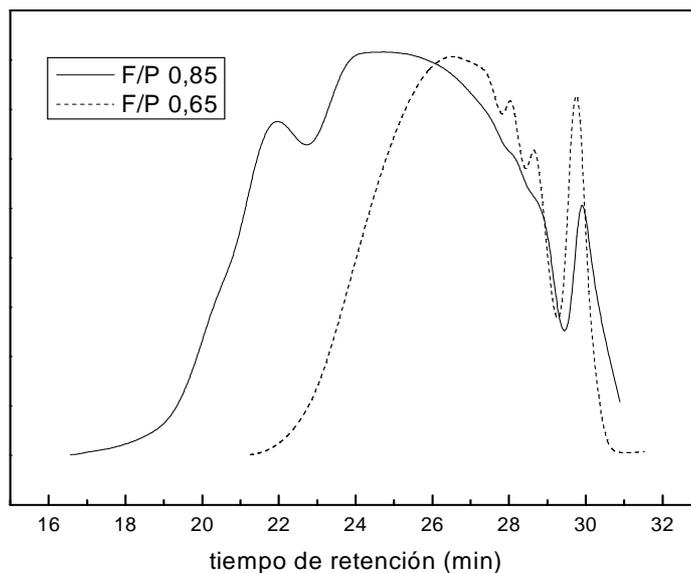


Figura 3.22. Cromatogramas de GPC obtenidos para resinas modificadas con castaño Vinitanón en función de la relación F/P.

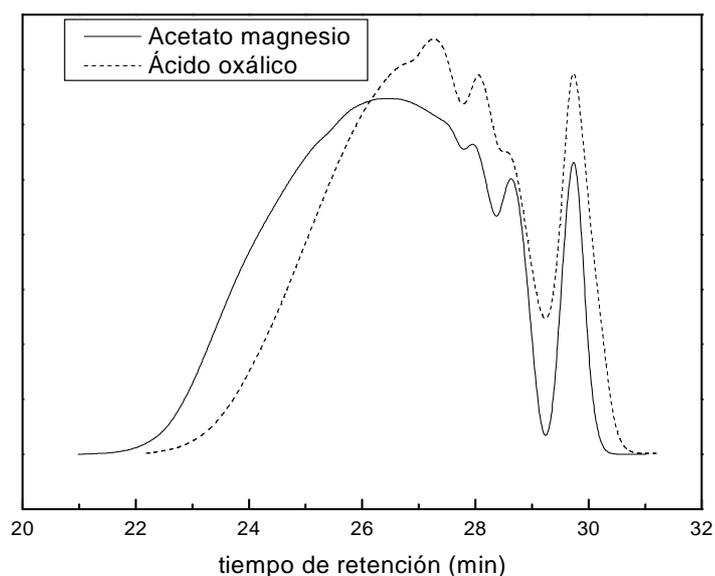


Figura 3.23. Cromatogramas GPC de novolacas modificadas con tanino sintetizadas con acetato de magnesio y ácido oxálico.

Asimismo, se ha analizado la masa molecular de la resina PFCPT014 y se ha comparado con la PFCPT14 (figura 3.23). A pesar de las diferencias en los cromatogramas obtenidos, las masas moleculares calculadas no indican diferencias entre ambas resinas (tabla 3.9). Concretamente, para la resina PFCPT014 se ha obtenido 420, 1640 y 3200 (\bar{M}_n , \bar{M}_w y \bar{M}_z , respectivamente) y para la PFCPT14 320, 1513 y 3200. Se puede concluir por tanto que la síntesis de resinas empleando catalizador ácido o neutro no afecta claramente a la masa molecular de la resina obtenida. Este resultado coincide con los obtenidos por Dargaville et al. (1997), los

cuales comparan las masas moleculares obtenidas empleando tanto GPC como ^{13}C -RMN y ^1H -RMN. Según los resultados que presentan, la masa molecular de novolacas alto *orto* no difiere del de novolacas al azar.

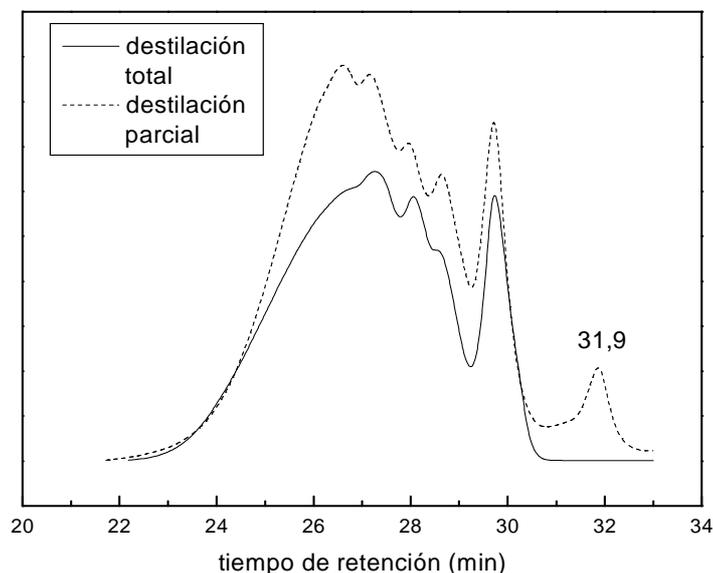


Figura 3.24. Resina modificada con 40 % de castaño pasa de relación molar F/P 0,65 con 0,2 (destilación total) y 4 % (destilación parcial) de fenol libre residual.

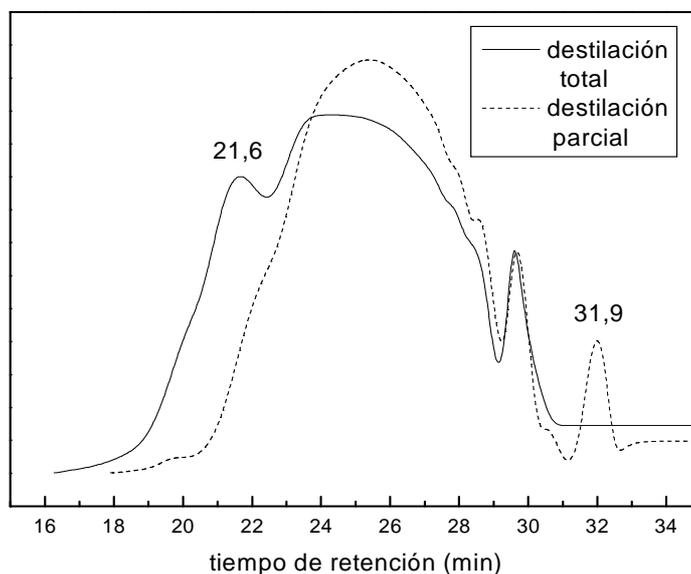


Figura 3.25. Resina modificada con 14 % de castaño Pasa de relación molar F/P 0,85 con 0,2 y 2,5 % de fenol libre.

El efecto de la presencia de P libre remanente en las resinas modificadas ha sido analizado concretamente para la resina de castaño al 40 % con relación molar F/P 0,65 y la resina de castaño al 14 % de relación molar F/P 0,85. A estas resinas se les ha sometido a una destilación parcial hasta llegar a P libre residual 4 % y 2,5 % respectivamente y una segunda destilación en la que se ha reducido hasta niveles

menores del 0,2 %. La presencia de P libre ha sido detectada no sólo en el análisis por GC, sino también en el análisis por GPC de las resinas (figuras 3.24 y 3.25). Según puede observarse en estas figuras, el P libre es claramente visible por el pico presente a 31,9 min en los cromatogramas de las resinas que han sido destiladas parcialmente.

Resina	P (%)	*P integrado	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_w/\bar{M}_n
PFCT40 F/P 0,65	0,2	no	264	1083	2137	4,1
	4,0	no	294	1042	1905	4,2
	4,0	sí	138	1018	1719	7,3
PFCT14 F/P 0,85	0,2	no	833	9242	46848	11
	2,5	no	894	5316	25533	5,9
	2,5	sí	441	5131	23090	13

Tabla 3.11. Comparación de masas moleculares (g/mol) de resinas modificadas con tanino de castaño calculadas teniendo en cuenta o despreciando el pico correspondiente a fenol libre (*P: sí y no, respectivamente).

En los cromatogramas (figuras 3.24 y 3.25) y en la tabla 3.11 se observan dos comportamientos diferentes en función de la relación molar F/P de cada resina. Para la resina de relación F/P 0,65, la fracción de P libre presente reduce el valor del \bar{M}_n significativamente. En cambio, el valor de \bar{M}_w , afectado fundamentalmente por las cadenas de mayor masa molecular, no disminuye de manera tan clara. De hecho, al recalcular los pesos moleculares de la resina con mayor porcentaje de P libre y despreciando el pico atribuible al P, se han obtenido valores similares de \bar{M}_n y \bar{M}_w para ambas resinas. Este hecho permite concluir que la etapa de destilación que se realiza habitualmente en las resinas, no afecta a la masa molecular final debido probablemente a la ausencia de especies reactivas en el medio de reacción. En cambio, la resina de relación molar F/P 0,85 sí sufre modificaciones en la masa molecular tras la etapa de destilación incluso despreciando en la integración el pico correspondiente al P. Este hecho puede ser explicado teniendo en cuenta los resultados que se presentan en las tablas 3.1 y 3.2. Al observar el % de F libre en la etapa II, es decir, tras finalizar la adición de tanino, se comprueba que las resinas sintetizadas con relación molar 0,65 presentan valores menores que las resinas de F/P 0,85 (0,3 y 1 % respectivamente). Este hecho permite concluir que si hay F libre en la

etapa de destilación, éste dará lugar a reacciones de condensación y por tanto de aumento de la masa molecular de las cadenas de novolaca.

3.4.3. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA DE LAS RESINAS

La presencia de tanino en las resinas se ha analizado mediante FTIR. En la figura 3.26 se presentan los espectros obtenidos para resinas sintetizadas con diferentes porcentajes de tanino de castaño Pasa, ácido oxálico como catalizador y relación F/P 0,65. Se presenta igualmente la resina de referencia de relación molar F/P 0,65.

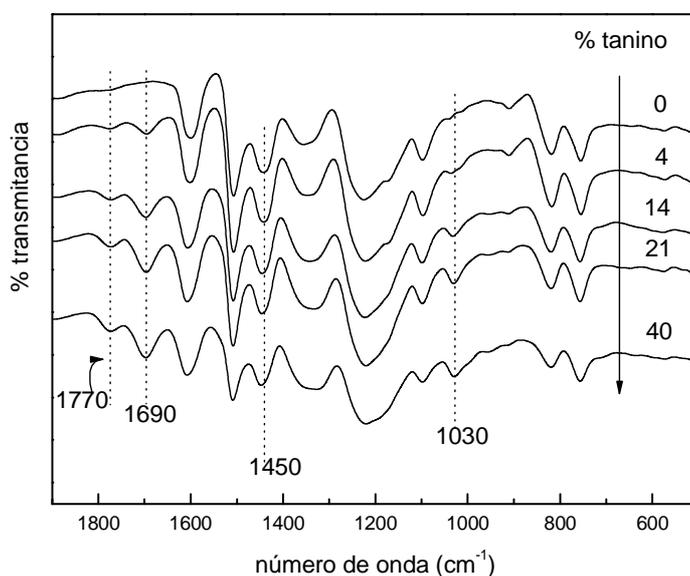


Figura 3.26. Espectros FTIR de resinas modificadas con tanino de castaño Pasa y no modificada (F/P 0,65, ácido oxálico).

Se observa que las bandas más significativas son las de 1770, 1690 y 1030 cm^{-1} atribuibles a la vibración de tensión en el plano C=O de grupos éster de anillo aromático, vibración de tensión C=O de ácidos con sustituyentes aromáticos y vibración de flexión en el plano de compuestos aromáticos, respectivamente (*Hummel y Scholl 1998*). Estas bandas sólo pueden ser atribuidas a moléculas de tanino de castaño Pasa que forman parte de la molécula de novolaca, ya que no se observan en el espectro de la resina de referencia (0 %). Además, estas bandas no son exactamente las mismas que las correspondientes en el espectro del tanino de castaño. Las diferencias se observan claramente en la figura 3.27, en la cual se presenta el espectro del tanino de castaño. Según se observa, este tanino presenta una banda asociada a la vibración de tensión de carbonilo de grupo éster unido a

metileno a 1710 cm^{-1} y la resina, en cambio, presenta la banda de éster a 1770 cm^{-1} .

En la resina modificada con tanino se observa además la banda de 1690 cm^{-1} que podría indicar la presencia de grupos ácido en la resina. La formación de estos grupos podría ser atribuída a la reacción de hidrólisis de los grupos éster favorecida por las condiciones ácidas del medio de reacción y la temperatura (Tang *et al.* 1992).

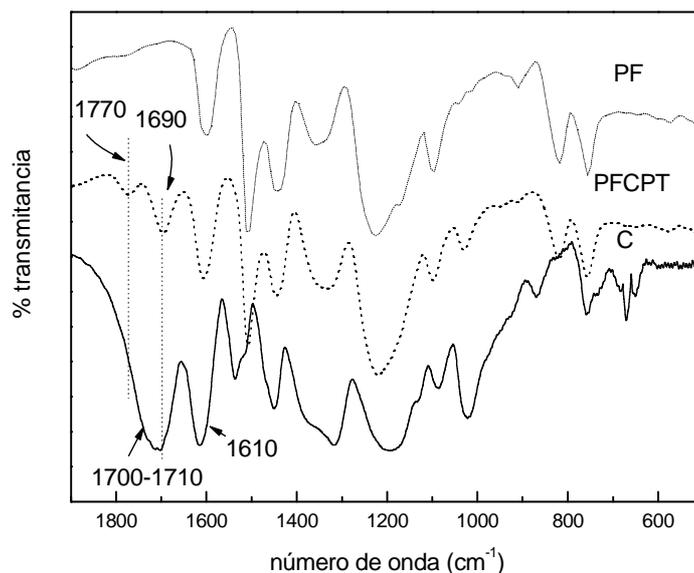


Figura 3.27. Espectros FTIR de tanino de castaño, novolaca modificada con dicho tanino y novolaca no modificada.

En la figura 3.28 se presenta la evolución de estas bandas con respecto al porcentaje de tanino incorporado en la resina. La banda de referencia empleada ha sido la de 1610 cm^{-1} correspondiente a la deformación de $\text{C}=\text{C}$ de anillos aromáticos. Según puede observarse la intensidad de las bandas propias de las resinas modificadas aumenta al crecer el porcentaje de tanino incorporado en la resina.

La presencia de las bandas a 1770 y 1690 cm^{-1} y su intensidad dan idea de como tiene lugar la reacción de síntesis de la novolaca modificada con tanino de castaño. En la figura 3.29 se presentan las estructuras químicas en consecuencia propuestas. La reacción en la síntesis podría tener lugar tanto a través de los grupos ácido formados en la hidrólisis de la molécula de tanino hidrolizable de castaño con la consecuente formación de grupos éster. Asimismo, no se podría descartar la posibilidad de que la reacción tuviera lugar también por adición al anillo de grupos ión carbonio de manera similar a lo que ocurre en las resinas convencionales no modificadas. Estas reacciones explicarían la presencia de las bandas previamente discutidas en el análisis de los espectros FTIR.

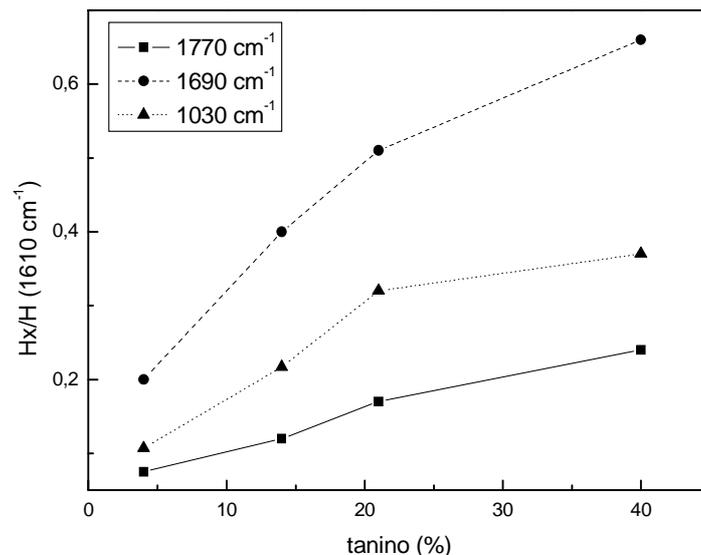


Figura 3.28. Intensidades relativas de las bandas características de la resina modificada con tanino de castaño Pasa.

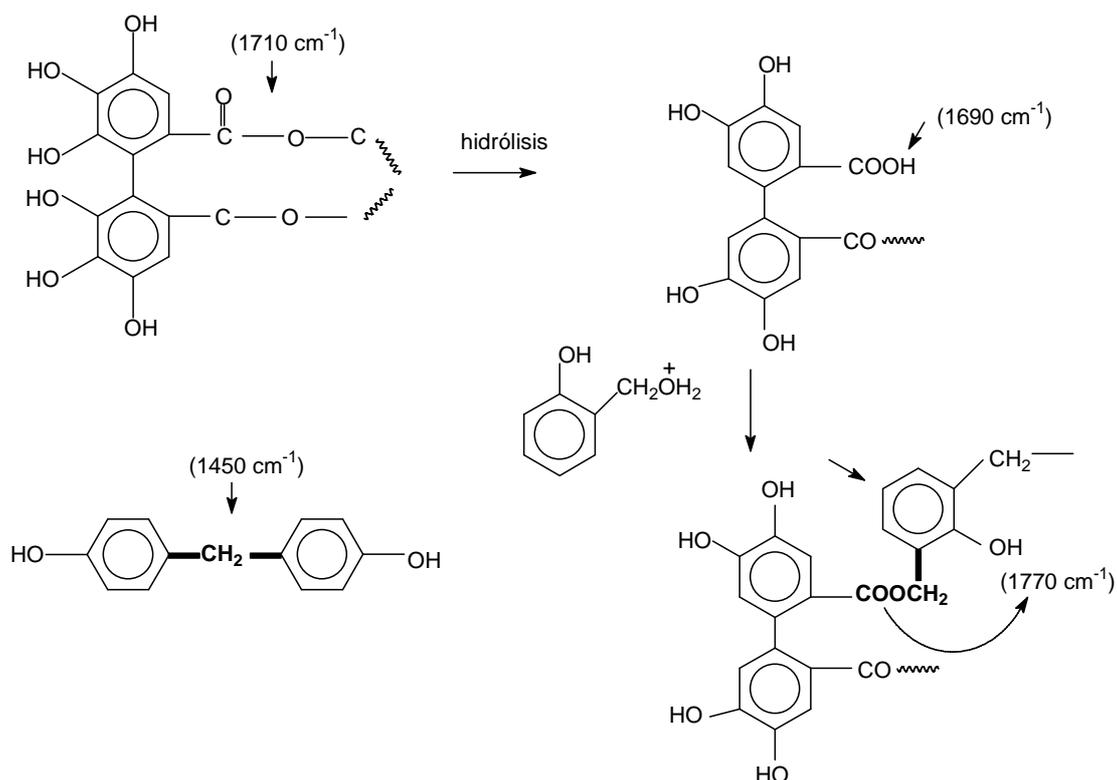


Figura 3.29. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de novolacas modificadas con tanino de castaño.

Se han comparado igualmente las resinas sintetizadas tanto con tanino de castaño de extracción alcohólica (Pasa) con las obtenidas empleando tanino Vinitanón (figura 3.30). En general se observa que la estructura química obtenida es similar para ambos taninos salvo pequeños desplazamientos en la banda de ácido (1710 y 1690 cm⁻¹) hecho atribuible probablemente a pequeñas diferencias en la localización de los

sustituyentes.

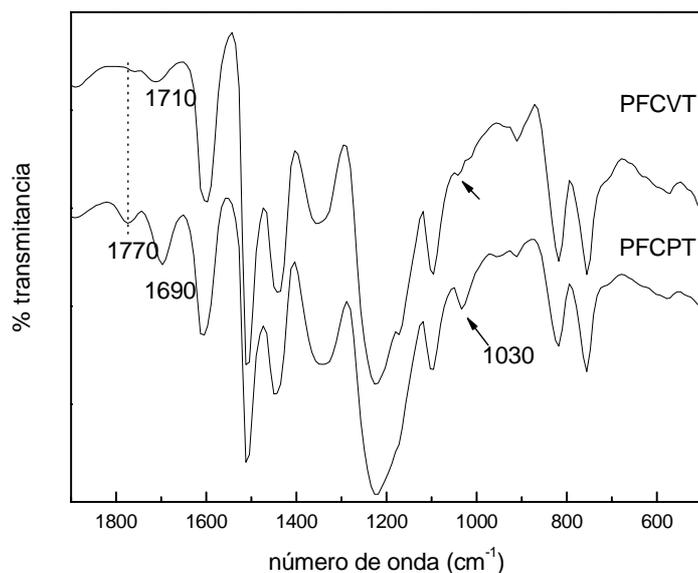


Figura 3.30. Espectros FTIR de resinas sintetizadas con taninos de castaño Vinitanón y Pasa.

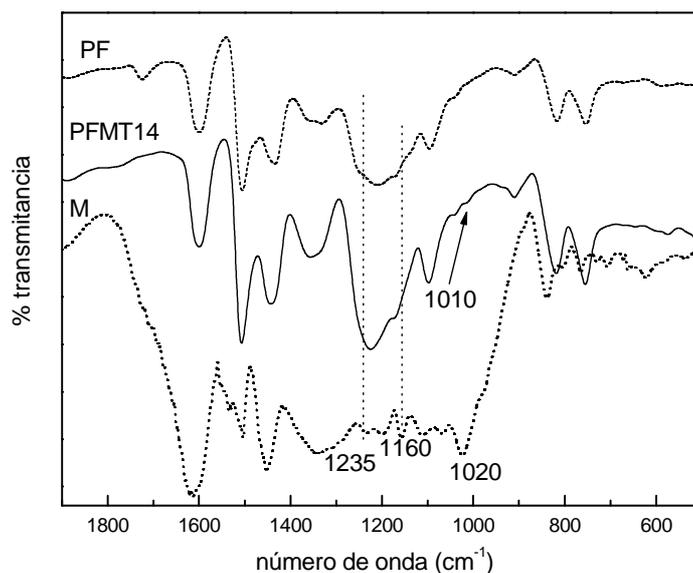


Figura 3.31. Espectros FTIR de tanino de mimosa, resina modificada con dicho tanino y resina no modificada.

En la figura 3.31 se presentan los espectros obtenidos del tanino de mimosa y de las resinas PFMT y PF. En el espectro del tanino de mimosa se puede identificar la presencia de bandas a 1235 y 1160 cm^{-1} producidas por la vibración del grupo C-O unido a aromático y otra a 1020 cm^{-1} correspondiente a la vibración C-O de alifático, tal y como se ha presentado en el apartado 1.2.1 del capítulo 1. La banda presente a 1235 cm^{-1} es característica de la naturaleza cíclica del éter presente en la molécula de

tanino tal y como se ha descrito en el apartado 1.2.1. En el espectro de la resina modificada con mimosa se observa la presencia de una pequeña banda a 1010 cm^{-1} , que no está en el espectro de la resina no modificada. Este hecho podría ser debido a que la resina modificada presenta algún tipo de enlace éter diferente a los que presenta el tanino de mimosa.

Según se muestra en la figura 3.32, la reacción que podría tener lugar sería la apertura del anillo que contiene el grupo éter lo que generaría la formación de un carbocatión que podría reaccionar con formaldehído dando lugar a un nuevo enlace éter.

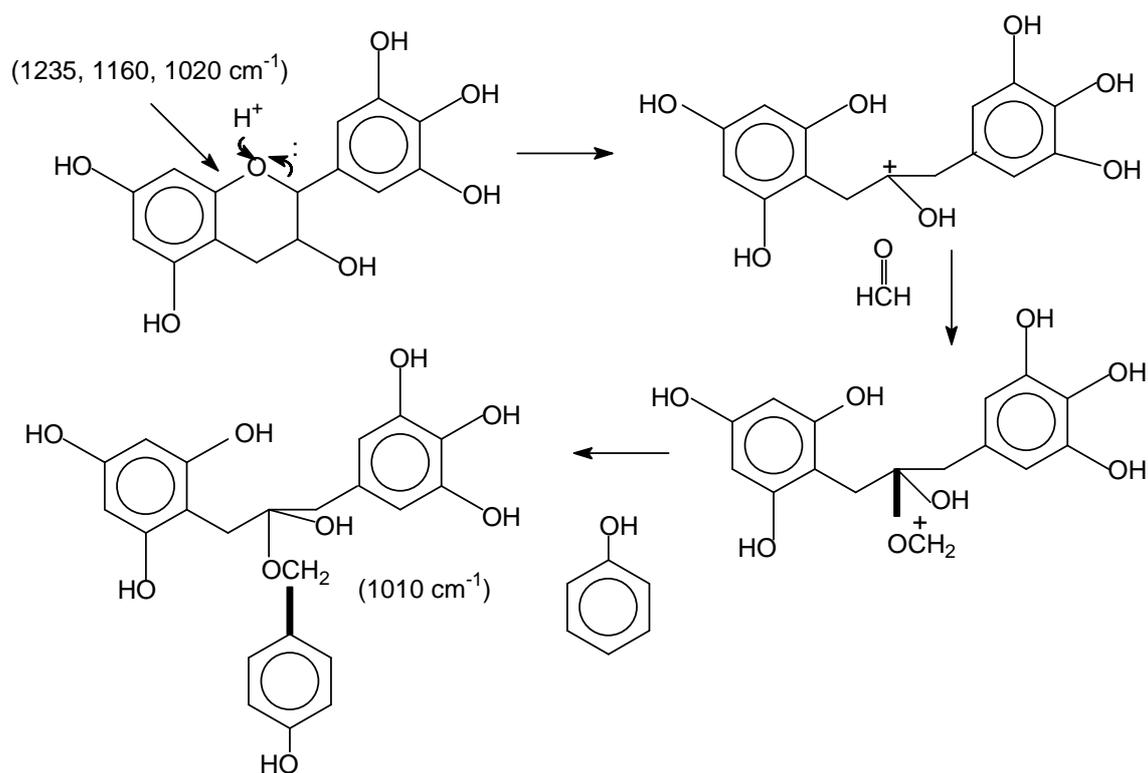


Figura 3.32. Mecanismo de reacción propuesto en la síntesis de novolacas modificadas con tanino de mimosa.

Igualmente se ha analizado la estructura química de las resinas sintetizadas con catalizador neutro (PFCTO). En la figura 3.33 se presentan los espectros de las resinas PFCPTO y PFCPT, ambas con un 14 % de tanino de castaño. Analizando las bandas de 755 y 820 cm^{-1} , atribuibles a la vibración de deformación C-H fuera del plano del anillo aromático, se observa claramente que en el espectro correspondiente a la resina de acetato de magnesio, la intensidad de la banda de 755 cm^{-1} presenta más intensidad que la correspondiente a las sustituciones en *para* a 820 cm^{-1} . Para analizar con más detalle la intensidad relativa de estas bandas, y empleando la banda de 1610 cm^{-1} de referencia, se ha calculado la relación de bandas *o/p* para ambas resinas obteniendo 1,2 y 2,0 para la resina en la que se empleó oxálico y la de acetato

de magnesio, respectivamente. Además de las diferencias observadas en las bandas de sustitución, se observan también diferencias en la banda de 1510 cm^{-1} , atribuibles a la presencia de anillos benceno 1,3,6-trisustituídos. Estas diferencias en los espectros FTIR han sido igualmente observadas por Huang et al. (2005) en su estudio realizado con novolacas convencionales alto *orto*. Por lo tanto, se puede concluir que el catalizador ácido no orienta específicamente la entrada de puentes metileno a diferencia de lo que ocurre con el acetato de magnesio, que claramente da lugar a resinas orientadas en *orto*. Este hecho ya ha sido constatado para novolacas convencionales en bibliografía por diversos autores (Casiraghi et al. 1981, Pethrick y Thomson 1986, Schürmann y Vogel 1996, Lim et al. 1999, Huang et al. 2005). Por lo tanto, se puede confirmar que las resinas fenólicas modificadas con tanino presentan el mismo comportamiento con distintos catalizadores que las PF.

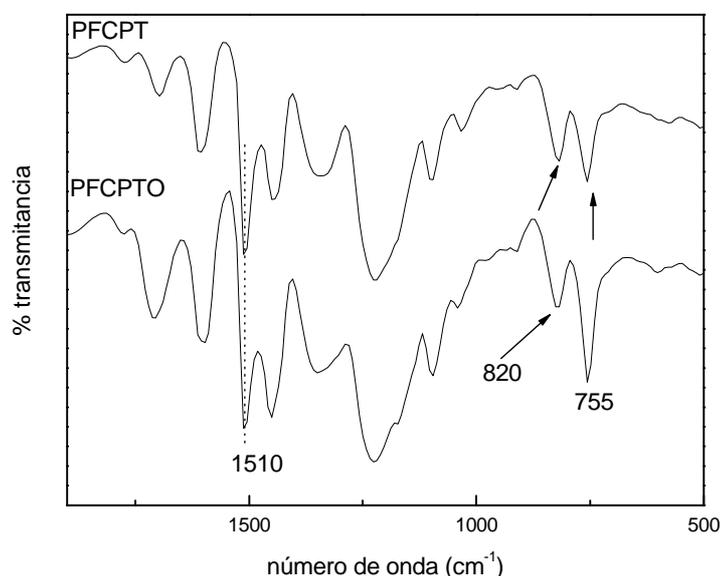


Figura 3.33. Espectros FTIR de resinas con 14 % de castaño Pasa de relación molar F/P 0,65 y con ácido oxálico y acetato de magnesio como catalizador.

3.4.4. ANÁLISIS DE PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS RESINAS

Las resinas fenólicas y en general cualquier resina presenta temperaturas críticas y viscosidades características que dependen fundamentalmente de la estructura química y del grado de polimerización. Al caracterizar una resina, es por tanto, fundamental analizar también estos parámetros ya que aportan información necesaria no sólo desde el punto de vista científico sino también tecnológico. De hecho, la viscosidad es uno de los parámetros de los que depende que una resina novolaca pueda ser

empleada en una u otra aplicación. Así, resinas de elevada viscosidad no podrían ser empleadas como adhesivos de fibras textiles debido al deficiente mojado.

Las temperaturas críticas de las resinas, además de aportar información sobre su estructura, afectan y limitan las condiciones en las que van a ser empleadas para la obtención de productos manufacturados. Por ello, en este apartado se analizan las temperaturas críticas y la viscosidad de las resinas PFT. Las resinas han sido comparadas teniendo en cuenta tanto el tipo de tanino presente en las resinas y la proporción que presentan de cada uno de ellos como la relación molar F/P y el tipo de catalizador empleado en la síntesis.

3.4.4.1. Temperaturas críticas

Mediante DSC, medidas fotoeléctricas y determinación visual del cambio de fase se han obtenido las temperaturas de transición vítrea, temperatura de reblandecimiento y la temperatura a la que la resina está completamente líquida de las resinas sintetizadas, siendo estas dos últimas especificaciones de las resinas fenólicas novolacas que se emplean industrialmente. Las técnicas empleadas y la base teórica para la determinación de cada una de las temperaturas se describen más ampliamente en el capítulo *Técnicas Experimentales*.

Para la determinación de la T_g , se ha sometido a las resinas a diversos ciclos de temperatura. Para su correcta determinación en todos los casos se ha realizado un primer barrido de temperatura a 10 °C/min de 25 a 125 °C con el fin de borrar la historia térmica del material. El límite superior ha sido definido a 125 °C para evitar las posibles degradaciones que pudieran tener lugar y asegurar que la temperatura obtenida es la correspondiente a la resina sintetizada.

La temperatura de transición vítrea ha sido la obtenida en el segundo barrido de temperatura, realizado tras un ensayo isoterma a 125 °C durante 10 min, para asegurar la completa eliminación de la historia térmica. Para confirmar que tras el primer barrido de temperatura y el ensayo isoterma la T_g obtenida es la definitiva, se han realizado en algunas resinas un tercer barrido a 10 °C/min para confirmar que esta temperatura no varía. En la figura 3.34 se presentan como ejemplo una serie de tres barridos para la resina modificada PFCPT40 de relación molar F/P 0,65 y sintetizada con ácido oxálico como catalizador. En el termograma obtenido para el primer barrido

(25-120 °C) se observa que la T_g podría ser menor a la que se considera definitivamente (la obtenida en el segundo barrido). La T_g aumenta ligeramente en el tercer barrido debido probablemente a la eliminación de humedad absorbida durante el almacenamiento y fenol libre residual de la resina que actúan como plastificante.

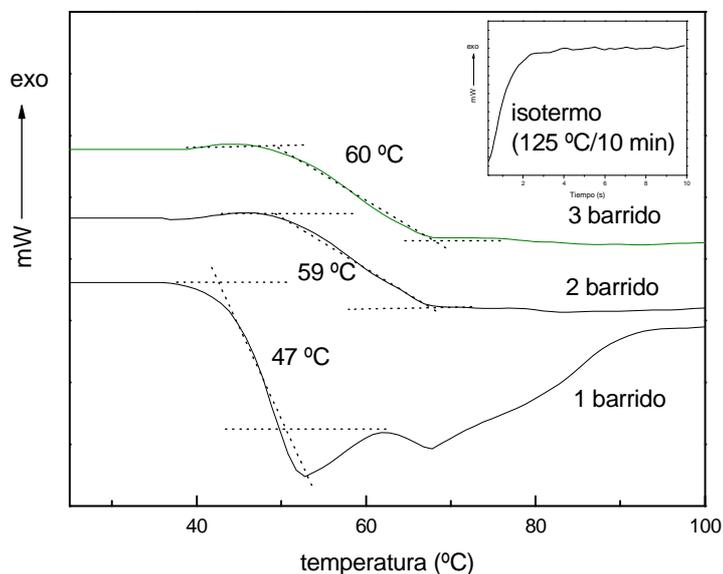


Figura 3.34. Termogramas de DSC obtenidos a 10 °/min para la resina modificada con 40 % de tanino de castaño pasa sintetizada con relación molar F/P 0,65 y ácido oxálico como catalizador.

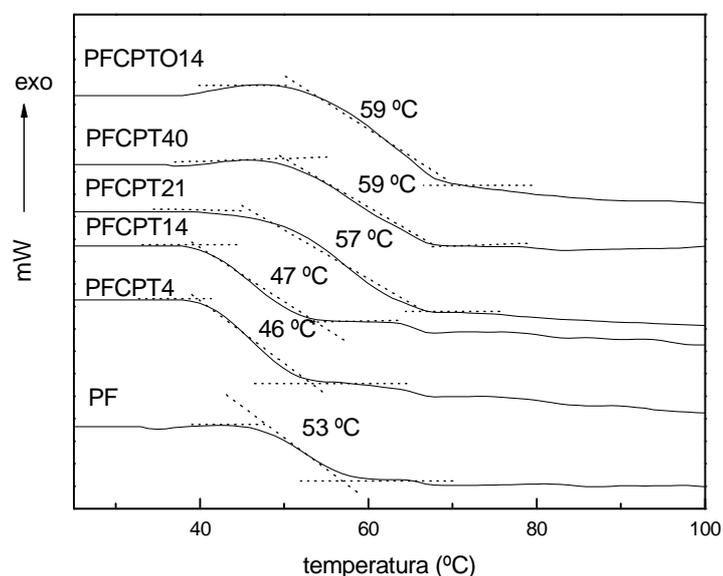


Figura 3.35. Termogramas obtenidos por DSC de resinas no modificadas y modificadas con castaño Pasa sintetizadas con ácido oxálico, relación molar F/P 0,65 y con distinto porcentaje de tanino y distintos catalizadores.

En la figura 3.35 se presentan los termogramas obtenidos para resinas sintetizadas con distinto porcentaje de extracto de castaño y relación molar F/P 0,65. Se observa

que a medida que aumenta el porcentaje de tanino en la resina la T_g aumenta. Este mismo resultado se ha observado al analizar los valores de viscosidad y temperatura de reblandecimiento (tabla 3.5). Este comportamiento puede ser explicado considerando las resinas novolacas modificadas con castaño como cadenas de anillos aromáticos que aumentan su rigidez y polaridad debido a la presencia de enlaces anillo-anillo (las resinas de referencia únicamente contienen enlaces metileno) y grupos ácido, respectivamente. Por otro lado, la presencia de enlaces éster y su flexibilidad en las resinas PFCT es otro factor que podría ser responsable de la pequeña reducción de la T_g de las resinas modificadas con 4 y 14 % de tanino con respecto a las PF.

Al analizar el efecto de la relación molar F/P (figuras 3.36 y 3.37) se observa que el comportamiento de las resinas PFT es el mismo que el de las PF, es decir, al aumentar la relación molar F/P la T_g y demás temperaturas críticas aumentan debido a la reducción de la movilidad de las cadenas por aumento de la masa molecular de las resinas, según se ha presentado en apartados anteriores.

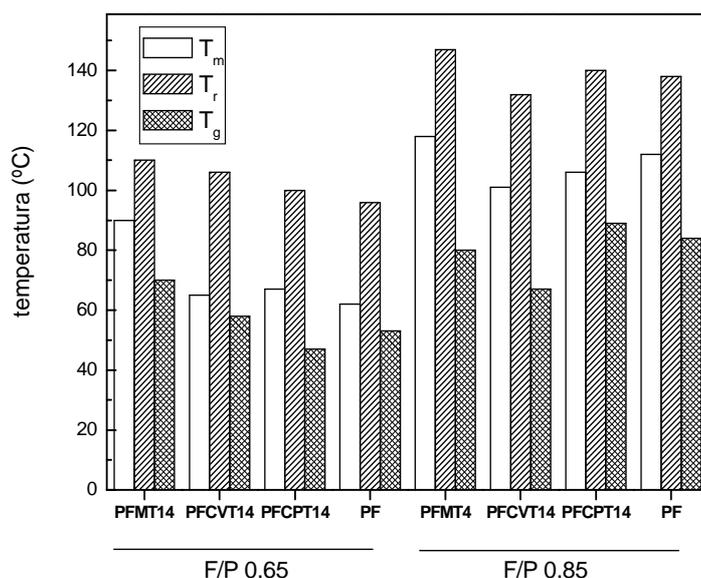


Figura 3.36. Efecto en las temperaturas críticas de la relación molar F/P y el tipo de tanino empleado en las resinas modificadas con tanino.

La figura 3.37 permite igualmente comparar el comportamiento de las resinas en función del tanino empleado en la síntesis. Al comparar los resultados para la relación F/P 0,65 en la cual todas las resinas presentan el mismo porcentaje de tanino, se observa que el tanino de mimosa da lugar a resinas con temperaturas críticas mayores que los taninos de castaño. Este hecho es atribuible a la reacción de hidrólisis de los taninos de castaño en la síntesis de resinas PFCPT que resultan en una menor masa

molecular con respecto a las resinas PFMT, tal y como se ha comentado en apartados anteriores. Las diferencias entre las resinas modificadas con taninos de castaño, PFCVT y PFCPT, podrían ser atribuidas al mayor contenido de no taninos presente en el CV a consecuencia del disolvente empleado en la extracción.

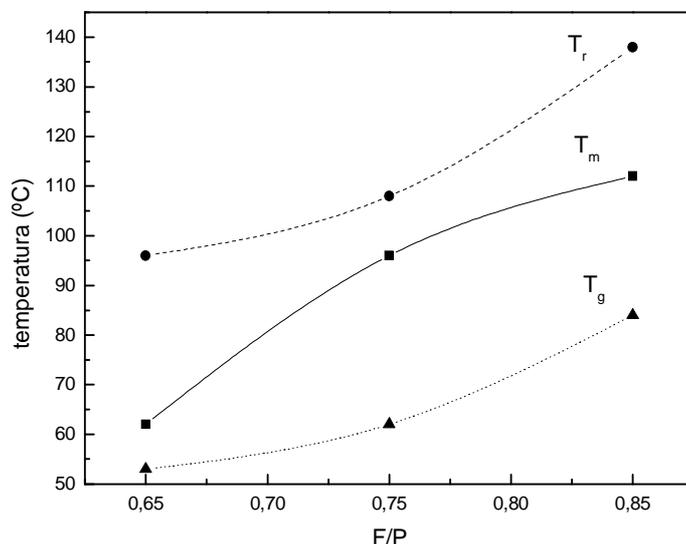


Figura 3.37. Efecto de la relación molar F/P en las temperaturas críticas de las resinas no modificadas.

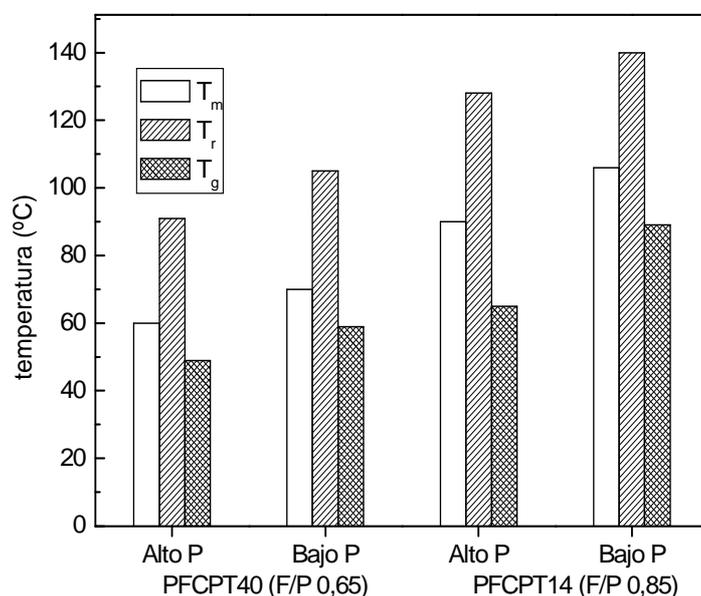


Figura 3.38. Efecto en las temperaturas críticas del fenol libre residual para resinas modificadas con distinto % de tanino de castaño Pasa y con distinta relación F/P.

Asimismo, se han comparado las resinas catalizadas con acetato de magnesio y ácido oxálico (figura 3.36). Se observa que la resina sintetizada con acetato presenta mayor T_g que la que corresponde al mismo porcentaje de tanino con ácido oxálico. Este hecho indica que la orientación *orto* de los sustituyentes en los anillos de la resina

sintetizada favorecería las interacciones intramoleculares entre los grupos hidroxilo de anillos vecinos tal y como han comprobado Schürman y Vogel (1996) en sus estudios.

Por último, se ha analizado el efecto en las temperaturas críticas de la presencia de P libre (figura 3.38). Como era de esperar, el P libre presente en las resinas actúa como plastificante ya que puede introducirse entre las cadenas de novolaca y favorecer la movilidad de las mismas.

3.4.4.2. Viscosidad

En la figura 3.39 se presentan los valores de viscosidad (η) obtenidos empleando la técnica de viscosimetría cono-placa. Según puede observarse la viscosidad aumenta al aumentar la relación molar F/P tanto en las resinas no modificadas como en las modificadas con tanino.

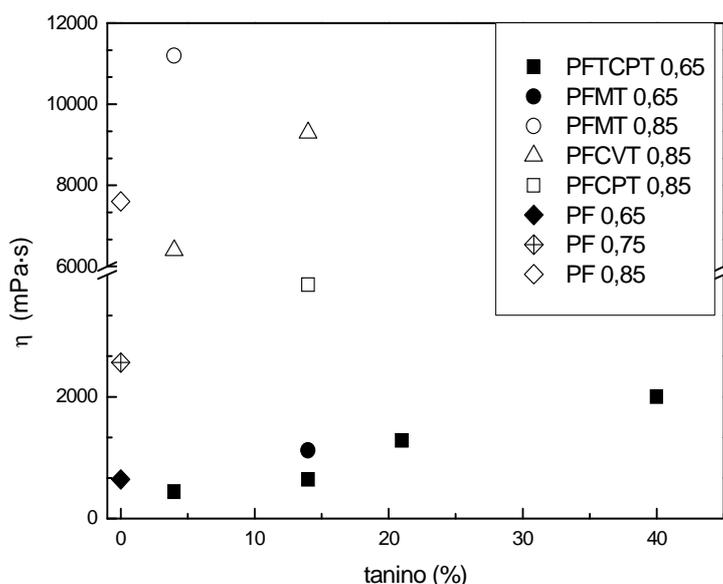


Figura 3.39. Evolución de la viscosidad con el porcentaje, tipo de tanino y relación F/P de la síntesis (determinados a 150 °C para las resinas con relación F/P 0,65 y a 165 °C para las de F/P 0,85).

Asimismo, al aumentar el porcentaje de tanino en una misma relación F/P, se observa aumento de la viscosidad. Estos resultados podrían ser explicados teniendo en cuenta tanto la mayor o menor rigidez de las cadenas en función del tipo de tanino presente como las interacciones entre cadenas, al igual que se ha comentado anteriormente al analizar las temperaturas críticas de las resinas.

Al comparar las resinas que presentan distintos tipos de tanino en la misma concentración, se observa que las resinas PFMT presentan viscosidades mayores que las sintetizadas con CV y éstas a su vez mayores que las de castaño. Si bien, la diferencia entre las resinas de PFMT y PFCPT es atribuible a la estructura final de la resina, las diferencias presentes entre las resinas PFCVT y PFCPT podrían ser atribuidas al diferente porcentaje de no taninos presentes en ambos extractos.

3.4.4.3. Aplicación de la teoría de Eyring

Para completar la caracterización de las resinas sintetizadas se ha realizado el estudio de la dependencia térmica de la viscosidad a temperaturas entre 130 y 190 °C utilizando el dispositivo cono-placa. En 1936, Eyring (1936) describió el modelo de la barrera de energía de activación de flujo. Cuando un líquido fluye, la resistencia al flujo es debida a las fuerzas intermoleculares de las capas de moléculas líquidas que se desplazan una sobre otra. Bajo este modelo, Eyring afirmó que es posible relacionar la viscosidad y la temperatura según la ecuación de Arrhenius:

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E_e}{RT}} \quad (4.2)$$

donde η , η_0 , E_e , R y T son la viscosidad, el factor preexponencial, la energía de activación, la constante de los gases y T la temperatura de medida, respectivamente. Esta ecuación puede reescribirse como:

$$\ln \eta = \frac{E_e}{RT} + \ln \eta_0 \quad (4.3)$$

Representando $\ln \eta$ frente a $1/T$, se obtienen los valores de la pendiente correspondientes a E_e/RT y de la ordenada en el origen $\ln \eta_0$.

En las figuras 3.40 y 3.41 se presenta la evolución de la viscosidad con la temperatura para las resinas PF y PFCPT, respectivamente.

Como se comprueba al analizar los valores de E_e obtenidos (tablas 3.12-3.14), las resinas PFT sintetizadas con relación F/P 0,65 presentan en todos los casos E_e mayores que la resina PF de la misma relación molar.

Asimismo, se observa que la E_e aumenta al aumentar la concentración de tanino en la

resina, así como al aumentar la relación molar F/P de 0,65 a 0,85. Estos resultados pueden ser atribuidos a la diferencia en las interacciones intermoleculares que tienen lugar en unas resinas con respecto a otras. Las resinas modificadas PFCT presentan, además de grupos OH procedentes de los anillos fenólicos (similar a las PF), grupos éster y ácido que podrían también participar en interacciones intermoleculares. Estas interacciones, podrían afectar negativamente a la capacidad de flujo lo que daría lugar a un aumento de la E_a , según Eyring postuló en sus estudios.

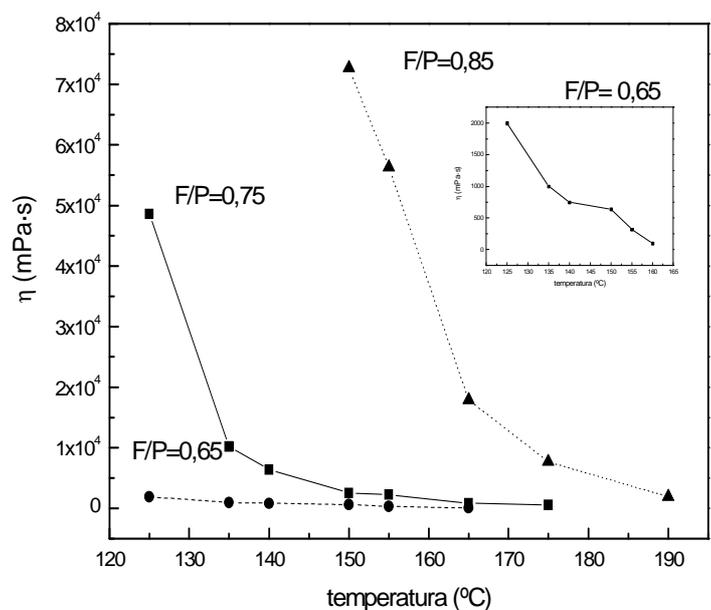


Figura 3.40. Evolución de la viscosidad con la temperatura de resinas no modificadas con diferente relación molar F/P.

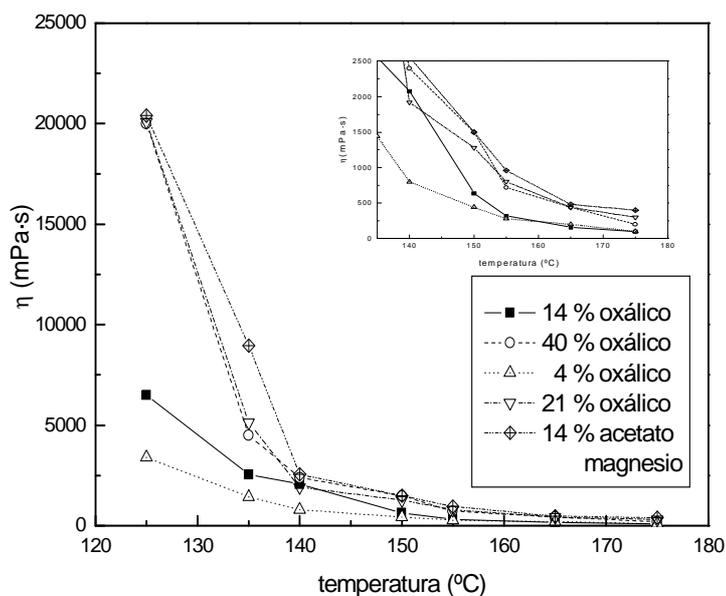


Figura 3.41. Evolución de la viscosidad con la temperatura de resinas de relación F/P 0,65 con distintos contenidos de castaño Pasa.

Por otro lado, al comparar las energías de activación de Eyring obtenidas para las

resinas PFCPT y PFCVT se observa que las primeras presentan energías mayores que las modificadas con castaño Vinitanón.

Resina	E_e (kJ/mol)	η_0 (mPa·s)
PF 0,65	97,6	$3,40 \cdot 10^{-10}$
PF 0,75	129,3	$3,38 \cdot 10^{-13}$
PF 0,85	152,6	$1,15 \cdot 10^{-14}$

Tabla 3.12. Energía de activación y viscosidad obtenida aplicando la ecuación de Eyring para resinas de referencia con distinta relación F/P.

Resina	E_e (kJ/mol)	η_0 (mPa·s)
PFCPT4 0,65	105,3	$1,14 \cdot 10^{-11}$
PFCPT14 0,65	138,9	$4,21 \cdot 10^{-15}$
PFCPT21 0,65	134,7	$2,91 \cdot 10^{-14}$
PFCPT40 0,65	147,6	$6,97 \cdot 10^{-16}$
PFCPT14 0,85	225,3	$1,08 \cdot 10^{-23}$
PFCPTO14 0,65	124,5	$7,80 \cdot 10^{-13}$

Tabla 3.13. Energía de activación y viscosidad obtenida aplicando la ecuación de Eyring para resinas modificadas con tanino de castaño Pasa, con distinto porcentaje de tanino y tipo de catalizador. Relación molar F/P 0,65 y 0,85.

Para analizar este resultado, hay que tener en cuenta los obtenidos en la determinación de masas moleculares de las resinas. Según se ha presentado en las tablas 3.8 y 3.9, las masas moleculares de las resinas modificadas con tanino de

castaño Pasa son claramente mayores que las obtenidas para las resinas modificadas con tanino de castaño Vinitanón o de extracción acuosa. Dichas diferencias de masas moleculares, podrían afectar a la capacidad de flujo de las resinas modificadas con tanino de castaño Vinitanón.

Resina / F/P	E_e (kJ/mol)	η_0 (mPa·s)
PFMT14 0,65	110,6	$3,58 \cdot 10^{-11}$
PFCVT14 0,65	124,4	$2,59 \cdot 10^{-13}$
PFCPT14 0,65	138,9	$4,21 \cdot 10^{-15}$
PFMT4 0,85	152,8	$1,01 \cdot 10^{-14}$
PFCPT4 0,85	142,3	$3,67 \cdot 10^{-16}$
PFCVT14 0,85	152,3	$1,39 \cdot 10^{-14}$
PFCPT14 0,85	170,4	$1,08 \cdot 10^{-23}$

Tabla 3.14. Energía de activación y viscosidad obtenida aplicando la ecuación de Eyring para resinas modificadas con distintos taninos y con distinta relación F/P.

3.4.5. ANÁLISIS PRELIMINAR DEL CURADO DE LAS RESINAS CON HEXAMINA

Finalmente se ha analizado el comportamiento térmico de las resinas curadas con hexametilentetramina (hexamina). Como se puede observar en las tablas 3.5-3.7, a medida que aumenta el porcentaje de tanino de castaño en las resinas, los tiempos de gelificación y las longitudes de flujo disminuyen. Este hecho podría indicar que la presencia de tanino en las resinas promueve la reacción con hexamina frente a lo que ocurre en las resinas PF convencionales. Esta conclusión coincide con los resultados obtenidos por Kulvic (1976, 1977), que afirma que los tiempos de gelificación de

resinas fenólicas básicas modificadas con tanino de castaño disminuyen con respecto a las PF.

Asimismo, al comparar los resultados obtenidos para la resina modificada con castaño, sintetizada con acetato de magnesio, se observa que el tiempo de gelificación obtenido para esta resina a 150 °C es de 47 s frente a 68 s para la resina PFCPT14 (con el mismo porcentaje de tanino adicionado). Por ello, se puede concluir que la resina modificada con tanino y sintetizada con acetato de magnesio como catalizador presenta velocidades de reacción mayores que las correspondientes sintetizadas con ácido oxálico. Este hecho se atribuye a que la resina sintetizada con catalizador metálico presenta sustituidas las posiciones *orto*, como se ha demostrado en el apartado 3.4.3, quedando libres por tanto para la reacción con hexamina las *para* que están menos impedidas estéricamente. Este resultado concuerda con el obtenido para novolacas convencionales alto *orto*, como han descrito diversos autores (*Bender 1953; Huang et al. 2004*)

Este estudio ha sido únicamente preliminar y orientativo. El análisis completo del curado de las resinas se presenta en el siguiente capítulo.

3.5. CONCLUSIONES

Tras analizar la síntesis y características físico-químicas de las resinas fenólicas modificadas con taninos se pueden extraer las siguientes conclusiones principales:

- Se ha confirmado la posibilidad de sintetizar resinas fenólicas de tipo novolaca modificadas con tanino de castaño y tanino de mimosa. Para que la síntesis sea posible, el porcentaje de especies intermedias, fenol y formaldehído libre debe ser la adecuada. Según se ha comprobado, la síntesis es efectiva cuando el tanino es incorporado inmediatamente después de la segunda adición de formaldehído y en síntesis con relaciones molares F/P mayores de 0,45. La elevada reactividad con formaldehído del tanino de pino no permite, al menos sin modificar, emplear este tipo de tanino en la síntesis tal y como se ha planteado en este estudio.
- La caracterización de las resinas obtenidas ha permitido concluir que su comportamiento frente a la variación de la relación molar F/P, la presencia de catalizador ácido (ácido oxálico) o neutro (acetato de magnesio) y la presencia de mayor o menor presencia de fenol libre residual en las resinas, es similar al

correspondiente en las resinas novolaca convencionales.

- Las masas moleculares de las resinas modificadas con taninos son mayores al aumentar la relación F/P al igual que ocurre con las resinas no modificadas. Además se ha observado que las masas moleculares de las resinas modificadas aumentan hasta un máximo a partir del cual disminuye debido probablemente a las variaciones en la relación F/molécula fenólica (fenol+tanino). Las masas moleculares de las resinas modificadas con tanino de castaño son más similares a las de las resinas de referencia que las de las modificadas con tanino de mimosa.
- La diferente naturaleza de los taninos de mimosa y castaño afecta claramente al producto obtenido, observando que en el caso del tanino de mimosa se obtienen fundamentalmente puentes metileno y enlaces éter y en el del tanino de castaño se ha detectado la presencia de bandas en los espectros FTIR de grupos éster y ácido.
- La presencia de tanino en la resina afecta negativamente a las propiedades de flujo, especialmente en el caso de la modificación con tanino de mimosa, debido probablemente a las interacciones de los grupos polares presentes en las moléculas de taninos. Esta presencia favorece la velocidad de curado con hexamina, fundamentalmente en el caso de tanino de castaño.

3.6. BIBLIOGRAFÍA

- Baekeland LH. *U.S. Pats.* 939.966 (Nov. 15, 1909) y 942.852 (Dec. 12, 1909).
- Bender HL. *Wood Plastics* 30, 136 (1953).
- Casiraghi G, Sartori G, Bigi F, Cornia M, Dradi E, Casnati G. *Makromolekulare Chemie* 182, 2151 (1981).
- Dargaville TR, Guerzoni FN, Looney MG, Solomon DH, Zhang X. *Journal of Polymer Science: Part. A: Polymer Chemistry* 35, 1399 (1997).
- De Bruyn PJ, Foo LM, Lim ASC, Looney MG, Solomon DH. *Tetrahedron* 53, 13, 915 (1997).
- Eyring H. *Journal of Chemical Physics* 4, 283 (1936).
- Fechtal M, Rield B, Calve L. *Holzforschung* 47, 419 (1993).
- Gardziella A, Pilato LA, Knop A. *Phenolic Resins*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1999).
- Hillis WE, Urbach G. *Journal of Applied Polymer Chemistry* 9, 665 (1959).

- Huang J, Xu M, Ge Q, Lin M, Lin Q, Chen Y, Chu J, Dai L, Zou Y. *Journal of Applied Polymer Science* 97, 652 (2005).
- Hummel DO, Scholl F. *Atlas of Polymer and Plastics Analysis*. Carl Hanser Verlag Munich (1998).
- ISO 10082:1999. *Plastics, Phenolic resins. Classification and Test Methods*.
- Kopf P, Wagner E. *Journal of Polymer Science. Part.A Polymer Chemistry*. 11, 939 (1973).
- Kulvik E. *Adhesives Age* 19, 19 (1976).
- Kulvik E. *Adhesives Age* 20, 33 (1977).
- Lederer L. *Journal für praktische Chemie* 50, 222 (1894).
- Lim AS, Solomon DH, Zhang X. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 37, 1347 (1999).
- Long RK. *Holz als Roh- und Werkstoff* 49, 485 (1991).
- Manasse O. *Berichte* 27, 2409 (1894).
- Markovic S, Dunjic B, Zlatanovic A, Djonlagic J. *Journal of Applied Polymer Science* 81, 1902 (2001).
- Masson E, Merlin A, Pizzi A. *Journal of Applied Polymer Science* 60, 263 (1996).
- Meikleham N, Pizzi A, Stephanou A. *Journal of Applied Polymer Science* 54, 1827 (1994).
- Mitsunaga T, Conner AH, Hill CG. *Journal of Applied Polymer Science* 86, 135 (2002).
- Pethrick RA, Thomson B. *British Polymer Journal* 18, 380 (1986).
- Pizzi A. *Wood Adhesives Chemistry and Technology*. Marcel Dekker, New York. (1983).
- Pizzi A, Stephanou A. *Holzforschung und Holzverwertung* 2, 30 (1993a).
- Pizzi A, Stephanou A. *Journal of Applied Polymer Science* 51, 2109 (1993b).
- Pizzi A, Stephanou A. *Journal of Applied Polymer Science*. 50, 2105 (1993).
- Podzimek S, Hrock L. *Journal of Applied Polymer Science* 47, 2005 (1993).
- Roux DG, Ferreira D, Hundt HKL, Malan E. *Applied Polymer Symposium* 28, 335 (1975).
- Santana MAA, Marcos AE, Baumann MGD, Conner AH. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 16, 1 (1996).
- Schürman BL, Vogel L. *Journal of Materials Science* 31, 3435 (1996).
- Sekaran G, Thamizharasi S, Ramasami T. *Journal of Applied Polymer Science* 81, 1567 (2001).
- Von Leyser E, Pizzi. A *Holz als Roh- und Werkstoff* 48, 25 (1990).

- Walker JF. *Formaldehyde*. Ed. Robert E. Krieger Publishing CO. INC. New York (1975).
- Lim ASC, Solomon DH, Zhang X. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 37, 1347 (1999).

CAPÍTULO 4
REACTIVIDAD DE LAS RESINAS CON HEXAMINA

4.1. INTRODUCCIÓN

Las novolacas requieren para su curado agentes de reticulación que generen estructuras tridimensionales para la formación de productos insolubles e infusibles (*Gardziella et al. 1999*). Si bien cada día se desarrollan mayor variedad de agentes de curado, habitualmente se emplea entre un 5 y 15 % de hexamina como agente reticulante.

La hexamina es un sólido cristalino incoloro e inodoro que sublima con temperatura pero no funde. Es soluble en agua generando un pH 8-8,5 en concentraciones del 40 %. Es soluble también en alcoholes y ligeramente soluble en éteres e hidrocarburos aromáticos (*Walker 1975*).

El mecanismo de curado de novolacas con hexamina ha sido estudiado por diversos autores, pero debido a la complejidad de las reacciones que tienen lugar, es difícil completar y entender el mecanismo de reacción.

Hatfield y Maciel (*1987*) identificaron 15 compuestos intermedios de reacción. Posteriormente, otros autores han aumentado el esquema propuesto por Maciel empleando compuestos modelo y aplicando los resultados a la reacción de novolaca-hexamina (*Dargaville et al. 1997; De Bruyn et al. 1994, 1997; Zhang et al. 1998*). Según sus conclusiones, la reacción tiene lugar en dos etapas (figura 4.1):

- formación de intermedios como benzoxacinas y bencilaminas
- diversas reacciones de descomposición y oxidación que transforman los intermedios formados en la primera etapa en enlaces metileno entre anillos fenólicos, aminas, amidas, imidas, iminas, metilfenoles, benzaldehído y trazas de otros compuestos observadas mediante RMN de ^{13}C y ^{15}N de alta resolución.

La presencia de más o menos porcentaje de hexamina en el curado de las resinas influye en el curado, no sólo en la velocidad sino también en la presencia de nitrógeno en las resinas reticuladas (*Aranguren et al. 1982; Lim et al. 1999; Zhang et al. 1998*)

En el capítulo anterior se ha descrito la síntesis y las propiedades físico-químicas de las resinas fenólicas modificadas con distintos taninos. En este capítulo se realiza el análisis de las propiedades finales de las resinas modificadas y no modificadas curadas con hexamina.

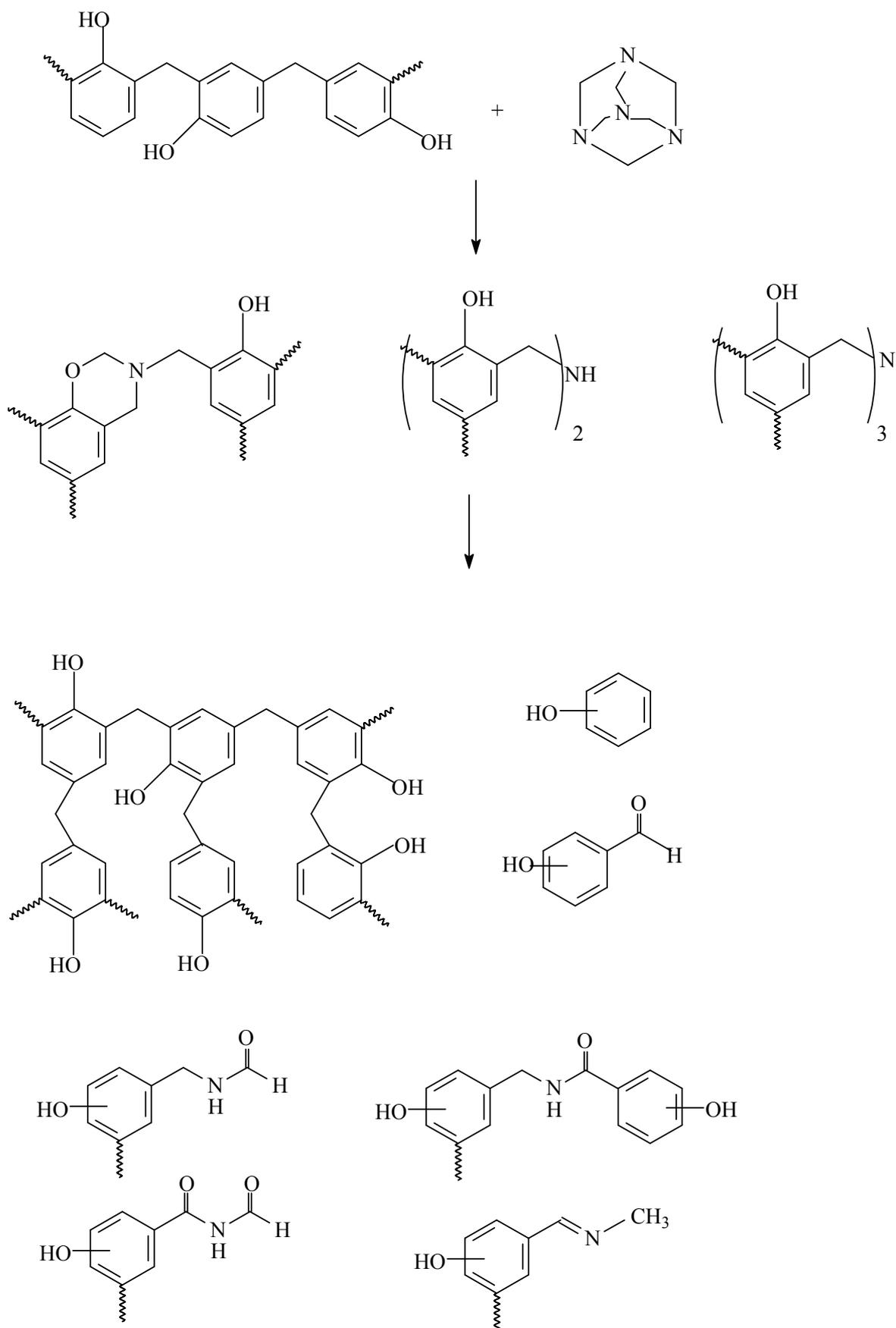


Figura 4.1. Mecanismo y estructuras químicas formadas en el curado de novolacas con hexamina.

Tras analizar las especificaciones características de las resinas obtenidas (tablas 3.5-3.7), se ha decidido centrar el estudio del curado en las resinas modificadas con tanino de castaño sintetizados con relación molar F/P 0,65 ya que con respecto a las modificadas con el mismo contenido de tanino de mimosa son las que presentan viscosidades y temperaturas críticas más similares a las novolacas convencionales pese a que las estructuras químicas de las primeras difieran más de las de las novolacas no modificadas. De los taninos de castaño analizados se ha seleccionado el tanino de castaño Pasa por su mayor pureza y por tanto menor contenido en no taninos. Además, este tanino ha permitido la síntesis de resinas con hasta un 40 % en peso de tanino con respecto al fenol sin que el aumento de viscosidad limitara su reactividad. Por todo ello, el estudio del curado es más completo al analizar las resinas modificadas con tanino de castaño Pasa que con las resinas modificadas con tanino de mimosa o con castaño Vinitanón. Algunos de los resultados que se presentan en este capítulo se comparan también con los obtenidos con resinas modificadas con tanino de mimosa ya que la naturaleza química de este tanino da lugar a comportamientos cuyo estudio puede ser interesante en algunos aspectos. Asimismo, se ha analizado el efecto del porcentaje de hexamina en la estructura química, reología, propiedades mecánicas y comportamiento a altas temperaturas. En la tabla 4.1 se presenta concretamente la nomenclatura empleada para las resinas analizadas y los porcentajes de tanino de castaño y hexamina empleados en cada caso.

Sistema	Tanino (% peso)	Hexamina (% peso)
NH	0	10
PFCPT410	4	10
PFCPT1410	14	10
PFCPT2110	21	10
PFCPT2115	21	15
PFCPT2120	21	20
PFCPT2130	21	30
PFCPT4010	40	10
PFCPT4020	40	20

Tabla 4.1. Nomenclatura y composición de las resinas analizadas.

Para todos los análisis de las características finales de las resinas curadas se han empleado muestras o probetas obtenidas tras el moldeo por compresión de las resinas

con hexamina a 165 °C, 10³ kPa de presión y 150 min de curado. Se trata así de poder analizar las características físico-químicas y mecánicas de los materiales obtenidos y compararlos con los de las resinas PF curados siempre en las mismas condiciones.

4.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

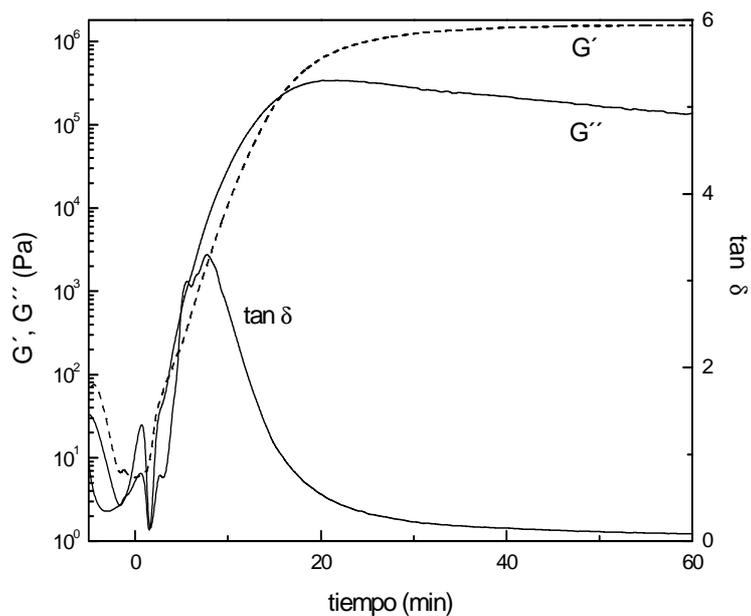
4.2.1. ANÁLISIS REOLÓGICO DEL CURADO

La formación de la estructura tridimensional de las resinas PF curadas con hexamina puede ser evaluada a partir de los parámetros reológicos: módulo de almacenamiento (G') módulo de pérdidas (G'') y factor de pérdidas ($\tan \delta$). En la figura 4.2 se presentan las curvas obtenidas para los sistemas a) NH y b) PFCPT14, ambas curadas con un 10 % de hexamina. La temperatura de curado elegida ha sido 130 °C ya que los tiempos de gelificación obtenidos son válidos para poder compararlos.

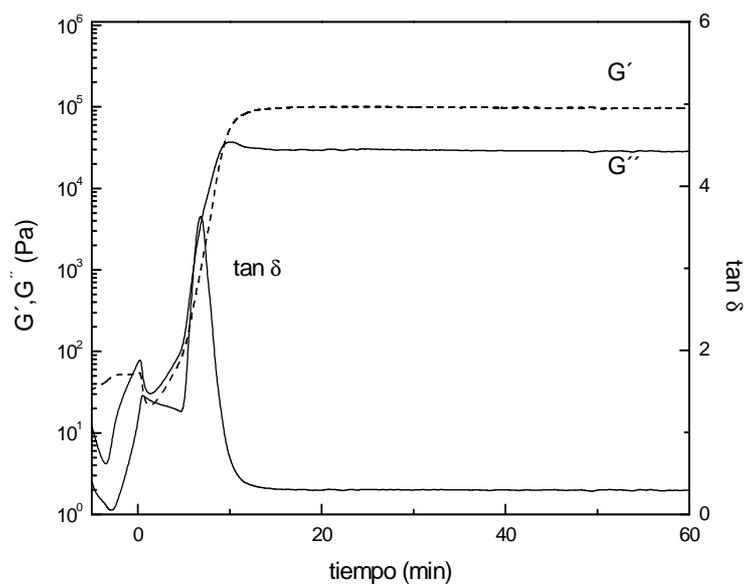
Tal y como se observa en los termogramas, G' y G'' decrecen inicialmente debido al reblandecimiento de las resinas, pero después aumentan como resultado de la formación de la red tridimensional. Asimismo, se puede observar que G' aumenta hasta un valor determinado en el que se observa una zona de valor constante ó plateaú. Por otro lado, G'' alcanza un máximo y decrece posteriormente.

El factor de pérdidas presenta dos máximos durante el calentamiento; el primero correspondiente al reblandecimiento de la resina y el segundo debido a la formación del gel. El tiempo al cual G' presenta un mínimo ha sido tomado como tiempo cero de la reacción de curado. Según Winter y Chambon (1986, 1987a, 2000) los tiempos de gelificación de polímeros termoestables pueden ser determinados de acuerdo con varios criterios: el máximo del pico en la curva de $\tan \delta$, el tiempo al que las curvas $G'-t$ y $G''-t$ se cruzan, el punto de intersección de la tangente a la curva de G' (100 kPa) y la línea base ($G''=0$) de la curva G' frente al tiempo y el tiempo al que las curvas de $\tan \delta$ coinciden en un único punto en ensayos realizados a diferentes frecuencias.

En este trabajo el tiempo de gelificación se ha determinado a una frecuencia y siguiendo el segundo criterio, es decir, el tiempo correspondiente a la intersección de las curvas $G'-t$ y $G''-t$. Si bien este criterio no es del todo exacto, si permite el análisis comparativo entre distintos sistemas (Gabilondo 2004).



a



b

Figura 4.2. Módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdidas (G'') y factor de pérdidas ($\tan \delta$) determinados a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ para sistemas basados en resinas curadas con 10 % en peso de hexamina (a: resina no modificada; b: modificada con 14 % de castaño Pasa).

En la figura 4.3 se presentan los tiempos de gelificación obtenidos para los sistemas PFCPT curados a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ y analizados en función del contenido de tanino en las resinas. Como puede observarse, el aumento de la presencia de tanino da lugar a una disminución de los tiempos de gelificación de las resinas. Estos resultados están en concordancia no sólo con los valores de tiempos de gelificación obtenidos y las

longitudes de colada presentadas en el capítulo anterior, sino también con el trabajo realizado por Kulvic (1976, 1977), que observó que los tiempos de gelificación obtenidos para resoles modificados con tanino de castaño son menores que para las resinas no modificadas.

Asimismo, se presenta el tiempo de gelificación para la resina PFMT14 curada con 10 % en peso de hexamina. Se puede observar que el tiempo de gelificación obtenido para este sistema, si bien es mayor que el correspondiente para PFCPT, no lo es con respecto al sistema NH. Por ello, se podría concluir que la incorporación de tanino de mimosa y castaño Pasa en las resinas fenólicas de tipo novolaca favorece la reacción con hexamina.

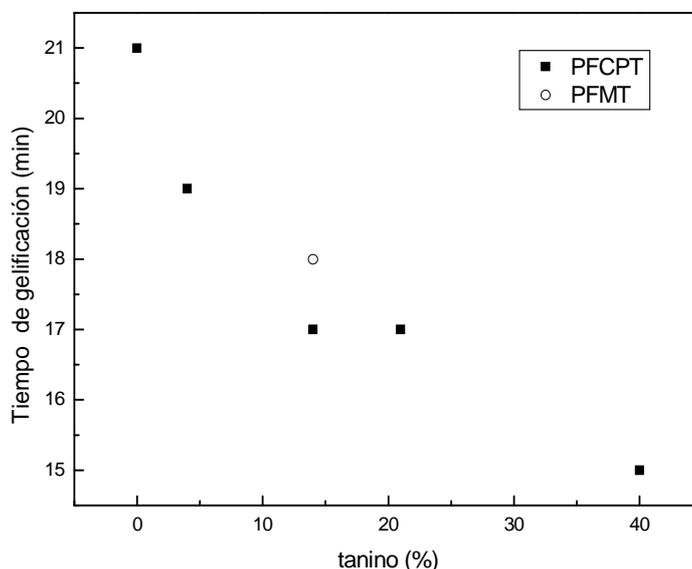


Figura 4.3. Tiempos de gelificación a 130 °C de resinas fenólicas de referencia y modificadas con taninos de castaño Pasa y mimosa curadas con hexamina.

EFEECTO DEL PORCENTAJE DE HEXAMINA

El efecto del porcentaje de hexamina empleado en el curado de resinas fenólicas convencionales ha sido estudiado por diversos autores (Aranguren *et al.* 1992; Zhang *et al.* 1977, 1998; Lim *et al.* 1999). Los autores Zhang *et al.* (1997, 1998) y Lim *et al.* (1999) han analizado el efecto en los tiempos de gelificación de las reacciones de curado de novolacas y de compuestos modelo. Según los resultados de estudios, diferentes porcentajes de hexamina resultan tanto en diferentes mecanismos de reacción como en diferentes estructuras químicas.

En la figura 4.4 se presentan los tiempos de gelificación de sistemas PFCPT21 con diferentes porcentajes de hexamina, determinados mediante medidas reológicas según se ha descrito en el apartado 4.2.1 y a una temperatura de 130 °C. Los resultados obtenidos indican que el tiempo de gelificación menor se obtiene en el sistema PFCPT2115.

Los sistemas con mayor o menor porcentaje de hexamina presentan tiempos de gelificación mayor al obtenido para el sistema PFCPT2115. Como se presenta en bibliografía (Zhang 1997, 1998), debe ser tenido en cuenta el hecho de que las resinas PF, así como las resinas modificadas con tanino de castaño pasa son ácidas, siendo en cambio la hexamina de carácter básico. De esta forma a menor contenido de hexamina, menor es el pH del sistema y por tanto mayor es la reactividad para las reacciones de formación de los intermedios de curado iniciales. Además, hay que considerar que la descomposición de hexamina está favorecida a pH ácido. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Sarbajna y Ray (2004), en los cuales concluyen que las resinas PF curadas con bajas concentraciones de hexamina presentan velocidades de reacción mayores que las que presentan los sistemas con alto contenido de hexamina. Según describen Sarbajna y Ray (2004), el exceso de hexamina podría volatilizarse saliendo así del medio de reacción sin dar lugar a reacciones de curado. La volatilización de la hexamina en exceso podría competir con la reacción de curado dando lugar a una disminución en la velocidad de reacción.

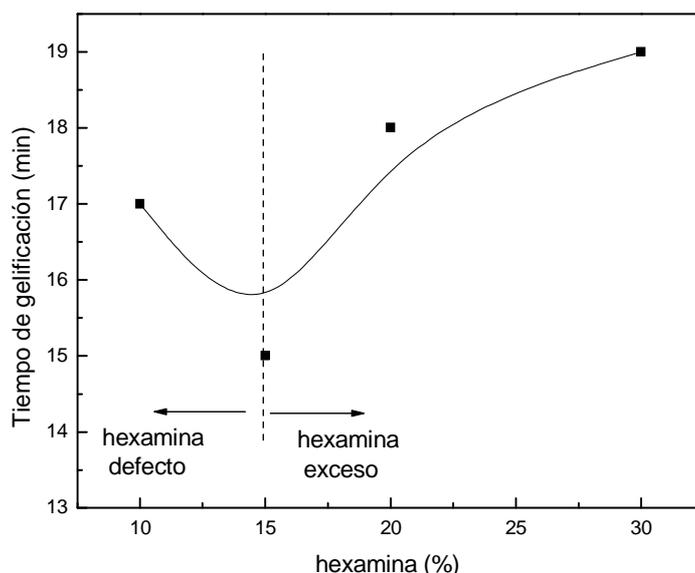


Figura 4.4. Tiempos de gelificación a 130 °C de sistemas basados en resina modificada con 21 % de tanino de castaño Pasa y diferentes porcentajes de hexamina.

4.2.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

La caracterización química de las resinas curadas se ha realizado empleando FTIR. En la figura 4.5 se presentan los espectros obtenidos para resinas PF y PFCPT con diferentes porcentajes de tanino, antes y después del curado (t_0 y t_f , respectivamente).

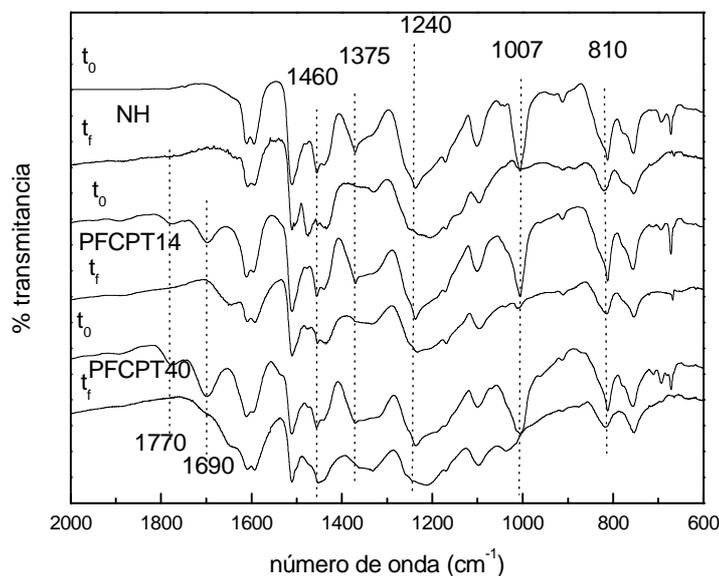


Figura 4.5. Espectros FTIR de resinas PF y PFCPT que contienen un 14 y 40 % en peso de tanino de castaño Pasa, curadas con 10 % de hexamina. t_0 y t_f corresponden a los tiempos antes y después del curado, respectivamente.

Como se observa, la intensidad de los picos a 810, 1007, 1240, 1375 y 1460 cm^{-1} atribuibles a la hexamina disminuyen con el curado. La intensidad de las bandas a 1770 y 1690 cm^{-1} de las resinas modificadas también disminuye. Estas bandas han sido identificadas en el capítulo anterior como correspondientes a la vibración de tensión de grupos carbonilo de éster unidos a metileno y a grupos ácido unidos a compuestos aromáticos, respectivamente.

Las diferencias entre las resinas curadas NH y PFCPT se muestran más claramente en la figura 4.6. Las resinas modificadas presentan una banda a 1454 cm^{-1} correspondiente al mismo número de onda a la obtenida para los grupos metileno en el espectro de la hexamina.

Este hecho podría indicar la presencia en las resinas curadas de grupos amina cerca de enlaces metileno, al igual que ocurre en la molécula de hexamina. La presencia de grupos amina puede ser igualmente probada por la presencia de una banda a número de onda de 1033 cm^{-1} .

Asimismo, se observa la presencia de una banda a 1645 cm^{-1} , que podría ser debida a la formación de grupos amida (banda de amida I) o a la formación de grupos azometino $-\text{CH}=\text{N}-$ de acuerdo con los resultados obtenidos por Aranguren et al. (1982) en el análisis de la reacción de novolacas con hexamina en moldes cerrados. Esa misma banda se puede observar también en el espectro de la resina curada NH, aunque son patentes las diferencias en la anchura de la banda. Así, el espectro de PFCPT presenta una banda que abarca desde 1760 a 1645 cm^{-1} y que aumenta al aumentar el contenido de tanino. Ese rango de número de onda podría ser debido a diferentes grupos: grupos éster ($1750\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$), aldehídos ($1740\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$), ácido carboxílico ($1710\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$) e iminas ($1690\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$). Por lo tanto, se puede concluir que las reacciones de curado de resinas PFCPT con hexamina dan lugar a numerosos grupos.

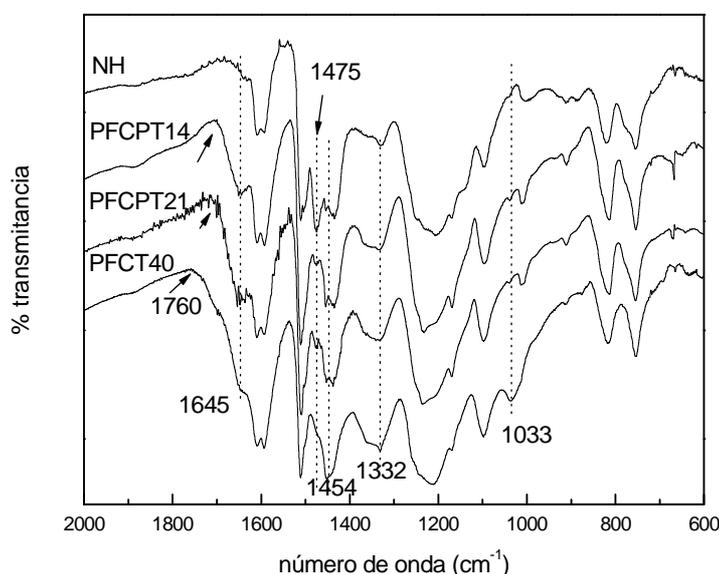


Figura 4.6. Espectros FTIR de sistemas curados a 130 °C y basados en resinas no modificada y resinas modificadas con 14, 21 y 40 % de extracto de castaño Pasa y curadas con 10 % en peso de hexamina.

Las diferentes estructuras químicas que presentan los taninos de mimosa y castaño influyen en la estructura química de las resinas curadas con hexamina. Como se observa en la figura 4.7, en los espectros obtenidos para las resina curada se observa la desaparición de las bandas de 810 , 1007 , 1240 , 1375 y 1460 cm^{-1} correspondientes a la hexamina. Además, es posible observar la formación de una nueva banda atribuible a la formación de puentes metileno a 1475 cm^{-1} y 1460 cm^{-1} en el espectro de las resinas NH y PFMT, respectivamente. El desplazamiento en el número de onda de las resinas PFMT con respecto a las NH puede ser atribuido a la presencia de diferentes grupos químicos vecinales al puente metileno en cada uno de los tipos de

resinas. Se puede concluir por tanto que la similitud de ambos espectros indica que las reacciones de curado que tienen lugar en sistemas NH no difieren en gran medida de las correspondientes en sistemas PFMT.

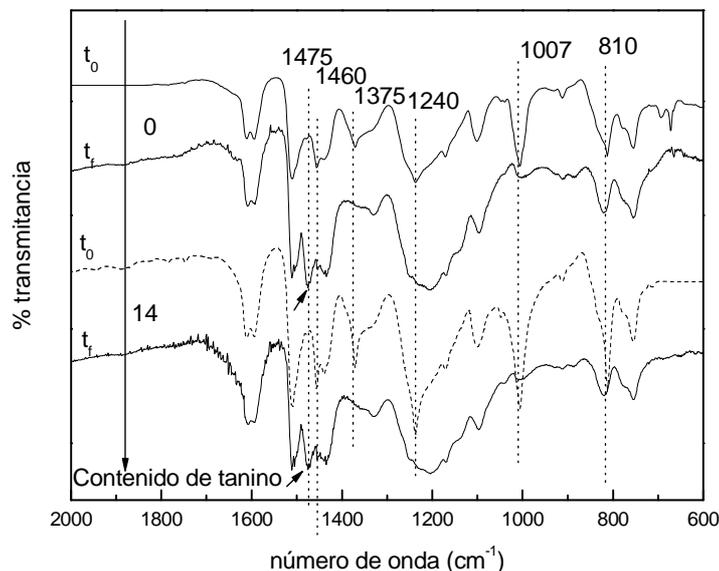


Figura 4.7. Espectros FTIR de resinas no modificada y modificada con 14 % de tanino de mimosa, curadas con 10 % de hexamina. t_0 y t_f , corresponden a tiempos inicial y final del curado, respectivamente.

EFFECTO DEL PORCENTAJE DE HEXAMINA

En la figura 4.8 se presentan los espectros FTIR de resinas PFCPT21 curadas con varios porcentajes de hexamina (10, 15, 20 y 30 %). Se observa que los espectros de las resinas PFCPT2120 y PFCPT2130 presentan bandas a 810, 1010, 1240 y 1375 cm^{-1} similares a las obtenidas en el espectro de la hexamina. Este hecho podría indicar que o bien, en el curado se ha empleado exceso de hexamina que no ha reaccionado o bien que no se ha descompuesto totalmente. Por ello, se ha determinado el porcentaje de hexamina libre en la resina curada mediante valoración. Los resultados indican que hay tan solo un 1 % de hexamina libre y por lo tanto las bandas analizadas no pueden ser al menos únicamente de hexamina libre que no ha reaccionado. La atribución de dichas bandas ha sido analizada por diversos autores en el análisis de sistemas fenólicos. Aranguren et al. (1982) y más recientemente Theodoropoulou et al. (2004) han asignado la banda de 1375-1380 cm^{-1} a la presencia de grupos $-\text{CH}_3$ en las resinas PF curadas con alto contenido de hexamina. Este grupo podría ser igualmente el responsable de la banda presente en los espectros de resinas curadas PFCPT con alta proporción de hexamina.

Las bandas presentes a 1010 y 1240 cm^{-1} podrían ser atribuidas a la presencia de grupos provenientes de la descomposición parcial de la hexamina. Estos grupos podrían estar presentes al menos por dos motivos: la elevada reactividad de las resinas PFCPT y la baja velocidad de descomposición de la hexamina a bajos pH. Así, la presencia en la estructura reticulada de grupos como $-\text{CH}_2\text{-N-CH}_2-$, $-\text{N-CH}_2\text{-N-}$ y $-\text{CH}_2\text{-NH}_2-$, tal y como presenta también Pizzi y Tekely (1996) para sistemas resorcinol-hexamina, podrían explicar la presencia de las bandas a 1240 y 1010 cm^{-1} .

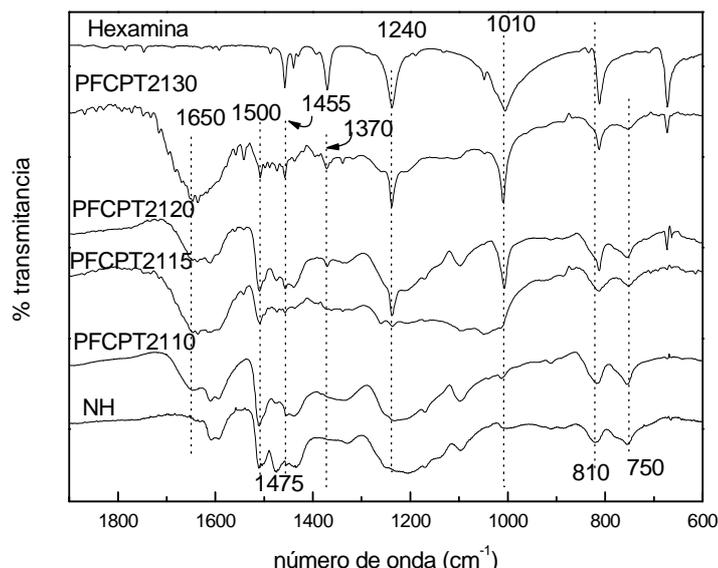


Figura 4.8. Espectros FTIR de hexamina, resina no modificada y resinas modificadas con 21 % de castaño Pasa curadas con varios porcentajes de hexamina.

Por otro lado, se observan diferencias en la intensidad relativa de la banda de 1650 cm^{-1} . Esta banda se ha asignado anteriormente a la presencia de grupos azometino $-\text{CH=N-}$ en las resinas (Aranguren et al. 1982). La intensidad de esta banda aumenta al incrementar el contenido de hexamina.

Asimismo, se observan diferencias en la zona de 1450 y 1510 cm^{-1} . La banda localizada a 1510 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de anillos fenólicos sustituidos en las posiciones *o*, *p* y (*o,p*). Como Aranguren presenta en su estudio con resinas PF, la intensidad de la banda de 1510 cm^{-1} disminuye al aumentar el porcentaje de hexamina debido a la reducción de los anillos fenólicos mono- y di-sustituidos como consecuencia de la reticulación. Además, al analizar la evolución de la intensidad de las bandas de 1650 y 1500 cm^{-1} de las resinas PFCPT con alto contenido en hexamina, se observa que presentan el mismo comportamiento que el correspondiente presentado por Aranguren et al. (1982) para novolacas. Además, el incremento en la cantidad de hexamina resulta en materiales con mayor presencia de N.

Las reacciones de reticulación afectan igualmente a las bandas de sustitución del anillo localizadas a 810 y 750 cm^{-1} . Como se aprecia en la figura, el aumento del porcentaje de hexamina resulta en un incremento de la banda presente a 810 y una disminución de la banda de 750 cm^{-1} . Este resultado implica la reducción de la disustitución y un incremento en el número de sustituyentes en el anillo de los materiales curados (*Hummel y Scholl 1998*).

4.2.3. ESTUDIO CINÉTICO DEL CURADO

Para realizar el estudio cinético del curado de las resinas se ha empleado la técnica de calorimetría diferencial de barrido, que es la más empleada habitualmente para el estudio de resinas termoestables (*Focke y et al., 1990; Kiran e Iyer, 1994*) ya que permite analizar el curado de las resinas en función de la temperatura.

Se ha realizado el estudio cinético de las reacciones de curado entre resinas (PF y PFCPT) y hexamina empleando el modelo cinético de Kissinger (*1957*). Dicho método ha sido descrito en el apartado 2.1 del capítulo *Análisis de la reactividad de los taninos* ya que ha sido empleado también para la determinación de los parámetros cinéticos de las reacciones que tienen lugar en los sistemas tanino-hexamina. De acuerdo con este método, la energía de activación se obtiene de la variación del máximo de los termogramas (T_p) obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento (β). Como se ha presentado en el apartado 2.1, el método de Kissinger supone que el pico del termograma corresponde a un punto de conversión constante para cada velocidad de calentamiento. La expresión resultante puede ser expresada como:

$$-\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \frac{E_a}{RT_p} - \ln\left(\frac{ZR}{E_a}\right) \quad (2.18)$$

En la figura 4.9 se presentan los termogramas obtenidos para el sistema PFCPT14 a 1, 5, 10 y 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. En la figura 4.10 se representa la relación lineal obtenida en la representación de $\ln(\beta/T_p^2)$ frente a $1/T_p$, de donde se obtienen los valores de E_a y Z para el análisis del curado de las resinas con 10 % de hexamina. En todos los casos, se ha obtenido un buen ajuste lineal con coeficientes de regresión lineal mayores de 0,99.

A partir de los valores obtenidos de energía de activación y frecuencia de colisión a

partir de la representación de $\ln(\beta/T_p^2)$ frente a $1/T_p$, se ha calculado la dependencia de la constante de velocidad aparente k a 165 °C con el contenido en extracto tánico (figura 4.11).

Para ello empleando para ello la ecuación 2.3:

$$k(T) = Z \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.3)$$

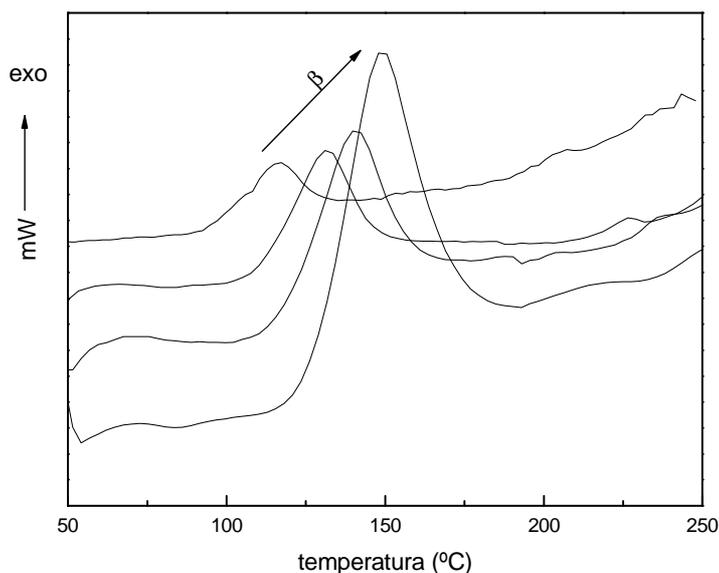


Figura 4.9. Termogramas de DSC de resinas modificadas con 14 % de castaño Pasa a diferentes velocidades de reacción (1, 5, 10 y 20 °C/min).

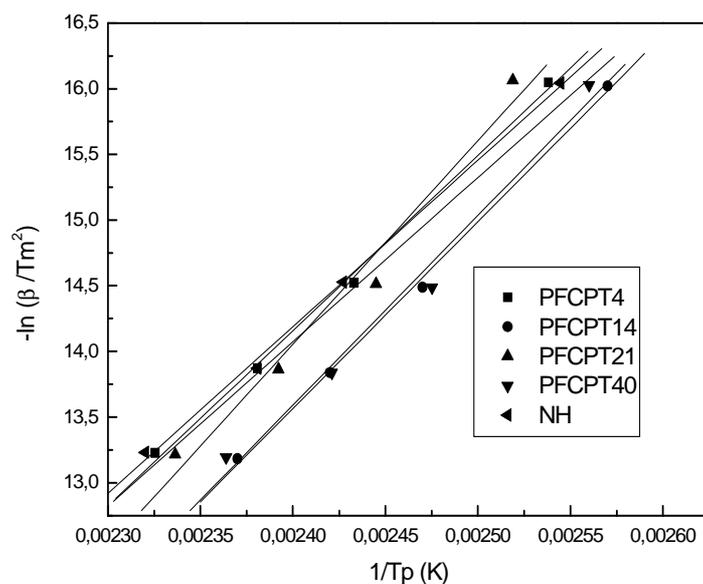


Figura 4.10. Representación de $\ln(\beta/T_p^2)$ frente a $1/T_p$ para sistemas NH y PFCPT.

Los parámetros cinéticos obtenidos para la resina no modificada (E_a 105 kJ/mol y k 0,03 s⁻¹) no difieren mucho de los obtenidos por otros autores en bibliografía teniendo en cuenta la dispersión de datos que se ha encontrado. Concretamente, De Medeiros et al. (2003) aplicando el modelo de Ozawa obtiene E_a de 144 kJ/mol y Sarbajna y Ray (2004), empleando métodos isotermos, obtienen que la energía de activación de la novolaca es de 127 kJ/mol.

Por su parte, los parámetros cinéticos de las resinas modificadas con tanino podrían ser comparados con los resultados obtenidos en el apartado 2.2.2, en el que se ha realizado el análisis de los parámetros cinéticos de las reacciones tanino-hexamina en disolución acuosa empleando al igual que con las resinas, la ecuación de Kissinger. Según se observa, las energías de activación y las constante de velocidad aparente a 100 °C para los sistemas basados en tanino de castaño-hexamina varían entre 70 y 80 kJ/mol y 0,003-0,001 s⁻¹, respectivamente, en función del pH y el pico exotérmico analizado. La constante de velocidad calculada a 165 °C, para poder compararla con los resultados obtenidos con las resinas, está en un rango de 0,03-0,06 s⁻¹. Por ello, los resultados obtenidos indican que la reacción del tanino de castaño en disolución estaría más favorecida que en el caso de estar formando parte de la novolaca. Las diferencias son atribuibles a los diferentes procesos reactivos que ocurren en cada uno de los sistemas. En los sistemas en disolución, según el análisis químico, como consecuencia del curado se obtienen únicamente grupos amida, amina y metileno. En cambio, en el caso de las resinas modificadas con tanino (apartado 4.2.2), se forman numerosos grupos entre los que han podido ser detectados además de grupos amida, amina y metileno, otros como éster, aldehídos, ácido e iminas.

Las variaciones en la energía de activación indican la presencia de diferentes procesos reactivos en función del porcentaje de tanino presente en la resina. Este resultado debe analizarse teniendo en cuenta que la energía de activación calculada es promedio de todas las correspondientes a cada una de las reacciones que tienen lugar a esa temperatura. Si se analiza la estructura química propuesta de las resinas modificadas (apartado 3.4.3) y las diferencias en los espectros de las resinas curadas con hexamina presentados en este capítulo (apartado 4.2.2) se observa que en función del porcentaje de tanino se obtienen grupos amina, amida, éster y/o ácido cuya proporción podría variar. La presencia de distintos grupos reactivos dará lugar a distintos procesos reactivos, cada uno de ellos con su energía de activación correspondiente. Por ello, es posible la variación existente en la energía de activación entre los distintos sistemas.

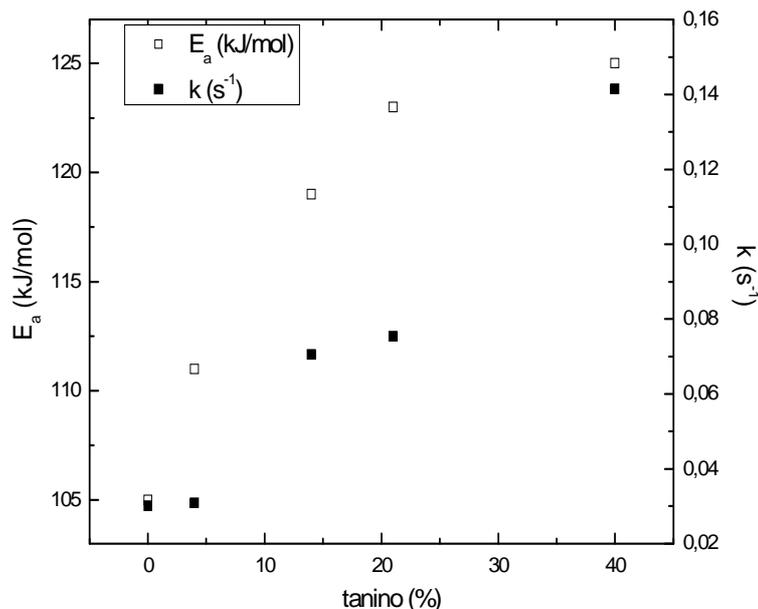


Figura 4.11. Evolución de energía de activación aparente y velocidad de reacción en función del contenido de tanino.

Por otro lado, al analizar la constante de velocidad obtenida a partir de los valores de energía de activación y el factor de frecuencia, se observa que ésta aumenta al aumentar el porcentaje de tanino. Como se ha visto en el primer apartado de este capítulo (apartado 4.2.1), estos resultados concuerdan con los tiempos de gelificación obtenidos mediante análisis reológico, ya que en ambos casos, las resinas PFCPT presentan mayor facilidad para reaccionar con hexamina que las novolacas convencionales.

Asimismo, los resultados obtenidos en la constante de reacción indican que el factor de frecuencia aumenta al crecer el porcentaje de tanino en la resina. Concretamente los valores de Z varían desde $1,4 \cdot 10^{11}$ a $1,6 \cdot 10^{14} s^{-1}$ para las resinas no modificadas y modificada con 40 % de tanino, respectivamente. Este resultado podría ser explicado teniendo en cuenta la presencia de un mayor número de grupos reactivos en las resinas modificadas con respecto a las no modificadas. En las novolacas convencionales podría haber 1 o como máximo 2 posiciones reactivas en el anillo. El mayor número de grupos reactivos implicaría que el número de choques efectivos entre moléculas de resina modificada y hexamina podría ser mayor que los que tienen lugar entre la molécula de novolaca no modificada y la hexamina resultando, por ello, mayor el factor de frecuencia. Este hecho confirmaría la disminución de los tiempos de gelificación al aumentar el porcentaje de tanino en la resina, como se ha discutido anteriormente.

Los resultados obtenidos en el análisis cinético del curado de resinas PFT han sido comparados con los obtenidos para resinas por Vázquez et al. (2001). Dichos autores han determinado las constantes cinéticas de resinas fenólicas de tipo resol y P-urea-F modificadas con tanino. Según sus resultados, las resinas fenólicas no modificadas presentan energías de activación menores que las correspondientes para resinas modificadas con tanino. Concretamente, obtienen energías de activación de 88-98 y 75-103 kJ/mol para resoles no modificados y modificados, respectivamente y 96,54 y 153 kJ/mol para resinas P-urea-F y P-urea-F-tanino, respectivamente. Además, según sus resultados, y al igual que ocurre en las resinas novolaca modificadas con tanino analizadas en esta tesis, las resinas modificadas con taninos presentan curados más rápidos que las no modificadas.

A partir de los resultados obtenidos con la ecuación de Kissinger, relativamente poca información puede ser obtenida ya que los parámetros cinéticos se han determinado para un único grado de conversión que es el correspondiente al máximo del pico exotérmico. Vyazovkin y Sbirrazzuoli (1996) y Li y Järvelä (2001) han empleado métodos de isoconversión para el análisis del curado de resinas fenólicas y sistemas epoxi-amina, respectivamente.

Más recientemente Gabilondo (2004) y Alonso (2002) han empleado estos métodos para el estudio de resinas fenólicas tipo resol y resoles modificados con lignina, respectivamente. Los modelos isoconversionales permiten la determinación de los parámetros cinéticos a lo largo del curado y por tanto para todo el rango de conversión.

En esta tesis se ha empleado el principio isoconversional de Kissinger. En la figura 4.12 se presentan las curvas cinéticas obtenidas para los sistemas NH y PFCPT con 10 % en peso de hexamina a diferentes velocidades de calentamiento (1, 5, 10 y 20 °C/min).

La energía de activación puede ser evaluada a partir de la siguiente expresión:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_i^2}\right) = \frac{-E_\alpha}{RT_i} + \ln\left(\frac{ZR}{E_\alpha}\right) \quad (4.1)$$

donde T_i es la temperatura a una conversión dada. Representando $\ln(\beta/T_i^2)$ frente a $1/T_i$ se obtiene una línea recta de donde puede obtenerse la energía de activación a

cada grado de conversión.

A partir de los valores cinéticos obtenidos a partir del método isoconversional, puede obtenerse la velocidad de reacción aparente (k) a diferentes grados de conversión (figura 4.13).

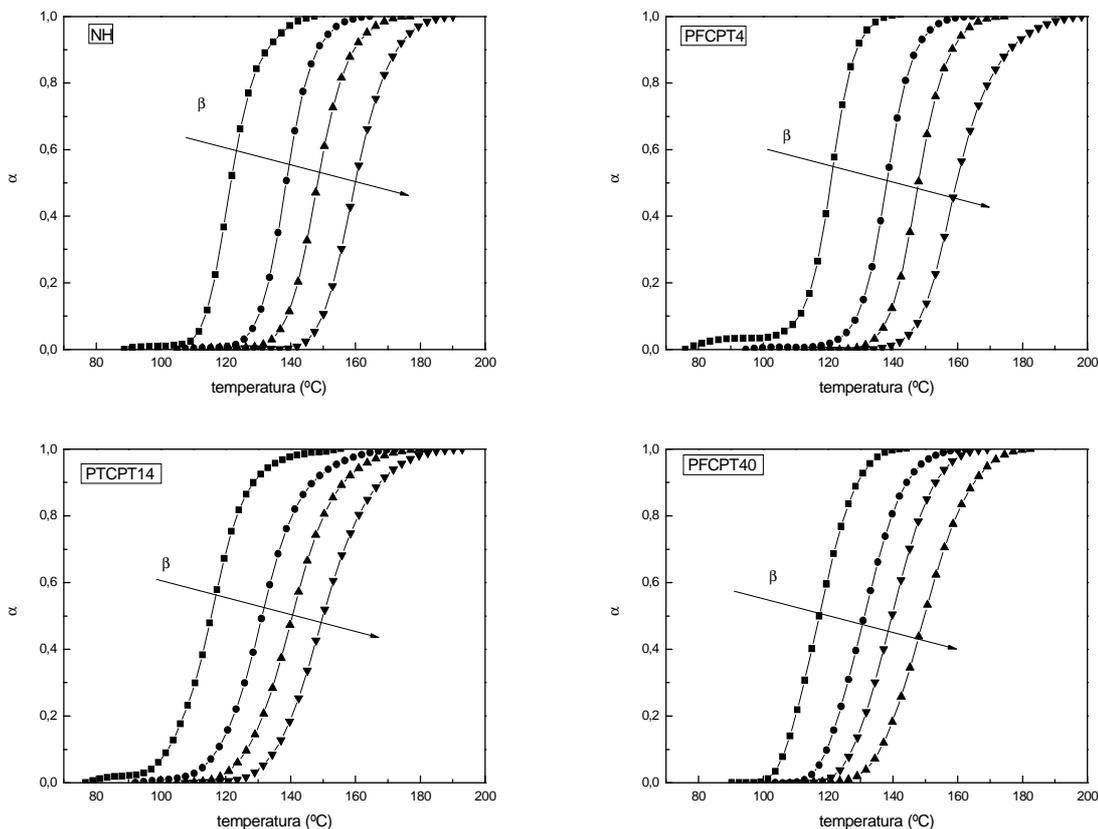


Figura 4.12. Curvas cinéticas obtenidas a diferentes velocidades de reacción (1, 5, 10 y 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) para resinas no modificadas y modificadas con distintos contenidos de tanino de castaño Pasa y curadas con hexamina.

Las diferencias entre las velocidades de reacción a lo largo de la conversión de los sistemas NH y PFCPT4 son pequeñas. En cambio, para el sistema PFCPT40 las diferencias entre la mayor y la menor constante de velocidad obtenida es 4 veces. Por ello, es posible concluir que en el proceso de curado de las resinas PF con hexamina, las reacciones que tienen lugar son más similares a lo largo de todo el proceso de curado, independientemente del grado de conversión que las que tienen lugar en el curado de resinas modificadas. El proceso de curado de PFCPT con hexamina es el resultado de complejas reacciones que podrían ser diferentes según el grado de conversión. Este resultado podría atribuirse a las diferencias presentes en las estructuras químicas de las resinas PF y PFCPT descritas en el capítulo anterior. La

estructura química de la resina PF podría ser descrita como moléculas de fenol unidas unas a otras mediante puentes metileno. Como Lim et al. (1999) y otros autores (Sekaran et al. 2001; Hatfield y Maciel 1987; Dargaville et al. 1997; De Bruyn et al. 1997; Zhang et al. 1997) han comprobado por diversas técnicas, las reacciones de curado de las novolacas con hexamina resultan mayoritariamente en la formación de puentes metileno y, sólo en menor grado, otras estructuras que contienen nitrógeno como resultado de la presencia de diversas moléculas intermedias como bencilaminas y benzoxacinas. Por el contrario, tal y como se ha comprobado anteriormente (apartado 3.4.3) las resinas PFCPT presentan no sólo posiciones reactivas en los anillos, sino también otras como grupos éster y ácido. La disponibilidad de estos grupos además de las posiciones reactivas de los anillos podrían dar lugar a numerosas y complejas reacciones que resultan en un comportamiento cinético más complejo aún que el de las novolacas convencionales.

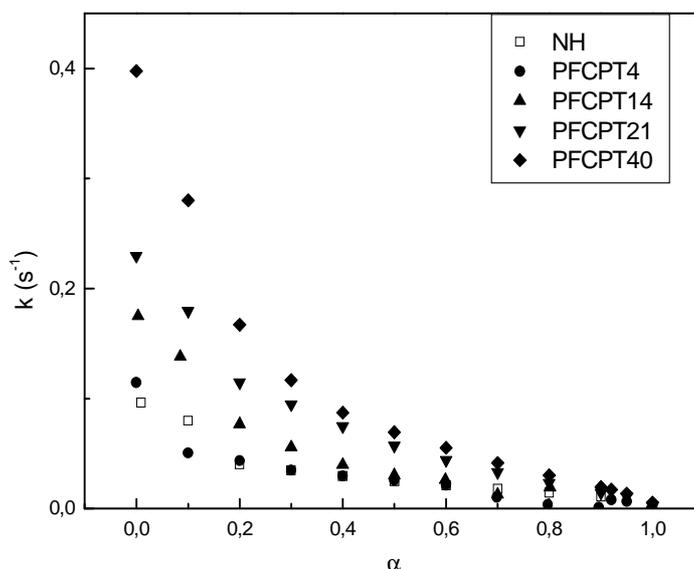


Figura 4.13. Evolución de la constante de velocidad aparente a diferentes grados de conversión.

4.2.4. ANÁLISIS MECÁNICO-DINÁMICO

El análisis del comportamiento mecánico de los materiales obtenidos con la temperatura se ha realizado empleando un analizador mecánico dinámico (DMA). En la figura 4.14 se presentan como ejemplo los espectros obtenidos para algunos de los sistemas analizados. Según se observa, las curvas obtenidas para los primeros barridos de todos los sistemas son similares. Presentan máximos de E'' y $\tan \delta$

cercanas a 75 y 100 °C, coincidiendo aproximadamente con la caída de E' .

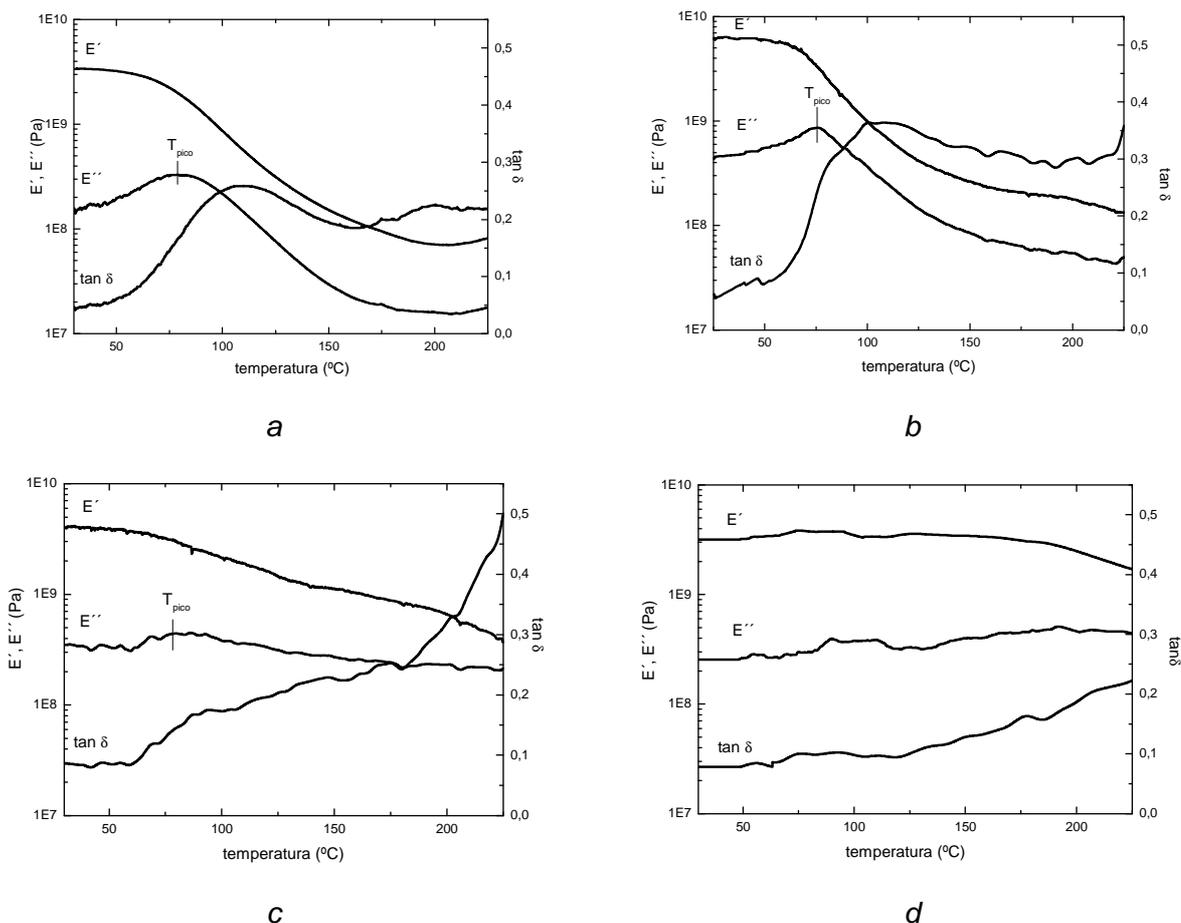


Figura 4.14. Termogramas DMA de sistemas basados en resinas no modificadas y modificadas con tanino de castaño Pasa. (a: NH; b: PCTC2120; c: PFCPT4020 primer barrido; d: PFCPT4020 segundo barrido).

La temperatura de transición vítrea de los materiales poliméricos (T_g) en ensayos mecánico-dinámicos a bajas frecuencias, se suelen situar en los máximos de las curvas de $\tan \delta$ o E'' . En esta tesis se ha empleado el criterio en el que se considera que la T_g corresponde a la temperatura a la que el módulo de pérdidas (E'') presenta un máximo, lo que permite la comparación entre los sistemas analizados. En la figura 4.15 se presentan las temperaturas correspondientes a sistemas con distinto contenido de tanino de castaño y hexamina. La elevada fragilidad de los sistemas PFCPT2120 y PFCPT4010 no permite la preparación de las probetas, por lo que no han podido ser ensayadas.

Como puede observarse en la figura 4.15 la T_g aumenta hasta un contenido de tanino del 14 %. El efecto de la hexamina también es notorio. La T_g para los sistemas PFCPT21 presenta un máximo con el 15 % de hexamina y disminuye con contenidos mayores. Como se ha deducido del análisis de la estructura química, es posible que

los sistemas PFCPT2120 y PFCPT2130 presenten fragmentos de hexamina procedentes de la descomposición parcial que reducirían la T_g de los materiales obtenidos.

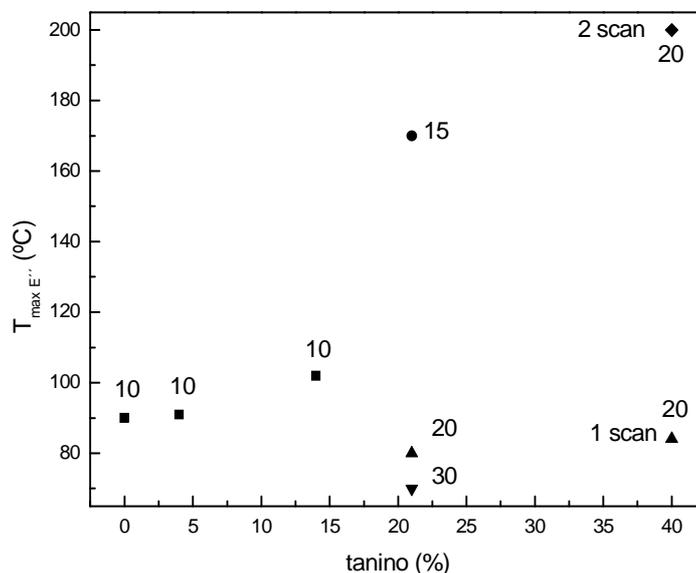


Figura 4.15. Evolución de la temperatura de transición vítrea de sistemas PFCPT con el contenido de tanino y el porcentaje de hexamina empleado.

Para el sistema PFCPT4020 se ha determinado la T_g en dos barridos dinámicos de temperatura sucesivos. Como se observa, la T_g obtenida en el primer barrido es menor que la del segundo. Al compararlas con la correspondiente para el sistema NH se observa que la T_g del sistema PFCPT4020 tras el primer barrido de temperaturas es menor que la del sistema de referencia (80 y 90 °C, respectivamente). En cambio, en el segundo barrido, la T_g aumenta para el sistema PFCPT4020 hasta 200 °C, debido probablemente a un aumento del grado de reticulación como consecuencia del curado ocurrido durante el primer barrido por el calentamiento del material hasta 225 °C.

4.2.5. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS RESINAS CURADAS

Las propiedades mecánicas de las resinas sintetizadas se han determinado mediante ensayos a flexión. Las probetas se han obtenido mecanizando las placas obtenidas mediante moldeo por compresión. La bibliografía sobre propiedades mecánicas de resinas fenólicas es muy escasa. Las dificultades de procesado que presentan, debido a la formación de burbujas y microfisuras, dificultan a su vez la caracterización mecánica. En este caso, la formación de burbujas se ha evitado en gran medida preparando probetas de espesor reducido (1,5 mm) y aplicando en cada caso

descompresión antes de gelificación. Por otro lado, la compleja naturaleza química de los extractos tánicos y su origen natural resultan en una baja homogeneidad que afecta negativamente a la reproducibilidad de los resultados. Por ello, en todos los casos se han realizado placas por duplicado y se han ensayado al menos 5 probetas de cada una de las placas.

El módulo elástico es un indicativo de la rigidez de la estructura e incrementa su valor con el aumento de la energía de enlace entre átomos. En la figura 4.16a se presentan los resultados obtenidos para resinas PF y PFCPT con diferentes porcentajes de tanino y de hexamina. Los valores obtenidos en estos ensayos están entre 2500 y 4300 MPa, siendo el de la novolaca no modificada de 3200-3800 MPa. En bibliografía no se han encontrado apenas datos de las propiedades mecánicas de sistemas curados basados únicamente en novolaca-hexamina debido probablemente a la dificultad de obtener materiales moldeados sin defectos como burbujas. Lin et al. (1995) presenta valores de módulo para resinas novolaca curadas a 185 °C de 8012 MPa. Por su parte, y más recientemente Das et al. (2006) presentan módulos para composites fibra de bambú (25 % en volumen)-novolaca-hexamina curados a 180 °C desde 2500-3000 MPa hasta 5500-6500 MPa, en función del grado de compatibilización de la fibra. Queda por tanto patente la dispersión de datos bibliográficos para el módulo de la novolaca. Es posible, asimismo, comparar los valores obtenidos para los sistemas basados en novolacas sintetizadas con los obtenidos para novolaca comercial, empleada en el siguiente capítulo *Modificación por mezcla*. Concretamente, en el apartado 5.3.5 se presentan módulos de 4900-4000 MPa, superiores a los presentados en este capítulo para la novolaca sintetizada de relación molar F/P 0,65. Igualmente, en la tabla 5.4 se presentan las propiedades mecánicas de la novolaca sintetizada en el laboratorio de relación molar F/P 0,85 (E 4120 MPa, σ_u 80 MPa y ϵ_u 0,01 mm/mm). Un factor primordial al analizar estos resultados es la masa molecular de la resina de partida. Las resinas sintetizadas presentan masas moleculares menores que la comercial. Concretamente, la novolaca comercial tiene una masa molecular de 1150 g/mol (F/P 0,75) y las sintetizadas 300 y 650 g/mol, para relaciones F/P 0,65 y 0,85, respectivamente. Dicha diferencia en la masa molecular de las resinas sintetizadas y comercial, es explicable tanto por diferencias en los tiempos empleados en cada una de las etapas de la síntesis como por la ausencia de aditivos en las resinas sintetizadas en el laboratorio a diferencia de lo que podría ocurrir en las sintetizadas industrialmente. En cualquier caso, aunque los valores obtenidos en este estudio pudieran considerarse bajos al compararlos con los de bibliografía, resultan válidos para comparar el comportamiento de las resinas

modificadas ya que en todos los casos se ha empleado tanto el mismo ciclo de curado como las condiciones de ensayo mecánico.

Como se observa figura 4.16, y teniendo en cuenta la dispersión de los datos obtenidos, se puede afirmar que al menos la rigidez original de la resina fenólica se mantiene, por lo que se se habrían obtenido materiales de origen natural y probablemente biodegradables que podrían ser empleados industrialmente.

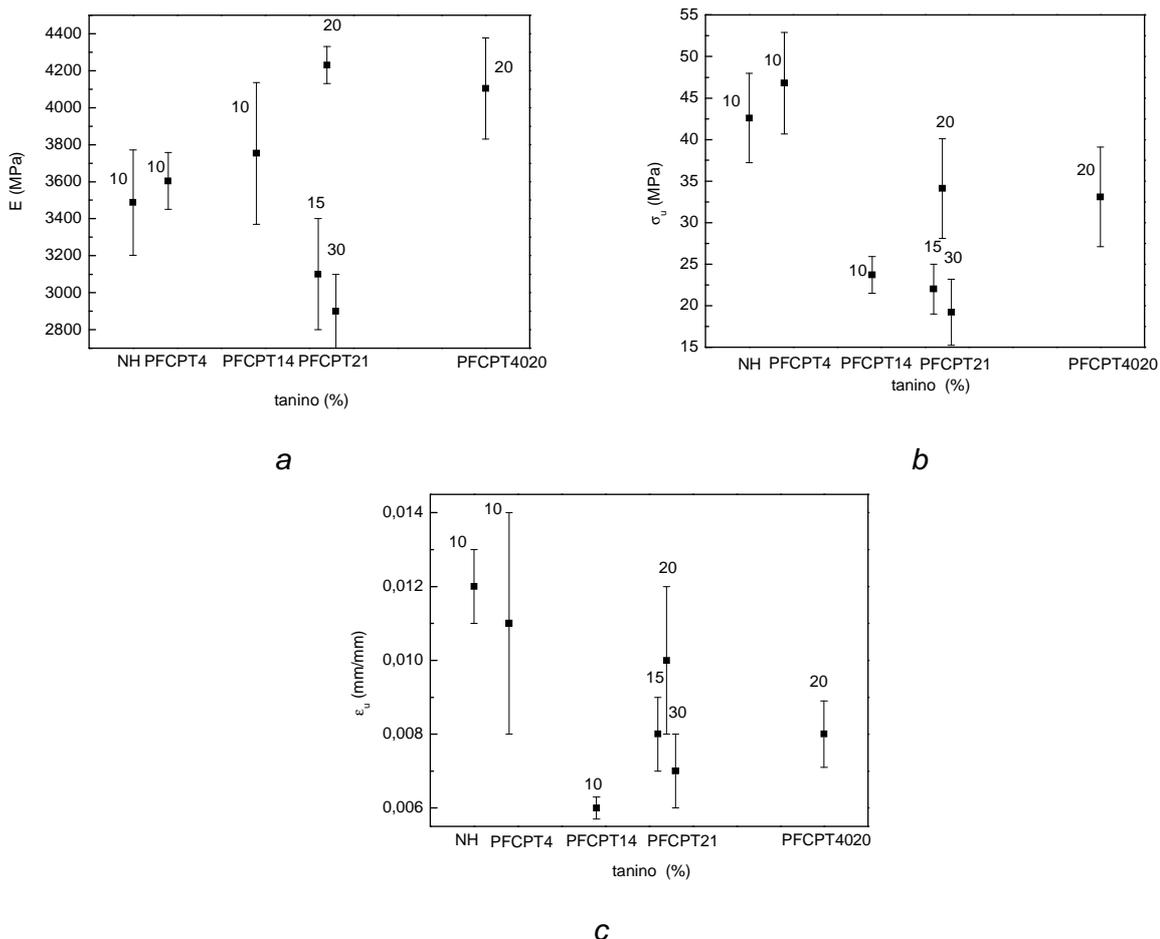


Figura 4.16. Propiedades mecánicas a flexión de los sistemas basados en resinas no modificadas y modificadas con tanino de castaño Pasa con diversos contenidos de hexamina.(a: tensión máxima;b: deformación máxima; c: módulo de elasticidad).

Asimismo, los resultados obtenidos indican que el aumento al 20 % de hexamina en la resina resulta en un aumento del módulo de elasticidad en los sistemas con 21 y 40 % de tanino. Este resultado se ha podido además comprobar experimentalmente ya que la fragilidad de los sistemas PFCPT2110 y PFCPT4010 no ha permitido el mecanizado de probetas para el análisis de propiedades mecánicas. Si bien, el 20 % de hexamina resulta en sistemas más rígidos, no ocurre lo mismo al emplear porcentajes de hexamina mayores o menores a éste. En el caso del PFCPT2115, teniendo en cuenta la dispersión de datos no podría asegurarse que el módulo fuera realmente menor al

de los sistemas NH o PFCPT4 y PFCPT14. En cambio, si se observa claramente que al aumentar el contenido de hexamina a un 30 % el módulo desciende debido probablemente a la presencia de ramificaciones y/o cadenas alifáticas provenientes de la descomposición parcial de la hexamina, según se ha podido comprobar mediante FTIR en apartados anteriores.

En la figura 4.16b-c se presentan los valores de resistencia y deformación máximas a flexión obtenidos con las resinas PF y PFCPT, siendo valores de rotura debido a la elevada fragilidad de los sistemas fenólicos. Por otro lado, se observa que la resistencia y deformación máxima de los sistemas basados en resinas modificadas son menores que para las no modificadas independientemente del porcentaje de hexamina empleado. Este resultado podría ser debido a que a diferencia de las resinas fenólicas no modificadas que presentan mayoritariamente enlaces metileno, las resinas que contienen tanino presentan, según se ha deducido de los espectros de FTIR, gran diversidad de grupos (azometino, éster, aldehídos, imidas, ...) que podrían afectar a la deformabilidad, y en consecuencia a la resistencia, de estos materiales por generar estructuras reticuladas con un mayor grado de heterogeneidad.

4.2.6. ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE LAS RESINAS CURADAS

Para el análisis del comportamiento de los materiales moldeados en temperatura se han realizado ensayos en un equipo de análisis termogravimétrico (TGA). En la figura 4.17 se presentan los resultados obtenidos en ensayos dinámicos de temperatura entre 30 y 1000 °C en atmósfera inerte. Como puede observarse, hay diferencias claras entre las resinas PF y las PFCPT. Las resinas PFCPT presentan picos a 200 y 300 °C. Diversos autores han analizado los procesos de degradación de las resinas PF. Así, por ejemplo, Křístková et al. (2004) describen el proceso de degradación en tres etapas: por debajo de 450 °C, entre 450 y 700 °C y a temperaturas entre 700 y 1000 °C.

En la primera etapa (por debajo de 450 °C), el material carbonáceo obtenido contiene estructuras como difeniléter y anillos benceno unidos mediante enlaces metileno (Costa et al. 1997). En esta etapa, se elimina el agua proveniente de la condensación entre dos grupos metileno. En la segunda etapa (entre 450 y 700 °C), el anillo benceno

se combina con otros bifenilo dando lugar a la ruptura de enlaces $-\text{CH}_2-$ y $-\text{O}-$. El cambio más drástico se presenta en el rango de 500 a 560 °C, donde tienen lugar reacciones de deshidratación, deshidrogenación y ruptura generalizada de enlaces (Morterra y Low 1997). En la última etapa (700-1000 °C), los átomos de hidrógeno remanentes se eliminan como H_2 y el producto resultante está predominantemente compuesto por sistemas aromáticos policíclicos (Roman et al. 1996).

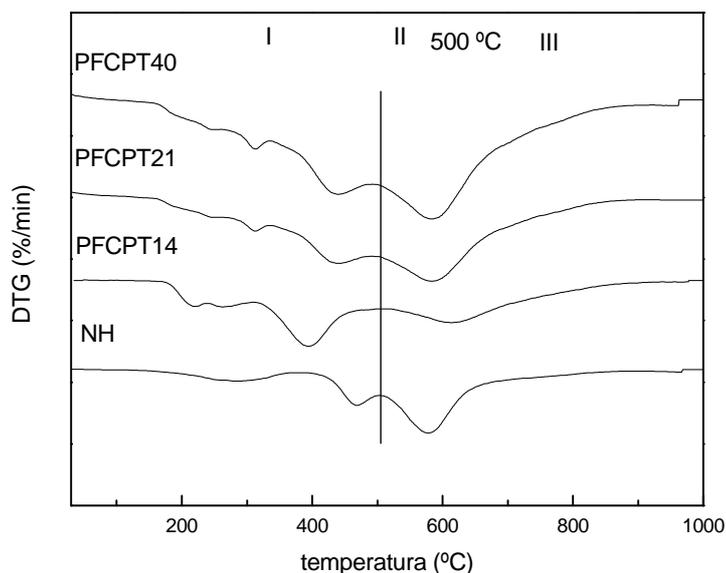


Figura 4.17. Termogramas TGA de resinas no modificadas y modificadas con diferentes porcentajes de tanino y curados con 10 % de hexamina.

Los termogramas obtenidos para los sistemas NH presentan pérdidas de masa a los mismos rangos de temperatura descritos por Křístková et al. (2004). Por otro lado, en los termogramas obtenidos para las resinas PFCPT se observa la presencia de un pico de pérdidas de masa entre 200 y 300 °C. Aunque los termogramas de las resinas PF también los presentan, queda claro en la figura que la pérdida de masa es considerablemente mayor en los sistemas PFCPT. Estas diferencias pueden ser explicadas teniendo en cuenta las diferentes estructuras químicas que presentan unas y otras. Según se ha analizado anteriormente, las resinas PF presentan mayoritariamente enlaces metileno, a diferencia de lo que ocurre en las resinas modificadas con tanino, las cuales contienen otros enlaces como éster, amida, imida y grupos ácido (Dargaville et al. 1997).

Finalmente, en la tabla 4.2 se presentan las pérdidas de masa en el rango de 30-500 °C y la masa residual final tras barridos hasta 1000 °C de cada material obtenido. Según se observa, la resina PF presenta una masa residual de 60 %, resultado similar al presentado por Gardziella et al. (1999) (55-70 %). Cabe destacar que las diferencias

ente sistemas NH y PFCPT disminuyen al aumentar el contenido de hexamina en las resinas. Este hecho podría ser debido a diversos factores. Gardziella et al. (1999) afirman que el óptimo grado de entrecruzamiento de las resinas PF curadas con hexamina aporta mayor estabilidad a los materiales. Entonces, extrapolando esta conclusión a las resinas PFCPT podría afirmarse que al aumentar el porcentaje de hexamina empleado en el curado se optimiza el grado de entrecruzamiento hasta un máximo. Concretamente, para los sistemas PFCPT21 el valor óptimo de pérdidas de masa se obtiene empleando un 15 % de hexamina para el curado. Este resultado coincide con el obtenido en el análisis de DMA.

Sistema	Pérdida de masa (% peso) (30-500 °C)	Masa residual (% peso) (30-1000 °C)
NH	12,5	61,5
PFCPT410	13,5	59,3
PFCPT1410	25,1	51,1
PFCPT2110	25,0	50,9
PFCPT2115	11,2	59,7
PFCPT2120	18,4	55,8
PFCPT2130	13,6	54,8
PFCPT4010	26,2	51,8
PFCPT4020	16,5	54,6

Tabla 4.2. Pérdida de masa y masa residual final de los diversos sistemas.

4.3. CONCLUSIONES

En este capítulo se han analizado las características físico-químicas finales de las resinas novolaca modificadas con taninos en la síntesis. Los resultados obtenidos se han comparado con las correspondientes propiedades de las resinas novolaca no modificadas.

Las conclusiones más relevantes que se pueden extraer son las siguientes:

- El análisis de las propiedades mecánicas en flexión de los materiales obtenidos indica que los obtenidos a partir de resinas modificadas con tanino de castaño mantienen la rigidez original de la resina fenólica, por lo que este producto natural y probablemente biodegradable podría ser empleado industrialmente.

- El análisis reológico del curado de las resinas modificadas indica que al aumentar el porcentaje de tanino en la resina el tiempo de gelificación disminuye con respecto al correspondiente para resinas no modificadas. Para la misma concentración de tanino, el tiempo de gelificación disminuye más en aquellas resinas modificadas con tanino de castaño que las modificadas con tanino de mimosa.
- La cantidad de hexamina empleada en el curado también reduce el tiempo de gelificación hasta un máximo, a partir del cual aumenta de nuevo debido probablemente al aumento del pH del medio y/o la volatilización de la hexamina en exceso según indican algunos autores.
- Las resinas modificadas con tanino de castaño y curadas con hexamina presentan en su estructura grupos amina cuya proporción crece al aumentar el porcentaje de tanino empleado en el curado. En cambio, los grupos químicos existentes en los materiales resultantes del curado de resinas modificadas con tanino de mimosa no difieren apenas del resultado obtenido con novolacas no modificadas.
- Del análisis cinético del curado de resinas PFCPT con hexamina se puede concluir que a medida que aumenta el contenido de hexamina en las resinas, el curado presenta constantes de velocidad aparente mayores. El método de isoconversión empleado permite el análisis de la evolución de las constantes de velocidad con la conversión. Los resultados de este análisis ha permitido comprobar que el proceso de curado de resinas PFCPT con hexamina es el resultado de complejas reacciones que podrían variar según el grado de conversión. Las resinas fenólicas novolaca, presentan en cambio constantes de velocidad aparente similares en todo el rango de conversión.
- Se han determinado las temperaturas de transición vítrea mediante DMA de probetas obtenidas a partir de resinas modificadas con tanino y no modificadas. Los resultados indican que la T_g aumenta hasta un contenido de tanino del 14 % a partir del cuál disminuye. Dicha disminución ha sido atribuida a la presencia de fragmentos provenientes de la descomposición parcial de la hexamina.
- Por último, con el análisis de la resistencia térmica de las resinas modificadas curadas se ha comprobado la presencia de productos propios de las reacciones de moléculas de tanino y por tanto no presentes en las resinas no modificadas, que se degradan antes. Se ha observado que la resistencia térmica mejora al aumentar el porcentaje de hexamina empleado debido probablemente al mayor grado de reticulación alcanzado.

4.4. BIBLIOGRAFÍA

- Alonso MV. “Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo resol con sustitución parcial del fenol por lignosulfonatos modificados” PhD Thesis, Universidad Complutense de Madrid (2002).
- Aranguren MI, Borrajo J, Williams RJJ. *Journal of Polymer Science. Part. A: Polymer Chemistry* 20, 311 (1982).
- Costa L, Rossi di Monterera L, Camino G, Weill ED, Pearle EM. *Polymer Degradation and Stability* 56, 23 (1997).
- Chambon F, Winter HH. *Journal of Rheology* 31, 683 (1987).
- Dargaville TR, Guerzoni FN, Looney MG. *Journal of Polymer Science. Part. A. Polymer Chemistry* 35, 1399 (1997).
- Das M, Pal A, Chakraborty D. *Journal of Applied Polymer Science* 100, 238 (2006).
- De Bruyn PJ, Foo LM, Lim ASC, Looney MG, Solomon DH. *Tetrahedron* 53, 915 (1997).
- De Bruyn PJ, Lim ASC, Looney MG, Solomon DH. *Tetrahedron Letters* 35, 4627 (1994).
- De Medeiros ES, Agnelli JAM, Joseph K, de Carvalho LH, Mattoso LHC. *Journal of Applied Polymer Science* 90, 1678 (2003).
- Focke WW, Smit MS, Tolamy AT, Van der Walt LS, Van Wyk WL. *Polymer Engineering and Science* 31, 1665 (1991).
- Gabilondo N. “Erresol motako matrize fenolikoek azken portaera hasierako produktuen eta sendotze-baldintza erreozinetikoen arabera”. PhD Thesis, Euskal Herriko Unibertsitatea/Universidad del País Vasco, Donostia-San Sebastián (2004).
- Gardziella A, Pilato LA, Knop A. *Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology*. Springer-Verlag Berlin. Heidelberg (1999).
- Hatfield GR, Maciel GE. *Macromolecules* 20, 608 (1987).
- Hummel DO, Scholl F. *Atlas of Polymer and Plastics Analysis*. Carl Hanser Verlag Munich (1998).
- Kiran E, Iyer RR. *Tappi Journal* 76, 128 (1993).
- Kissinger HE. *Analytical Chemistry* 29, 1702 (1957).
- Křístková M, Filip P, Weiss Z, Peter R. *Polymer Degradation and Stability* 84, 49 (2004).
- Li S, Järvelä P. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics* 39, 1525 (2001).
- Lim ASC, Solomon DH, Zhang X. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry* 37, 1347 (1999).

- Lin L, Yoshioka M, Yao Y, Shiraishi N. *Journal of Applied Polymer Science* 58, 1297 (1995).
- Morterra C, Low MJD. *Carbon* 23, 525 (1985).
- Pizzi A, Tekely P. *Holzforschung* 50, 277 (1996).
- Roman MC, Cazorla D, Linares A, Salinas C, Atamy F. *Carbon* 34, 19 (1996).
- Sarbajna R, Ray BC. *Journal of Polymer Materials* 21, 71 (2004).
- Sekaran G, Thamizharazi S, Ramasami T. *Journal of Applied Polymer Science* 81, 1567 (2001).
- Theodoropoulou S, Papadimitriou D, Zoumpoulakis L, Simitzis J. *Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry* 379, 788 (2004).
- Vyazovkin SV, Sbirrazzuoli N. *Macromolecules* 29, 1867 (1996).
- Walker JF. *Formaldehyde*. Ed. Robert E. Krieger Publishing Co. New York (1975).
- Winter HH, Chambon F. *Journal of Rheology* 30, 367 (1986).
- Winter HH. *NATO ASI Meeting*, Les Hauches, France (2000).
- Winter HH. *Polymer Engineering and Science* 27, 1698 (1987).
- Zhang X, Looney MG, Solomon DS, Whittaker AK. *Polymer* 38, 5835 (1997).
- Zhang X, Potter AC, Solomon DH. *Polymer* 39, 399 (1998).
- Zhang X, Potter AC, Solomon DH. *Polymer* 39, 1967 (1998).

CAPÍTULO 5
MODIFICACIÓN POR MEZCLA

5.1. INTRODUCCIÓN

Las novolacas han sido empleadas mezcladas y modificadas con diversos fines. Así, por ejemplo, Chen-Chi et al. (1998) han estudiado la posibilidad de mezcla en disolución de novolacas con polímeros termoplásticos (óxido de polietileno, polietilenglicol y alcohol polivinílico). Asimismo, Gualpa et al. (1997) modifican una novolaca con resinas epoxi en fundido.

Con el fin de tratar de obtener resinas fenólicas de tipo novolaca modificadas con tanino evitando la síntesis, se ha comprobado la posibilidad de mezclar novolaca industrial (suministrada por Bakelite) con tanino de mimosa y castaño. Este estudio se ha basado fundamentalmente en el análisis del efecto en las propiedades mecánicas en flexión de probetas obtenidas a partir de placas moldeadas por compresión de sistemas basados en diversos tipos de mezcla de novolaca-tanino-hexamina (NTH).

La composición de las mezclas se define siempre adjunta al nombre como XYZ, siendo X, Y y Z el contenido de novolaca, tanino y hexamina, respectivamente. Así, un sistema NMH603010, corresponde una mezcla de novolaca-tanino de mimosa-hexamina con 60, 30 y 10 % (en peso) de novolaca, mimosa y hexamina, respectivamente. En los casos en los que se hace referencia a mezclas de resina no modificada-hexamina, se denomina NH. Las resinas novolacas que no contienen ni tanino ni hexamina se definen, al igual que en capítulos anteriores, como PF.

5.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

5.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Para este estudio se han empleado tanino de mimosa y tanino de castaño Vinitanón. Las propiedades físico-químicas de dichos taninos han sido descritas previamente en el capítulo 1.

La novolaca empleada ha sido suministrada por *Bakelite*. Sus propiedades físicas más relevantes aportadas por la empresa se resumen en la tabla 5.1. Por cromatografía de exclusión molecular (GPC) y empleando patrones de poliestireno se ha determinado que la masa molecular de la novolaca empleada es 1150 g/mol.

Relación molar F/P	0,75
Temperatura de reblandecimiento (°C)	90
Longitud de colada (mm)	30-40
Tiempo β de curado (min)	100-150
Fenol libre (%)	< 0,2

Tabla 5.1. Especificaciones de la resina novolaca comercial empleada.

5.2.2. MEZCLA

Se han realizado tres tipos de mezcla con el fin de evaluar las características de los materiales obtenidos en cada caso y comprobar la posibilidad de optimizar el mezclado.

A. Mezcla en polvo

En un mezclador de sólidos provisto de un motor al que va conectado un agitador se ha introducido la novolaca, el tanino y la hexamina requeridos para cada sistema. Los componentes han sido mezclados durante 2 min teniendo en cuenta que, al alargar el tiempo de mezclado y dado que la hexamina se encuentra presente en la mezcla, el calor generado por el rozamiento de la mezcla da lugar a la formación de partículas provenientes de la reacción de curado.

B. Mezcla en disolución

Dada la imposibilidad de emplear un único disolvente para la novolaca y el tanino, se ha utilizado metanol para la novolaca y agua para el extracto. En una primera etapa, se han disuelto cada uno de los componentes en su disolvente. Posteriormente, se han mezclado ambas disoluciones con un agitador mecánico durante 15 min tras lo cual y con el objetivo de eliminar los disolventes la mezcla se ha extendido en una bandeja que se ha introducido al horno a 110 °C durante 12 h y 130 °C durante 5 h más hasta comprobar que el secado es completo mediante pesada constante. Finalmente la mezcla obtenida se ha triturado y se ha adicionado al sistema 10 % (en peso) de hexamina mezclando todo en el mezclador de sólidos empleado en los sistemas en los que se ha realizado mezcla en polvo. La mezcla en disolución ha permitido igualmente evaluar el efecto del pH de disolución de tanino en las

propiedades mecánicas. Se ha empleado para ello disolución de tanino a pH 4 y pH 9 (con adición de hidróxido sódico)

C. Mezcla en fundido

La mezcla en fundido de novolaca-tanino-hexamina se ha realizado en un mezclador de rodillos Cavex Flender Cuhm 125 de mezcla no intensiva a escala de laboratorio. Las características técnicas de dicho equipo se describen en el capítulo *Técnicas Experimentales*. En una primera etapa se ha homogeneizado manualmente la mezcla novolaca, tanino y hexamina correspondientes a cada sistema. Una vez preparada la mezcla se ha adicionado y realizado la mezcla durante 2 min con temperaturas en los rodillos de 130 y 90 °C.

Se ha realizado un segundo grupo de mezclas en fundido sin hexamina lo que permite aumentar el tiempo de mezclado sin problemas de reacción. En este caso el tiempo de mezclado ha sido de 30 min a las mismas temperaturas. Las mezclas así obtenidas han sido trituradas y mezcladas con el correspondiente porcentaje de hexamina en un mezclador de sólidos. En la tabla 5.2 se presentan concretamente los sistemas analizados junto con el porcentaje de cada uno de los componentes en cada mezcla. Se presenta también la nomenclatura concreta empleada para cada sistema.

Sistema	Novolaca (%)	Tanino mimosa (%)	Tanino castaño Vinitanón (%)	Tanino castaño Pasa (%)	Hexamina (%)
NH	90	0	0	0	10
NMH702010	70	20	0	0	10
NMH603010	60	30	0	0	10
NMH454510	45	45	0	0	10
NCVH702010	70	0	20	0	10
NCVH603010	60	0	30	0	10
NCVH454510	45	0	45	0	10
NCPH	45	0	0	45	10

Tabla 5.2. Composición de las mezclas analizadas.

5.2.3. PRENSADO

Las mezclas obtenidas han sido prensadas en una prensa hidráulica de marca Satin a 165 °C, 150 min a 10^3 kPa de presión. Se han obtenido así placas de dimensiones 25x25x1,5 cm³. Para reducir la presencia de burbujas se han realizado sucesivas descompresiones previas a la gelificación.

5.2.4. PROPIEDADES MECÁNICAS

Las propiedades mecánicas en flexión han sido obtenidas de probetas a partir de las placas moldeadas según se indica en el apartado anterior. Las condiciones de ensayo se han determinado basándose en la norma ASTM D 970-M, en la cual se indica que para el espesor de probeta de 1-2 mm y para mantener una relación L/D 16 las probetas deben tener dimensiones de 25x50 mm. Los ensayos se han realizado a velocidades de cruceta de 1 mm/min.

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1. ESTUDIO REOLÓGICO DEL CURADO

Como se ha comentado en el apartado 4.2.1, el curado de resinas termoestables puede ser evaluado a partir de los parámetros reológicos: módulo de almacenamiento, módulo de pérdidas y factor de pérdidas. En la figura 5.1 se presentan como ejemplo algunas de las curvas obtenidas en el análisis del curado de las mezclas NTH y NH a 150 °C. En todas ellas, se observa que a tiempos cortos ocurre un aumento de la $\tan \delta$, previo al incremento de los módulos G' y G'' que puede ser atribuido al reblandecimiento de la resina necesario para que ocurra reacción.

En la tabla 5.3 se presentan los tiempos de gelificación obtenidos mediante las medidas reológicas (cruce de $G'-t$ y $G''-t$) así como los determinados en baño y en gel timer. Los tiempos de gelificación se han determinado a 150 °C mediante medidas reológicas así como en baño termostático. Se observa que los tiempos de gelificación determinados en baño son más cortos que los obtenidos a partir de las medidas reológicas. Este hecho puede ser debido a varios factores. Entre ellos hay que

considerar que las muestras en baño se colocan en tubos de ensayo de menor capacidad que el cilindro que se emplea en el viscoanalizador. Por lo tanto, en el baño la termostatación de la resina y por tanto el reblandecimiento y reacción con hexamina es más rápido.

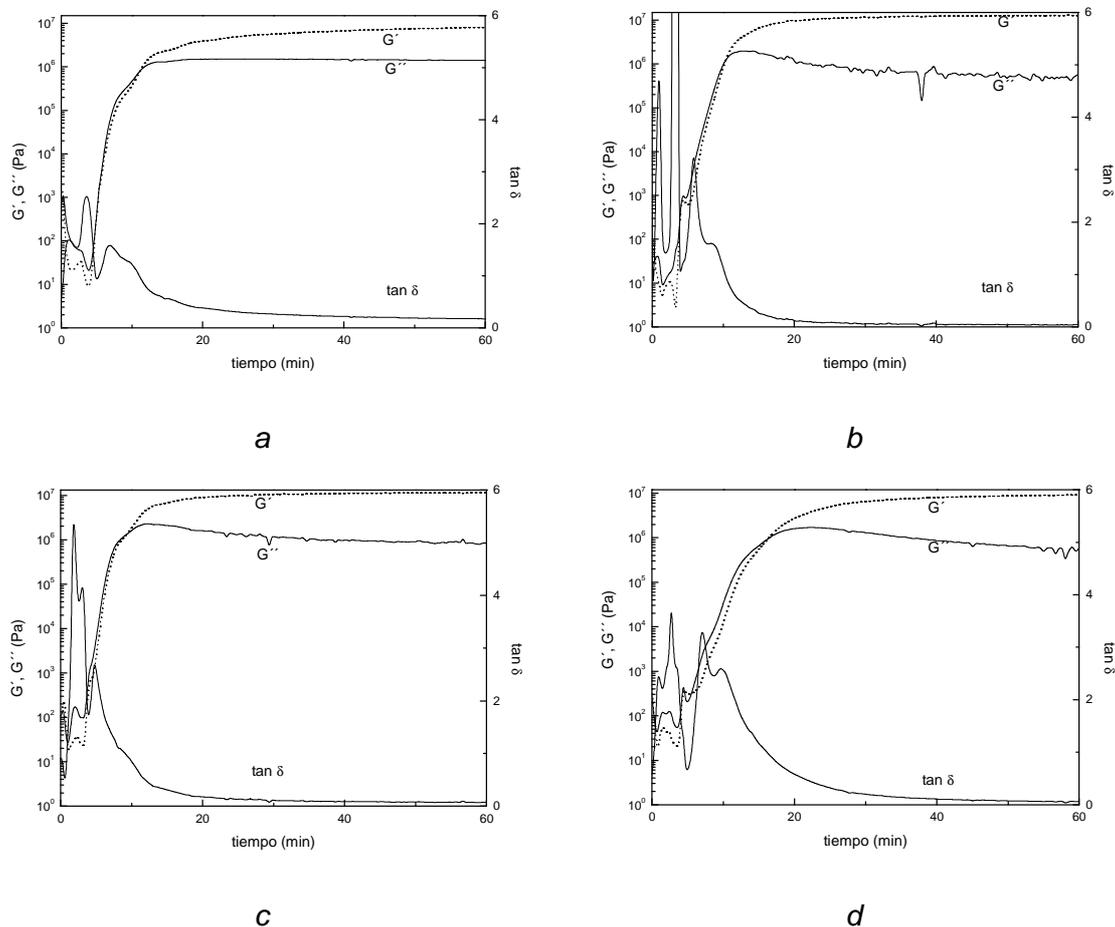


Figura 5.1. Módulo de almacenamiento, módulo de pérdidas y factor de pérdidas correspondientes al curado de sistemas basados en resinas y mezclas.
a: NH; b: NMH454510; c: NCPH454510; d: NCVH454510.

Dado que el curado de las resinas se ha realizado a 165 °C, se ha determinado igualmente el tiempo de gelificación a esta temperatura ya que es un parámetro fundamental a controlar en el proceso. Dado que los tiempos son cortos y podrían ser imprecisos al determinarlos mediante medidas reológicas o en baño, se han obtenido en un gel timer, en el cuál el tiempo de gelificación se determina como aquel al que la viscosidad de la mezcla no permite fluir a la resina.

Los resultados obtenidos indican que la mezcla de tanino con novolaca no reduce el tiempo de gelificación del sistema. Este resultado parece ser contradictorio con los resultados presentados en capítulos anteriores de esta tesis y con resultados de bibliografía (Kulvik 1976, 1977) en los que se observa que el tanino acelera la reacción

de curado. Para poder analizar estos resultados hay que considerar el hecho de que los taninos no funden. Tanto los estudios del análisis de la reactividad de los taninos con hexamina, como la modificación de resinas por síntesis se han desarrollado en disolución. Además, concretamente en el caso de resinas modificadas, una vez el tanino forma parte de la resina, es capaz de fundir y reaccionar con hexamina en dicho estado. En cambio, sea cual sea el tipo de mezcla empleado, el curado del tanino en las mezclas tiene lugar estado sólido.

TIEMPOS DE GELIFICACIÓN DE MEZCLAS NTH			
(min)			
Sistema	165 °C (Gel timer)	150 °C (Viscoanalizador)	150 °C (Baño)
NH	2,8	11,3	2,0
NMH702010	2,6	10,7	1,5
NMH603010	3,1	11,4	2,0
NMH454510	3,1	11,3	2,5
NCVH702010	4,2	14,7	3,0
NCVH603010	4,5	16,7	3,5
NCVH454510	4,0	15,8	3,0
NCPH454510	2,3	10,0	1,2

Tabla 5.3. Tiempos de gelificación de los sistemas analizados determinados por distintas técnicas y a distintas temperaturas.

Los resultados obtenidos para los diversos sistemas analizados indican que en general las diferencias no son significativas y pueden considerarse iguales en cada grupo de tanino. En cambio, si se puede concluir que en los sistemas novolaca-tanino-hexamina el tanino de mimosa y de castaño Pasa favorecen más la reacción que el tanino de castaño Vinitanón, ya que este último presenta en todos los casos tiempos de gelificación mayores que el de mimosa.

Las diferencias entre los sistemas basados en tanino de castaño Pasa y Vinitanón, podría ser debida a la presencia de fracciones no tanínicas presentes en el castaño Vinitanón. Dichas fracciones impedirían la movilidad del sistema y por lo tanto la accesibilidad de grupos funcionales, reduciendo en definitiva la velocidad de reacción.

5.3.2. ESTUDIO DEL CURADO POR DSC

Con el objetivo de conocer las reacciones que tienen lugar en los sistemas basados en mezcla tanino-novolaca-hexamina se ha realizado un estudio tanto por calorimetría diferencial de barrido para conocer las temperaturas de reacción así como las diferencias existentes en el curado de los sistemas en función del porcentaje de tanino presente.

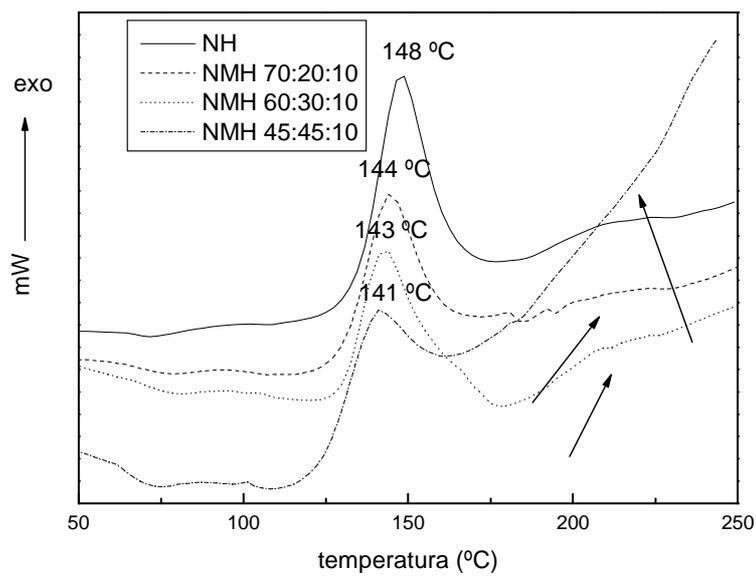


Figura 5.2. Termogramas DSC de sistemas basados en novolaca-mimosa-hexamina con diferentes proporciones.

En la figura 5.2 se presentan los termogramas obtenidos en barridos dinámicos a 10 °C/min para mezclas con diferente porcentaje de tanino de mimosa. Como puede observarse, a medida que aumenta la presencia de tanino en la mezcla, las temperaturas del máximo de reacción son ligeramente menores. Además, se observa que el segundo pico de reacción, debido probablemente a la transformación de puentes amina a metileno, según se ha comentado en el capítulo anterior (*Pizzi et al. 1995*), aumenta al incrementar el porcentaje de tanino en la mezcla. Por ello, se puede concluir que los taninos empleados participan en la reacción reduciendo la temperatura de la primera reacción y que la presencia de tanino da lugar a mayor formación de puentes amina. Este hecho podría ser el responsable de que los tiempos de gelificación de los sistemas con tanino de mimosa no sean en general menores que en el caso de la resina no modificada (tabla 5.3) pese a presentar temperaturas del máximo de la exotermia menor. Podría ocurrir que la gelificación tuviera lugar tras la formación de grupos amina y posterior transformación a grupos metileno. Este hecho supondría que el tanino aceleraría la primera reacción (formación de grupos amina)

pero no la gelificación por la necesaria transformación a grupos metileno, responsables de la gelificación.

5.3.3. ANÁLISIS DEL GRADO DE CURADO

Con el objetivo de analizar el grado de curado de las mezclas novolaca-tanino-hexamina se ha realizado el análisis de solubilidad en Soxhlet de cada uno de los sistemas. Concretamente se ha realizado la extracción durante 4 h con agua como disolvente a secciones de las placas moldeadas a compresión y trituradas tratando así de extraer todo el tanino no reaccionado en los sistemas curados. Las placas moldeadas analizadas en este caso son las mismas que las empleadas en los demás análisis realizados que se presentan en este capítulo.

En las figuras 5.3 y 5.4 se presenta el porcentaje de tanino de mimosa y tanino de castaño Vinitanón reaccionado (M_r) calculado teniendo en cuenta la masa de tanino de la mezcla (M_0) y la masa de tanino soluble (M_s):

$$M_r = \frac{M_0 - M_s}{M_0} \times 100 \quad (5.1)$$

Al analizar los resultados obtenidos para las mezclas de tanino de mimosa (figura 5.3) se observa que el método de mezcla empleado afecta al porcentaje de tanino de mimosa soluble tras el curado únicamente en los sistemas que presentan alto contenido de tanino. En estos casos, se observa que la mezcla en fundido (130 °C) resulta en materiales con mayor porcentaje de tanino reaccionado que los sistemas en disolución y en polvo. Asimismo, se observa que el tiempo de mezcla en fundido podría favorecer la compatibilización de la novolaca y el tanino de mimosa, lo que resulta en un mayor grado de curado.

En la figura 5.4 se presenta el análisis de tanino reaccionado determinado por solubilidad realizado para los sistemas basados en mezclas novolaca-tanino de castaño Vinitanón-hexamina. En este caso, a diferencia de lo observado para el tanino de mimosa, se observan claras diferencias en el porcentaje de tanino reaccionado en función del tipo de mezcla. Se podría definir que el tipo de mezcla más adecuada para el tanino de castaño con hexamina es la mezcla en fundido, especialmente cuando se realiza durante 30 min previa adición de hexamina, seguida de mezcla en disolución y en polvo.

Para poder analizar dicho comportamiento debe considerarse la naturaleza hidrolizable del tanino de castaño. Podría ocurrir que las condiciones de mezcla en fundido favorecieran la hidrólisis del tanino de castaño, dando lugar a fracciones de moléculas más pequeñas y más accesibles como el ácido elágico. Dichas moléculas podrían formarse igualmente en la mezcla por disolución ya que en ambos casos se emplean temperaturas de 130 °C, pero las diferencias propias de ambos procesos puede dar lugar a diferencias en el contenido de tanino reaccionado.

En la mezcla en fundido, además de someter a temperatura a los componentes de la mezcla, tiene lugar cizalla continua por rozamiento con los rodillos, lo que favorece la mezcla. Una vez se finaliza el proceso de mezclado la mezcla se enfría y consecuentemente solidifica inmediatamente. En cambio, en disolución el único factor que actúa sobre los componentes de la mezcla durante la evaporación final de los disolventes es la temperatura ya que dicho proceso se ha realizado en estufa y por tanto el sistema está estático. Es este caso, podría considerarse la posibilidad de que, pese a la formación de fracciones de ácido elágico, el propio secado de las mezclas favorezca la separación de los componentes y que por ello el tanino reaccionado sea menor que en el caso de mezcla en fundido.

Otro factor a considerar en este análisis es la reducción de la movilidad del sistema debido de la presencia de fracciones no tanínicas. Este hecho se confirma al comparar el sistema que contiene tanino de castaño Pasa, con menor contenido en no taninos y mayor porcentaje de tanino reaccionado, y el tanino de castaño Vinitanón.

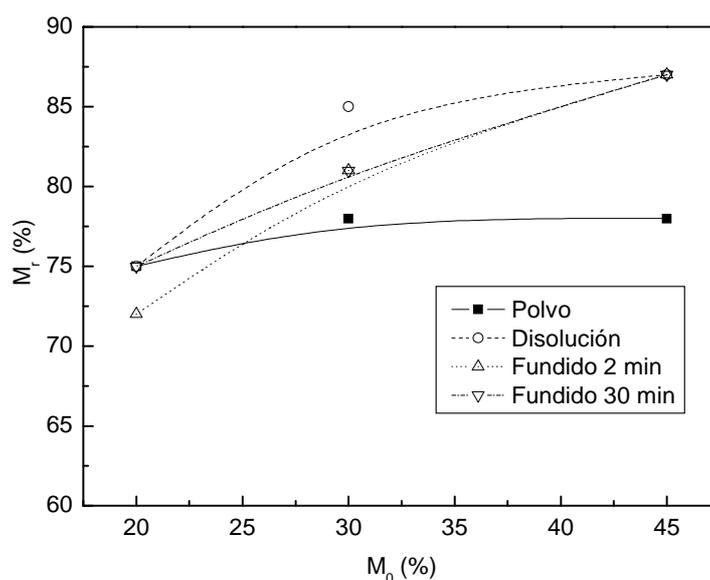


Figura 5.3. Evolución del contenido de las mezclas reaccionado de sistemas basados en distintas mezclas novolaca-tanino de mimosa-hexamina.

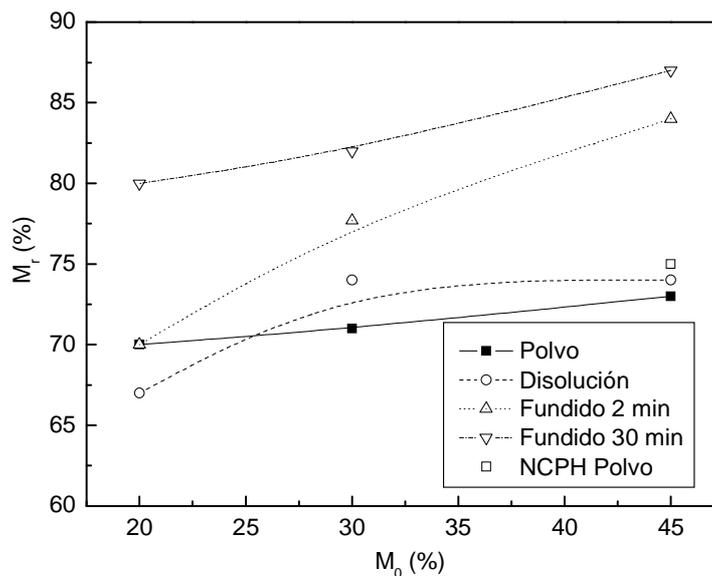


Figura 5.4. Evolución del contenido de las mezclas reaccionado de sistemas basados en distintas mezclas novolaca-tanino de castaño-hexamina.

5.3.4. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA DE LAS RESINAS CURADAS

El análisis de la estructura química de las resinas curadas se ha realizado mediante FTIR. Para ello se han obtenido muestras a partir de placas moldeadas por compresión a 165 °C, 150 min y 10³ kPa de presión.

En la figura 5.5 se presentan los espectros de los componentes aislados de las mezclas analizadas (novolaca, taninos de mimosa y castaño y hexamina) que permiten la identificación de cada una de las bandas en el espectro de la mezcla. Se observa que los taninos hidrolizables y condensados pueden distinguirse por la banda de 1735 cm⁻¹, característica del grupo éster de los primeros, como se ha presentado en el apartado 1.2.1.

La novolaca, por su parte, presenta las bandas características de anillo aromático (1600 y 1500 cm⁻¹) así como las bandas de sustitución del anillo en *orto* y *para* a 755 y 820 cm⁻¹. Las demás bandas presentes en el espectro están superpuestas con las correspondientes del espectro de la hexamina (1460, 1375, 1240, 1007 y 810 cm⁻¹).

En las figuras 5.6 y 5.7 se presentan los espectros de los sistemas basados en mezclas de novolaca con tanino de mimosa y hexamina, así como de los productos de

reacción, respectivamente. Para analizar el efecto del curado en la estructura química de los componentes de la mezcla se han analizado muestras obtenidas a partir de las placas moldeadas en compresión de los sistemas curados a 165 °C. Se observa, que tras el curado, los sistemas que presentan menor proporción de tanino de mimosa presentan mayor intensidad en las bandas correspondientes a la hexamina (1010 y 1240 cm^{-1}) (figura 5.7).

En cambio, al analizar los espectros correspondientes a las mezclas curadas que contienen tanino de castaño (figura 5.8) no se observa la presencia de dichas bandas. Esta diferencia de comportamiento podría ser debida a la velocidad de reacción. Al analizar los tiempos de gelificación se ha podido concluir que el tanino de castaño presenta en todas las composiciones analizadas tiempos mayores que el tanino de mimosa (a 165 °C 4 y 3 min respectivamente). Esta diferencia podría ser suficiente para que en las mezclas con tanino de mimosa no tenga lugar la descomposición total de la hexamina, como se ha descrito en el capítulo anterior para las resinas modificadas con tanino en la síntesis.

Según se ha expuesto anteriormente, la presencia en la estructura reticulada de grupos como $-\text{CH}_2\text{-N-CH}_2-$, $-\text{N-CH}_2\text{-N-}$ y $-\text{CH}_2\text{-NH}_2-$, tal y como presentan también Pizzi y Tekely (1996) para sistemas de alta velocidad de curado como resorcinol-hexamina, podría explicar la presencia de las bandas a 1240 y 1010 cm^{-1} en los sistemas reticulados.

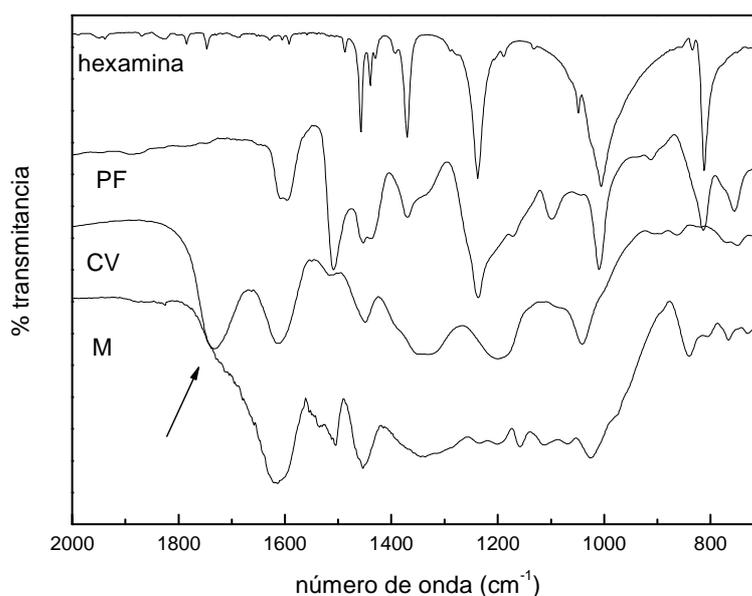


Figura 5.5. Espectros FTIR de los componentes de las mezclas. (HMTA: hexamina; PF: novolaca-hexamina, CV: tanino de castaño Vinitanón; M: tanino de mimosa).

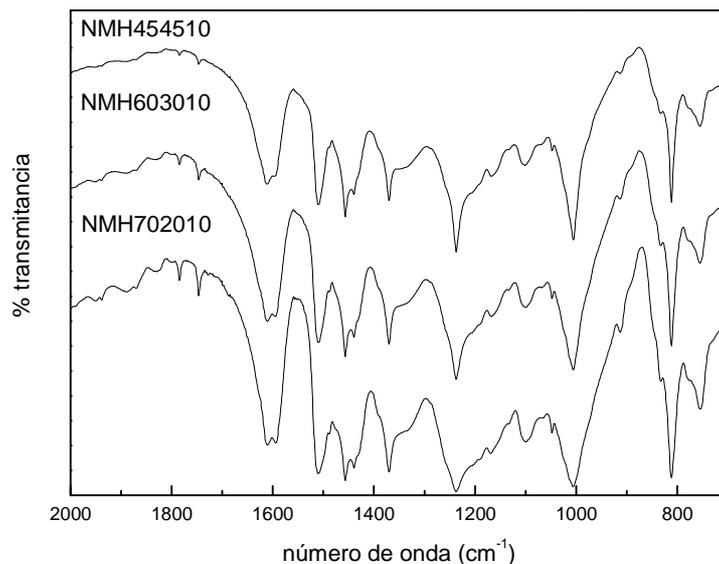


Figura 5.6. Espectros FTIR de mezclas novolaca-mimosa-hexamina con distintas proporciones de componentes.

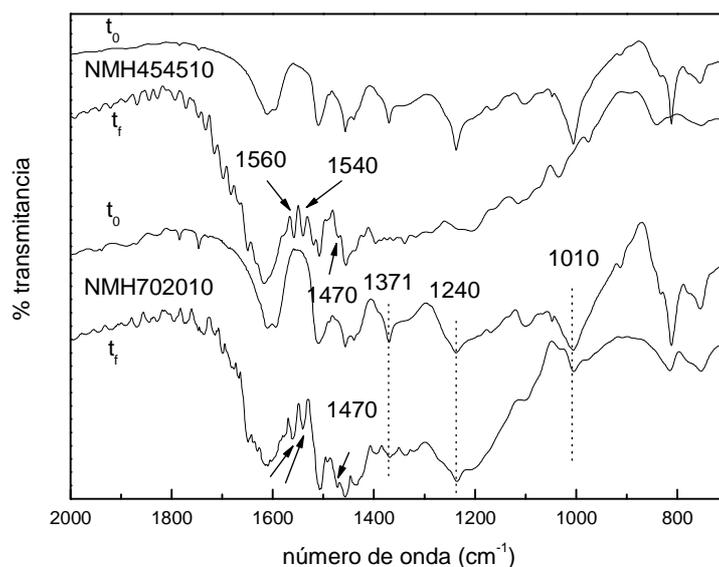


Figura 5.7. Espectros FTIR de mezclas novolaca-mimosa-hexamina con distintas proporciones de componentes tras curado.

Por otro lado, al comparar los espectros de los diferentes sistemas se observan diferencias al variar la proporción de tanino en la mezcla. Si bien, podría pensarse que dichas diferencias son únicamente como consecuencia del curado, también debe considerarse la heterogeneidad de los sistemas, comprobada en el apartado 5.3.3 al analizar el porcentaje de tanino reaccionado. A pesar de las limitaciones comentadas, sí es posible concluir que el tanino de castaño reacciona en el sistema mediante mecanismos de reacción diferentes a los que presenta el tanino de mimosa. Este

resultado se deduce al analizar la banda de éster del tanino de castaño (1740 cm^{-1}) antes y después del curado. En el espectro final de las mezclas se observa una banda centrada en unos 1690 cm^{-1} compuesta a su vez de otras bandas ($1736, 1720, 1684\text{ cm}^{-1}$) resultando así en una banda de mayor anchura que la presente en la mezcla sin reaccionar. Este hecho podría indicar la evolución del grupo éster a otros que incluyen grupos ácido, ésteres con distinta sustitución, amidas, etc.

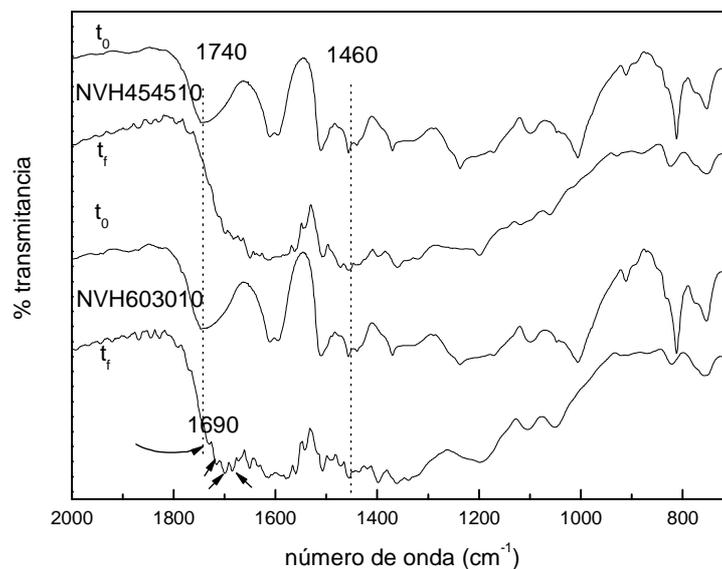


Figura 5.8. Espectros FTIR de mezclas novolaca-tanino de castaño Vinitanón-hexamina (t_0) y de los productos curados (t_f).

5.3.5. PROPIEDADES MECÁNICAS

En la tabla 5.4, figuras 5.9 y 5.10 se presentan las propiedades mecánicas en flexión de probetas obtenidas por moldeo en compresión de sistemas novolaca-hexamina, novolaca-tanino de castaño Vinitanón-hexamina y novolaca-tanino de mimosa-hexamina, manteniendo las condiciones de presión, temperatura y tiempo (10^3 kPa , 165 °C y 180 min) y variando únicamente las proporciones de novolaca-tanino y el tipo de mezcla. Los resultados son la media de los resultados obtenidos tras ensayar un mínimo de 10 probetas de dos placas moldeadas en compresión de cada sistema.

Como se ha descrito en el apartado 4.2.5, han sido escasas las publicaciones en las que se presentan las propiedades mecánicas de la novolaca debido probablemente a la dificultad de procesado en materiales no composites. Además, la comparación con otros resultados no es del todo válida sino se conocen perfectamente las condiciones de síntesis de las resinas ya que, como se observa en la tabla 5.4, diferencias en las

masas moleculares de las novolacas de partida resultan en materiales con propiedades mecánicas diferentes. En este caso, al comparar los resultados obtenidos para la novolaca comercial empleada en este capítulo se observa que el módulo es relativamente mayor a los obtenidos en el caso de las novolacas sintetizadas en laboratorio pese a ser las condiciones de curado y ensayo las mismas. Dado que en este caso el tanino ha sido mezclado con la novolaca comercial, los resultados deberán ser comparados con los obtenidos para esta resina.

Propiedad	NH		
	F/P 0,65	* F/P 0,75	F/P 0,85
\bar{M}_n (g/mol)	299	1150	650
σ_u (MPa)	43±5	76±5	50±6
ϵ_u (mm/mm)	0,010±0,001	0,020±0,001	0,010±0,001
E (MPa)	3490±290	4460±460	4120±400

* Novolaca comercial empleada en las mezclas

Tabla 5.4. Masas moleculares de novolacas analizadas y propiedades mecánicas en flexión de probetas obtenidas por moldeo por compresión a 165 °C, 180 min y 10³ kPa curadas con hexamina.

Analizando los resultados obtenidos se observa que, en general, la presencia de tanino no mejora la rigidez y resistencia del producto final con respecto al sistema de referencia novolaca-hexamina, y las propiedades mecánicas disminuyen cuanto mayor es el porcentaje de tanino en la mezcla. Asimismo, se observa que los módulos de las resinas modificadas con tanino de castaño son menores que los obtenidos para las resinas modificadas con tanino de mimosa. Este resultado es similar en el análisis de la resistencia.

Para poder analizar estos resultados hay que tener en cuenta el grado de curado alcanzado en cada uno de los sistemas. Según se ha presentado en el apartado 5.3.3 del presente capítulo, las resinas modificadas con tanino de mimosa alcanzan grados de curado en general mayores que las correspondientes con tanino de castaño. La presencia de fracciones de tanino sin reaccionar podrían actuar en el sistema como cargas macroscópicas que reducirían las propiedades mecánicas cuanto mayor

porcentaje presente el sistema.

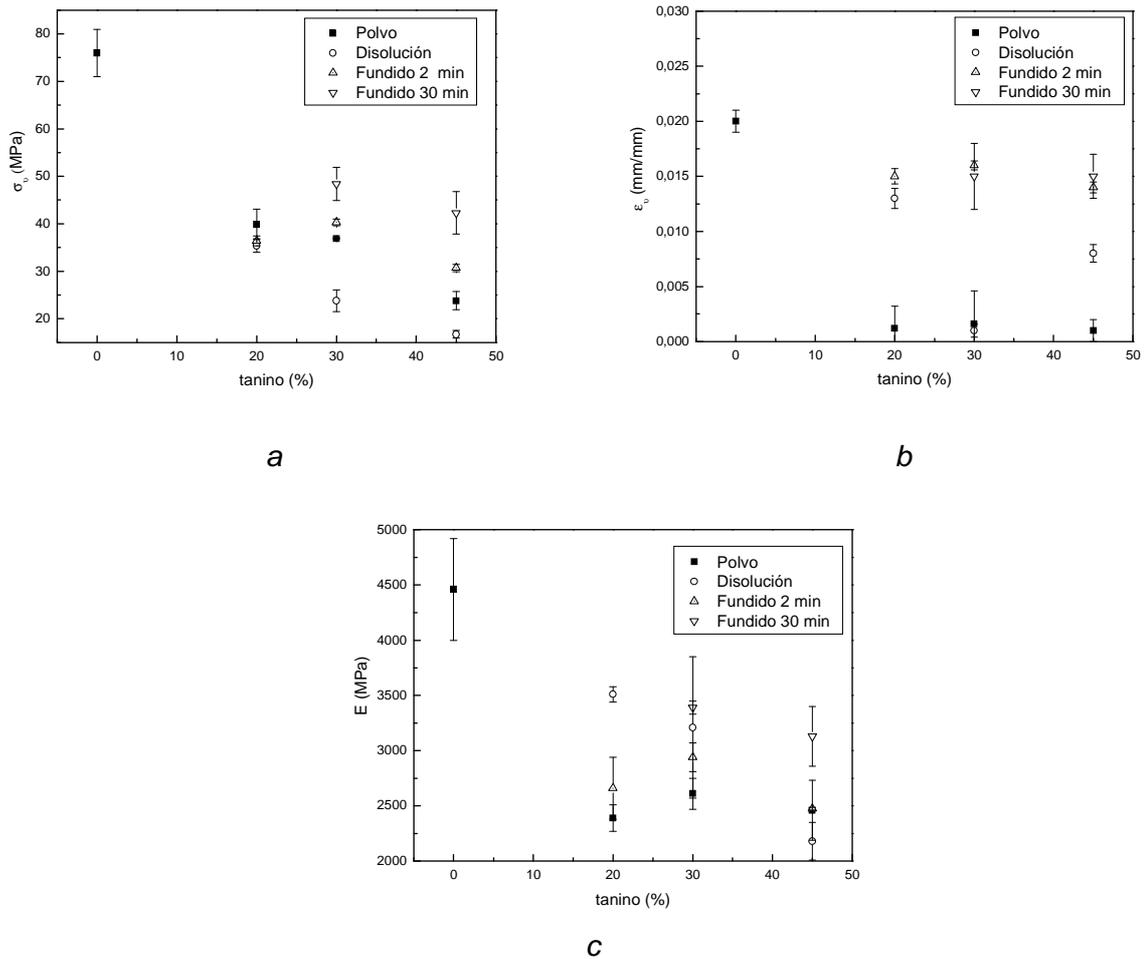


Figura 5.9. Propiedades mecánicas en flexión de probetas obtenidas por moldeo por compresión a 165 °C, 2 h 30 min y 10^3 kPa, de sistemas novolaca-tanino de castaño Pasa-hexamina. (a: tensión máxima; b: deformación máxima; c: módulo de elasticidad)

Al analizar los resultados en función del tipo de mezcla se observa una correlación entre el porcentaje de tanino reaccionado (figuras 5.3 y 5.4) y los valores obtenidos. Concretamente, en el caso del tanino de castaño (figura 5.9), los mayores porcentajes de tanino reaccionado se han obtenido para el sistema de mezcla en mezcla en fundido, seguido de mezcla en disolución y en polvo. Pese a la dispersión de datos, se observa que dicho orden se mantiene y es especialmente llamativa la disminución tanto en el módulo como en la resistencia de los sistemas con mezcla en disolución. En el caso del tanino de mimosa, ocurre algo similar (figura 5.8) aunque las diferencias son menos claras. Los resultados del análisis del grado de curado han indicado que en general, los sistemas de mezcla en fundido 30 presentan mayores proporciones de tanino reaccionado seguido de mezcla en fundido, disolución y polvo. Precisamente, salvo alguna excepción también atribuible a error experimental, los sistemas con mezcla en fundido son los que mejores propiedades con respecto a las demás

mezclas. Por lo tanto, se ha podido confirmar que el grado de curado es responsable directo de las propiedades mecánicas de las resinas modificadas con ambos taninos.

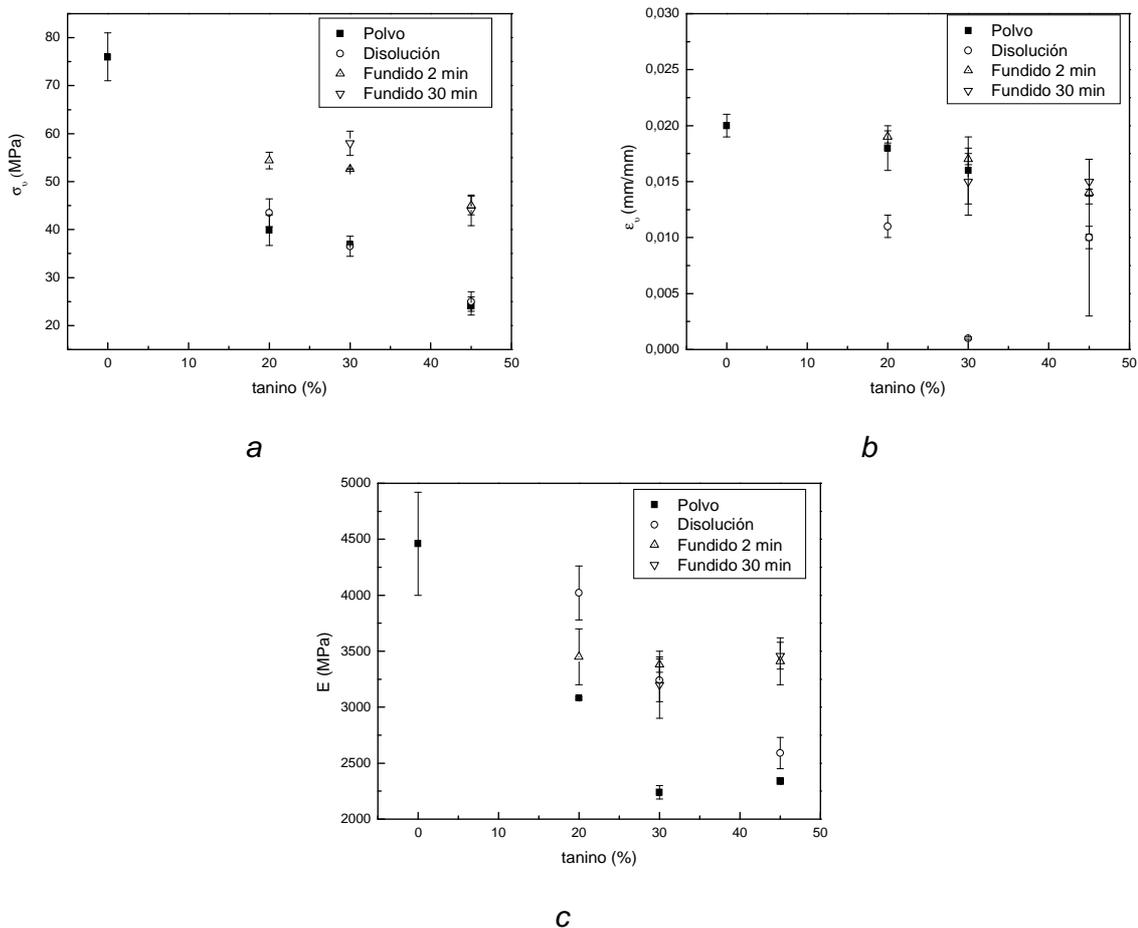


Figura 5.10. Propiedades mecánicas a flexión de probetas obtenidas por moldeo por compresión a 165 °C, 2 h 30 min y 10³ kPa, de sistemas novolaca-tanino de mimosa-hexamina. (a: tensión máxima; b: deformación máxima; c: módulo de elasticidad)

Se ha analizado el efecto del pH de la disolución de tanino de mimosa en las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos partiendo de mezcla en disolución. En la tabla 5.5 se observa que si bien no se pueden apreciar diferencias significativas al comparar la fragilidad de los sistemas modificados tanto a pH 4 como a pH 9, si se observa que a pH básico la rigidez en flexión es más similar a la que presenta el sistema de referencia novolaca-hexamina. Realizando ensayos de solubilidad para ambos sistemas en Soxhlet se ha observado que las probetas obtenidas a pH 9 presentan porcentajes de tanino reaccionado menor que las obtenidas a pH 4 (70 y 87 %, respectivamente). A priori, estos resultados parecen indicar que a ese pH la novolaca podría reaccionar con la hexamina pero que el tanino no participa en la reacción en igual medida que a pH 4. Esto podría explicar la similitud en el módulo con el sistema de referencia y la mayor fragilidad de las probetas

obtenidas a partir de sistemas con mezcla. El tanino, sino da lugar a reacción actúa como una carga en el sistema y podría no ser capaz de disipar las tensiones generadas durante la fractura resultando en un incremento de la fragilidad de los materiales obtenidos con respecto a sistemas sin tanino.

Sistema	σ (MPa)	ϵ (mm/mm)	E (MPa)
NMH454510 pH 4	25±2	0.010±0,007	2590±140
NMH454510 pH 9	31±3	0.007±0,005	4610±380
NH	76±5	0,019±0,002	4460±460

Tabla 5.5. Propiedades mecánicas en flexión de probetas obtenidas por moldeo por compresión a 165 °C, 2 h 30 min y 10³ kPa, de sistemas novolaca-tanino de mimosa-hexamina a pH 4 y 9.

5.3.6. ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO

El estudio del mecánico-dinámico es una herramienta habitualmente empleada en el estudio de las relajaciones características de distintas resinas. Esta técnica, si bien ha sido empleada por diversos autores para el análisis de resinas termoestables, habitualmente epoxi, son muy escasos los estudios realizados con resinas fenólicas de tipo novolaca. Daniels y Fitts (1983) emplean esta técnica para el análisis del efecto del poscurado. Por su parte, Landi et al. (1986, 1987) analizan la transición vítrea de resinas novolaca reforzada con fibra de vidrio granular y curadas a distintas temperaturas y tiempos. Otros autores han empleado la técnica para el análisis de resinas novolacas modificadas con epoxi y bisfenol A (Mathew et al. 1999). Más recientemente Barral et al. (2000) emplean DMA en el análisis del efecto del envejecimiento de mezclas novolaca/epoxi modificadas con hexamina.

En este caso, se han analizado los diferentes sistemas obtenidos a partir de mezclas novolaca-tanino de mimosa y castaño Vinitanón-hexamina. Como se ha comentado en apartados anteriores, estos sistemas son heterogéneos. Este hecho hace que los resultados obtenidos no sean fiables e impiden tanto poder extraer conclusiones cuantitativas como poder comparar unos sistemas con otros. Como ejemplo se

muestran en las figuras 5.11 y 5.12 los termogramas obtenidos para el módulo de almacenamiento, módulo de pérdidas y factor de pérdidas de las diferentes mezclas con taninos de mimosa y castaño Vinitanón, respectivamente, en composición 454510. Al analizar por ejemplo las curvas NMH se observa que el sistema en disolución presenta un comportamiento más similar al sistema novolaca (NH). Este hecho podría ser indicativo que la probeta analizada presenta menos porcentaje de tanino con respecto a los demás sistemas.

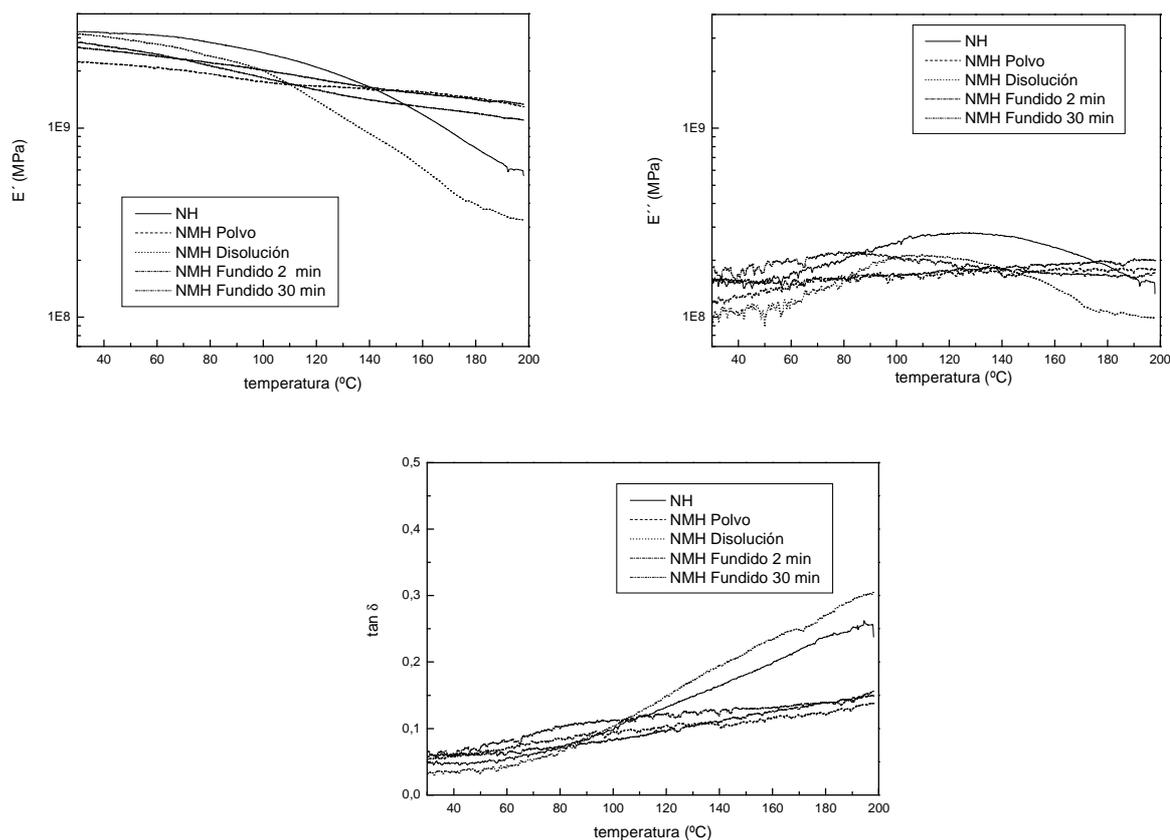


Figura 5.11. Módulo de almacenamiento, módulo de pérdidas y factor de pérdidas de sistemas NMH454510 con distintas vías de mezclado.

En los sistemas basados en mezcla con tanino de castaño (figura 5.12) se observan diferencias al compararlos con los espectros obtenidos para el sistema de referencia NH. Al analizar las curvas obtenidas para E' se observa que la correspondiente al sistema NH presenta una caída a unos 100 °C más pronunciada que para los sistemas modificados con tanino. De hecho, para los sistemas NMH (figura 5.11) ocurre lo mismo con la excepción del sistema en disolución comentado anteriormente. Este resultado es a su vez responsable de que tanto en los sistemas de mezcla con tanino de mimosa como en aquellos obtenidos con tanino de castaño Vinitanón presenten variaciones de altura en las curvas de $\tan \delta$ menores en los sistemas modificados con tanino con respecto a las obtenidas para resinas no modificadas. En general, la altura

del máximo de $\tan \delta$, siendo $\tan \delta = E''/E'$, da una idea del damping de la cadena polimérica, reflejando la capacidad de absorción de energía de ese material (Kuzak, Shanmungan 1999). Por lo tanto se puede concluir que si la resina no modificada se puede considerar rígida, la presencia de tanino reduce aún más la capacidad del material de absorber y disipar la energía.

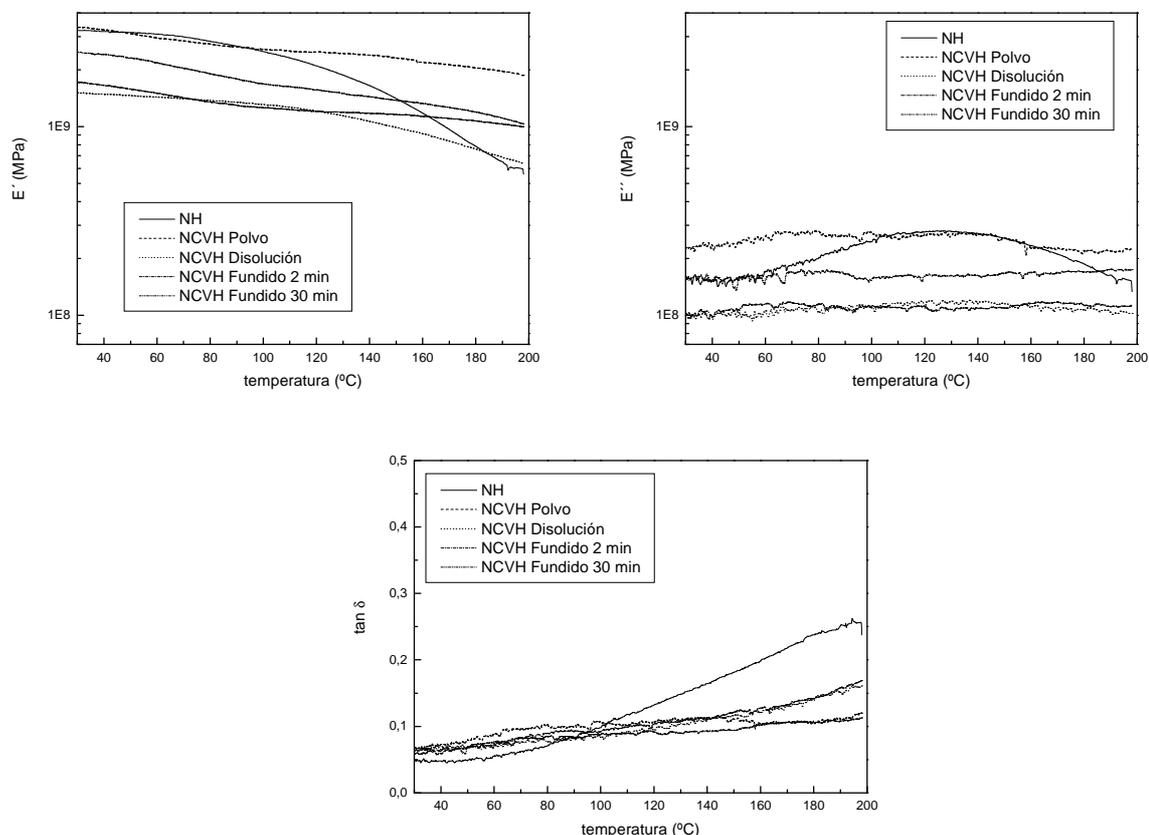


Figura 5.12. Módulo de almacenamiento, módulo de pérdidas y factor de pérdidas de sistemas NVH con distintas vías de mezclado.

5.4. CONCLUSIONES

En este capítulo se han analizado los materiales obtenidos a partir de mezclas novolaca-tanino de mimosa y castaño Vinitanón-hexamina. De los análisis realizados se pueden extraer las siguientes conclusiones.

- Se ha podido comprobar que es posible utilizar taninos para reducir el consumo de fenol en resinas novolacas. Para ello es necesario modificar la resina en la síntesis, ya que los productos obtenidos por mezcla simple entre novolaca y tanino antes del curado no presentan propiedades aceptables.
- La mezcla de tanino con novolaca no reduce los tiempos de gelificación debido

probablemente a la presencia de tanino no reaccionado. Además, dado que el tanino no funde, las reacciones de curado tienen lugar en estado sólido.

- El análisis del curado por DSC indica que el curado de sistemas que contienen tanino tiene lugar tras al menos dos reacciones, a diferencia de los sistemas basados en novolaca-hexamina, que dan lugar a una única exotermia.
- La mezcla en fundido en los sistemas con alto contenido en tanino de mimosa favorece la incorporación del tanino en la estructura del material en el curado frente a las mezclas en polvo y en disolución. Las diferencias son aún más claras en los sistemas que contienen tanino de castaño en los cuales, debido probablemente a las reacciones de hidrólisis que podrían tener lugar, la mezcla en fundido da lugar a sistemas con mayor proporción de tanino reaccionado.
- Los sistemas con menor contenido de tanino de mimosa presentan mayor contenido en grupos amina que los de mayor porcentaje de tanino. Este resultado podría ser debido a los menores tiempos de gelificación de estos sistemas. Tiempos cortos de gelificación podrían impedir la descomposición total de la hexamina y como consecuencia dar lugar a un mayor contenido de grupos amina en el material.
- Las propiedades mecánicas en flexión de los materiales obtenidos a partir de mezclas se ven directamente afectados por el porcentaje de tanino reaccionado en el curado. La presencia de tanino reduce la rigidez y resistencia del producto final con respecto a sistemas no modificados.
- Los sistemas curados con hexamina y basados en mezclas novolaca/tanino reducen la posibilidad de absorber y disipar energía con respecto a la novolaca no modificada.

5.5. BIBLIOGRAFÍA

- Barral L, Cano J, Lopez, J, Lopez-Bueno I; Nogueira P; Abad MJ, Ramirez, C. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 60, 391 (2000).
- Chen-Chi MM, Hew-Der W, Chih-Tsung L. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 36, 1721 (1998).
- Daniels DA, Fitts BB. *Materials Engineering* Aug. 14 (1983).
- Gualpa MC, Riccardi CC, Vázquez A. *Polymer* 39, 11 (1998).
- Kulvik E. *Adhesives Age* 20, 33 (1977).
- Kulvik, E. *Adhesives Age* 19, 19 (1976).

- Landi VR, Mersereau JM, Dorman SE. *Polymer Composites* 7, 152 (1986).
- Landi VR, Mersereau JM. *Advances in Polymer Technology* 7, 49 (1987).
- Mathew D, Reghunadhan CP, Ninan KN. *Journal of Applied Polymer Science* 74, 1675 (1999).
- Pizzi A, Tekely P. *Holzforschung* 50, 277 (1996).
- Pizzi A, Tekely P. *Journal of Applied Polymer Science* 56, 1645 (1995).
- Kuzak SG, Shanmugan A. *Journal of Applied Polymer Science* 73, 649 (1999).

CAPÍTULO 6
TÉCNICAS EXPERIMENTALES

6.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan y describen los equipos y las técnicas experimentales empleadas para el desarrollo de esta tesis y que han sido referidos en capítulos previos. Entre las técnicas y equipos utilizados se incluyen algunos específicos del análisis de resinas fenólicas que se emplean habitualmente en la caracterización de resinas fenólicas en la industria como son la longitud de colada o temperaturas críticas de estado líquido y de reblandecimiento o punto de gota.

La descripción se realiza en dos apartados. En el primero se describen los equipos empleados y en el segundo las técnicas de análisis.

6.2. EQUIPOS

6.2.1. VISCOSIMETRÍA

6.2.1.1. Cono-placa

Este tipo de viscosímetro ha sido empleado para la determinación de la viscosidad de las resinas sintetizadas, cuyo estado sólido a temperatura ambiente obliga a calentar la muestra para su análisis. El equipo empleado a sido un viscosímetro ICI cono-plato. Para ello se termostatiza el plato a la temperatura de medida y se coloca una pequeña cantidad de muestra. Una vez fundida se baja el plato y se espera a termostatizar. La viscosidad del sistema analizado se obtiene a partir del valor indicado por el equipo y ajustando el resultado según la velocidad de giro y el cono seleccionado (*Gardziella et al. 1999, ISO 3219*).

6.2.1.2. Rotacional

La viscosidad de disoluciones de tanino ha sido determinada en un viscosímetro modelo LV DV-I de Brookfield. El viscosímetro hace rotar un eje al que se une un disco o cilindro (según la viscosidad de la muestra) que se coloca dentro del sistema problema a temperatura a 25 °C y libre de burbujas. Dicho eje está acoplado con un muelle al árbol motor, que gira a una velocidad dada; la desviación de este resorte se

mide electrónicamente y se traduce en una lectura directa de la viscosidad, calculada según la fuerza de torsión resultante de la desviación, de la velocidad del eje y sus características (*Gardziella et al. 1999, ISO 2555*).

6.2.1.3. Análisis reológico

El análisis reológico de los sistemas se ha realizado utilizando el viscoanalizador Metravib. El objetivo principal de este ensayo ha sido el de determinar los tiempos de gelificación. Así, las resinas en polvo se introducen en cilindros de 10 mm de diámetro y en estos un pistón de 6 mm, a una profundidad de 4 mm.

Durante el ensayo, la muestra está en una cámara que la calienta a la temperatura fijada. Los ensayos realizados han sido tanto isotermos como dinámicos a una velocidad de calentamiento de 8 °C/min. Los ensayos se han realizado con una frecuencia sinusoidal de 10 Hz. En los ensayos de oscilación dinámica la deformación, frecuencia y temperatura se mantienen en las condiciones adecuadas para conseguir el módulo complejo, la viscosidad y la complianza. La muestra se coloca entre los detectores de fuerza y desplazamiento y mediante diferentes sensores se miden los parámetros viscoelásticos del ensayo en cizalla. Mediante los datos obtenidos con estos detectores, se pueden calcular el módulo del material, el ángulo de desfase entre la fuerza y el desplazamiento y la viscosidad. El equipo obtiene los valores del factor de rigidez K y el ángulo de desfase δ directamente. La rigidez se divide en los dos componentes del módulo complejo en cizalla (G^*): G' y G'' , módulos de almacenamiento y de pérdidas (*Winter y Chambon 1986, 1987, 2000*).

6.2.2. CROMATOGRAFÍA

6.2.2.1. Introducción

Keulemans ha definido la cromatografía como un método físico de separación en el cual los componentes a separar se distribuyen entre dos fases. Una de dichas fases constituye la fase estacionaria, que está caracterizada por un gran área superficial. La segunda fase es un fluido o fase móvil que pasa a través o a lo largo de la fase estacionaria (*Grob 1985*). El proceso cromatográfico, aparentemente simple en

práctica, es en realidad una compleja unión de fenómenos tales como hidrodinámica, cinética, termodinámica, química de superficie y difusión. (Hill y McMinn 1992, Scott 1995). Según, Giddings, se puede clasificar la Cromatografía por sus variantes:

- Fase móvil (puede ser gaseosa, líquida ó fluido supercrítico)
- Fase estacionaria
- Mecanismo de retención (tipos de equilibrios implicados en la transferencia de los solutos entre las fases).
- Forma de contacto entre las fases (columna ó superficie plana)
- Dimensionalidad
- Escala física
- Gradientes

Hasta la fecha se han propuesto muchas teorías, que incluyen complejos modelos matemáticos para poder explicar el comportamiento de los solutos en las columnas cromatográficas. Las más estudiadas son: La Teoría de los Platos Teóricos, la Teoría Cinética y la Teoría Desarrollada para Columnas Capilares.

En esta tesis se han empleado concretamente las técnicas cromatográficas de permeabilidad de gel (GPC) y de gases (GC). Así, tanto para la identificación del P residual en la síntesis de resinas, como para la determinación de la presencia de compuestos intermedios de reacción (monómeros, dímeros,..) se ha empleado cromatografía de gases (GC). La cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) para la determinación de las masas moleculares tanto de los taninos como de las resinas sintetizadas.

6.2.2.2. Cromatografía de gases (GC)

La cromatografía de gases es una de las técnicas analíticas más usadas actualmente tanto en investigación como en diversas ramas de la industria debido a su versatilidad, sensibilidad, rapidez y principalmente a la posibilidad del análisis cuantitativo y cualitativo de mezclas complejas usando mínima cantidad de muestra.

Esta técnica ha sido empleada tanto para la determinación del fenol libre presente en las resinas como para el estudio de la síntesis, en el que se han analizado la presencia de fenol y compuestos intermedios en las muestras tomadas a distintos tiempos. Las muestras en todos los casos han sido disueltas en acetona y se ha empleado p-cresol

como patrón interno. El equipo dispone de una columna de 50 m con diámetro interior de 0.2 mm. Se ha empleado helio como gas transportador.

6.2.2.3. Cromatografía de exclusión molecular (GPC)

La cromatografía de permeabilidad de gel o de exclusión molecular es una técnica de cromatografía líquida basada en el paso continuo de un líquido portador (fase móvil), a través de una columna (fase estacionaria) en la que se produce una separación de las cadenas poliméricas según su tamaño molecular. Los detectores colocados a la salida de la columna detectan las diversas cadenas que constituyen la muestra en función de alguna propiedad que varía en el líquido portador.

Las muestras han sido analizadas en un cromatógrafo de Perkin Elmer con horno de estabilización de temperatura modelo Lcoven101 en el que se han colocado las columnas, bomba Serie 200 y detector de Índice de Refracción de la serie 200 conectado a interfase modelo 900. Se han empleado dos tipos de columnas en función del disolvente empleado como fase móvil:

- Con tetrahidrofurano (THF) como disolvente se han empleado las columnas colocadas en serie HR1, HR 2 y HR 4 de Waters Styragel. Estas columnas son efectivas para rangos de peso molecular comprendido entre 100-5000 Da (HR1), 500-20000 Da (HR2) y 5000-500000 Da (HR4). Asimismo se ha colocado una precolumna previa a las columnas como protección frente a posibles impurezas. El flujo de disolvente empleado ha sido de 1 mL/min. El calibrado de las columnas se ha realizado con patrones monodispersos de Poliestireno (PS) para las columnas en las que se ha empleado THF como fase móvil. La masa molecular calculada es por tanto sobre la base de PS. La curva de calibrado obtenida ha sido presentada en el apartado 3.4.2 del capítulo *Resinas fenol-formaldehído-tanino*.
- En los casos en los que se han empleado los sistemas agua y agua/metanol como disolventes, se han empleado las columnas TSKgel Alpha con relleno de polivinilo modelos 2500, 3000 y 5000, efectivas para rango de peso molecular de 500 a 100000 Da. En este caso también se ha utilizado precolumna. El flujo de disolvente empleado ha sido de 0,5 mL/min ya que la viscosidad del agua es mayor que la del THF, generando por tanto mayores presiones que podrían afectar negativamente a las columnas.

6.2.3. DETERMINACIÓN DE TEMPERATURAS CRÍTICAS

En este apartado se describen las técnicas empleadas en la determinación de las temperaturas críticas (de estado líquido y reblandecimiento) de las resinas sintetizadas.

En este apartado se incluiría también el método para la determinación de la temperatura de transición vítrea que ha sido presentado en el apartado 3.4.4.1 del capítulo *Resinas fenol-formaldehído-tanino*.

6.2.3.1. Temperatura de estado líquido

Las temperaturas de estado líquido de las resinas han sido determinada mediante un equipo B-540 de Büchi. Las muestras en forma de polvo fino se han introducido en tubos capilares de vidrio Büchi, de referencia 01759.

Los tubos capilares que contienen la muestra se colocan a su vez en el equipo donde se someten a barridos de temperatura en el rango de 50 a 100 °C a 2 °C/min. A través del visor de aumento o lupa del que dispone el equipo se observa el cambio de fase y se registra la temperatura a la que ha tenido lugar (*ISO 3146*).

6.2.3.2. Temperatura de reblandecimiento o punto de gota

La temperatura de reblandecimiento es aquella a la cual el material es capaz de fluir. Para determinarla se emplea un equipo FP-83 de Mettler que consta de procesador central FP-80 y un célula de medida FP-83 conectada al procesador central.

La muestra en estado reblandecido tras calentamiento en horno a temperaturas del rango de 150 °C se coloca en cápsulas de aluminio que son insertadas en el módulo de medida una vez se enfrían y se programa el barrido de temperatura, partiendo siempre unos 20 °C por debajo de la temperatura de reblandecimiento esperada y a una velocidad de 2 °C/min. El equipo detecta la temperatura a la cuál la resina fluye mediante un sensor fotoeléctrico y detiene inmediatamente el barrido, registrando la temperatura automáticamente.

6.2.4. MEDIDAS DE DENSIDAD

6.2.4.1. Densidad de taninos

Para la determinación de la densidad de disoluciones de tanino se han empleado densímetros de tipo Protón que podrían definirse como flotadores de vidrio graduados que llevan en su parte inferior un lastre de perdigones para que floten verticalmente. Las muestras analizadas se han termostatizado a 20 °C en un baño y se han introducido 250 ml de la muestra atemperada en probetas de 250 cm³. La densidad se ha determinado seleccionando el densímetro de escala adecuada y tras esperar 3 min para estabilización (ISO 3675).

6.2.4.2. Densidad aparente (DA)

La densidad de un polvo se determina como la relación que existe entre su masa y el volumen ocupado. Los materiales en polvo están formados por un conjunto de partículas de tamaños diferentes. Por ello, en cada material y dependiendo de la afinidad que posean las partículas que lo componen presentará diferentes grados de empaquetamiento (Gardziella et al. 1999) y por tanto de densidad. Se puede definir así la densidad aparente:

$$DA = \text{masa (g)} / V_a \quad (6.1)$$

El volumen aparente (V_a), incluye los espacios que existen entre las partículas y las burbujas de aire que hayan incrustadas en estas. Experimentalmente se halla llenando pasivamente un recipiente de medida con el polvo.

La densidad aparente de un polvo no es un número definido como lo es la densidad verdadera, pero sí es una medida indirecta que depende de muchos factores como el tamaño, forma y distribución de partícula. Este tipo de densidad se utiliza para determinar la capacidad de los mezcladores y de las tolvas así como para caracterizar materiales.

En esta tesis se ha empleado en la caracterización de los taninos comerciales empleados. La densidad aparente de los extractos tánicos se ha determinado mediante un embudo metálico y un vaso de volumen conocido. Para realizar la medida se llena

el embudo normalizado con la muestra a determinar. Una vez adicionada la muestra, se abre la llave inferior del embudo y se deja llenar el vaso de volumen conocido previamente pesado por gravedad. Finalmente se enrasa y se pesa.

La densidad se determina según la ecuación 6.2, donde p_1 es el peso del vaso vacío, p_2 el peso del vaso lleno y V el volumen del vaso.

$$DA = p_2 - p_1 / V \quad (\text{g/cm}^3) \quad (6.2)$$

6.2.5. OTROS EQUIPOS

6.2.5.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La técnica de DSC se basa en la medida de la diferencia de flujo de calor entre un crisol vacío o de referencia y un crisol que contiene la muestra. Dichas muestras se colocan en un horno sometidas al mismo programa de temperatura y tiempo (ISO 11409).

El equipo empleado para hacer las medidas calorimétricas ha sido un termoanalizador Mettler que consta de un procesador central TC15TA y una célula de medida con horno DSC20 conectados a un ordenador. La calibración se ha realizado previamente con estándares de Indio. Las cápsulas empleadas han sido de dos tipos. En aquellos casos en las que no hay reacción, como la determinación de temperaturas de transición vítrea de las novolacas, se han utilizado cápsulas standard de aluminio con un volumen de 40 μL . Sin embargo, en aquellos sistemas en disolución o en los que se dan reacciones en las que se generan compuestos volátiles se han empleado cápsulas de media presión Viton[®], que disponen de un volumen útil de 140 microlitros y soportan una presión máxima interna de 20 atm.

Las condiciones de ensayo concretas para cada análisis se han ido presentando en cada capítulo. En general se han realizado dos tipos de ensayos: los que han permitido un análisis general de la reactividad de los sistemas, en los que se han realizado barridos dinámicos de 25-250 $^{\circ}\text{C}$ a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, y un segundo grupo en los que se han realizado barridos también en el rango de 25 a 250 $^{\circ}\text{C}$ pero con ensayos a varias velocidades de calentamiento (1, 5, 10 y 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Estos ensayos se han

empleado para la determinación de los parámetros cinéticos de las reacciones de curado tanino-hexamina y de las correspondientes en sistemas resinas modificadas con taninos-hexamina.

6.2.5.2. Análisis mecánico-dinámico (DMA)

Las propiedades mecánico-dinámicas a flexión de los materiales curados se han analizado en un equipo DMA 7 de Perkin Elmer. Todos los ensayos se han realizado en atmósfera inerte de helio con flujo constante de 40 mL/min. Se han realizado barridos de temperatura entre 25 y 250 °C a una velocidad de 5 °C/min y una frecuencia de 1 Hz. Las probetas de dimensiones 15x3x1 mm³. han sido sometidas a fuerza estática de 100 mN y fuerza dinámica de 90 mN.

6.2.5.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica que mide la variación de masa en un compuesto en función de la temperatura. Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra; existen sin embargo cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización. Estos cambios pueden ser medidos con el analizador termogravimétrico que registra las curvas características de cada sistema.

El equipo empleado ha sido concretamente un termoanalizador Setaram TGDTA-92-12. Los ensayos se han realizado con muestras de 5 mg máximo en crisoles de cuarzo, en ambiente inerte de helio y en el rango de temperaturas de 30 a 1000 °C.

6.2.5.4. Espectroscopía Infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

La técnica de FT-IR permite determinar la estructura química de los compuestos analizados debido a que detecta las absorciones vibracionales características de ciertos grupos fundamentales y estructurales (*Hummel y Scholl 1998*). El equipo utilizado ha sido un espectrómetro Perkin-Elmer 16PC. El equipo se ha configurado

con una resolución de 4 cm^{-1} , con un total de 20 barridos en la región espectral de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Los espectros de las muestras se han obtenido empleando pastillas de bromuro potásico KBr, realizando en todos los casos barridos del blanco (KBr sin muestra) y obteniendo el espectro final por diferencia de ambos.

6.2.5.5. Ensayo de reactividad β -time

Este ensayo se basa en la norma DIN 16916 en la que se describe como realizar un ensayo de reactividad β -time, en el que se determina el tiempo necesario para alcanzar a una temperatura dada el estado β (cercano al tiempo de gelificación). Para ello se ha empleado un equipo Gel-Tester modelo GT-20 de Coesfeld que consta de un sistema de calefacción que tiene controlador electrónico de temperatura y un cronómetro. El tiempo β se alcanza cuando el hilo que forma la resina se rompe. Este momento coincide con un aumento considerable de la viscosidad.

6.2.5.6. Mezclador de rodillos

El mezclador empleado es de la marca Cavex Flender Cuhm 125. Los rodillos están conectados a una línea de vapor de agua. Regulando la presión del vapor de agua es posible controlar la temperatura de los rodillos. Concretamente se ha trabajado con los rodillos a temperaturas de 95 y $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se han empleado 200 g de mezcla en cada operación. Este tipo de mezclador no es intensivo, como ocurre habitualmente en fabricación. En los mezcladores industriales el material se va deslizando por los rodillos y mezclando (movimiento radial). En cambio, en este mezclador es necesario realizar cortes de la mezcla y volver a adicionarlo al mezclador para conseguir mezclas homogéneas.

6.2.5.7. Moldeo por compresión

El moldeo por compresión se ha realizado en una prensa hidráulica modelo Satin. Se ha empleado un molde de acero que incorpora tres piezas: la base, el marco y la tapa. Se ha colocado un premarco de $1,5\text{ mm}$ para conseguir placas de este espesor. Sobre cada una de las piezas se ha aplicado desmoldeante Frekote 44 NC (Dexter

Corporation). Las placas obtenidas presentan dimensiones de 25x25x1,5 cm³. Las condiciones de moldeo empleadas han sido 165 °C, 180 min y 10³ kPa de presión. Para evitar la presencia de burbujas se han realizado sucesivas descompresiones previas a la gelificación del sistema

6.2.5.8. Propiedades mecánicas

La determinación de la respuesta mecánica de los materiales obtenidos a temperatura ambiente se ha realizado utilizando una máquina de ensayos universal Instron modelo 4206. El microprocesador, basado en una consola de control, incluye un panel básico y tres paneles frontales. Los controles de estos paneles poseen un teclado numérico y pantallas de LCD, que se utilizan para la comunicación con el sistema, el cual está controlado mediante un procesador

Este equipo se puede emplear para ensayos de tracción, compresión o flexión. En esta tesis los ensayos realizados han sido de flexión a tres puntos sin entalla. Estos se han realizado a temperatura de 23 ± 2 °C y con una humedad relativa del 50 ± 5 %. En función de las dimensiones de la probeta se ha ajustado la distancia entre apoyos y la velocidad de ensayo siguiendo la norma ASTM D-790. Para cada sistema se han realizado al menos 5 ensayos a distintas probetas de al menos dos placas distintas.

En los ensayos a flexión la probeta centrada sobre dos apoyos sufre una deformación de flexión por efecto de la carga aplicada hasta la ruptura. Se consiguen así las curvas características de tensión-deformación y a partir de estas los parámetros mecánicos. La norma seguida ha sido la ASTM D-790M-93, y según esta norma a probetas de espesores entre 1-1,4 mm les corresponden dimensiones de 50x25 mm². En el ensayo de flexión, la tensión máxima se calcula mediante esta expresión:

$$\sigma_u = \frac{3QL}{2bd^2} \quad (6.3)$$

siendo: σ_u la tensión máxima del material (MPa); Q la carga máxima en el punto de ruptura (N); L la distancia entre apoyos (mm); b la anchura de la probeta (mm); d el espesor de la probeta (mm). Asimismo, el módulo de elasticidad (E) y la deformación máxima (ϵ_u) se calculan según las siguientes expresiones:

$$E = \frac{ML^3}{4bd^3} \quad (6.4)$$

$$\varepsilon_u = \frac{6fd}{L^2} \quad (6.5)$$

donde M es la pendiente de la curva carga-desplazamiento (N/mm) y f la deflexión máxima en el centro de la probeta (mm)

6.2.5.9. Microscopía óptica

Para el estudio de la posible cristalinidad de los taninos se ha empleado un microscopio de reflexión de luz con polarizador Nikon Eclipse E600 y una cámara de calentamiento con control de temperatura FP82 de la casa Mettler-Toledo.

Este microscopio es una modificación del microscopio óptico con un filtro de luz polarizada entre la fuente de luz y la muestra y un segundo polarizador, denominado analizador, entre el objetivo y el observador. El polarizador y el analizador se rotan y la diferencia entre sus ángulos de rotación se emplea para determinar el grado en que a una estructura le afecta el haz de luz polarizada. Los materiales cristalinos tienen la capacidad de rotar el plano de la luz polarizada y hacerlo visible (birrefringencia).

6.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

6.3.1. LONGITUD DE COLADA O LONGITUD DE FLUJO

La longitud de colada es una medida de las propiedades de flujo de las resinas. En el resultado influyen tanto la viscosidad de la resina fundida como el tiempo de curado. Esta medida permite caracterizar las resinas en función de la capacidad de impregnación y propiedades en fundido (*Gardziella et al. 1999*).

Para su determinación se preparan en una prensa adaptada pastillas de la resina con el agente de curado. Habitualmente se emplean pastillas de 0,5 g y 12,5 mm de diámetro que son colocadas en un plato de cristal precalentado de dimensiones determinadas (figura 6.1).

Inicialmente el plato se coloca horizontalmente durante 3 min y posteriormente se

coloca en un ángulo de 60 °C durante 15 min. Las resinas fluyen a lo largo del cristal y la longitud de flujo se determina midiendo la longitud que ha fluido la resina en mm mediante un calibre. Así se suele definir longitud de colada corta cuando se encuentra entre 15-20 mm y larga de 50-60 mm.

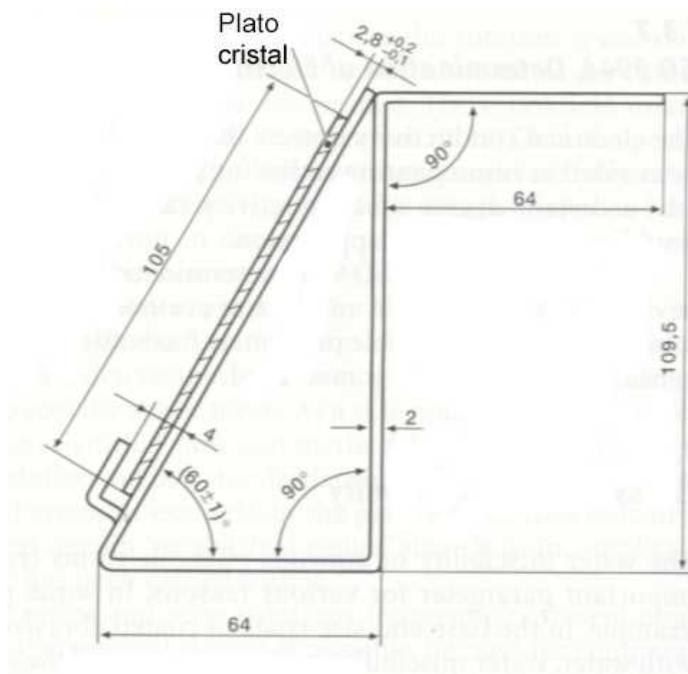


Figura 6.1. Esquema de determinación de la longitud de flujo.

6.3.2. DETERMINACIÓN DEL FORMALDEHÍDO LIBRE

Esta medida permite determinar el porcentaje de formaldehído no reaccionado o libre presente en las resinas.

Se ha empleado la técnica del clorhidrato de hidroxilamina. Esta valoración se basa en la reacción del formaldehído con el clorhidrato para la formación de ácido clorhídrico que es valorado con hidróxido sódico (ISO 9397):



El porcentaje de formaldehído libre se calcula adicionando a la muestra exactamente pesada y ajustando el pH a 3,5 con HCl 0,1 N o NaOH 0,1 N según el pH del sistema. Se añade entonces 10 mL de una disolución preparada previamente de clorhidrato de hidroxilamina y se deja reposar 20 min. Transcurrido este tiempo se valora la disolución hasta pH 3,5 con NaOH 1 N. El porcentaje de formaldehído libre se calcula según la ecuación 6.6 donde V es el

volumen de hidróxido sódico empleado en la valoración y m la masa de muestra pesada.

$$F(\%) = \frac{3 \times V(\text{mL})}{m(\text{g})} \quad (6.6)$$

6.3.3. DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE STIASNY

Este método permite determinar el porcentaje de moléculas reactivas con formaldehído presentes en un extracto tánico (*Yazaki y Hillis 1980; Tahir et al. 2002*).

El método consiste concretamente en hacer reaccionar una disolución de tanino al 40 % en peso (50 mL) con una disolución acuosa de formaldehído al 37 % en peso (10 mL) añadiendo disolución de ácido clorhídrico 10 M (5 mL). La mezcla se coloca en un matraz que se calienta a reflujo durante 30 min. Tras este tiempo la disolución se filtra empleando filtros de vidrio de porosidad 2. El precipitado se lava con agua caliente y se seca a 105 °C hasta pesada constante. El número de Stiasny (NS) se calcula teniendo en cuenta la masa de tanino seco (M_t) empleada y el residuo insoluble en agua (M_p), según la siguiente ecuación:

$$NS(\%) = \frac{M_p(\text{g})}{M_t(\text{g})} \times 100 \quad (6.7)$$

6.4. BIBLIOGRAFÍA

- ASTM D-790 Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials (2003).
- Gardziella A, Pilato LA, Knop A. *Phenolic Resins*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1999).
- Giddings J.C. *Unified Separation Science*. Wiley-Interscience. USA. (1991).
- Grob RL. *Modern Practice of Gas Chromatography*. 2nd Edition. John Wiley & Sons. USA. (1985).
- Hill HH, McMinn DG. *Detectors for Capillary Chromatography*. Vol. 121 in Chemical Analysis Series Wiley-Interscience. USA. (1992).
- Hummel DO, Scholl F. *Atlas of Polymer and Plastics Analysis*. Carl Hanser Verlag Munich (1998).

- ISO 11409 Plastics. Phenolic resins. Determination of heats and temperatures of reaction by differential scanning calorimetry (1998).
- ISO 2555 Plastics. Resins in the liquid state or as emulsions or dispersions. Determination of apparent viscosity by the Brookfield Test method (1989).
- ISO 3146 Plastics. Determination of melting behaviour (melting temperature or melting range) of semi-crystalline polymers by capillary tube and polarizing-microscope methods (2000).
- ISO 3219 Plastics. Polymers/resins in the liquid state or as emulsions or dispersions. Determination of viscosity using a rotational viscometer with defined shear rate (1993).
- ISO 3675 Crude petroleum and liquid petroleum products. Laboratory determination of density. Hydrometer method (1998).
- ISO 9397 Plastics. Phenolic resins. Determination of free-formaldehyde content. Hydroxylamine hydrochloride method (1997).
- Scott RPW. *Techniques and Practice of Chromatography*. Vol. 70. Chromatographic Science Series. Marcel Dekker. USA. (1995).
- Skoog D, Leary J. *Análisis Instrumental*. 4ª Edición. McGraw-Hill. España (1994).
- Tahir PMd, Musgrave OC, Ashaari Z. *Holzforschung* 56, 267 (2002).
- Winter HH, Chambon F. *Journal of Rheology* 30, 367 (1986).
- Winter HH. *NATO ASI Meeting*, Les Hauches, France (2000).
- Winter HH. *Polymer Engineering and Science* 27, 1698 (1987).
- Yazaki Y, Hillis WE. *Holzforschung* 34, 125 (1980).

CAPÍTULO 7
CONCLUSIONES GENERALES.
LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

7.1. CONCLUSIONES GENERALES

El trabajo de investigación presentado en esta tesis puede ser dividido en tres apartados:

- Caracterización de los taninos y análisis de la reactividad con hexamina
- Síntesis y caracterización de los materiales obtenidos a partir de novolacas modificadas con taninos y análisis del curado con hexamina
- Análisis de las propiedades de materiales obtenidos a partir de mezclas novolaca-tanino-hexamina

Los resultados presentados en esta tesis permiten concluir que los taninos, materia prima de origen natural, renovable y probablemente biodegradable, se pueden emplear con éxito en la modificación de resinas fenólicas de tipo novolaca reduciendo el consumo de fenol y sin que la rigidez de los materiales obtenidos difiera de la propia de las resinas novolaca no modificadas. Estas características permiten plantear la posibilidad de utilizar esta resina industrialmente. Al comparar las modificaciones realizadas se ha comprobado que las mejores propiedades físico-químicas se obtienen para las resinas que han sido modificadas en la síntesis y no por mezcla simple de novolaca y tanino.

Los taninos comerciales empleados en esta tesis han sido seleccionados tratando de abarcar los dos grupos en los que habitualmente son clasificados en función de su estructura química: taninos condensados, aquellos que presentan en su estructura grupos éter y los taninos hidrolizables, que presentan grupos éster. Los taninos condensados, pese a tener características comunes en su estructura química se diferencian también en función del número de sustituyentes hidroxilo que presentan en los anillos aromáticos que los componen. Por ello, se han seleccionado concretamente los taninos condensados de mimosa, quebracho y pino, y taninos de castaño del grupo de los hidrolizables. Además de las diferencias propias de la especie de que proviene el extracto, deben considerarse las diferencias en el comportamiento y en la naturaleza del tanino que resultan del tipo de extracción, según ha podido observarse al analizar los taninos de castaño. Se han empleado concretamente dos tipos de tanino de castaño, Pasa y Vinitanón, cuya diferencia fundamental es el disolvente empleado en la extracción de cada uno de ellos y el contenido en no-taninos que presentan.

Mediante el análisis físico-químico de los taninos se ha comprobado que los taninos son amorfos, solubles en agua dando lugar a disoluciones más o menos ácidas según la estructura química que presenten.

Al analizar la reactividad de los taninos se observa que el pH del medio afecta en gran medida a su comportamiento. Así, se ha podido comprobar que el tanino de mimosa y el tanino de castaño en menor medida, a diferencia de los taninos de quebracho y pino, presentan reacciones de autocondensación a pH básico que impiden las reacciones de reticulación con hexamina. Que la autocondensación tenga lugar o no es atribuible además de al pH del sistema, al grado de sustitución y por tanto de reactividad del anillo B de la molécula de flavonoide. Dicha reacción de autocondensación tiene lugar a temperatura ambiente y, si bien no da lugar a gelificación, genera un aumento de viscosidad que debe ser considerado en función de la aplicación para la que se requiera.

Mediante DSC se ha podido comprobar que el curado de los sistemas tanino-hexamina tiene lugar al menos en dos etapas, siendo probablemente la primera de adición de la hexamina a la molécula de flavonoide y la segunda de transformación de grupos amina a metileno. Las diferencias en la naturaleza química de los extractos son patentes al analizar las constantes cinéticas de las reacciones. El tanino de pino presenta una mayor reactividad con hexamina que los taninos de mimosa y quebracho. Mediante análisis por FTIR se ha podido observar que las diferencias en la naturaleza química existentes entre los taninos hidrolizables y condensables son también patentes en la estructuras químicas de los productos de reacción obtenidos.

Se ha comprobado que la síntesis de resinas fenólicas novolaca con taninos es posible con los taninos de mimosa y castaño siguiendo un método similar al que se emplea habitualmente en la síntesis de resinas novolacas. Debido a la elevada reactividad del tanino de pino con formaldehído, no ha sido posible sintetizar resinas con este extracto. Las resinas sintetizadas presentan el mismo comportamiento en cuanto a la relación F/P, catalizador y presencia de fenol libre que las resinas novolaca convencionales. Al analizar el comportamiento de las resinas debe considerarse el hecho de que a pesar de mantener la relación F/P constante, al adicionar tanino se altera la relación F/moléculas fenólicas.

Las resinas sintetizadas con tanino de castaño Pasa presentan propiedades físico-químicas más similares a las resinas convencionales que las de tanino de mimosa. Además, se ha observado que la presencia de tanino acelera el curado de las resinas fenólicas. Por otro lado, debe tenerse en cuenta que los sustituyentes polares de los taninos no favorecen las propiedades de flujo de las resinas obtenidas, lo que junto con la mayor reactividad de dichos taninos podría ser un factor limitante para aplicaciones en las que la resina deba impregnar un material antes de reticular.

El análisis reológico del curado de las resinas modificadas indica que al aumentar el porcentaje de tanino en la resina el tiempo de gelificación disminuye con respecto al correspondiente para resinas no modificadas. Para la misma concentración de tanino, el tiempo de gelificación disminuye más en aquellas resinas modificadas con castaño que las modificadas con tanino de mimosa. La cantidad de hexamina empleada en el curado también reduce el tiempo de gelificación hasta un máximo, a partir del cual aumenta de nuevo debido probablemente al aumento del pH del medio y/o la volatilización de la hexamina en exceso. Dicho comportamiento es similar al que presentan las novolacas convencionales.

Según los resultados obtenidos a partir de los espectros FTIR se puede concluir que las resinas modificadas con tanino de castaño y curadas con hexamina presentan en su estructura grupos amina cuya proporción aumenta al aumentar el porcentaje de tanino empleado en el curado. En cambio, los grupos químicos existentes en los materiales resultantes del curado de resinas modificadas con tanino de mimosa no difieren apenas del resultado obtenido con novolacas no modificadas. Los resultados obtenidos en el análisis químico concuerdan con los resultantes del análisis de los parámetros cinéticos de dichas reacciones de curado.

La resistencia térmica de las resinas modificadas curadas se ve afectada por la presencia de productos, no presentes en las resinas no modificadas. Esta propiedad puede ser optimizada aumentando el porcentaje de hexamina empleado en el curado, debido probablemente al mayor grado de reticulación alcanzado de esta forma.

7.2. LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

A partir de los resultados obtenidos en la presente tesis se proponen a continuación las posibles líneas futuras de investigación que ampliarían las aplicaciones de los extractos tánicos y de las resinas fenólicas sintetizadas con taninos.

- Fabricación de composites con fibras naturales empleando únicamente como adhesivo tanino y hexamina. Estos materiales estarían así exentos de fenol y formaldehído y serían por tanto menos perjudiciales tanto para la salud como para el medio ambiente. Además, emplear tanino en la fabricación de adhesivos supone sustituir materias primas no renovables por otras de origen natural, renovables y posiblemente biodegradables.

- Se podría igualmente analizar la posibilidad de sintetizar resinas fenólicas de tipo novolaca modificadas con tanino a las que se les adicione microfibrillas durante la síntesis. La adición de estas microfibrillas podría mejorar las propiedades de resistencia mecánica de estos materiales.
- Del mismo modo, con el objetivo de mejorar la tenacidad de los materiales obtenidos sería posible la incorporación de nanocargas o nanotubos de carbono. Estos últimos, además de mejorar las propiedades mecánicas aportarían a los materiales propiedades conductoras que podrían ser interesantes para aplicaciones que además requieran estabilidad térmica, característica de las resinas fenólicas.

ANEXO A.1

LISTADO DE FIGURAS Y TABLAS

LISTADO DE FIGURAS

Capítulo 1. TANINOS: ORIGEN Y CARACTERIZACIÓN

Figura 1.1. Estructura básica de los taninos condensados.

Figura 1.2. Estructuras posibles de los anillos A y B.

Figura 1.3. Estructura química de los compuestos modelo empleados para la caracterización de taninos.

Figura 1.4. Espectros FTIR de compuestos modelo. (*a*: catequina; *b*: pirocatequina o catecol; *c*: resorcinol).

Figura 1.5. Espectros FTIR de los taninos condensados. (*a*: mimosa; *b*: quebracho; *c*: pino).

Figura 1.6. Análisis de las bandas de resorcinol de los espectros FTIR de los taninos de quebracho, mimosa y pino.

Figura 1.7. Estructura química del ácido gálico.

Figura 1.8. Estructura química de los elagitaninos (*Gross 1992*).

Figura 1.9. Mecanismo de obtención de elagitaninos.

Figura 1.10. Espectros de tanino de castaño Pasa y Vinitanón.

Figura 1.11. Formación de grupos etoxi en la extracción de tanino de castaño.

Figura 1.12. Cromatogramas GPC de tanino de mimosa con fase móvil agua y metanol/agua.

Figura 1.13. Cromatogramas GPC de taninos condensables y del monómero catequina.

Figura 1.14. Termogramas DSC de: tanino de mimosa, tanino de quebracho, tanino de pino, tanino de castaño Pasa, tanino de castaño Vinitanón y catequina.

Figura 1.15. Barridos isotermos de taninos y catequina.

Figura 1.16. Imágenes de microscopía óptica con luz polarizada de taninos de mimosa y castaño Vinitanón (5X).

Figura 1.17. Imágenes de microscopía óptica con luz polarizada obtenidas a diferentes temperaturas. (*a*: 25 °C; *b*: 185 °C; *c*: 220 °C). (10X).

Figura 1.18. Velocidad de pérdida de masa de los extractos tánicos (10 °C/min).

Capítulo 2. ANÁLISIS DE LA REACTIVIDAD DE LOS TANINOS

Figura 2.1. Estructura química de catequina y robinetinidol (sin OH de C3' en anillo B y de C5 de anillo A, respectivamente).

Figura 2.2. Mecanismo de autocondensación.

Figura 2.3. Posibilidades de descomposición de la hexamina.

Figura 2.4. Interacciones flavonoide-hexamina.

Figura 2.5. Termogramas de disoluciones de mimosa y mimosa-hexamina a pH 4, 8, 10 y 12. (a: mimosa; b: mimosa-10 % hexamina).

Figura 2.6. Termogramas de disoluciones de castaño y castaño-hexamina a pH 4, 8, 10 y 12. (a: castaño; b: castaño-10 % hexamina).

Figura 2.7. Termogramas obtenidos para sistemas mimosa-hexamina a pH 4 y 12 a diferentes tiempos desde la preparación de la disolución. ($t_1=0$ y $t_2=24$ h).

Figura 2.8. Termogramas DSC obtenidos para disoluciones de pino a pH 4 y 12 a diferentes tiempos desde la preparación de la disolución ($t_1=0$ y $t_2=24$ h).

Figura 2.9. Termogramas DSC de sistemas basados en tanino-hexamina a pH 4.

Figura 2.10. Termogramas TGA de distintos taninos.

Figura 2.11. Termogramas DSC de sistemas a) disolución acuosa de mimosa al 40 %, b) agua, c) disolución acuosa de hexamina al 10 %.

Figura 2.12. Espectros FTIR de hexamina, tanino de mimosa y de las muestras obtenidas por curado dinámico (25-120 °C, 10 °C/min) en DSC (primera exotermia) de disoluciones de tanino de mimosa (40 % en peso) a distintos pH con 10 % (en peso)

Figura 2.13. Espectros FTIR de las muestras obtenidas por curado dinámico (25-160 °C, 10 °C/min) en DSC (tras segunda exotermia) de disoluciones de tanino de mimosa (al 40 % en peso) a distintos pH con 10 % (en peso) de hexamina.

Figura 2.14. Intensidades relativas de las bandas de 1235 y 1007 cm^{-1} de sistemas basados en tanino de mimosa-hexamina a pH ácido.

Figura 2.15. Espectros FTIR de las muestras obtenidas por curado dinámico en DSC tras la primera y segunda exotermia (T_1 y T_2 , respectivamente) de disoluciones de tanino de mimosa (al 40 % en peso) con 10 % (en peso) de hexamina a distintos pH. (a: pH 2 y 4; b: pH 8).

Figura 2.16. Mecanismos de reacción propuestos. a: Stanbury y Pizzi (1997); b: Pichelin y Pizzi (1999).

Figura 2.17. Espectros FTIR del sistema tanino de castaño-HMTA obtenidos a partir de muestras extraídas de reactor a distintos tiempos y curado a 100 °C ($t_0=0$ min, $t_1=60$ min, $t_2=120$ min).

Figura 2.18. Estructuras propuestas para la reacción de tanino de castaño-hexamina.

Figura 2.19. Termogramas DSC obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento de sistemas basados en tanino-hexamina a pH 2. (a: mimosa; b: quebracho; c: pino; d: castaño)

Figura 2.20. Ajuste del modelo de Kissinger para los sistemas tanino de mimosa-hexamina a distintos pH.

Figura 2.21. Evolución de la energía de activación del primer pico (E_{a1}) de los termogramas de DSC de sistemas basados en tanino-hexamina con el pH.

Figura 2.22. Evolución de la energía de activación del segundo pico (E_{a2}) de los termogramas de DSC de sistemas basados en tanino-hexamina con el pH.

Figura 2.23. Constantes de velocidad aparente de sistemas tanino-hexamina a distintos pH.

Figura 2.24. Tiempos de gelificación de sistemas tanino-hexamina a distintos pH.

Capítulo 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RESINAS FENOL-FORMALDEHÍDO-TANINO

Figura 3.1. Reacción de adición de formaldehído a fenol.

Figura 3.2. Reacción de formación de enlaces metileno.

Figura 3.3. Reacción de síntesis de novolacas con catalizador acetato.

Figura 3.4. Estructura química del monómero y dímero.

Figura 3.5. Termograma del sistema formaldehído-tanino de mimosa en disolución.

Figura 3.6. Mecanismo de reacción de sistemas formaldehído/tanino.

Figura 3.7. Termogramas de sistemas basados en 2-HMP y taninos de mimosa y castaño en disolución.

Figura 3.8. Mecanismo de reacción propuesto para el sistema tanino/HMP.

Figura 3.9. Termogramas de DSC de sistemas fenol-mimosa y castaño a distintos pH (ac: sistemas con ácido oxálico a pH 2).

Figura 3.10. Mecanismo de reacción propuesto para reacciones fenol-tanino en medio ácido.

Figura 3.11. Termogramas obtenidos para sistemas basados en tanino de mimosa y de castaño con DHPM.

Figura 3.12. Esquema general de síntesis de novolacas.

Figura 3.13. Fenol y formaldehído libre medidos a diferentes tiempos tras finalizar la adición de formaldehído en la síntesis de resinas no modificadas de relación molar F/P 0,45, 0,65 y 0,85.

Figura 3.14. Método de síntesis de PF.

Figura 3.15. Método de síntesis de novolacas modificadas con tanino.

Figura 3.16. Método de síntesis de novolacas alto *orto* con acetato de magnesio.

Figura 3.17. Calibrado de GPC con patrones de poliestireno.

Figura 3.18. Cromatogramas GPC de patrones de baja masa molecular.

Figura 3.19. Cromatogramas de GPC obtenidos para resinas de relación F/P 0,65 modificadas con tanino de castaño (4, 14, 21 y 40 % en peso), con 14 % en peso de tanino de mimosa y resina no modificada.

Figura 3.20. Evolución de \bar{M}_n , \bar{M}_w y \bar{M}_z en función del contenido de tanino (de mimosa y castaño) en la resina (F/P 0,65).

Figura 3.21. Cromatogramas de resinas no modificadas con distintas relaciones molares.

Figura 3.22. Cromatogramas de GPC obtenidos para resinas modificadas con castaño Vinitanón en función de la relación F/P.

Figura 3.23. Cromatogramas GPC de novolacas modificadas con tanino sintetizadas con acetato de magnesio y ácido oxálico.

Figura 3.24. Resina modificada con 40 % de castaño pasa de relación molar F/P 0,65 con 0,2 (destilación total) y 4 % (destilación parcial) de fenol libre residual.

Figura 3.25. Resina modificada con 14 % de castaño Pasa de relación molar F/P 0,85 con 0,2 y 2,5 % de fenol libre.

Figura 3.26. Espectros FTIR de resinas modificadas con tanino de castaño Pasa y no modificada (F/P 0,65, ácido oxálico).

Figura 3.27. Espectros FTIR de tanino de castaño, novolaca modificada con dicho tanino y novolaca no modificada.

Figura 3.28. Intensidades relativas de las bandas características de la resina modificada con tanino de castaño Pasa.

Figura 3.29. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de novolacas modificadas con tanino de castaño.

Figura 3.30. Espectros FTIR de resinas sintetizadas con taninos de castaño Vinitanón y Pasa.

Figura 3.31. Espectros FTIR de tanino de mimosa, resina modificada con dicho tanino y resina no modificada.

Figura 3.32. Mecanismo de reacción propuesto en la síntesis de novolacas modificadas con tanino de mimosa.

Figura 3.33. Espectros FTIR de resinas con 14 % de castaño Pasa de relación molar F/P 0,65 y con ácido oxálico y acetato de magnesio como catalizador.

Figura 3.34. Termogramas de DSC obtenidos a 10 °C/min para la resina modificada con 40 % de tanino de castaño pasa sintetizada con relación molar F/P 0,65 y ácido oxálico como catalizador.

Figura 3.35. Termogramas obtenidos por DSC de resinas no modificadas y modificadas con castaño Pasa sintetizadas con ácido oxálico, relación molar F/P 0,65 y con distinto porcentaje de tanino y distintos catalizadores.

Figura 3.36. Efecto en las temperaturas críticas de la relación molar F/P y el tipo de tanino empleado en las resinas modificadas con tanino.

Figura 3.37. Efecto de la relación molar F/P en las temperaturas críticas de las resinas no modificadas.

Figura 3.38. Efecto en las temperaturas críticas del fenol libre residual para resinas modificadas con distinto % de tanino de castaño Pasa y con distinta relación F/P.

Figura 3.39. Evolución de la viscosidad con el porcentaje, tipo de tanino y relación F/P de la síntesis (determinados a 150 °C para las resinas con relación F/P 0,65 y a 165 °C para las de F/P 0,85).

Figura 3.40. Evolución de la viscosidad con la temperatura. de resinas no modificadas con diferente relación molar F/P.

Figura 3.41. Evolución de la viscosidad con la temperatura de resinas de relación F/P 0,65 con distintos contenidos de castaño Pasa.

Capítulo 4. REACTIVIDAD DE LAS RESINAS CON HEXAMINA

Figura 4.1. Mecanismo y estructuras químicas formadas en el curado de novolacas con hexamina.

Figura 4.2. Módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdidas (G'') y factor de pérdidas ($\tan \delta$) determinados a 130 °C para sistemas basados en resinas curadas con 10 % de hexamina (*a*: resina no modificada; *b*: modificada con 14 % de castaño Pasa)

Figura 4.3. Tiempos de gelificación a 130 °C de resinas fenólicas de referencia y modificadas con taninos de castaño Pasa y mimosa curadas con hexamina.

Figura 4.4. Tiempos de gelificación a 130 °C de sistemas basados en resina modificada con 21 % de tanino de castaño Pasa y diferentes porcentajes de hexamina.

Figura 4.5. Espectros FTIR de resinas PF y PFCPT que contienen un 14 y 40 % en peso de tanino de castaño Pasa, curadas con 10 % de hexamina. t_0 y t_f corresponden a los tiempos antes y después del curado, respectivamente.

Figura 4.6. Espectros FTIR de sistemas curados a 130 °C y basados en resinas no modificada y resinas modificadas con 14, 21 y 40 % en peso de extracto de castaño Pasa y curadas con 10 % de hexamina.

Figura 4.7. Espectros FTIR de resinas no modificada y modificada con 14 % de tanino de mimosa, curadas con 10 % de hexamina. t_0 y t_f , corresponden a tiempos inicial y final del curado, respectivamente.

Figura 4.8. Espectros FTIR de hexamina, resina no modificada y resinas modificadas con 21 % de castaño Pasa curadas con varios porcentajes de hexamina.

Figura 4.9. Termogramas de DSC de resinas modificadas con 14 % de castaño Pasa a diferentes velocidades de reacción (1, 5, 10 y 20 °C/min).

Figura 4.10. Representación de $\ln(\beta/T_p^2)$ frente a $1/T_p$ para sistemas NH y PFCPT.

Figura 4.11. Evolución de energía de activación aparente y velocidad de reacción en función del contenido de tanino.

Figura 4.12. Curvas cinéticas obtenidas a diferentes velocidades de reacción (1, 5, 10 y 20 °C/min) para resinas no modificadas y modificadas con distintos contenidos de tanino de castaño Pasa y curadas con hexamina.

Figura 4.13. Evolución de la constante de velocidad aparente a diferentes grados de conversión.

Figura 4.14. Termogramas DMA de sistemas basados en resinas no modificadas y modificadas con tanino de castaño Pasa. (a: NH; b: PCTC2120; c: PFCPT4020 primer barrido; d: PFCPT4020 segundo barrido).

Figura 4.15. Evolución de la temperatura de transición vítrea de sistemas PFCPT con el contenido de tanino y el porcentaje de hexamina empleado.

Figura 4.16. Propiedades mecánicas a flexión de los sistemas basados en resinas no modificadas y modificadas con tanino de castaño Pasa con diversos contenidos de hexamina. (a: tensión máxima; b: deformación máxima; c: módulo de elasticidad)

Figura 4.17. Termogramas TGA de resinas no modificadas y modificadas con diferentes porcentajes de tanino y curados con 10 % de hexamina.

Capítulo 5. MODIFICACIÓN POR MEZCLA

Figura 5.1. Módulo de almacenamiento, módulo de pérdidas y factor de pérdidas correspondientes al curado de sistemas basados en resinas y mezclas. a: NH; b: NMH454510; c: NCPH454510; d: NCVH454510.

Figura 5.2. Termogramas DSC de sistemas basados en novolaca-mimosa-hexamina con diferentes proporciones.

Figura 5.3. Evolución del contenido de las mezclas reaccionado de sistemas basados en distintas mezclas novolaca-tanino de mimosa-hexamina.

Figura 5.4. Evolución del contenido de las mezclas reaccionado de sistemas basados en distintas mezclas novolaca-tanino de castaño-hexamina.

Figura 5.5. Espectros FTIR de los componentes de las mezclas. (HMTA: hexamina; PF: novolaca-hexamina, CV: tanino de castaño Vitanón; M: tanino de mimosa).

Figura 5.6. Espectros FTIR de mezclas novolaca-mimosa-hexamina con distintas proporciones de componentes.

Figura 5.7. Espectros FTIR de mezclas novolaca-mimosa-hexamina con distintas proporciones de componentes tras curado.

Figura 5.8. Espectros FTIR de mezclas novolaca-tanino de castaño Vinitanón-hexamina (t_0) y de los productos curados (t_f).

Figura 5.9. Propiedades mecánicas en flexión de probetas obtenidas por moldeo por compresión a 165 °C, 2 h 30 min y 10^3 kPa, de sistemas novolaca-tanino de castaño Pasa-hexamina. (*a*: tensión máxima; *b*: deformación máxima; *c*: módulo de elasticidad)

Figura 5.10. Propiedades mecánicas a flexión de probetas obtenidas por moldeo por compresión a 165 °C, 2 h 30 min y 10^3 kPa, de sistemas novolaca-tanino de mimosa-hexamina. (*a*: tensión máxima; *b*: deformación máxima; *c*: módulo de elasticidad)

Figura 5.11. Módulo de almacenamiento, módulo de pérdidas y factor de pérdidas de sistemas NMH454510 con distintas vías de mezclado.

Figura 5.12. Módulo de almacenamiento, módulo de pérdidas y factor de pérdidas de sistemas NVH con distintas vías de mezclado.

Capítulo 6. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Figura 6.1. Esquema de determinación de la longitud de flujo.

LISTADO DE TABLAS

Capítulo 1. TANINOS. ORIGEN Y CARACTERIZACIÓN

Tabla 1.1. Recursos vegetales empleados para la extracción de taninos.

Tabla 1.2. Características de los taninos según suministradores.

Tabla 1.3. Propiedades de los taninos empleados determinadas experimentalmente.

Tabla 1.4. Asignaciones de las principales bandas de los taninos condensables.

Tabla 1.5. Tiempos de retención y masas moleculares promedio obtenidos por GPC.

Tabla 1.6. Masas moleculares promedio de los extractos tánicos presentados en bibliografía.

Capítulo 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RESINAS FENOL-FORMALDEHÍDO-TANINO

Tabla 3.1. Aplicaciones de las resinas fenólicas. (*Bakelite*[®]).

Tabla 3.2. Propiedades de novolacas sintetizadas en presencia de catalizador ácido y neutro.

Tabla 3.3. Porcentaje de fenol y formaldehído libre en resinas de relación molar F/P 0,85.

Tabla 3.4. Porcentaje de fenol y formaldehído libre en resinas de relación molar F/P 0,65 y ácido oxálico y acetato de magnesio como catalizador.

Tabla 3.5. Especificaciones de las resinas modificadas con taninos de mimosa, castaño Pasa y castaño Vinitanón con F/P 0,65.

Tabla 3.6. Especificaciones de las resinas modificadas con tanino con taninos de mimosa, castaño Pasa y castaño Vinitanón con F/P 0,85.

Tabla 3.7. Especificaciones de las resinas de referencia sintetizadas.

Tabla 3.8. Masas moleculares de resinas de relación molar F/P 0,85.

Tabla 3.9. Masas moleculares de resinas de relación molar F/P 0,65.

Tabla 3.10. Masas moleculares de resinas PF de diferente relación molar F/P.

Tabla 3.11. Comparación de masas moleculares de resinas modificadas con tanino de castaño calculadas teniendo en cuenta o despreciando el pico correspondiente a fenol libre (*P: sí y no, respectivamente).

Tabla 3.12. Energía de activación y viscosidad obtenida aplicando la ecuación de Eyring para resinas de referencia con distinta relación F/P.

Tabla 3.13. Energía de activación y viscosidad obtenida aplicando la ecuación de Eyring para resinas modificadas con tanino de castaño Pasa, con distinto porcentaje de tanino y tipo de catalizador. Relación molar F/P 0,65 y 0,85.

Tabla 3.14. Energía de activación y viscosidad obtenida aplicando la ecuación de Eyring para resinas modificadas con distintos taninos y con distinta relación F/P.

Capítulo 4. REACTIVIDAD DE LAS RESINAS CON HEXAMINA

Tabla 4.1. Nomenclatura y composición de las resinas analizadas.

Tabla 4.2. Pérdida de masa y masa residual final de los diversos sistemas.

Capítulo 5. MODIFICACIÓN POR MEZCLA

Tabla 5.1. Especificaciones de la resina novolaca comercial empleada.

Tabla 5.2. Composición de las mezclas analizadas.

Tabla 5.3. Tiempos de gelificación de los sistemas analizados determinados por distintas técnicas y a distintas temperaturas.

Tabla 5.4. Masas moleculares de novolacas analizadas y propiedades mecánicas en flexión de probetas obtenidas por moldeo por compresión a 165 °C, 180 min y 10^3 kPa curadas con hexamina.

Tabla 5.5. Propiedades mecánicas en flexión de probetas obtenidas por moldeo por compresión a 165 °C, 2 h 30 min y 10^3 kPa, de sistemas novolaca-tanino de mimosa-hexamina a pH 4 y 9.

ANEXO A.2
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

- F: Porcentaje de formaldehído libre
- ¹³C-NMR: Resonancia magnética nuclear de carbono 13
- ¹H-NMR: Resonancia magnética nuclear de protón
- 2-HMP: 2-hidroximetilfenol
- 4-HMP: 4-hidroximetilfenol
- CP: Tanino de castaño Pasa
- CP-MAS: Espectroscopia atómica de masas
- CV: Tanino de castaño Vinitanón
- DA: Densidad aparente
- DHPM: 4-4'-dihidroxidimetilfenol
- DSC: Calorimetría diferencial de barrido
- F/P: Relación molar formaldehído-fenol
- F: Formaldehído
- FTIR: Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier
- GC: Cromatografía de gases
- GPC: Cromatografía de exclusión molecular
- HMTA: Hexamina ó hexametilentetramina
- M: pendiente de la curva carga-desplazamiento
- M: Tanino de mimosa
- M₀: Masa de tanino en la mezcla
- M_p: Residuo insoluble en agua
- M_r: Masa de tanino reaccionado
- M_s: Masa de tanino soluble
- M_t: Masa de tanino seco
- NH: Sistema novolaca-hexamina
- NMH: Mezcla novolaca-tanino de mimosa-hexamina
- NS: Número de Stiasny
- NVH: Mezcla novolaca-tanino de castaño Vinitanón-hexamina
- P: Fenol
- P: Peso
- P: Tanino de pino
- PF: Resina novolaca fenol-formaldehído
- PFCPT: Resina fenol-formaldehído tanino de castaño Pasa
- PFCPTO: Resina fenol-formaldehído-tanino de castaño Pasa sintetizada con acetato de magnesio como catalizador
- PFCVT: Resina fenol-formaldehído-tanino de castaño Vinitanón

- PFMT: Resina fenol-formaldehído-tanino de mimosa
- Q: Carga máxima en el punto de ruptura
- THF: Tetrahidrofurano
- V: Volumen

- **SIMBOLOS**

- \bar{M}_w/\bar{M}_n : Índice de polidispersidad
- \bar{M}_n : Masa molecular promedio en número
- \bar{M}_z : Masa molecular promedio viscosa
- \bar{M}_w : Masa molecular promedio en peso
- $[\eta]$: Viscosidad aparente
- b: Anchura de la probeta
- d: Espesor de la probeta
- dH/dt : Flujo de calor
- da/dt : Velocidad de reacción
- E: Módulo de elasticidad
- E' : Módulo de almacenamiento en flexión
- E'' : Módulo de pérdidas en flexión
- E_a : Energía de activación aparente
- E_{a1} : Energía de activación del primer pico exotérmico
- E_{a2} : Energía de activación del segundo pico exotérmico
- E_e : Energía de activación de Eyring
- E_a : Energía de activación a una conversión dada
- f: Deflexión máxima en el centro de la probeta
- G' : Módulo de almacenamiento en cizalla
- G'' : Módulo de pérdidas en cizalla
- k: Constante de velocidad aparente
- k_1 : Constante de velocidad aparente del primer pico exotérmico
- L: Distancia entre apoyos
- LC: Longitud de colada
- M: Pendiente de la curva carga-desplazamiento
- Q: Carga máxima a rotura
- R: constante de gases
- t_{gel} : Tiempo de gelificación
- T: Temperatura
- t: Tiempo

- $\tan \delta$: Factor de pérdidas
- T_{cr} : Temperatura crítica
- T_g : Temperatura de transición vítrea
- T_i : Temperatura a una conversión dada
- T_m : Temperatura a la que la resina está completamente líquida
- T_p : Temperatura del máximo de exotermia
- T_r : Temperatura a la que la resina fluye
- Z : Factor pre-exponencial o factor de frecuencia de Arrhenius
- β : Velocidad de calentamiento
- ϵ_u : Deformación máxima
- η : Viscosidad
- ρ : Densidad
- σ_u : Tensión máxima del material en flexión

ANEXO A.3
PUBLICACIONES

PUBLICACIONES

El trabajo de investigación presentado en esta tesis ha dado lugar a las siguientes publicaciones:

- Peña C, Larrañaga M, Gabilondo N, Tejado A, Echeverria JM, Mondragon I. Synthesis and characterization of phenolic novolacs modified by chestnut and mimosa tannin extracts. *Journal of Applied Polymer Science* 100 (6), 4412-4419 (2006).
- Peña C, Martin MD, Tejado A, Labidi J, Echeverria JM, Mondragon I. Curing of phenolic resins modified with chestnut tannin extract. *Journal of Applied Polymer Science* 101 (3), 2034-2039 (2006).
- Peña C, de la Kaba, K, Retegi, A. Ocando, C, Labidi, J, Echeverria, J.M., Mondragon, I. Mimosa and chestnut tannin extracts reacted with hexamine in solution. *Journal of thermal Analysis and Calorimetry* 96, 515-521 (2009).