

Desarrollo de un poliuretano semiflexible base agua tipo multibloque con propiedades autocurativas y de protección en ambientes corrosivos

De Loera-Chávez Gerardo Hernán, Ramirez-Perez Guadalupe, García-Arenas María Liliana, Lona-Rocha Mario Alberto, Cisneros-González Oswald Emiliano, Fuentes Eric Salvador, López-Contreras David, Fuentes-Ramírez Rosalba

Introducción

Uno de los polímeros más investigados, debido a su gran aplicación en recubrimientos, son los poliuretanos base de agua (WPU). Sin embargo, este tipo de recubrimientos presenta una pobre durabilidad, creando microgrietas o poros en presencia de un entorno agresivo. En este trabajo, se presenta la obtención de un nanocomposito, β -Ciclodextrina y nanopartículas de óxido de zinc, proveyéndole una mayor protección al sustrato, en los procesos a los que puede ser expuesto, como lo es la corrosión. La aplicación de β -Ciclodextrina en la matriz polimérica se obtuvo en dos porcentajes (1% w/w y 3% w/w) con el objetivo de analizar su comportamiento al modificar la arquitectura molecular del material polimérico permitiendo la adsorción y formación de sitios hidrofóbicos y de complejación con los iones de las nanopartículas de óxido de zinc.

Objetivos

- Realizar la síntesis de la matriz polimérica de WPU y las nanopartículas de ZnO.
- Obtener películas delgadas del composito y realizar un análisis de sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas.

Materiales y métodos

Síntesis de WPU con β -CD

Se inicia obteniendo un prepolímero a base de PCDL deshidratado e IPDI. (Prepolímero 1 / Prep1), para posteriormente introducir disuelto la β -CD en Prep1, y añadir DBTDL, el cual actúa como catalizador para la obtención de nuestro segundo prepolímero (Prepolímero 2/Prep2). Posterior a ello, se añade DMPA con el fin de extender las cadenas del Prep2, una vez logrado, se deja caer el HEA, el cual reaccionará con el grupo NCO residual al final de las cadenas del Prep2. Se continúa usando TEA como agente neutralizante con el fin de ionizar los grupos carboxílicos de las moléculas de DMPA en la cadena del polímero. Finalmente, se introduce agua destilada, para después eliminar la acetona residual por medio de destilación a presión constante.

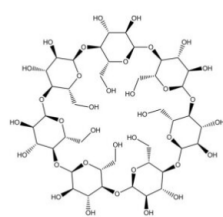


Figura 1: Equipo para el sistema de reacción Figura 2: Estructura molecular de β -Ciclodextrina

Síntesis de nanopartículas de ZnO por el método Sol-gel

Se requiere una solución 0.5 M de hidróxido de sodio (NaOH) en 50 ml de Etanol, así como de una solución al 0.8 % de acetato de zinc dihidratado. Para iniciar la solución de NaOH se añade gota a gota en la solución de acetato de zinc, bajo agitación magnética hasta lograr un pH lo suficientemente alcalino (entre 9 y 11) en la solución final. Se coloca en baño de agua a 60°C por una hora en agitación mecánica y magnética, para posteriormente someter a la solución a un baño frío con el fin de detener el crecimiento de las nanopartículas.

Las nanopartículas separan mediante un proceso de centrifugación de 10 minutos a 6000 rpm en tubos falcón de 50 mL, desechando el etanol se recuperan las nanopartículas de óxido de zinc en un crisol, para finalmente llevarse a un proceso de secado en horno de convección a 60°C por al menos 12 horas.

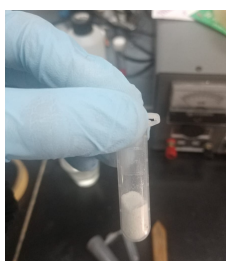


Figura 3: Solucion de nanopartículas de ZnO + etanol

Figura 4: Nanopartículas de ZnO

Resultados



Figura 5: Películas poliméricas desarrolladas

Prueba de tracción

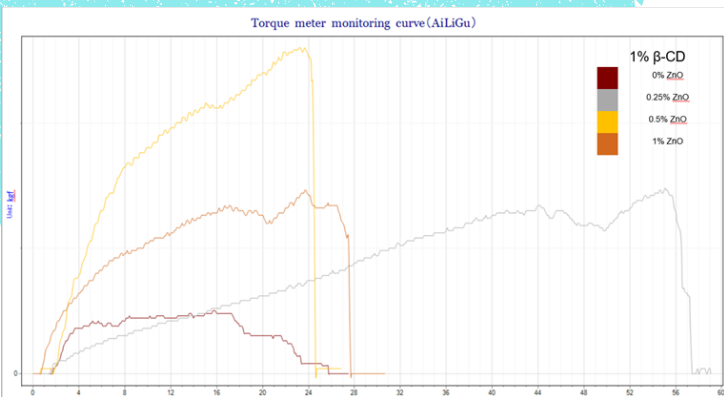


Figura 6: Resultado de las pruebas realizadas WPU 1% β -CD con el dinamómetro fuerza aplicada vs tiempo (kgf vs seg).

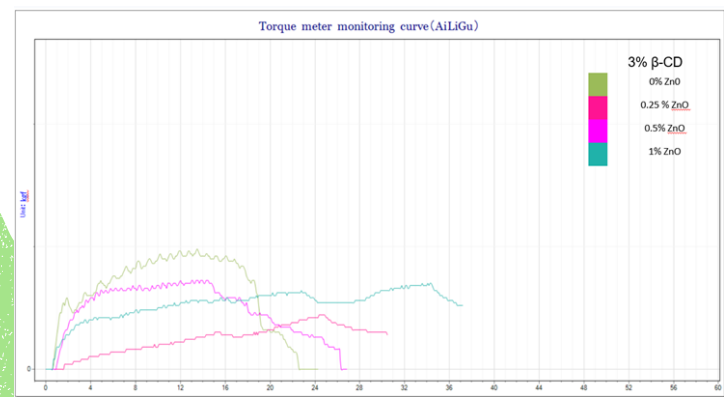


Figura 7: Resultado de las pruebas realizadas WPU 3% β -CD con el dinamómetro fuerza aplicada vs tiempo (kgf vs seg).

Para las muestras que presentan una concentración de β -CD en 1%, la fuerza aplicada máxima tolerada incrementa con la presencia del composito siendo la muestra blanca (0% de ZnO) la menor tolerante, el comportamiento de dicho incremento no es proporcional a la cantidad de composito añadido, viendo la mejor resistencia a la fuerza aplicada para la muestra que contiene 0.5%. Por otra parte, se puede apreciar que cuando se trabaja con una concentración de β -CD igual al 3%, la presencia del composito hace que disminuya la fuerza aplicada máxima tolerada, caso contrario a lo que ocurre cuando se tiene β -CD igual al 1%.

fuentes de información

- Hua, Y., Li, X., Ma, L., Wang, Y., Fang, H., Wei, H., y Ding, Y. (2019). Self-healing mineralization and enhanced anti-corrosive performance of polyurethane CaCO₃ composite film via β -CD induction. Elsevier. Materials and Design 177 (2019) 107856. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107856>
- B. Soltani and M. Asghari. Membranes. 2017, vol. 7(43), pp. 1-16
- Wu S., "Polymer Interface and Adhesion", New York, Marcel Dekker, Inc., Cap. 8, 9 (1982).

Prueba de dureza

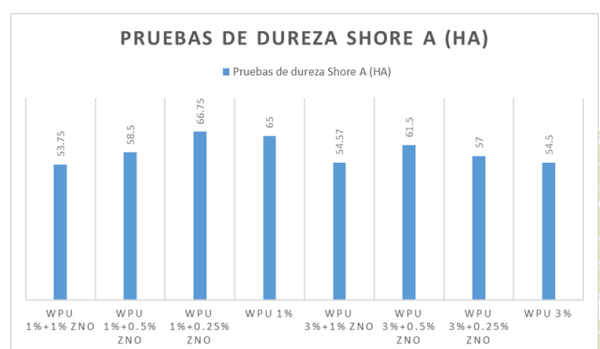


Figura 8: Resultado de las pruebas realizadas con el durómetro Shore A

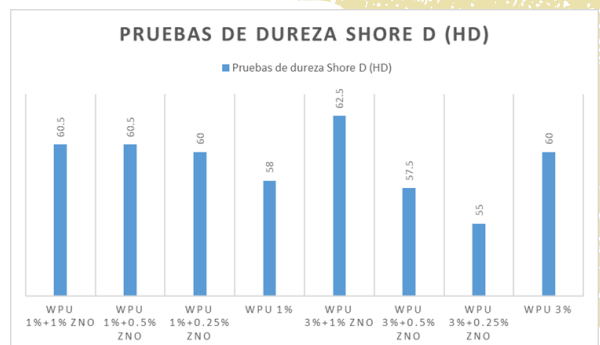


Figura 9: Resultado de las pruebas realizadas con el durómetro Shore D

Para la dureza shore A, se tiene en promedio una mayor dureza en las muestras que se trabajaron con un porcentaje de β -CD igual al 1%, mientras más baja fuese la concentración de compositos en estas muestras, mayor es su dureza. De manera contraria, cuando se trabajaron las muestras que contenían una concentración de β -CD igual al 3% existe una tendencia de aumento en el valor de la dureza de cada muestra acorde aumenta la cantidad del composito. En cuanto a las pruebas realizadas con el durómetro shore D, para una concentración de β -CD igual al 1%, el valor de dureza disminuye a medida que la concentración de compositos va reduciendo. Mientras que en las pruebas que presentaban una concentración de β -CD igual al 3% parecen no tener un patrón definido o una tendencia.

Caracterización FT-IR

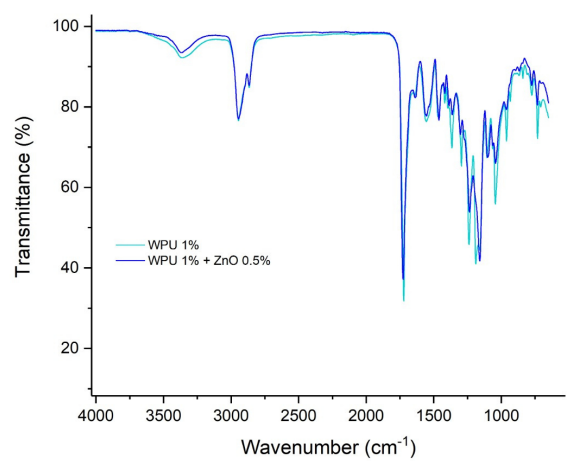


Figura 10: FT-IR del WPU 1% β -CD contra el añadido de nanopartículas 0.5% ZnO

Entre los 4000 a los 2000 cm⁻¹ podemos notar una banda ubicada a 3357 cm⁻¹ en el caso del WPU con nanopartículas de ZnO el valor asciende a 3367 cm⁻¹, atribuida por los enlaces hidroxilo O-H. Entre los 3000 y los 2800 cm⁻¹ podemos apreciar dos picos uno muy significativo y definido, asociado a enlaces del tipo C-H de estiramiento y otro propio del poliuretano a 2944 y 2863 cm⁻¹. En la región que va de los 2000 a los 1500 cm⁻¹ hallamos la región de los enlaces dobles, el pico más grande está en esta sección, situado a los 1719 para el WPU con β -CD y en los 1724 cm⁻¹ para la muestra con 0.5% de ZnO. Finalmente en la región que va de los 1500 a los 600 cm⁻¹ nos encontramos con la huella dactilar característica de nuestro poliuretano base agua con un pico cercano al de la beta ciclodextrina anterior a 1044 cm⁻¹ debido a un enlace C-O-C, por la presencia de las partículas de óxido de Zinc se reduce este valor hasta los 1038 cm⁻¹.

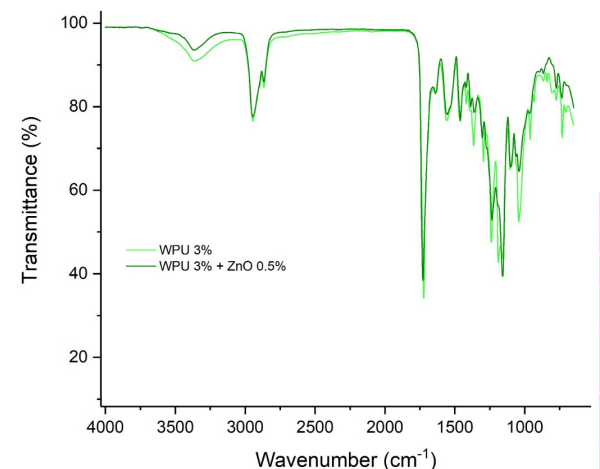


Figura 11: FT-IR del WPU 3% β -CD contra el añadido de nanopartículas 0.5% ZnO

En la región que va de los 2000 a los 1500 cm⁻¹ hallamos la región de los enlaces dobles asociado a la presencia de enlaces carbonilo que se encuentran en las regiones de las amidas, el pico más gran está en esta sección situado a los 1719 para el WPU con β -CD y en los 1724 cm⁻¹ para la muestra con 0.5% de ZnO, aumenta ligeramente. Finalmente en la región que va de los 1500 a los 600 cm⁻¹ nos encontramos con la huella dactilar característica de nuestro poliuretano base agua con un pico cercano al de la β -ciclodextrina anterior a 1044 cm⁻¹ debido a un enlace C-O-C que es característico de esta molécula, tiene una reducción ligeramente significativa por la presencia de las partículas de óxido de Zinc reduciendo este valor hasta los 1038 cm⁻¹.

Conclusiones

La adición de nanopartículas de ZnO a nuestra matriz polimérica de WPU, tanto con concentraciones de 1% y 3% de β -CD, tuvo efectos variados en las propiedades del material polimérico. En el análisis realizado en las pruebas mecánicas obtuvimos una relación clara del efecto del composito sobre la fuerza de tensión máxima que las películas alcanzaron. Para el polímero con concentración 1% de β -CD se manifestó un comportamiento esperado; en donde las nanopartículas mejoraron su rendimiento considerablemente, siendo proporcional la concentración de ZnO a la fuerza alcanzada de tensión. Si bien, esto nos indica que concentraciones mayores de nanopartículas, brindarán mejores resultados; se tendrían que hacer pruebas con concentraciones mayores de esta para determinar un punto máximo de efectividad. Para las concentraciones empleadas en este artículo, se deduce que la concentración es una función directamente proporcional a la fuerza de tensión empleada. Sin embargo, para el WPU con concentración de β -CD del 3%, se obtuvieron resultados opuestos. La adición de nanopartículas demostró dar esfuerzos máximos de tensión menores a los empleados en las películas de control. Esto puede estar relacionado con la saturación de componentes aunados a la matriz polimérica, debido a la presencia de mayores ciclodextrinas en la estructura de la matriz.