



I N T E M A

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA
Facultad de Ingeniería - Departamento de Ingeniería en Materiales
Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales – (INTEMA)

Films y recubrimientos a partir de bio-poliuretanos de base acuosa reforzados con nano-celulosa

Ing. María Eugenia Victoria Hormaiztegui

*Trabajo de Tesis presentado para optar al grado académico de Doctor en
Ciencia de Materiales*

*Directora: Dra. Mirta I. Aranguren
Co-directora: Dra. Verónica L. Mucci*

Mar del Plata – Marzo de 2018

"All life is an experiment. The more experiments you make the better."
Ralph Waldo Emerson

Agradecimientos

Especialmente y en primer lugar quisiera agradecer a mis Directoras, Dra. Verónica Mucci y Dra. Mirta Aranguren, que me guiaron y acompañaron a lo largo de estos años, tanto de manera académica como en la contención humana. Gracias por su dedicación, paciencia, apoyo y motivación constante. Valoro inmensamente las horas extras dedicadas que facilitaron llegar a esta meta.

A Juan Buffa, compañero y amigo, por ayudarme siempre que necesite algo, por escucharme y compartir estos años de doctorado juntos.

A los miembros de la comisión de seguimiento de tesis, Dra. Norma Marcovich, Dr. Pablo Botta y Dr. Walter Schroeder por la lectura de informes y sugerencias realizadas.

Al personal del laboratorio de polímeros Diana Fasce, Oscar Casemayor, Ulises Casado, Fabricio Pietrani y Leonardo Luna por su predisposición incondicional al brindarme una mano para realizar ensayos y escucharme siempre. Agradecimiento adicional para Vanesa Fuchs, Elisabeth Penoff, Juan Asarou, Héctor Asencio, Froilán González, Graciela Rivera, Gustavo Arenas y Bernardo Daga, y para Gerardo Burton perteneciente a UMYMFOR.

A las Dras. Arantxa Eceiza y María Ángeles Corcuera por recibirme en San Sebastián para realizar parte del trabajo experimental de esta tesis y por brindarme la posibilidad de una experiencia profesional invaluable en el Grupo Materiales & Tecnologías (GMT) de la Universidad del País Vasco. A Arantzazu Santamaria-Echart por su compañía y apoyo experimental durante el desarrollo de la estancia en el laboratorio del GMT. Además, agradezco el soporte técnico provisto por *General Research Services* (SGIker) de la Universidad del País Vasco. Pero por sobre todo quiero agradecer las personas que conocí durante la estadía en San Sebastián que me hicieron sentir como en casa: Aran, Lidia, Agnieska, Tamara, Kitkitza, Sandra, Asier, Lorena, Itxaso, Susy, Gurutz y Eneko, gracias por invaluable momentos compartidos.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el otorgamiento de la beca doctoral que permitió llevar a cabo esta tesis. Al CONICET, la Universidad Nacional de Mar del Plata y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica, por la financiación del trabajo de investigación y al proyecto "*Bio-based polyurethane composites with natural fillers (BIOPURFIL)*", de la Unión Europea dentro del programa de acción Marie Curie (PIRSES-2012-318996).

A mis compañeros de doctorado y de oficina que hicieron que el día a día sea llevadero: gracias por compartir tanto el trabajo experimental como las risas compartidas. A Cris, Juli y Sole por las charlas, consejos y buenos momentos juntas. A Agus y Vane un agradecimiento especial por apoyarme siempre y no dejarme caer.

Y no menos importante, agradecimiento infinito a mi familia por apoyarme continuamente.

¡Gracias totales!

Resumen

En este trabajo de tesis se desarrollaron y caracterizaron materiales poliméricos reforzados con alto contenido de carbono proveniente de la biomasa y bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOCs). Para ello se sintetizaron biopoliuretanos de base acuosa (WBPU) reforzados con micro-nanocelulosa, refuerzo de origen biomásico.

Un breve resumen de los contenidos de los Capítulos de esta tesis se incluye a continuación.


En el Capítulo 1 se realiza una breve introducción al tema y al estado del arte, así como también se expone la motivación que dio lugar a esta investigación y los objetivos de la misma.

En el Capítulo 2 se presentan los materiales de partida utilizados y se resumen las técnicas aplicadas con la finalidad de caracterizar los materiales formulados.

En el Capítulo 3 se discuten y comparan las propiedades de las diferentes celulosas utilizadas como refuerzo de las matrices. Particularmente, en este trabajo se obtuvieron nanocristales de celulosa (CNC) a partir de la hidrólisis ácida de celulosa microcristalina. Los otros refuerzos biogénicos fueron incorporados a este trabajo gracias a la colaboración entre un grupo de trabajo dentro de la división Ecomateriales (celulosa bacterial, CB) y de la colaboración con el Grupo Materiales & Tecnologías de la Universidad del País Vasco (celulosa microfibrilar, MFC).

Por otro lado, el objetivo particular de mayor interés en esta tesis fue la obtención de matrices basadas en recursos de la biomasa y compatibles con los micro- y nanorefuerzos biogénicos considerados. Para ello, se desarrollaron materiales poliméricos a partir de la utilización de dos dioles, uno derivado del petróleo (policaprolactona diol, PCL) y uno derivado del aceite de ricino (CO1). Posteriormente, en la síntesis de los poliuretanos (PUs) se utilizó como polialcohol, un aceite vegetal: aceite de ricino, aumentando así la cantidad de materiales biogénicos que dan lugar al WBPU. El último reemplazo de precursor sintético por precursor derivado de la biomasa se llevó a cabo mediante el reemplazo de ácido dimetilolpropiónico (DMPA) por ácido tartático (TA), como proveedor de los centros iónicos que luego posibilitarán la dispersión del poliuretano en agua a partir de la formación de una sal con trietilamina (TEA). (Capítulo 4)

En el Capítulo 5 se estudia el efecto de la incorporación de las diferentes celulosas en las matrices poliméricas. En una primera instancia, se analiza el efecto de la inclusión de celulosa microfibrilar en matrices obtenidas de dioles con diferente estructura molecular. Luego se



realiza una comparación de dos tipos de refuerzos, CB y nanocristales de celulosa en una matriz obtenida a partir de aceite de ricino; para posteriormente, en una tercera instancia, comparar el efecto que tiene el agregado de CNC en las matrices obtenidas a partir del aceite de ricino y el ácido derivado de la biomasa (TA).

Luego, en el Capítulo 6, se presentan los estudios preliminares que se realizaron sobre la posible aplicación de los WBPU obtenidos a partir de TA y de sus compuestos formulados a partir de la adición de CNC como recubrimientos. El desempeño de los mismos se analizó en función de ensayos macro y microscópicos.

Finalmente, en el Capítulo 7 se presentan las conclusiones generales de trabajo y se proponen líneas de trabajo a futuro.

Abstract

In this thesis work, reinforced polymeric materials containing high bio-carbon and low VOC contents were synthesized and characterized. To achieve this goal, waterborne bio-polyurethanes were prepared and further reinforced with micro/nano cellulose, which is also obtained from the biomass.

A brief summary of the Chapters' contents is included below.


In Chapter 1 a brief introduction to the selected topic and the state of the art is presented, as well as the motivation for the study and the goals of this research work.

The raw materials, experimental techniques and methods used in the synthesis and characterization of the different materials are presented in Chapter 2.

Chapter 3 is dedicated to the discussion of the properties of the different celluloses used as reinforcement of the polymeric matrices. In particular, in this study, cellulose nanocrystals were obtained from the acid hydrolysis of microcrystalline cellulose. The other biogenic reinforcements were introduced in our work thanks to the collaboration with another research group of the Ecomaterials Division, INTEMA (bacterial cellulose) and to the collaboration with the "Materials + Technologies" Group, University of the Basque Country (microfibrillar cellulose, MFC).

It is important to stress that the main goal in this thesis work was to achieve the synthesis of bio-based polyurethanes with good compatibility with the selected micro/nanoreinforcements. For this reason, polymeric materials were prepared based on two diols, a synthetic one (polycaprolactone diol, PCL) and another one based on castor oil (CO1). Later on, a vegetable oil: unmodified castor oil, was used as polyol for the synthesis of the PUs, thus, increasing the percentage of biobased raw materials used in the synthesis of the WBPU. The last replacement of a synthetic reactant by a biobased one consisted in the replacement of dimethyl propionic acid (DMPA) by tartaric acid (TA). The acid component provides the ionic centers that allow the dispersion of the PU in water by formation of a salt with added triethylamine (TEA). (Chapter 4)

In Chapter 5, the incorporation of the different celluloses in (o into) the polymeric matrices is discussed. A first section presents the effect of the addition of microfibrillar cellulose in PU matrices obtained from diols with different molecular structure. Then, a discussion is presented of the comparative effects of bacterial cellulose and cellulose nanocrystals (CNC) added to a



WBPU synthesized from unmodified castor oil. A third section presents an analysis of the effect of the incorporation of CNC on matrices obtained from castor oil and additionally with the use of the tartaric acid.

Then, in Chapter 6, the results of preliminary studies are presented that are focused on the potential application of the prepared WBPU as coatings. The performance of these preparations was analyzed from the results of macro and microscopic tests.

Finally, Chapter 7 presents the general conclusions of the work and proposes several studies to continue the research on this subject in the future.

CONTENIDOS

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

Motivación.....	1.1
Introducción	1.2
Poliuretanos (PUs)	1.2
Poliuretanos a partir de aceites vegetales.....	1.3
Poliuretanos de base acuosa (WBPU)	1.4
Poliuretanos de base acuosa a partir de precursores de la bio masa.....	1.6
Refuerzos.....	1.7
Bio-refuerzo: nanocelulosa.....	1.8
Aplicación de los materiales formulados.....	1.11
Objetivos.....	1.13
Objetivo general	1.13
Objetivos particulares.....	1.13
Referencias.....	1.14

Capítulo 2. EXPERIMENTAL

Materiales.....	2.1
Refuerzos.....	2.1
Materiales poliméricos.....	2.1
Descripción de metodologías de obtención de películas y recubrimientos.....	2.4
Obtención de las películas (<i>films</i>).....	2.4
Obtención de recubrimientos.....	2.4
Descripción de técnicas de caracterización y equipos utilizados.....	2.6
Determinaciones analíticas.....	2.6
Número de oxhidrilos.....	2.6
Valor ácido.....	2.7
Valor de iodo.....	2.8
Espectroscopías	2.9
Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	2.9
Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones (¹ H NMR)	2.10
Cromatografía de exclusión por tamaños (SEC)	2.10
Difracción de rayos X.....	2.11
Difractometría de Rayos X (XRD).....	2.11
Propiedades ópticas.....	2.11
Dispersión de luz dinámica (DLS)	2.11
Análisis cualitativo de birrefringencia	2.12
Microscopías.....	2.13
Óptica de transmisión (TOM)	2.13
Electrónica de Barrido (SEM)	2.13
De fuerza atómica (AFM)	2.14
Ensayos Térmicos.....	2.15
Análisis termo-gravimétrico (TGA)	2.15
Calorimetría diferencial de Barrido (DSC)	2.16

Ensayos reológicos.....	2.17
Viscosidad de las suspensiones a utilizarse como recubrimientos	2.17
Análisis dinámico-mecánico (DMA) de los films de WBPU.....	2.17
Ensayos mecánicos.....	2.19
Ensayos de tracción uniaxial de films.....	2.19
Ensayos realizados sobre los recubrimientos en placas de aluminio.....	2.21
Determinación del espesor de los recubrimientos.....	2.21
Determinación del ángulo de contacto estático.....	2.22
Ensayos de rugosidad de la superficie.....	2.23
Ensayos de nanoindentación y nanorayado.....	2.23
Ensayos de adhesión del recubrimiento al sustrato	2.25
Referencias.....	2.27

Capítulo 3. REFUERZOS BIOBASADOS

Refuerzos	3.1
Celulosa Microfibrilar (MFC)	3.1
Celulosa Bacteriana (CB).....	3.2
Nanocristales de celulosa (CNC)	3.2
Caracterización de los refuerzos	3.4
Conclusiones parciales.....	3.15
Referencias.....	3.16

Capítulo 4. MATERIALES POLIMÉRICOS

Matrices obtenidas a partir de dioles.....	4.1
Síntesis de los materiales poliméricos.....	4.1
Matriz basada en policaprolactona diol: WBPU1	4.1
Matriz basada en un diol derivado del aceite de ricino: WBPU2	4.1
Caracterización de los materiales poliméricos.....	4.3
Análisis de la evolución de la polimerización y de las películas ("films") obtenidas	4.3
Caracterización de las dispersiones.....	4.5
Caracterización de los films.....	4.7
Estudio del envejecimiento de los materiales.....	4.13
Conclusiones parciales.....	4.17
Matrices basadas en aceite de ricino sin modificar.....	4.18
Síntesis de los materiales poliméricos.....	4.18
Matrices preparadas a partir de CO y DMPA: WBPU3 y WBPU3b.....	4.18
Matrices preparadas a partir de CO y TA: WBPU4 y WBPU5.....	4.19
Caracterización de los materiales poliméricos.....	4.20
Análisis del seguimiento de la reacción y caracterización de los films obtenidos	4.20
Caracterización de las dispersiones.....	4.36
Caracterización de los films.....	4.37
Comportamiento térmico	4.38
Comportamiento dinámico-mecánico	4.42
Propiedades mecánicas	4.44
Degradación térmica	4.45


Conclusiones parciales.....	4.50
Referencias.....	4.51

Capítulo 5. MATERIALES COMPUESTOS

Efecto de la estructura química de los dioles: Materiales compuestos a partir de MFC	5.2
Obtención de los materiales compuestos	5.2
Caracterización de los materiales compuestos.....	5.3
Comportamiento térmico	5.4
Comportamiento dinámico-mecánico	5.7
Propiedades mecánicas	5.8
Degradación térmica	5.10
Conclusiones parciales	5.12
Nanofibras largas (CB) y nanocristales (CNC) de celulosa: Materiales compuestos formulados a partir de un WBPU basado en aceite de ricino	5.13
Obtención de los materiales compuestos	5.13
Caracterización de los materiales compuestos.....	5.14
Estructura de los materiales compuestos analizada por FTIR y DRX.....	5.16
Ángulo de contacto estático y ensayos de inmersión en agua de los films.....	5.18
Comportamiento térmico	5.20
Comportamiento dinámico-mecánico	5.23
Degradación térmica	5.25
Conclusiones parciales	5.27
Uso de diferentes PUs obtenidos a partir de aceite vegetal (CO): Materiales compuestos formulados a partir de CNC.....	5.28
Obtención de los materiales compuestos	5.28
Caracterización de los materiales compuestos.....	5.28
Estructura de los materiales compuestos analizada por FTIR y DRX.....	5.32
Ángulo de contacto estático y ensayos de inmersión en agua de los films.....	5.35
Comportamiento dinámico-mecánico	5.40
Degradación térmica	5.42
Conclusiones parciales	5.46
Referencias.....	5.47

Capítulo 6. EJEMPLO DE APLICACIÓN

Recubrimientos utilizando WBPU4 y WBPU5 sobre placas de aluminio.....	6.1
Obtención de recubrimientos	6.1
Caracterización de los recubrimientos	6.2
Evaluación de la repetibilidad de la técnica de recubrimiento.....	6.2
Caracterización de los recubrimientos y sus compuestos con CNC.....	6.4
Reología de las suspensiones base de los recubrimientos.....	6.4
Análisis del aspecto de los recubrimientos y determinación del espesor.....	6.8
Determinación del ángulo de contacto estático sobre los recubrimientos.....	6.11
Caracterización mecánica superficial de los recubrimientos	6.12
Ensayo de nanorayado de los recubrimientos	6.17
Ensayos de adhesión al sustrato.....	6.22
Conclusiones parciales	6.25
Referencias.....	6.26



Capítulo 7. CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJO FUTURO

Conclusiones Generales.....	7.1
Trabajo Futuro.....	7.4

CAPITULO 1

INTRODUCCION Y OBJETIVOS

DESCRIPCIÓN BREVE

En este capítulo se presenta la motivación que dio lugar al desarrollo de la presente tesis. Se realiza una introducción al tema de interés para finalmente expresar los objetivos propuestos para el desarrollo de la presente tesis.

TABLA DE CONTENIDOS

Motivación.....	1.1
Introducción	1.2
Poliuretanos (PUs)	1.2
Poliuretanos a partir de aceites vegetales.....	1.3
Poliuretanos de base acuosa (WBPU)	1.4
Poliuretanos de base acuosa a partir de precursores de la bio masa	1.6
Refuerzos.....	1.7
Bio-refuerzo: nanocelulosa	1.8
Aplicación de los materiales formulados.....	1.11
Objetivos.....	1.13
Objetivo general	1.13
Objetivos particulares	1.13
Referencias.....	1.14



Motivación

En las últimas décadas el mundo ha sido testigo de un creciente interés del público, las instituciones académicas y el sector industrial por aprovechar mejor los recursos renovables y reducir el impacto negativo de la actividad humana en el medio ambiente. El uso de productos bio-derivados permite reducir la huella de CO₂ en los materiales desechados, y en muchos casos mejorar la biodegradabilidad de materiales poliméricos, cuya contraparte basada en el petróleo es generalmente reconocida por su persistencia en el ambiente. Por esta razón, se ha renovado la investigación de productos derivados de la biomasa, desarrollándose desde combustibles hasta novedosos materiales que se incorporan en productos finales de alto volumen y/o alto valor agregado como los dedicados a la industria automotriz y de envases.

Los poliuretanos (PUs) son materiales poliméricos versátiles, con una amplia variedad de propiedades físicas y químicas. Gran parte de estos PUs generan emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) a la atmósfera durante su aplicación, por lo que los esfuerzos de los investigadores no se han restringido sólo a las etapas de síntesis y producción sino que también se han enfocado en la reducción de la generación de los VOCs.

En ese marco se inserta este trabajo de tesis, cuyo objetivo es la obtención de una matriz de poliuretano de base acuosa (WBPU por sus siglas en inglés: waterborne polyurethane) utilizando como bio-precursores un aceite vegetal y un ácido carboxílico, afectando entonces tanto la formulación como la reducción en la generación de VOCs. Con el objetivo de obtener mejoras en las propiedades mecánicas, térmicas y tribológicas de estos poliuretanos se propone la utilización de nanocristales de celulosa (CNC), celulosa bacterial o celulosa microfibrilar como bio-refuerzo de las diferentes matrices poliméricas obtenidas durante el desarrollo de la presente tesis.

Introducción

Poliuretanos (PUs)

Desde su inicio, los poliuretanos (PUs) han atraído un gran interés debido a sus versátiles propiedades. Estos tipos de materiales poliméricos fueron sintetizados por primera vez por el Dr. Otto Bayer en 1938 y tuvieron un gran crecimiento en cuanto a su producción durante la segunda guerra mundial con la finalidad de reemplazar el caucho.¹ Los poliuretanos son un tipo de polímero caracterizado por la unidad estructural que se muestra en la Figura 1.1a, y la reacción más importante para la obtención de grupos uretanos es la de un isocianato con un alcohol (Figura 1.1b).^{2,3} La extensión de la cadena polimérica se produce cuando los polioles e isocianatos con una funcionalidad de dos (por ejemplo, dioles y diisocianatos) reaccionan entre sí. Cuando la funcionalidad es mayor a dos, el polímero que se obtiene es entrecruzado.⁴

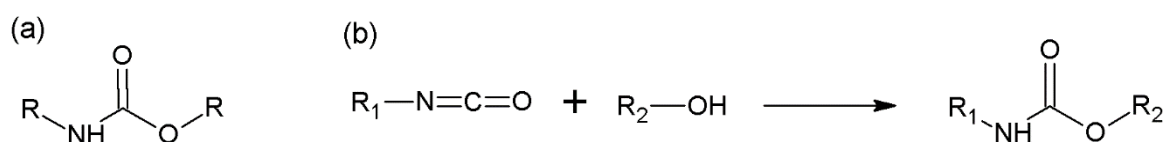


Figura 1.1 Esquemas (a) grupo funcional uretano (b) reacción entre un alcohol y un isocianato para dar un grupo uretano

La mayoría de los PUs industriales se sintetizan mediante la poliadición de poliisocianatos y macropolioses.^{3,5} Las propiedades del poliuretano están determinadas en gran parte por la naturaleza química de los reactivos con los cuales se preparará el polímero, la estequiometría de los componentes de isocianato/grupos hidroxilos y la secuencia de reacción. La elección de los catalizadores controla la selectividad de las reacciones de isocianato específicas. La selección de los materiales adicionales agregados en la formulación tales como antioxidantes, dioles de cadena corta (cuando se usan extendedores), retardantes de llama y otros (por ejemplo estabilizantes en espumas) permiten ajustar la formulación para lograr las propiedades deseadas.⁵ Por lo tanto, estos polímeros son materiales versátiles y con un creciente interés en su desarrollo y síntesis, tanto para la industria como en el ámbito académico. Los poliuretanos pueden ser utilizados para diferentes aplicaciones, tales como recubrimientos, adhesivos, selladores y elastómeros rígidos, flexibles, termoplásticos, polímeros de base acuosa, espumas rígidas y flexibles.^{3,6}

Estos materiales poliméricos se han preparado a partir de diferentes diisocianatos, polioles y extensores de cadena de diferentes tipos y mediante diferentes rutas de obtención.^{7,8} Inicialmente, la mayoría de los polioles utilizados para preparar PUs se obtuvieron a partir de fuentes de petróleo, pero las altas demandas de energía y las preocupaciones medioambientales han aumentado la necesidad de sustitutos más adecuados y respetuosos con el medio ambiente. Esto ha atraído recientemente una enorme atención comercial y académica a los recursos renovables, como los aceites vegetales. En particular, los poliuretanos, que ofrecen una amplia variedad de propiedades y son útiles en diferentes áreas de aplicaciones, pueden prepararse a partir de reactivos obtenidos a partir de recursos renovables de amplia disponibilidad.

Poliuretanos a partir de aceites vegetales

Con la finalidad de desarrollar materiales poliméricos sustentables, diferentes investigadores han sintetizado PUs utilizando como precursores aceites vegetales debido a que los precursores de origen biomásico poseen un bajo costo y producen un menor impacto ambiental comparado con los materiales derivados del petróleo.^{4,9–13}

Los aceites vegetales consisten en moléculas de triglicéridos, las cuales están compuestas por tres ácidos grasos unidos a una molécula de glicerol mediante enlaces éster.¹⁴ Estas moléculas de triglicéridos pueden contener diferentes tipos de grupos funcionales en la cadena del ácido graso, como grupos epoxy, hidroxilos, enlaces dobles carbono-carbono y grupos ésteres entre otros.

Los aceites vegetales pueden utilizarse sin modificación alguna para la obtención de poliuretanos, cuando en la molécula del aceite existen grupos hidroxilos capaces de reaccionar con los diisocianatos para dar lugar a los enlaces uretanos (ej.: aceite de ricino), o pueden ser precursores en la síntesis de dioles o polioles a través de distintas modificaciones químicas. Existen diferentes reacciones que dan lugar a la obtención de polioles a partir de aceites vegetales, tales como epoxidación y apertura del anillo, ozonólisis, y transesterificación entre otras.^{15–19}

La síntesis de diferentes PUs a partir de aceites vegetales, como los aceites de soja^{20,21}, palma^{22,23}, ricino^{24,25}, jatropha²⁶, jojoba²⁷, linaza²⁸, tung²⁹ y girasol³⁰, es un área de creciente interés académico y tecnológico por sus ventajas ambientales y económicas.

Además, la creciente conciencia con respecto a las cuestiones ambientales ha creado serias preocupaciones con respecto a la aplicación de poliuretanos convencionales a base de disolventes, particularmente debido al alto contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOCs).^{31–33} Es por ello, que de la amplia variedad de PUs que se pueden sintetizar, la

presente tesis se enfoca en la obtención de poliuretanos de base acuosa, esto es suspensiones de poliuretanos en medio acuoso.

Poliuretanos de base acuosa (WBPU)

Los trabajos de Dieterich et.al.,^{34,35} que datan de 1970 y 1981, sobre los poliuretanos de base acuosa se consideran los primeros y la inspiración en este campo. Las dispersiones de WBPU están conformadas por una fase continua, el agua, y una fase dispersa en esta última: las partículas del polímero. La estabilidad de la dispersión de poliuretano depende en gran medida del tamaño de partícula, con un tamaño medio de partícula superior a 1000 nm se produce la sedimentación de la fase discontinua.³⁶ Por otro lado, Madbourny y colaboradores determinaron que las dispersiones WBPU son estables cuando el tamaño de las partículas de PUs está entre 20 y 200 nm.³¹

Los WBPU aniónicos se sintetizan a partir de la reacción entre un poliol, un diisocianato y un ácido carboxílico hidroxilado, reactivo que incorpora funcionalidades carboxílicas a la cadena principal del prepolímero. Se pueden utilizar catalizadores e incluso dioles de bajo peso molecular como extendedores de cadena. Luego de la obtención del prepolímero, se emplea una amina terciaria para neutralizar los grupos carboxílicos dando lugar a que la partícula de PU se establezca en el agua cuando se genera la dispersión del prepolímero en dicho solvente. En la Figura 1.2 se muestra una representación esquemática de los pasos de la reacción de obtención de un WBPU a partir de un poliol, de diisocianato de isoforona (IPDI), ácido dimetilolpropiónico (DMPA) y trietilamina (TEA). El par DMPA/TEA es el comúnmente utilizado para obtener este tipo de dispersiones (en la siguiente sección se plantea un reemplazo para este ácido), mientras que el IPDI se seleccionó como diisocianato a utilizar en el desarrollo de los materiales poliméricos de la presente tesis debido a su capacidad de proporcionar poliuretanos ópticamente transparentes cuando se combinan con reactivos adecuados.³⁷

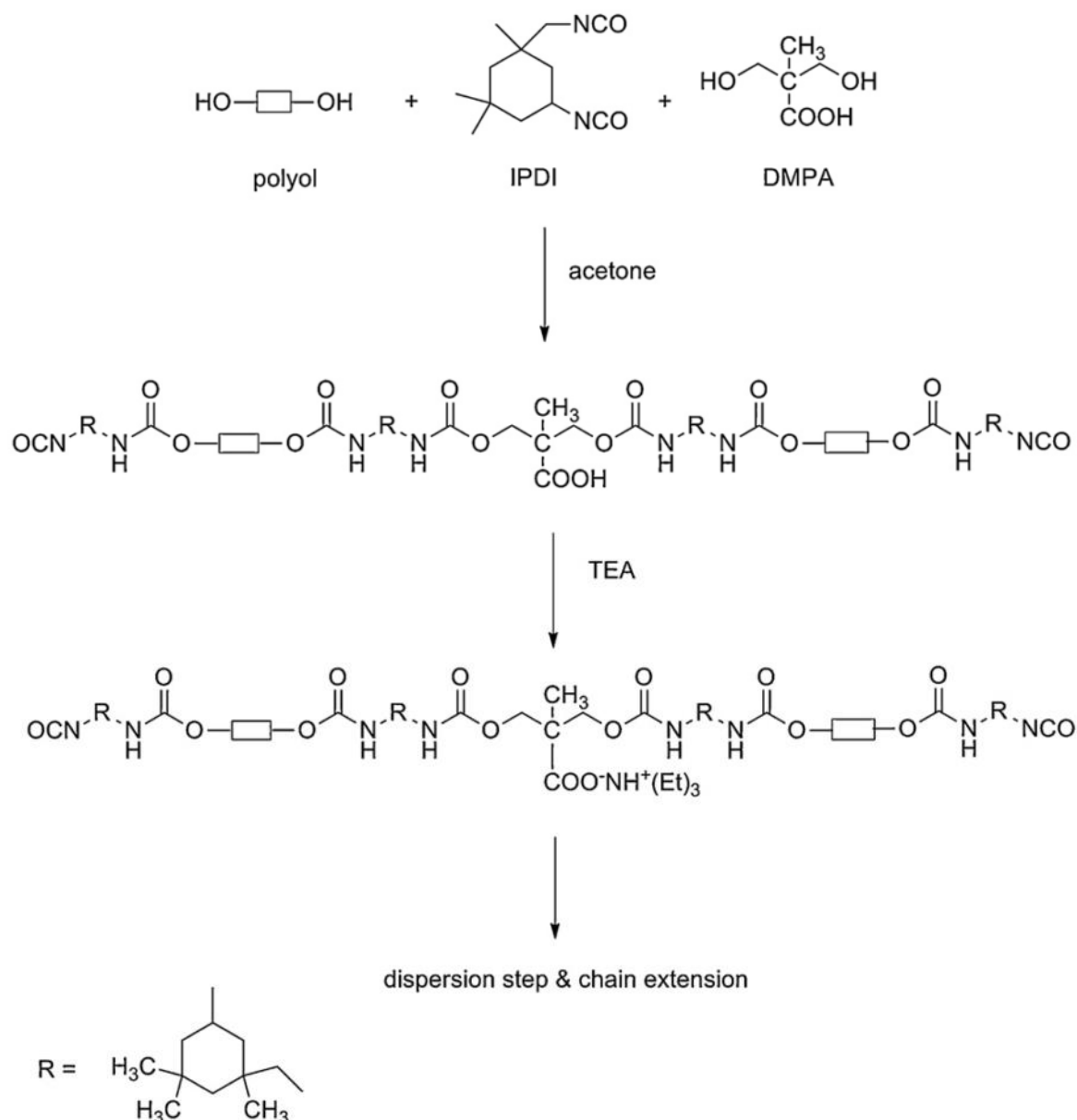


Figura 1.2 Esquema de la síntesis de una dispersión acuosa de poliuretano ³⁸ (Reimpreso de la publicación *Novel polyurethane dispersions based on renewable raw materials - Stability studies by variations of DMPA content and degree of neutralization*, vol. 76, Bullermann, J., Friebel, S., Salthammer, T. y Spohnholz, R., pag. 611, Copyright (2013) con permiso de Elsevier)

Los WBPU sintetizados en la presente tesis son denominados aniónicos debido a la utilización de DMPA como reactivo que provee el grupo funcional ionizable carboxilato a la estructura del PU. Estos grupos iónicos, actúan como emulsionantes internos que se neutralizan a partir de la adición de la TEA estabilizando la fase discontinua en agua.³⁹

Por lo tanto, las partículas de PUs se estabilizan en agua mediante la formación de dobles capas eléctricas entre los constituyentes iónicos que están químicamente unidos a la estructura del PU (-COO⁻ para los WBPU desarrollados en este trabajo), y sus contraiones

que migran a la fase acuosa alrededor de la partícula. La interferencia de las dobles capas eléctricas de diferentes partículas da como resultado la repulsión de las partículas, lo que conduce al mecanismo de estabilización de la dispersión.⁴⁰ En la Figura 1.3 se esquematiza la estructura de *core-shell* adoptada por una partícula de tamaño nanométrico de WBPU dispersa en medio acuoso. En general, el segmento que contiene grupos iónicos se ubica en la superficie que forma la cubierta, mientras que el segmento hidrófobo permanece protegido formando el núcleo dentro de la nanopartícula.^{41,42}

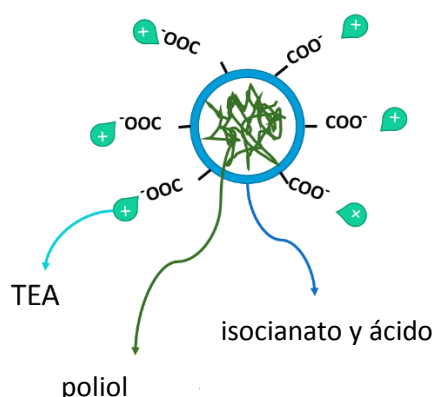


Figura 1.3 Esquema la estructura core-shell de las partículas de WBPUs

Poliuretanos de base acuosa a partir de precursores de la bio masa

Los primeros WBPU sintetizados en el ámbito académico fueron aquellos que se obtienen a partir de dioles. A medida que creció la preocupación por el medio ambiente se empezaron a reemplazar alguno de los constituyentes de estos PUs por precursores más eco-amigables. Así fue que se comenzaron a sintetizar PUs a partir de dioles biodegradables como lo es el diol policaprolactona (PCL). Posteriormente y con la finalidad de obtener WBPU que presentasen una performance similar a los basados en recursos petrolíferos, se sintetizaron dioles a partir de fuentes renovables y se formularon WBPU.⁴³⁻⁴⁵

El creciente interés en la utilización de recursos renovables biomásicos, llevó a que se comenzaran a utilizar aceites naturales, entre ellos y en especial los aceites vegetales. En particular, el aceite de ricino (CO) es ideal para la producción de PU debido a la presencia de grupos hidroxilo en su estructura química que son capaces de reaccionar con isocianatos dando lugar a la formación de enlaces uretano sin ninguna modificación previa.¹³ Al igual que todos los aceites vegetales, el CO tiene las ventajas de la baja toxicidad y alta disponibilidad como recurso renovable. Diferentes autores han utilizado este aceite vegetal para sintetizar WBPU.^{24,31,46-49} Mientras que Gao y colaboradores utilizaron aceite de ricino y PEG como precursores que aportan grupos OH para formular un WBPU elastomérico biocompatible,

Panda y col. desarrollaron WBPU's a partir de CO, IPDI y DMPA y determinaron que las propiedades obtenidas para estos materiales son similares a las obtenidas a partir de recursos derivados del petróleo. Este grupo de trabajo también llevó a cabo el desarrollo de una serie de WBPU's formulados con los mencionados reactivos y la inclusión de nanoarcilla, Closite 30B, para la obtención de recubrimientos, observando una mejora en las propiedades de los materiales compuestos en comparación con el material sin reforzar.

Como se mencionó con anterioridad, en la síntesis de WBPU aniónicos, el reactivo comúnmente utilizado que contribuye con grupos carboxílicos es el DMPA. En la presente tesis doctoral, un reactivo biogénico, ácido tartárico (TA), se utilizó en su reemplazo, con el objetivo de obtener un material final con mayor porcentaje de carbono proveniente de la biomasa.

El TA se puede obtener como un subproducto del procesamiento de uvas para la obtención de vino, y su incorporación en la formulación ofrece el potencial de aumentar el porcentaje de reactivos obtenidos de la biomasa en los WBPU's sintetizados.^{50,51} Por esta razón, TA, un reactivo barato, natural y de fácil acceso,⁵² se ha utilizado en la preparación de derivados de tartrato, que luego se utilizaron para formular PU's.⁵²⁻⁵⁵ Kizuka e Inoue utilizaron este ácido dicarboxílico de origen natural como precursor para obtener diferentes poliuretanos elástoméricos quirales a partir de MDI y tres diferentes dioles sintéticos.⁵⁶ Por otro lado, el uso de este ácido en la síntesis de WBPU ha sido considerado por algunos autores, como Gündüz y Gafarogullari.⁵⁷ Dichos autores prepararon un WBPU usando un triol, diisocianato de tolueno (TDI), TEA y etilendiamina, y compararon el uso de TA y DMPA como ácidos carboxílicos. Sin embargo, en ese caso, usaron un triol sintético, mientras que en el presente trabajo de tesis, se plantea la utilización de TA para desarrollar WBPU's sintetizados a partir de aceite vegetal, para lograr así un contenido más alto de reactivos provenientes de la biomasa.

Refuerzos

Siguiendo con la estrategia de producir materiales respetuosos del medio ambiente se plantea la utilización de diferentes tipos de celulosas con la finalidad de mejorar las propiedades térmicas, mecánicas, dinámico-mecánicas y de resistencia al agua y aumentar también el porcentaje de carbonos de origen renovable dentro del material final.

La incorporación de celulosa como refuerzo de la WBPU ya ha sido aplicada por algunos autores que extrajeron nanocristales de celulosa (CNC) a partir de celulosa microcristalina, fibra de lino, madera (entre otras fuentes) para reforzar diferentes tipos de WBPU's. En

general, los CNC muestran una buena interacción interfacial con los PUs debido a la capacidad de formar fuertes enlaces de hidrógeno, lo que permite una mejor dispersión de las partículas. Dependiendo de las interacciones interfaciales y, en algunos casos, de su efecto sobre la separación de fases, la incorporación de estas partículas puede dar lugar a cambios notables en las propiedades finales de los compuestos.^{42,43,46,58-60}

Bio-refuerzo: nanocelulosa

La celulosa es el biopolímero más abundante de la tierra con una producción anual de más de 7.5×10^{10} ton.⁶¹ Este biopolímero es el constituyente principal en grandes plantas y algunos animales (tunicados) e incluso es sintetizado por bacterias.⁶² La celulosa está formada por una cadena lineal compuesta por unidades de glucosa enlazadas entre sí por enlaces β -1,4-glicosídicos, formados entre los átomos de carbono ubicados en las posiciones 1 y 4 de las unidades de glucosa adyacentes (Figura 1.4). Cada unidad de glucosa presenta tres grupos hidroxilo (uno primario y dos secundarios) que son capaces de interactuar formando puentes de hidrógeno intra- e inter-moleculares con cadenas de celulosa adyacentes, formando así microfibrillas.

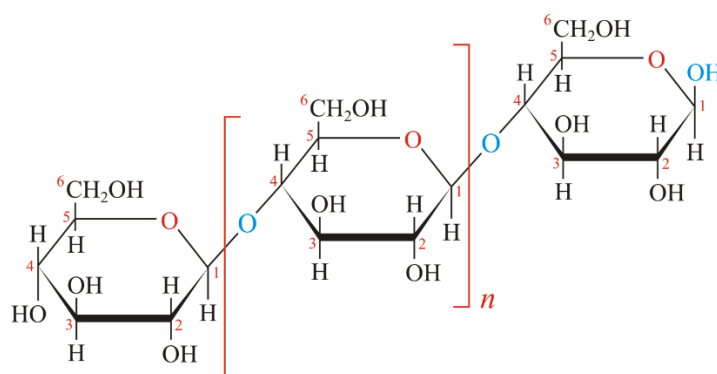


Figura 1.4 Estructura de la celulosa ⁶³

Cualquier nuevo avance científico trae consigo la aparición de gran cantidad de nueva terminología que en un principio puede resultar confusa. En el campo específico de las mediciones, el prefijo "nano" significa una billonésima parte (10^{-9}) del total considerado. Cuando se habla de nanofibras, nanotubos, nanopartículas, nanowhiskers, etc., se habla de objetos con dimensiones que están dentro de la nanoescala, menos de 100 nanómetros en al menos una dimensión. La multidisciplinaria aplicabilidad de la celulosa hizo que en los diferentes campos de estudio se utilicen diferentes términos para los mismos productos. En Junio de 2011 la comunidad internacional de expertos que trabaja con celulosa, acordaron y definieron la terminología para definir a los diferentes tipos de nanocelulosas que se pueden

obtener de las plantas.⁶⁴ Por ejemplo, las nanofibrillas de celulosa (*cellulose nanofibrils*, CNFs) y los nanocristales de celulosa (*cellulose nanocrystals*, CNCs) se encuentran dentro de lo que denominaron *cellulose nano-objects*. Mientras que la terminología *cellulose microfibril* (CMF) es aquella celulosa que se obtiene mediante tratamiento mecánico de madera o de fibras de plantas, generalmente denominada como celulosa microfibrilar (MFC, *microfibrillated cellulose*).

En la presente tesis se utiliza celulosa microcristalina (MCC) para obtener nanocristales de celulosa (CNC) y se utiliza celulosa microfibrilar (MFC), sin tratar químicamente para formular compuestos. Con el mismo propósito se utiliza celulosa bacterial (CB).

La nanocelulosa se puede obtener a través de dos vías: *bottom-up* por biosíntesis o *top-down* por desintegración de los materiales vegetales. Mediante esta última vía, se realiza la producción de los nanocristales de celulosa, como se describe a continuación.⁶⁵

Las fibras de celulosa se componen de conjuntos de microfibrillas, que forman varillas delgadas relativamente flexibles (Figura 1.5). Mediante un tratamiento con ácidos fuertes, las regiones amorfas de las microfibrillas son preferencialmente degradadas, de modo que el sólido remanente consiste en “nanocristales de celulosa”. La longitud es más corta que la de las microfibrillas, resultando de unos pocos cientos de nanómetros para los nanocristales de madera o de algodón de celulosa hasta de unas pocas micras los de origen animal (tunicados). También son más delgadas que las microfibrillas y su diámetro es del orden de 5-20 nm. Estos nanocristales son muy polares y se atraen entre sí por puentes de hidrógeno.⁶⁶ Dichos enlaces juegan un papel importante en la dirección del arreglo cristalino y también gobiernan las propiedades físicas de la celulosa.⁶⁷ Los CNC que se utilizaron en esta tesis se obtuvieron mediante la vía *top-down*, así como la celulosa microfibrilar que se obtuvo a partir del tratamiento mecánico de fuentes de celulosa tales como maderas o fibras de plantas.

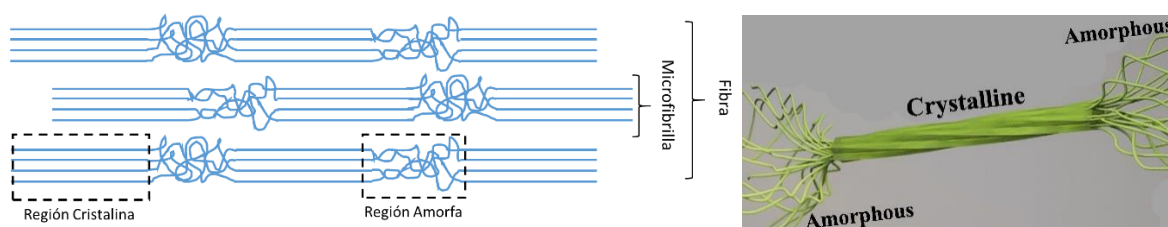


Figura 1.5 (a) Obtención de CNC a partir de fibras de celulosa (b) esquema de un nanocristal de celulosa⁶⁸ (Reimpreso de la publicación *Colloidal aspects of Janus-like hairy cellulose nanocrystalloids*, Sheikhi, A. y van de Ven, T.G.M., Copyright (2017) con el permiso de Elsevier)

El tercer tipo de celulosa utilizada como bio-refuerzo en la presente tesis es la celulosa bacteriana (CB). Este tipo como su nombre lo indica, se obtiene mediante la vía *bottom-up* por biosíntesis a partir de la utilización de diferentes tipos de bacterias y de diferentes tipos de medios de cultivo (material necesario para alimentar las bacterias y que produzcan CB). Durante la síntesis de celulosa bacteriana (BC), las moléculas de celulosa se sintetizan en el interior de la célula bacteriana y se forman nanofibrillas de 2 - 4 nm de diámetro a través de la extrusión de celulosa a partir de los poros de la bacteria (complejos terminales), que finalmente se agregan en forma de microfibrillas en forma de cinta de aprox. 80 x 4 nm (Figura 1.6).⁶⁹⁻⁷¹

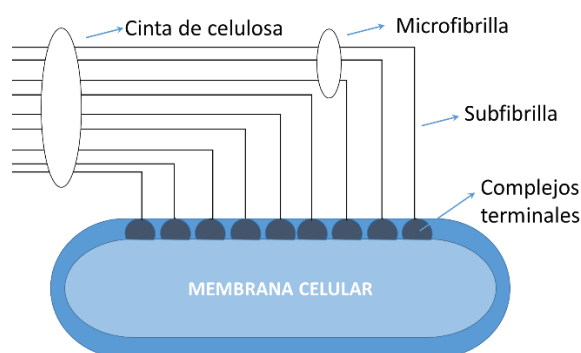


Figura 1.6 Generación de las películas por parte del microorganismo

Los materiales compuestos formulados a partir de CB pueden generarse a partir de componentes solubles e inocuos adicionados a los medios de cultivo que son atrapados en las fibrillas durante su formación (*in situ*).⁷² La técnica de formación *in situ* en medios de cultivos estáticos es compleja. Los componentes agregados suelen decantarse por lo que no se logra una dispersión adecuada durante la formación de las películas, también pueden interferir otros factores como el pH del medio.

La segunda metodología de obtención de materiales compuestos a partir de CB es la metodología *ex situ*. La película de CB se impregna con el material polimérico en estado líquido y luego se realiza un conformado. Se pueden llevar a cabo modificaciones superficiales de la película de CB con la finalidad de facilitar el proceso de impregnación del polímero seleccionado para formar el material compuesto y así aumentar la afinidad refuerzo/matriz. Este estudio de la obtención de materiales compuestos a partir de CB por la técnica *ex situ* a partir de matrices termorrígidas basadas en recursos renovables se llevó a cabo en el INTEMA por la Dra. Diana Marín durante el desarrollo de su tesis doctoral.⁷³

Aplicación de los materiales formulados

La industria de recubrimientos es una de las más reguladas del mundo, por lo que en los últimos 40 años, los productores se han visto forzados a adoptar tecnologías sin solventes o de bajo contenido en solventes, una tendencia que continuará o se intensificará en el futuro. En la siguiente figura se presenta la producción mundial de pinturas y recubrimientos (Figura 1.7).⁷⁴

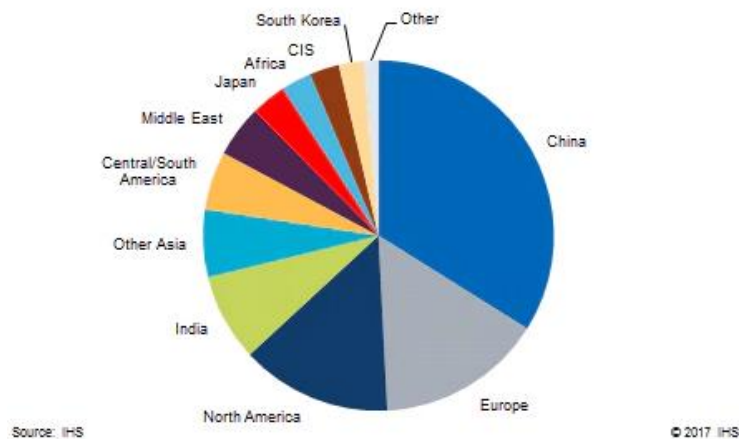


Figura 1.7 Producción mundial de pinturas y recubrimientos en 2016

Los recubrimientos cumplen dos funciones principales: decoración y protección. El 45 % de los recubrimientos que se producen a escala mundial es utilizado con la finalidad de decorar y proteger construcciones que van desde hogares hasta fábricas. El 40 % de los recubrimientos se utilizan en productos industriales y se denominan recubrimientos para acabado de productos. El porcentaje restante de los recubrimientos son los llamados recubrimientos de uso especial, como por ejemplo recubrimientos de alto rendimiento para la utilización como protección de equipos industriales o embarcaciones marinas entre otros.⁷⁴

Durante los próximos años, las regulaciones en contaminación del aire continuarán siendo una fuerza impulsora detrás de la adopción de nuevas tecnologías de recubrimientos. La industria de recubrimientos es uno de los mayores consumidores de solventes, que en su mayoría se derivan de materias primas petroquímicas. La industria de recubrimientos también utiliza una cantidad considerable de materias primas no petroquímicas, como pigmentos y aditivos, la porción de las materias primas de estas características es aproximadamente un tercio.⁷⁴

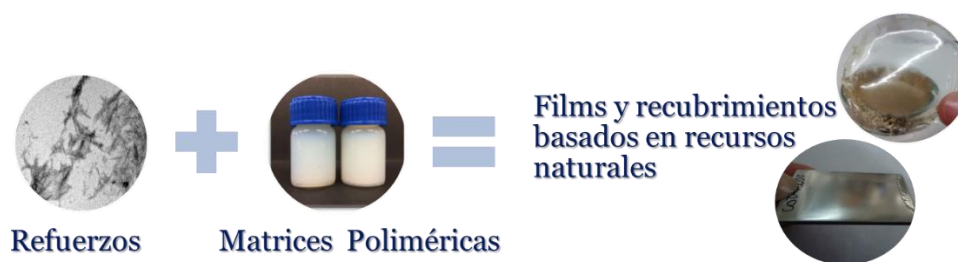
Diferentes tipos de nanocargas se pueden adicionar a las formulaciones de los recubrimientos con la finalidad de modificar propiedades específicas (por ejemplo, rayado, desgaste, corrosión y resistencia a los rayos UV) en aplicaciones altamente especializadas.⁷⁴

Es dentro de este contexto donde los WBPU's desarrollados en este trabajo de tesis presentan una potencialidad interesante para su utilización como recubrimientos: presentan un alto porcentaje de materias derivadas de la biomasa, el solvente en el que se encuentra disperso el PU es agua y se pueden utilizar diferentes nanocargas para mejorar las propiedades finales del recubrimiento.

Objetivos

Objetivo general

El objetivo general de la presente tesis es el desarrollo de materiales poliméricos amigables con el medio ambiente. Los materiales poliméricos estudiados se componen de una matriz polimérica sintetizada a partir de recursos biomásicos y con bajo contenido de VOCs, y un refuerzo de origen biogénico como lo es la celulosa. A partir de los materiales compuestos formulados se prepararán films y se evaluará la utilización de los mismos como recubrimientos.



Objetivos particulares

El objetivo principal de la tesis fue el desarrollo de un WBPU con alto contenido de material de origen biogénico. Esto se llevó a cabo en una primera etapa mediante el uso de un diol derivado de aceite de ricino, para luego utilizar este mismo aceite sin modificar como polioli proveniente de fuente renovable. Adicionalmente se realizó el reemplazo del ácido carboxílico dihidroxilado por uno obtenido de recursos renovables.

Dentro de los objetivos particulares se consideró el uso de diferentes refuerzos biobasados: *i)* se utilizó MFC para formular materiales compuestos a partir de los WBPU obtenidos de los dioles y se estudió el efecto que produce la celulosa incorporada en las matrices derivadas de dioles con diferente estructura molecular y diferente afinidad con el refuerzo; *ii)* se comparó el desempeño de los materiales compuestos obtenidos a partir de un WBPU sintetizado a partir de aceite de ricino, y usando como refuerzo CB o CNC; *iii)* se utilizó CNC como material de refuerzo de los WBPU formulados incorporando TA, tanto para los films como para los recubrimientos, con el objeto de obtener materiales con propiedades ajustables según la formulación.

Referencias

- 1 J. M. Buist and A. Lowe, *Ann. Occup. Hyg.*, 1965, **8**, 143–162.
- 2 M. Ionescu, *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethane*, Rapra Technology Limited, 2005.
- 3 G. Avar, U. Meier-Westhues, H. Casselmann and D. Achten, *Polyurethanes*, 2012, vol. 10.
- 4 T. F. Garrison and M. R. Kessler, in *Bio-based Plant Oil Polymers and Composites*, Elsevier Inc., 2016, pp. 37–54.
- 5 H. W. Engels, H. G. Pirkl, R. Albers, R. W. Albach, J. Krause, A. Hoffmann, H. Casselmann and J. Dormish, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2013, **52**, 9422–9441.
- 6 J. Akindoyo, M. D. h. Beg, S. Ghazali, M. R. Islam, N. Jeyaratnam and A. R. Yuvaraj, *R. Soc. Chem. Adv.*, 2016, **6**, 114453–114482.
- 7 H. Janik, M. Sienkiewicz and J. Kucinska-Lipka, *Polyurethanes*, 2014.
- 8 Y. Ye and Q. Zhu, *Mater. Sci. Mater. Rev.*, 2017, **1**, 1–8.
- 9 G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galià and V. Cádiz, *Mater. Today*, 2013, **16**, 337–343.
- 10 D. P. Pfister, Y. Xia and R. C. Larock, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 703–717.
- 11 S. Miao, P. Wang, Z. Su and S. Zhang, *Acta Biomater.*, 2014, **10**, 1692–1704.
- 12 Z. S. Petrovic, *Polym. Rev.*, , DOI:10.1080/15583720701834224.
- 13 C. Zhang, T. F. Garrison, S. A. Madbouly and M. R. Kessler, *Prog. Polym. Sci.*, , DOI:10.1016/j.progpolymsci.2016.12.009.
- 14 S. N. Khot, J. J. Lascala, E. Can, S. S. Morye, G. I. Williams, G. R. Palmese, S. H. Kusefoglu and R. P. Wool, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, **82**, 703–723.
- 15 G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galià and V. Ca, 2010, 2825–2835.
- 16 Z. S. Petrović, *Contemp. Mater.*, 2010, **1**, 39–50.
- 17 N. Karak, *Vegetable oil-based polymers. Properties, processing and applications*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2012.
- 18 P. K. S. Pillai, S. Li, L. Bouzidi and S. S. Narine, *Ind. Crop. Prod.*, 2016, **84**, 205–223.
- 19 M. A. Mosiewicki and M. I. Aranguren, *Eur. Polym. J.*, 2013, **49**, 1243–1256.
- 20 S. Miao, S. Zhang, Z. Su and P. Wang, 2012, 1–8.
- 21 D. Ji, Z. Fang, W. He, Z. Luo, X. Jiang, T. Wang and K. Guo, *Ind. Crop. Prod.*, 2015, **74**, 76–82.
- 22 S. Chuayjuljit, A. Maungchareon and O. Saravari, *J. Reinf. Plast. Compos.*, 2010, **29**, 218–225.
- 23 X. Zhou, M. M. Sain and K. Oksman, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2016, **83**, 56–62.
- 24 S. S. Panda, B. P. Panda, S. Mohanty and S. K. Nayak, *J. Coatings Technol. Res.*, 2017, **14**, 377–394.
- 25 A. F. Sousa, M. Matos, R. J. B. Pinto, C. S. R. Freire and A. J. D. Silvestre, *Cellulose*, 2014, **21**, 1723–1733.
- 26 S. Saalah, L. C. Abdullah, M. M. Aung, M. Z. Salleh, D. R. Awang Biak, M. Basri and E. R. Jusoh, *Ind. Crops Prod.*, 2015, **64**, 194–200.
- 27 C. Mokhtari, F. Malek, S. Caillol and C. Negrell, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, , DOI:10.1002/ejlt.201700414.
- 28 T. Calvo-Correas, M. a. Mosiewicki, M. A. Corcuera, A. Eceiza and M. I. Aranguren, *J. Renew. Mater.*, 2015, **3**, 3–13.
- 29 G. Soto, A. Castro, N. Vechiatti, F. Iasi, A. Armas, N. E. Marcovich and M. A. Mosiewicki, *Polym. Test.*, 2017, **57**, 42–51.
- 30 B. Das, U. Konwar, M. Mandal and N. Karak, *Ind. Crop. Prod.*, 2013, **44**, 396–404.
- 31 S. A. Madbouly, Y. Xia and M. R. Kessler, *Macromolecules*, 2013, **46**, 4606–4616.
- 32 S. Gogoi and N. Karak, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2014, **2**, 2730–2738.
- 33 K. L. Noble, *Prog. Org. Coatings*, 1997, **32**, 131–136.
- 34 D. Dieterich, W. Keberle and H. Witt, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 1970, **9**, 40–50.
- 35 D. Dieterich, *Prog. Org. Coatings*, 1981, **9**, 281–340.
- 36 M. V. Ebrahimi, M. Barikani, S. Mohammad and S. Mohaghegh, *Iran. Polym. J.*, 2006, **15**, 323–330.
- 37 I. Polus, *Eur. J. Wood Wood Prod.*, 2003, **61**, 238–240.
- 38 J. Bullermann, S. Friebel, T. Salthammer and R. Spohnholz, *Prog. Org. Coatings*, 2013, **76**, 609–615.
- 39 D. K. Chattopadhyay and K. V. S. N. Raju, *Prog. Polym. Sci.*, 2007, **32**, 352–418.
- 40 B. K. Kim, *Colloid Polym. Sci.*, 1996, **274**, 599–611.
- 41 K. Mequanint and R. Sanderson, *Eur. Polym. J.*, 2006, **42**, 1145–1153.
- 42 a. Santamaría-Echart, A. Arbelaiz, a. Saralegi, B. Fernández-d'Arlas, a. Eceiza and M. . Corcuera, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2015, **482**, 554–561.

- 43 V. Hormaiztegui, V. L. Mucci, A. Santamaria-Echart, M. A. Corcuera, A. Eceiza and M. I. Aranguren, *J. Appl. Polym. Sci.*, DOI:10.1002/app.44207.
- 44 G. Mondragon, A. Santamaria-Echart, M. E. V. Hormaiztegui, A. Arbelaiz, C. Peña-Rodriguez, V. Mucci, M. Corcuera, M. I. Aranguren and A. Eceiza, *J. Polym. Environ.*, 2017, **0**, 1–12.
- 45 J. M. Buffa, G. Mondragon, M. A. Corcuera, A. Eceiza, V. Mucci and M. I. Aranguren, *Eur. Polym. J.*, 2018, **98**, 116–124.
- 46 Z. Gao, J. Peng, T. Zhong, J. Sun, X. Wang and C. Yue, *Carbohydr. Polym.*, 2012, **87**, 2068–2075.
- 47 Y. Xia and R. C. Larock, *Macromol. Rapid Commun.*, 2011, **32**, 1331–1337.
- 48 H. Fu, Y. Wang, X. Li and W. Chen, *Compos. Sci. Technol.*, 2016, **126**, 86–93.
- 49 S. S. Panda, B. P. Panda, S. Mohanty and S. K. Nayak, *Green Process Synth.*, 2016, **6**, 341–351.
- 50 F. Lena do Nascimento Silva, E. M. Schmidt, C. L. Messias, M. N. Eberlin and A. C. Helena Frankland Sawaya, *Anal. Methods*, 2015, **7**, 53–62.
- 51 Y. Soyer, N. Koca and F. Karadeniz, *J. Food Compos. Anal.*, 2003, **16**, 629–636.
- 52 G. Rokicki, P. Rakoczy, P. Parzuchowski and M. Sobiecki, *Green Chem.*, 2005, **7**, 529.
- 53 R. Marín, A. Martínez de Ilarduya and S. Muñoz-Guerra, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2009, **47**, 2391–2407.
- 54 N. Kuramoto, M. Sakamoto, J. Komiyama and T. Iijima, 1984, **29**, 977–983.
- 55 C. F. Chen, Q. Su, Y. M. Chen and F. Xi, *Chinese J. Polym. Sci. (English Ed.)*, 1999, **17**, 371–373.
- 56 K. Kizuka and S. I. Inoue, *J. Org. Polym. Mater.*, 2016, **6**, 38–52.
- 57 G. Gündüz and M. Gafarogullari, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, **80**, 604–612.
- 58 X. Cao, C. Xu, Y. Wang, Y. Liu, Y. Liu and Y. Chen, *Polym. Test.*, 2013, **32**, 819–826.
- 59 A. Santamaria-Echart, L. Ugarte, C. García-astrein, A. Arbelaiz, M. A. Corcuera and A. Eceiza, *Carbohydr. Polym.*, 2016, **151**, 1203–1209.
- 60 A. Santamaria-Echart, L. Ugarte, A. Arbelaiz, N. Gabilondo, M. A. Corcuera and A. Eceiza, *Eur. Polym. J.*, 2016, **76**, 99–109.
- 61 Y. Habibi, L. A. Lucia and O. J. Rojas, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 3479–3500.
- 62 B. Braun, J. R. Dorgan and J. P. Chandler, *Biomacromolecules*, 2008, **9**, 1255–1263.
- 63 KTF-Split, Cellulose, <https://glossary.periodni.com/glossary.php?en=cellulose>.
- 64 C. Walker, *Pap. 360*, 2012, 8–13.
- 65 S. Bagheri, N. M. Julkapli and N. Mansouri, in *Handbook of Composites from Renewable Materials*, ed. M. K. T. and M. R. K. Vijay Kumar Thakur, Scrivener Publishing LLC 523, 2017, vol. 7, pp. 523–556.
- 66 N. E. Marcovich, M. L. Auad, N. E. Bellesi, S. R. Nutt and M. I. Aranguren, *J. Mater. Res.*, 2006, **21**, 870–881.
- 67 M. J. John and S. Thomas, *Carbohydr. Polym.*, 2008, **71**, 343–364.
- 68 A. Sheikhi and T. G. M. van de Ven, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2017, **29**, 21–31.
- 69 A. Vazquez, M. L. Foresti, P. Cerrutti and M. Galvagno, *J. Polym. Environ.*, 2013, **21**, 545–554.
- 70 R. Jonas and L. F. Farah, *Polym. Degrad. Stab.*, 1998, **59**, 101–106.
- 71 I. Sulaeva, U. Henniges, T. Rosenau and A. Potthast, *Biotechnol. Adv.*, 2015, **33**, 1547–1571.
- 72 M. A. Osorio, D. Restrepo, J. A. Velásquez-Cock, R. O. Zuluaga, U. Montoya, O. Rojas, P. F. Gañán, D. Marin and C. I. Castro, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2014, **25**, 1607–1613.
- 73 D. C. M. Quintero, Universidad Nacional de Mar del Plata, 2017.
- 74 I. MARKIT, Paints and Coatings Industry Overview, <https://ihsmarkit.com/products/paint-and-coatings-industry-chemical-economics-handbook.html>.

CAPITULO 2

EXPERIMENTAL

DESCRIPCIÓN BREVE

En este capítulo se describen los materiales utilizados durante el desarrollo de la tesis y se detallan las técnicas experimentales llevadas a cabo para la caracterización de los materiales poliméricos formulados y los materiales compuestos derivados de ellos.

TABLA DE CONTENIDOS

Materiales	2.1
Refuerzos	2.1
Materiales poliméricos	2.1
Descripción de metodologías de obtención de películas y recubrimientos	2.4
Obtención de las películas (<i>films</i>)	2.4
Obtención de recubrimientos	2.4
Descripción de técnicas de caracterización y equipos utilizados	2.6
Determinaciones analíticas	2.6
Número de oxhidrilos	2.6
Valor ácido	2.7
Valor de yodo	2.8
Espectroscopías	2.9
Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	2.9
Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones (^1H NMR)	2.10
Cromatografía de exclusión por tamaños (SEC)	2.10
Difracción de rayos X	2.11
Difractometría de Rayos X (XRD)	2.11
Propiedades ópticas	2.11
Dispersión de luz dinámica (DLS)	2.11
Análisis cualitativo de birrefringencia	2.12
Microscopías	2.13
Óptica de transmisión (TOM)	2.13
Electrónica de Barrido (SEM)	2.13
De fuerza atómica (AFM)	2.14
Ensayos Térmicos	2.15
Análisis termo-gravimétrico (TGA)	2.15
Calorimetría diferencial de Barrido (DSC)	2.16
Ensayos reológicos	2.17
Viscosidad de las suspensiones a utilizarse como recubrimientos	2.17
Análisis dinámico-mecánico (DMA) de los films de WBPU	2.17
Ensayos mecánicos	2.19
Ensayos de tracción uniaxial de films	2.19
Ensayos realizados sobre los recubrimientos en placas de aluminio	2.21
Determinación del espesor de los recubrimientos	2.21
Determinación del ángulo de contacto estático	2.22
Ensayos de rugosidad de la superficie	2.23
Ensayos de nanoindentación y nanorayado	2.23
Ensayos de adhesión del recubrimiento al sustrato	2.25
Referencias	2.26

Materiales

En esta sección se presentan los materiales de partida utilizados. Cuando se trata de materiales obtenidos en el laboratorio se reserva la discusión de los métodos de obtención y caracterización para los capítulos específicos.

Refuerzos

Se utilizaron diferentes tipos de celulosa como refuerzo de las matrices poliméricas sintetizadas:

- Celulosa microfibrilar (MFC) provista por la Universidad de Maine.¹ La utilización de este refuerzo fue posible gracias a la colaboración con el Grupo Materiales & Tecnologías de la Universidad del País Vasco y se utilizó sin modificación química.
- Nanocristales de celulosa (CNC) obtenidos en nuestro laboratorio a partir de la hidrólisis ácida de celulosa microcristalina en polvo (MCC, 98 % pureza, Sigma-Aldrich) utilizando ácido sulfúrico (98 % p/v, Anedra). La diálisis de la suspensión de cristales se realizó usando tubos de diálisis Spectra/Por Standard RC y agua bidestilada.
- Celulosa bacteriana (CB) provista por el Dr. Pablo Stefani y la Dra. Diana Marín. La obtención de CB se llevó a cabo a partir de la cepa *Gluconacetobacter medellinensis* sp. nov., que fue aislada a partir de vinagre de uso alimentario y adquirido en Medellín-Colombia². Así mismo, se utilizó el medio de cultivo comercial H&S (2 % p/v glucosa, 0.5 % p/v, peptona, 0.5 % p/v extracto de levadura, 0.27 % p/v, Na_2HPO_4). La obtención de este refuerzo formó parte de los trabajos llevados a cabo durante la tesis doctoral de la Dra. Diana Marín³.

En el **Capítulo 3** se describe en detalle la síntesis de los nanocristales de celulosa y discuten las propiedades de los tres refuerzos utilizados en el desarrollo de la presente tesis.

Materiales poliméricos

Todos los poliuretanos de base acuosa desarrollados se sintetizaron a partir de diisocianato de isoforona (IPDI, 98 % pureza, Sigma-Aldrich) y trietilamina (TEA, 99 % pureza, Sigma-Aldrich), ambos reactivos se utilizaron sin modificación.

Cuando se necesitó de un catalizador para acelerar la reacción de polimerización, el utilizado fue el dilaurato de dibutilestano (DBTDL, 95 % pureza, Sigma-Aldrich) agregado en un 1 %

en peso con respecto a la masa total de los reactivos. Así mismo, para disminuir la viscosidad de la mezcla de reacción durante la síntesis se utilizó acetona (P.a., Sigma-Aldrich) y N,N-dimetilformamida (DMF, P.a. Sigma-Aldrich) se utilizó como disolvente de los ácidos carboxílicos cuando se utilizó aceite de ricino en la síntesis de los PUs.

Para la síntesis de los poliuretanos se usaron variados precursores que aportan grupos OH. En primera instancia se utilizaron dioles, uno de origen sintético y biodegradable (policaprolactona diol, PCL, Sigma-Aldrich) y un diol proveniente de la biomasa, derivado del aceite de ricino (denominado CO1, número OH 85 mg de KOH/g de CO1). La estructura química y el peso molecular promedio en número (Mn) de estos macrodioles se reporta en la Tabla 2.1.

La determinación de la estructura química y del peso molecular del diol CO1 fue previamente realizada por Saralegi et al.⁴ y la utilización de este diol fue posible gracias a la colaboración con el Grupo Materiales & Tecnologías de la Universidad del País Vasco.

Ambos macrodioles se secaron utilizando un rotavapor a 60 °C por 12 horas.

Tabla 2.1 Características de los dioles utilizados

Estructura química	Mn	Diol
	1250	PCL
	1320*	CO1

*Estimado a partir de la estructura química (basada en estudios NMR) y los resultados de titulaciones (ASTM D 4274-05 método A).⁴

En una segunda instancia, con el objetivo de aumentar el porcentaje de reactivos provenientes de la biomasa, se utilizó un aceite vegetal que contiene en su estructura química grupos OH. Dicho aceite vegetal es el aceite de ricino (CO, Parafarm®, número OH = 177.21 mg de KOH/g de CO, valor de iodo = 82.36 g I₂/100 g de acuerdo con el método Wijs⁵, f = 2.9). Con este precursor, secado en rotavapor a 60 °C, se sintetizaron cuatro poliuretanos de base acuosa.

CAPITULO 2

Con el objetivo de lograr la estabilización del polímero en agua, se utilizaron dos tipos de ácidos carboxílicos: el comúnmente empleado para este tipo de poliuretanos: ácido dimetilolpropiónico (DMPA, 98 % pureza, $f = 2$ grupos OH, $f = 1$ grupos -COOH, Sigma-Aldrich) y uno derivado de fuentes renovables el ácido tartárico (TA, 98 % pureza, $f = 2$ grupos OH, $f = 2$ grupos -COOH, Bio-Pack S.R.L.) ambos se secaron en estufa de vacío previamente a su utilización. La estructura química de estos reactivos se reporta en la Figura 2.1 junto con la estructura química del aceite de ricino.

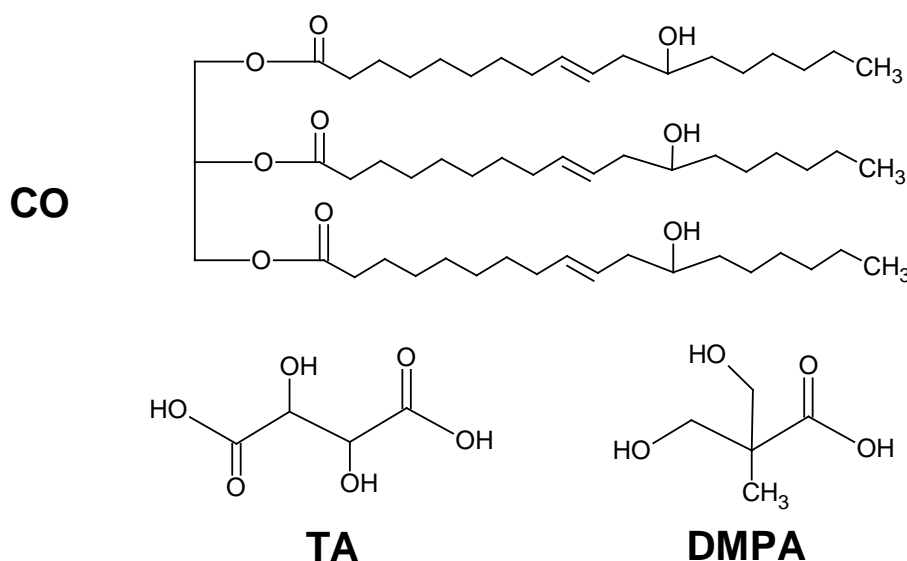


Figura 2.1 Estructura química de los ácidos carboxílicos y del aceite de ricino (CO)

En el **Capítulo 4** se detallan las condiciones de reacción de las seis matrices desarrolladas y la caracterización de cada una de ellas. En la Figura 2.2 se presenta un esquema con la nomenclatura de las diferentes matrices sintetizadas (una matriz a partir de PCL, una matriz a partir de CO1 y cuatro matrices obtenidas a partir de CO). La caracterización de las matrices WBPU1 y WBPU2 y la síntesis de la matriz polimérica WBPU2 se llevó a cabo durante la estadía en el exterior (Universidad del País Vasco).

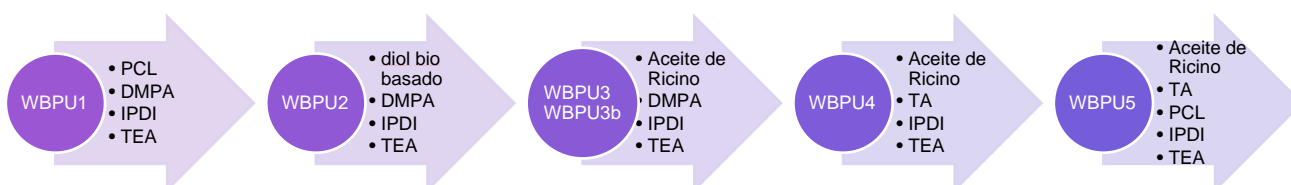


Figura 2.2 Nomenclatura de las matrices formuladas

Descripción de metodologías de obtención de películas y recubrimientos

Obtención de las películas (*films*)

Los films de las diferentes matrices, o de los materiales compuestos formulados a partir de las mismas, se obtienen mediante la técnica de evaporación de solvente o *casting* de las soluciones. En la Figura 2.3 se esquematiza la técnica utilizada.

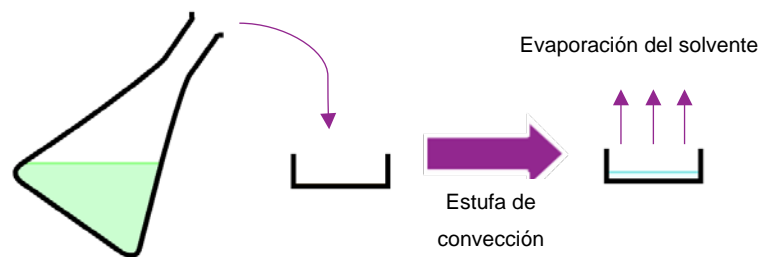


Figura 2.3 Esquema del proceso de casting

Comúnmente este tipo de técnica involucra un paso adicional, que es la disolución del polímero en un solvente a fin de formar una solución homogénea del polímero. Debido a que los materiales poliméricos obtenidos durante el desarrollo de esta tesis son dispersiones de partículas de poliuretano en medio acuso, este paso no es necesario.

La solución de material polimérico o, en este caso, la dispersión de WBPU, se vierte en moldes recubiertos con papel autoadhesivo-antiadherente (en caras opuestas, Teflón®). A continuación, se fijan las condiciones de evaporación de solvente para dar lugar a la formación del film. La temperatura y la duración de esta etapa son diferentes para cada sistema y cada molde y dependerá de la superficie del molde y de la cantidad y tipo de solvente a evaporar.

Obtención de recubrimientos

Dos de las matrices poliméricas desarrolladas y sus nanocompuestos formulados a partir de CNC, se utilizaron como recubrimiento de placas de aluminio (aluminio 6063-T6). Las placas como sustrato tienen una dimensión de 4,5 cm por 2,5 cm y un espesor de 2 mm. Con el fin de obtener una superficie pareja, las probetas se lijaron con lijas al agua #1000 y luego se

CAPITULO 2

realizó sobre las placas un pulido mecánico con paño y suspensión de alúmina con granulometría 0,3 micrones.

La metodología empleada para recubrir las probetas es recubrimiento por inmersión o *dip coating*. En la Figura 2.4 se esquematizan las diferentes etapas de esta técnica.

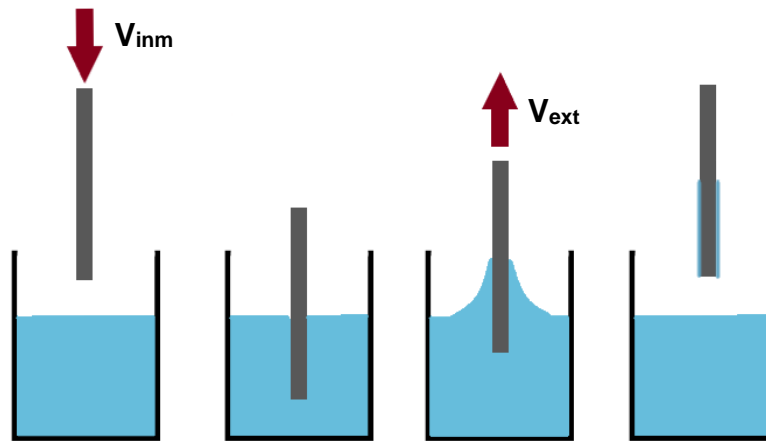


Figura 2.4 Etapas fundamentales del proceso de *dip coating*

El equipo utilizado para llevar a cabo el recubrimiento de las probetas de aluminio es un equipo cartesiano 2D FESTO para *dip coating* y *spray coating* (SILAR) que se encuentra disponible en los laboratorios de Cerámicos del INTEMA. La velocidad de inmersión de la placa de aluminio en la solución se fijó en 100 cm min^{-1} (V_{inm}) y se la mantuvo sumergida durante 2 segundos. La velocidad de extracción de la placa (V_{ext}) determina el espesor del film que se formará sobre su superficie.⁶ Las probetas de aluminio recubiertas por los PUs se dejaron secar de manera vertical a temperatura ambiente.

Descripción de técnicas de caracterización y equipos utilizados

Determinaciones analíticas

Número de oxhidrilos

La funcionalidad del CO se evaluó mediante dos métodos diferentes. El método tradicionalmente utilizado en el laboratorio de Polímeros del INTEMA (Método A), consiste en la acetilación de la muestra con anhídrido acético (solución de anhídrido acético en piridina). El método requiere calentar las muestras conectadas a un condensador de reflujo por el término de una hora.⁷ El exceso de anhídrido se descompone con agua, y el ácido acético resultante que se forma en el proceso de acetilación y en la hidrólisis, se titula con una solución 1.1N de hidróxido de potasio (KOH) utilizando fenolftaleína como indicador. Se realizaron titulaciones por duplicado y para dos muestras del aceite de ricino y una titulación para el blanco.

El número OH, expresado en mg de KOH por gramo de muestra se encuentra mediante la Ecuación 2.1.

$$N^{\circ} OH = \frac{56,1 \cdot (V2 - V1) \cdot N}{m} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde:

V1 y V2: volumen de KOH (ml) utilizado para la titulación de la muestra y del blanco, respectivamente

N: normalidad de la solución de KOH

m: peso de la muestra (g)

El segundo método (Método B) utilizado para la determinación de grupos OH, es el propuesto por el Laboratorio de Polímeros del Instituto de Química de Maderas de Letonia (comunicación personal del Dr. Ing. Mikelis Kirpluks, en el marco del proyecto PIRSES- Marie Curie: BIOPURFIL), que no requiere del uso de piridina, ni de una etapa de calentamiento y utiliza una solución de KOH de 0.5 mol/l. (método basado en DIN 53240-2 en donde el solvente N-metilpirrolidona se reemplazó por N,N-dimetilformamida y las cantidades de las soluciones se redujeron dos veces).

CAPITULO 2

Según la Ecuación 2.2 se calcula el valor OH, expresado en mg de KOH por gramo de la muestra problema.

$$N^{\circ} OH = \frac{56,1 \cdot (V2 - V1) \cdot N}{m} + \text{valor ácido} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde:

V1 y V2: volumen de KOH (ml) utilizado para la titulación de la muestra y del blanco, respectivamente

N: normalidad de la solución de KOH

m: peso de la muestra (g)

Tabla 2.2 Comparación de resultados entre los métodos

	Valor OH	Peso equivalente	f
Método A	178.355	313.972	2.97
Método B	177.208	316.013	2.95

A partir de considerar la buena concordancia de los datos, se incorporó la utilización del nuevo método (B) para futuras determinaciones a llevarse a cabo en el laboratorio en pos de una disminución del uso de reactivos y una reducción en la utilización de compuestos no amigables con el ambiente.

Valor ácido

El número de ácido es una medida del número de grupos ácido presentes en el compuesto químico, en este caso es una medida de los grupos ácido carboxílico en el aceite de ricino y expresado como mg de KOH por gramo de muestra.

Mediante la técnica de titulación de una solución de la muestra en solventes orgánicos inertes con una solución 0.1N de hidróxido de sodio etanólica y usando fenolftaleína como indicador se puede calcular el número ácido o valor ácido mediante la Ecuación 2.3 y se expresa en mg de KOH por gramo de muestra.⁷

$$valor\ \acute{a}cido = \frac{56,1 \cdot V \cdot N}{m}$$
Ecuación 2.3

Donde:

V: volumen de KOH (ml) utilizado para la titulación de la muestra

N: normalidad de la solución de KOH

m: masa de la muestra (g)

Valor de iodo

El valor de iodo se determinó mediante el método de Wijs,^{5,7} en donde la muestra se trata a temperatura ambiente. El valor de iodo se utiliza a fin de conocer la cantidad de insaturaciones que presenta la muestra. Se utiliza reactivo de Wijs que se obtiene al disolver de yodo (9 g) y tricloruro de yodo (8 g) en un litro de ácido acético. Esta solución de Wijs se debe guardar en la oscuridad y se puede utilizar dentro de los 30 días de preparada.

La muestra de aceite, entre 0,2 y 1 g, se disuelve en cloroformo, se agrega 20 ml de la solución de Wijs y se guarda en la oscuridad por media hora. Luego de esto, se adicionan 100 ml de una solución acuosa al 10 % p/v de yoduro de potasio y se genera una mezcla de dos fases que se titula con tiosulfato de sodio (0,1 N). Como en otros métodos titrimétricos, se realiza un blanco y se calcula el valor de iodo o índice de iodo expresado como g de I₂ por 100 gramos de muestra analizada, mediante la Ecuación 2.4:

$$I = \frac{12,69 \cdot (V1 - V2) \cdot N}{m}$$
Ecuación 2.4

Donde:

V1 y V2: volumen de tiosulfato de sodio (ml) utilizado para la titulación de la muestra y del blanco, respectivamente

N: normalidad de la solución de tiosulfato de sodio

m: masa de la muestra (g)

Espectroscopías

Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja se utilizó para determinar la estructura química de los materiales desarrollados a través de la caracterización de los enlaces químicos presentes. Se llevaron a cabo medidas en dos espectrofotómetros que se describen a continuación.

Las medidas de espectroscopia mediante el método reflexión total atenuada (ATR) de las matrices desarrolladas durante la estancia en San Sebastián, se llevaron a cabo con un espectrómetro Nicolet Nexus a temperatura ambiente. Se utilizó un accesorio de muestreo ATR con un cristal de ZnSe. Los espectros de las muestras se registraron con una resolución de 8 cm^{-1} , como promedio de 32 barridos en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} .

Los ensayos llevados a cabo en las instalaciones del INTEMA se realizaron en un espectrómetro Bruker IFS 25 a temperatura ambiente. Se utilizó un accesorio de muestreo ATR con un cristal de diamante para caracterizar las películas WBPU y los compuestos formulados. Todos los espectros fueron el promedio de 64 barridos a una resolución de 4 cm^{-1} dentro del intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} .

En la técnica de espectroscopía ATR el haz infrarrojo se dirige a un cristal con un alto índice de refracción en un cierto ángulo. Se genera una reflectancia interna que crea una onda evanescente que se extiende hasta la muestra que está en contacto con el cristal. Esta onda sobresale del cristal solamente unas micras ($0,5\text{ }\mu\text{m}$ - $5\text{ }\mu\text{m}$) y es por ello que debe existir un buen contacto entre la muestra y la superficie del cristal. La muestra absorbe energía y por esto, la onda evanescente se altera y en el extremo opuesto del cristal se puede obtener una medición de esa energía pero atenuada o alterada. La energía pasa por el detector para generarse un espectro infrarrojo de aspecto similar al IR de absorción convencional.⁸ En la Figura 2.5 se presenta un esquema del funcionamiento del sistema ATR y el equipo de FTIR con el accesorio de ATR utilizado en el INTEMA.

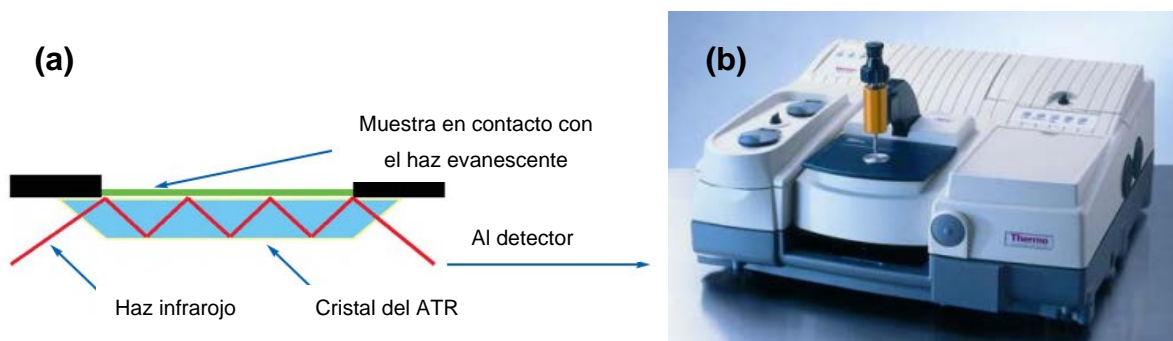


Figura 2.5 (a) Esquema del sistema ATR (b) Equipo de FTIR con accesorio ATR

Por otra parte, para seguir la evolución de la síntesis en el tiempo, las muestras del prepolímero se analizaron mediante FTIR en modo de transmisión utilizando ventanas de NaCl. Para estudiar las regiones de estiramientos -NH y C=O en todas las muestras, se realizaron deconvoluciones de los espectros, y se obtuvieron curvas de ajuste mediante simulaciones utilizando el software OriginPro 8.5, y suponiendo que los picos pueden ser representados por curvas gaussianas.⁹

En este tipo de configuración de FTIR, se colocó una porción del prepolímero sobre una ventana de NaCl y se extendió con el fin de formar una película fina de la muestra. El haz infrarrojo pasa a través de la muestra colocada en la ventana de NaCl y llega al detector para obtenerse el espectro de energía absorbida por la muestra. En esta técnica el haz penetra en toda la muestra, a diferencia de lo que ocurre en la técnica de ATR en donde lo que se obtiene es un espectro de la delgada región cercana a la superficie del film, como se explicó antes.

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones (^1H NMR)

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones se utilizó con la finalidad de determinar la estructura química de los materiales sintetizados así como también de los reactivos precursores de las matrices.

Los espectros de ^1H RMN de las muestras se registraron en un espectrómetro Bruker Avance II 500 (500 MHz) de la Unidad de Microanálisis y Métodos Físicos Aplicados a Química Orgánica (UMYMFOR) en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Buenos Aires. Los espectros se midieron en el intervalo de -2 a 10 ppm utilizando la configuración estandar de detección y como disolvente se utilizó dimetilsulfóxido deuterado para todas las muestras procesadas, salvo para dos de ellas (sales formadas por DMPA-TEA y TA-TEA) para las que se utilizó agua deuterada.

Cromatografía de exclusión por tamaños (SEC)

El peso molecular medio y la polidispersidad de los WBPU desarrollados a partir de dioles, se midieron por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) durante la estadía en San Sebastián. Se utilizó tetrahidrofurano como disolvente y un Thermo Scientific Ultimate 3000 equipado con un detector de índice de refracción y calibrado con estándares de poliestireno (Columnas: Cuatro columnas Phenomenel GPC de Phenomenex, con un tamaño de partícula de $5\ \mu\text{m}$ y porosidades de 105, 103, 100 y $50\ \text{\AA}$, respectivamente) para realizar las mediciones a temperatura ambiente.

Difracción de rayos X

Difractometría de Rayos X (XRD)

Para determinar la cristalinidad de las diferentes muestras analizadas, tanto refuerzos como matrices poliméricas, se utilizó un difractómetro de rayos X PANalytical X'Pert PRO (lámpara de Cu ($K\alpha$), $\lambda=1,54187 \text{ \AA}$). Las muestras fueron escaneadas desde 2 a 60° a una velocidad de escaneo de 0,016° por segundo.

El tamaño aparente de cristal (L_{hkl}) y la distancia interplanar (d_{hkl}), para los cristales de celulosa o los cristales de los segmentos blandos de los WBPU, se calcularon a partir del ancho de la altura media de los picos de difracción en el plano (hkl) mediante las Ecuaciones 2.5 y 2.6:

$$L_{hkl} = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta_{hkl} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

$$d_{hkl} = \lambda / 2 \cdot \sin \theta_{hkl} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

donde β es el ancho de la altura media del pico cristalino en radianes, λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X (1,54187 Å para Cu ($K\alpha$)), y K es la constante de Scherrer tomada como 0,9 de acuerdo con la literatura.^{10,11} La cristalinidad de las muestras se calcula como la relación entre el área cristalina y el área total.

Propiedades ópticas

Dispersión de luz dinámica (DLS)

Para determinar el tamaño de partícula promedio y la distribución de tamaños de las partículas de las dispersiones de poliuretano sintetizadas en el INTEMA a partir del aceite de ricino se utilizó el equipamiento provisto por la División Cerámicos de INTEMA (Malvern Zetasizer Nano S-90, laser 632 nm).

Las mediciones del tamaño de partículas de las dispersiones obtenidas a partir de los dioles, WBPU1 y WBPU2, se llevaron a cabo usando un goniómetro BI-200SM de Brookhaven perteneciente al laboratorio del Grupo Materiales & Tecnologías de la Universidad del País Vasco. La intensidad de la luz dispersada se determinó utilizando una fuente de láser He-Ne (Mini L-30, longitud de onda $\lambda = 637 \text{ nm}$, 400 mW) y un detector (BI-APD) colocado sobre un

brazo giratorio que permite medir la intensidad a 90° . Las muestras fueron diluídas con agua deionizada (2,5 % p/v) y las medidas se llevaron a cabo a 25°C en ambos equipos.

Análisis cualitativo de birrefringencia

Se construyó un aparato simple, que consta de una fuente de luz difusa provista por un arreglo LEDs blancos, una lámina de acrílico blanco y dos láminas que permiten obtener luz linealmente polarizada. Las láminas están colocadas a 90° una de la otra de forma que la luz transmitida al final del camino óptico es nula, como se muestra en el esquema de la Figura 2.6. La construcción se realizó en el departamento de Física de la UNMdP y estuvo a cargo del Dr. Gustavo Arenas.

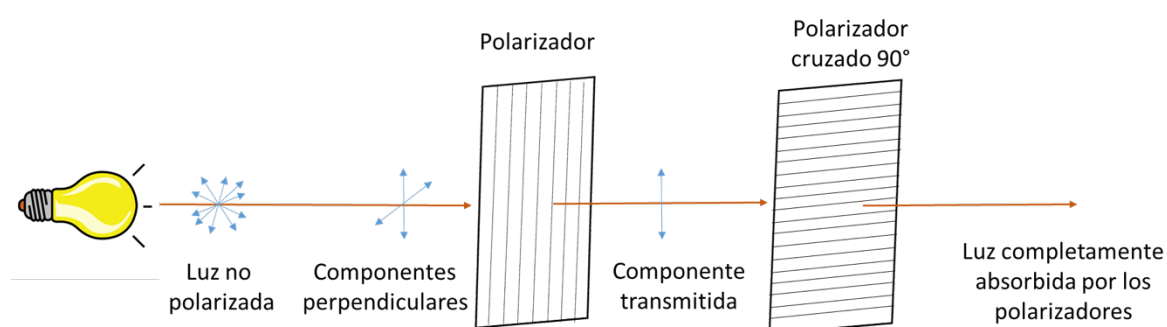


Figura 2.6 Esquema de funcionamiento del equipo de luz polarizada

Mediante la utilización de luz polarizada, se analizó una propiedad característica de las suspensiones de nanocristales de celulosa: la birrefringencia. Cuando se coloca un material birrefringente (en este caso, una suspensión conteniendo nanocristales de celulosa o un film producido a partir de ella) entre los polarizadores, el material rota la luz nuevamente por lo que al atravesar el segundo polarizador parte de la luz lo atraviesa y se tiene una imagen luminosa del material a la salida. Este fenómeno se esquematiza en la Figura 2.7.

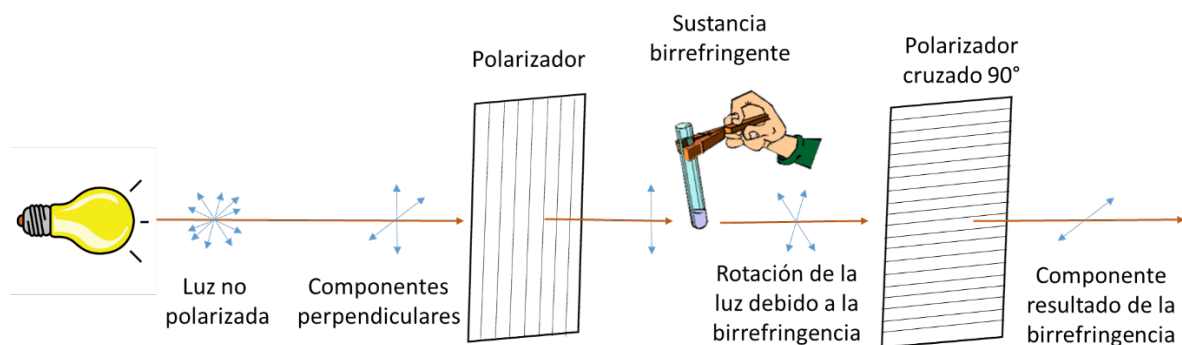


Figura 2.7 Esquema de análisis mediante polarizadores cruzados de una sustancia birrefringente

La birrefringencia de las suspensiones es un primer indicio macroscópico del éxito de la síntesis de CNC a partir de la hidrólisis de celulosa mediante la utilización de ácido sulfúrico.¹² Esta propiedad es resultado de la anisotropía de los CNC que son de por sí birrefringentes, propiedad que se mantiene en las suspensiones de nanocristales celulosa y que fue observada por primer vez en 1959.¹³

Como puede verse en la Figura 2.8 los CNCs no son estrictamente cilindros y presentan un “twist”, que contribuye a otras características de las suspensiones.^{14,15} La anisotropía estructural de la celulosa hace que (1) a determinadas concentraciones se forme una fase más ordenada de cristal líquido quiral nemático que entre polarizadores se ve luminosa y en determinadas condiciones (ángulo de la luz incidente, variación en el espesor de la muestra, defectos del ordenamiento) iridiscente, y (2) la anisotropía de flujo debido a la alineación de los nanocristales y que resulta de la agitación de la suspensión al ser manipulada y ubicada en el equipo (birrefringencia por corte). El primero de los factores resultará útil cuando se observen entre los polarizadores cruzados los films de los compuestos obtenidos a partir de los CNC, mientras que el segundo factor será útil para analizar rápidamente la estabilidad en el tiempo de las mezclas preparadas a partir de suspensiones de CNC y dispersiones de PUs.

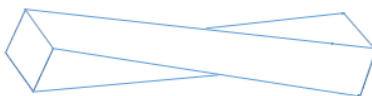


Figura 2.8 Esquema representativo de la torsión de los nanocristales de celulosa

Microscopías

Óptica de transmisión (TOM)

La celulosa microfibrilar se analizó mediante microscopía óptica de transmisión, utilizando un microscopio Leica DMLB acoplado a una videocámara (Leica DC 100). Se tomaron fotografías de la celulosa microfibrilar situada sobre un porta-objeto de vidrio a 20x.

Electrónica de Barrido (SEM)

Esta técnica se utilizó para el análisis de las morfologías de los materiales finales. Se realizó la observación de la morfología de la sección transversal de los materiales luego de una fractura criogénica (fractura en nitrógeno líquido). Previamente a su observación en el microscopio, las muestras se colocaron en un portamuestras y se recubrieron con oro y

platino en el proceso conocido como metalización. Se empleó el microscopio perteneciente a la Universidad Nacional de Mar del Plata, Jeol JM-6460LV, con un voltaje de 15 kV y a diferentes magnificaciones.

De fuerza atómica (AFM)

La morfología de los nanocristales de celulosa se analizó mediante microscopía de fuerza atómica (AFM, esquema de funcionamiento en Figura 2.9a) en modo “*tapping*” (Figura 2.9b). Se utilizó un microscopio de fuerza atómica (AFM) de Digital Instruments que tiene un controlador NanoScope III con un cabezal Multi Mode (Veeco) que cuenta con un par *cantilever/tip* de silicio integrado, aplicando una frecuencia de resonancia de aproximadamente 180 kHz, equipo instalado en los Laboratorios del Grupo Materiales y Tecnologías de la Universidad del País Vasco. El *cantiléver* cuenta con un *tip* o punta que tiene un radio de 5 a 10 nm y una longitud de 125 μm . Las muestras se prepararon mediante “*spin-coating*” (Spincoater P6700) vertiendo una gota de la suspensión de nanocristales de celulosa sobre sustratos de mica que giraban a una velocidad de 1200 rpm durante 120 segundos. Se determinó el diámetro de fibra analizando el perfil de las topografías, considerando al diámetro de partícula como la diferencia de altura entre el perfil de una fibra y la posición de la mica. En cambio, la longitud se midió directamente como la longitud de la fibra.

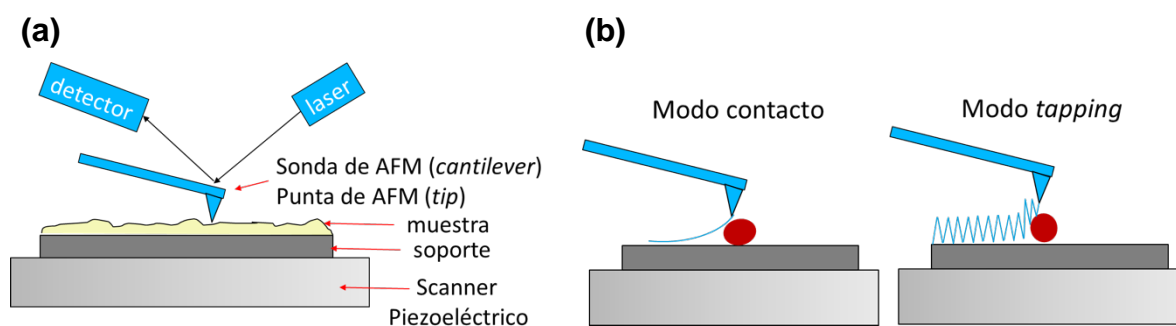


Figura 2.9 (a) Esquema representativo del funcionamiento del microscopio de fuerza atómica (b) modos de uso del microscopio AFM

Ensayos Térmicos

Análisis termo-gravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (Shimadzu TGA-50 en los laboratorios de INTEMA, TGA/SDTA 851 Mettler Toledo en los laboratorios de San Sebastián) de los materiales desarrollados se llevó a cabo utilizando muestras de los films obtenidos con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en flujo de nitrógeno desde temperatura ambiente hasta $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. A partir de esta técnica, se pudieron analizar las diferentes etapas de degradación y los intervalos de temperaturas en que ocurren. De forma similar algunas muestras se ensayaron en atmósfera de aire.

El análisis termogravimétrico se lleva a cabo mediante la medición del cambio de masa de la muestra analizada en función de la temperatura (calentamiento constante, lineal o variable). Las mediciones se pueden llevar a cabo en atmósfera de aire, nitrógeno o algún otro gas inerte. En la Figura 2.10a se presenta un esquema del equipo utilizado. El mismo consta de una balanza de alta precisión, un horno de alta temperatura, termopares para realizar la medición de la temperatura de la muestra y del horno, una purga de gases, un recipiente donde se coloca la muestra y una computadora para el registro y colección de los datos. Se obtiene así, un gráfico de peso de la muestra vs. temperatura conocido como curva termogravimétrica o termograma (Figura 2.10b). La derivada primera de la curva termogravimétrica (dTG) que es también calculada por el equipo, permite observar con mejor precisión los cambios de la curva termogravimétrica. Por ejemplo, permite identificar rápidamente la temperatura a la que ocurre la máxima velocidad de degradación (temperatura del pico en la curva dTG, $T_{d\text{ max}}$).

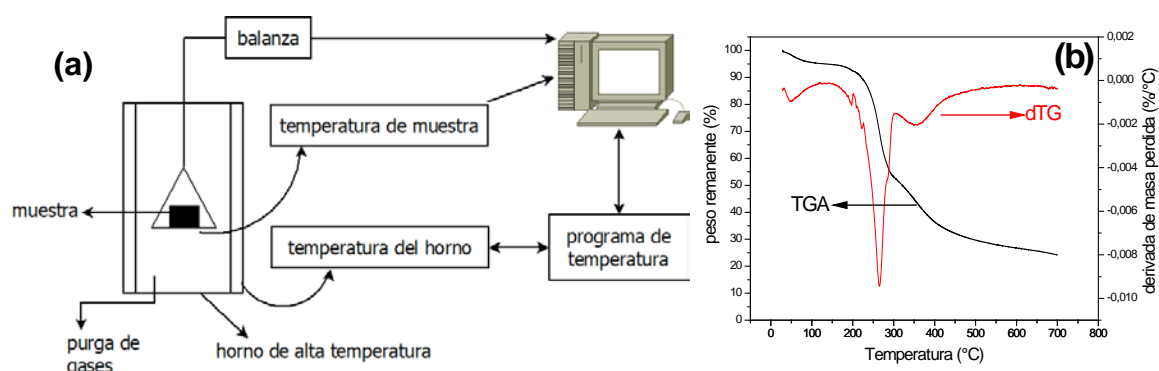


Figura 2.10 (a) Esquema del equipo de análisis termo gravimétrico (b) curva termo gravimétrica (TGA) y su derivada primera (dTG)

Calorimetría diferencial de Barrido (DSC)

Para obtener los termogramas se utilizó un DSC Perkin Elmer modelo Pyris 1 provisto con sistema de enfriamiento. Los ensayos se analizaron desde $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en una atmósfera de nitrógeno.

Cuando los análisis se llevaron a cabo en los laboratorios de San Sebastián, el equipo utilizado fue un DSC Mettler Toledo 822^e, en el rango de temperaturas de -70 hasta $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en atmósfera de nitrógeno.

El esquema del equipo se presenta en la Figura 2.11. Este equipo mide el flujo de calor de la muestra a estudiar, ubicada en una cápsula metálica cerrada, en comparación con el flujo de calor que se alimenta a una cápsula de referencia. Mediante el uso de termocuplas y de los calentadores individuales de cada sistema se puede obtener la diferencia de energía entregadas a cada cápsula para mantener las mismas a la temperatura programada. La diferencia de calor entregado a la cápsula de la muestra con respecto a la cápsula de referencia se explica porque la muestra experimenta transformaciones físicas, por lo que necesitará más (o menos) calor que la referencia para mantener la temperatura programada.

Esta técnica se utilizó para determinar diferentes transiciones térmicas: transición vítrea, fusión, calor de fusión, en las diferentes matrices y materiales compuestos. Además, se analizó el proceso de envejecimiento de las muestras de materiales obtenidos a partir de dioles. En algunas muestras se realizaron ensayos adicionales usando un DSC modulado (MDSC, calorímetro Q2000 – TA Instruments, rango de temperatura $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, velocidad de calentamiento $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, rango de modulación $\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ cada 40 segundos, atmósfera de nitrógeno, equipo perteneciente al Laboratorio de la división *Compuestos Estructurales Termorrígidos* del INTEMA) que entrega la misma información que el DSC standard y además puede descomponer esta señal en calor reversible e irreversible, lo que en esta tesis se usó para identificar con claridad la transición vítrea de los materiales obtenidos a partir de WBUP3.

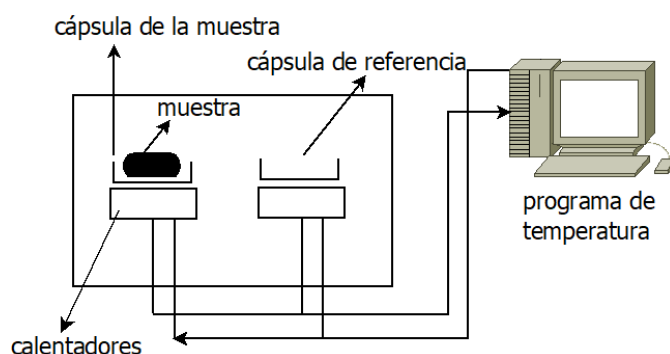


Figura 2.11 Esquema del equipo de calorimetría diferencial de barrido

Ensayos reológicos

Viscosidad de las suspensiones a utilizarse como recubrimientos

Los ensayos realizados en la presente tesis para analizar el comportamiento reológico de las suspensiones de WBPU4, WBPU5 y de los materiales compuestos con CNC se llevaron a cabo en un reómetro Physica MCR 301 (Anton Paar). La geometría utilizada para analizar el comportamiento de las suspensiones al realizar un barrido en velocidad de corte fue la de cono y plato (25 mm de diámetro, Figura 2.14) a una temperatura constante de 25 °C. Este tipo de geometría permite usar velocidad de corte constante en toda la muestra, por lo que se prefiere en comparación a platos paralelos.¹⁶

A partir de estos ensayos se determinaron las curvas de viscosidad en función de la velocidad de corte de las suspensiones a utilizar como recubrimientos.

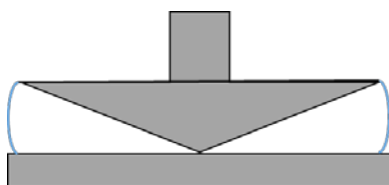


Figura 2.12 Geometría de cono y plato de un reómetro de corte

Análisis dinámico-mecánico (DMA) de los films de WBPUs

Las propiedades viscoelásticas de las muestras recién preparadas de los poliuretanos basados en dioles se midieron en modo de tracción con un analizador Explexor® 100 N (DMA, NETZSCH GABO Instruments GmbH) perteneciente al laboratorio del Grupo Materiales & Tecnologías de la Universidad del País Vasco. Los experimentos se llevaron a cabo de -100 a 120 °C, a una velocidad de barrido de 2 °C min⁻¹ con una deformación estática constante de 0,05 %, una deformación dinámica en tracción de 0,01 %; y una frecuencia de 1 Hz, en el intervalo de comportamiento viscolástico lineal (Figura 2.12a). El tamaño de las probetas fue de aproximadamente 30 x 3 x 0,4 mm³ y se obtubieron las curvas de los valores del módulo elástico en tracción (asociado a la energía almacenada en el material, E'), el módulo viscoso (energía disipada por el material, E'') y tan δ que se define como el cociente entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento (E''/ E').

Por otro lado, las propiedades viscoelásticas de las muestras almacenadas durante un año de los poliuretanos WBPU1 y WBPU2 se midieron mediante torsión dinámica de barras rectangulares sólidas con un reómetro Physica MCR 301 (Anton Paar). Los experimentos se

llevaron a cabo de -80 a 140 °C, a una velocidad de barrido de 5 °C min⁻¹ con una deformación 0,05 % y una frecuencia de 1 Hz, en el rango de comportamiento viscolástico lineal (Figura 2.12b). Adicionalmente, las matrices poliméricas basadas en aceite de ricino (WBPU3, 3b, 4 y 5) se ensayaron en este equipo y el tamaño de las probetas fue de aproximadamente 40 x 10 x 0,5 mm³ (señalado en la Figura 2.12c como L, a y e). Se obtuvieron las curvas de los valores del módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida de energía (G'') y $\tan \delta$ en corte (G''/G').

Un reómetro es un instrumento que permite medir las historias de esfuerzo y deformación de un material para el cual no se conoce la ecuación constitutiva y se utilizan para determinar las funciones materiales que caracterizan a un dado material. Los reómetros pueden clasificarse según midan en corte o en extensión. Adicionalmente, se pueden clasificar según el tipo de régimen en el cual pueden realizar las mediciones: bajas deformaciones, grandes deformaciones y ensayos a velocidad de deformación constante. Cuando se realizan ensayos dinámicos sobre barras rectangulares en tracción o torsión (corte) se pueden obtener los valores de E'' y E' y de G'' y G' , respectivamente. En primer lugar, se debe determinar el límite de deformación del comportamiento viscoelástico lineal y para ello se realiza un barrido en deformaciones a temperatura ambiente. De este ensayo se selecciona un valor de la deformación correspondiente al régimen viscoelástico lineal. Luego, se realiza a dicha deformación constante un barrido de temperaturas con la finalidad de estudiar el cambio de las propiedades en función de la temperatura.

Para el ensayo de torsión, se aplica una deformación en corte que varía periódicamente en el tiempo de forma sinusoidal a una frecuencia ω . Cuando se trata del ensayo en tracción, se aplica una componente estática y luego una componente dinámica que como en el caso de torsión varía sinusoidalmente con frecuencia ω .

Cuando la amplitud de la oscilación es pequeña (región viscolástica lineal), el esfuerzo de corte resultante de aplicar la deformación oscila también de manera sinusoidal. En estas condiciones el esfuerzo varía de forma sinusoidal pero con un ángulo de desfase (δ) con respecto a la deformación.¹⁶⁻¹⁸ Este desfase del esfuerzo con la deformación se puede dividir en dos respuestas sinusoidales, una en fase con la deformación que se relaciona con la parte de la respuesta elástica del material y se define como el módulo de almacenamiento (G' o E' según el ensayo sea en corte o en extensión) y una respuesta desfasada 90° con respecto a la deformación que se define como el módulo de pérdida del material correspondiente a la respuesta viscosa del material (G'' o E'' según el ensayo sea en corte o en extensión), valores que se extraen de los ensayos realizados en el reómetro en conjunto con el valor de $\tan \delta$ (tangente del ángulo de desfase). Este valor de $\tan \delta$ es una medida

de la relación entre la energía disipada por ciclo como calor respecto de la energía almacenada en el material en igual período (G''/G' o E''/E').

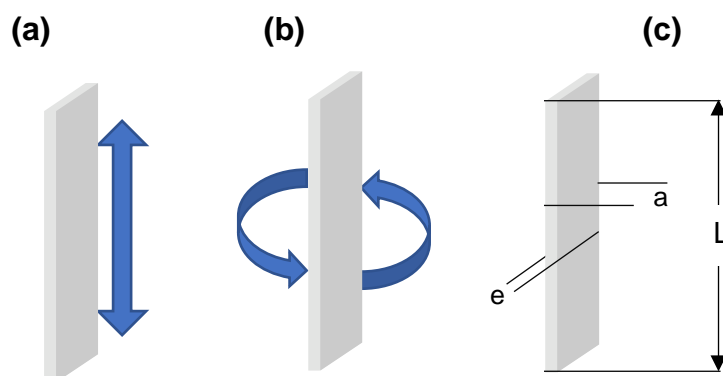


Figura 2.13 Sistema de medición para (a) modo tracción y (b) modo torsión dinámica, (c) esquema de las dimensiones de la probeta¹⁶

Ensayos mecánicos

Ensayos de tracción uniaxial de films

Se realizaron ensayos de tracción sobre muestras de los films WBPU1, WBPU2 y WBPU5, así como sobre los sistemas de nanocompuestos formulados a partir de los dos primeros. Los films obtenidos como WBPU3, WBPU3b y WBPU4 resultaron muy frágiles y con gran dispersión de datos e incluso rotura durante la manipulación de los mismos.

Se prepararon muestras para ensayar el comportamiento mecánico cortando tiras de películas WBPU basadas en PCL (WBPU1) y sus compuestos, mientras que los especímenes de películas y compuestos de WBPU basados en el diol bioderivado (WBPU2), se cortaron usando un cortante con forma de hueso (ASTM D 1708-93). Se utilizó un equipo de ensayos universales MTS Insight 10 (Laboratorio del Grupo Materiales & Tecnologías de la Universidad del País Vasco, Figura 2.13a) con una celda de carga de 250 N y un agarre neumático para sostener las muestras, con una separación entre los agarres de 8 mm para las tiras y de 22,5 mm para las muestras de hueso. Las muestras tenían un ancho promedio de 3 mm y un espesor medio de 0,39 mm para las tiras y de 4,94 mm y 0,37 mm, respectivamente, para muestras de huesos. Los ensayos se realizaron a una velocidad de 50 mm min⁻¹ y se informó el valor medio de al menos cinco repeticiones para cada muestra para resistencia a la tracción (determinada como la tensión al momento en que el material se rompe, σ_b), alargamiento a rotura (determinada como la deformación cuando el material falla, ϵ_b) y módulo de Young (tomado como la pendiente en la región elástica y lineal de la curva

tensión deformación que ocurre a bajas elongaciones, E). En la Figura 2.13**b** se muestra una curva tensión-deformación representativa de los resultados de los ensayos mecánicos y cómo se pueden obtener los valores antes mencionados.

Las propiedades mecánicas de las muestras de los films de WBPU4 y WBPU5 se determinaron mediante ensayos de tracción uniaxial en una Máquina universal de ensayos INSTRON 4467 (Laboratorio de Propiedades Mecánicas de Polímeros, INTEMA). Se utilizó una velocidad de cabezal de 1 mm min⁻¹, con una distancia inicial entre mordazas de 20 mm y con dimensiones de las probetas de aproximadamente 40 x 10 x 0,5 mm³. A partir de los registros de carga vs desplazamiento que se obtienen de la adquisición de datos del software del equipo se calcularon la tensión y la deformación nominales mediante las Ecuaciones 2.7 y 2.8 respectivamente.

$$\sigma = \text{tensión} = \frac{\text{carga}}{A} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

$$\varepsilon = \text{deformación} = \frac{\text{desplazamiento}}{L_0} \quad \text{Ecuación 2.8}$$

Donde A es el área transversal inicial de la probeta (calculada como el ancho por el espesor) y L₀ es la distancia inicial entre mordazas (20 mm). Posteriormente se construyeron las curvas tensión vs. deformación, a partir de las cuales se calculó el módulo elástico, la tensión de rotura y la deformación a rotura.

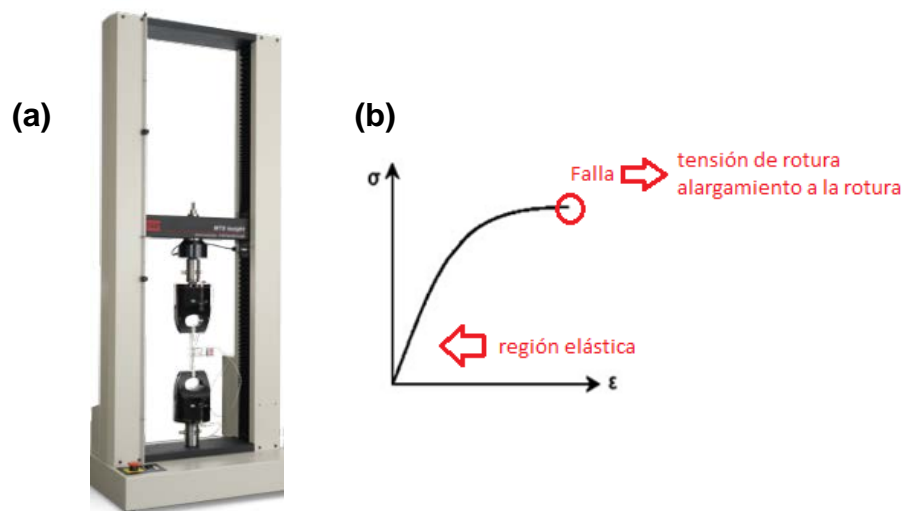


Figura 2.14 (a) Equipo de ensayos universales MTS Insight 10 (b) ejemplo de curva de tensión-deformación

Ensayos realizados sobre los recubrimientos en placas de aluminio

Determinación del espesor de los recubrimientos

Para determinar el espesor del film que quedó depositado en las placas de aluminio al recubrirlas con WBPU4, WBPU5 y sus compuestos con CNC se utilizó un Perfilómetro Mecánico KLA Tecnor Alphastep D-100 provisto por el Laboratorio de Caracterización de Polímeros del INTEMA (Figura 2.15).

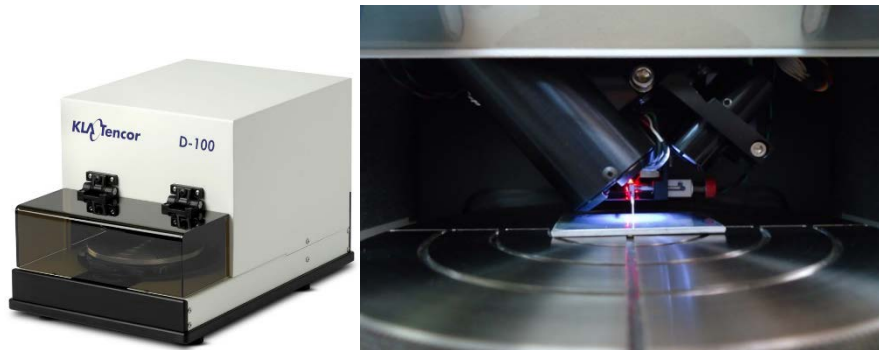


Figura 2.15 Perfilómetro KLA utilizado

Las probetas recubiertas se ensayaron en dos zonas, la zona superior y la inferior, debido a que el secado de las mismas se produjo de forma vertical, favoreciendo (generalmente) la deposición de mayor cantidad de recubrimiento en la parte inferior (Figura 2.16).

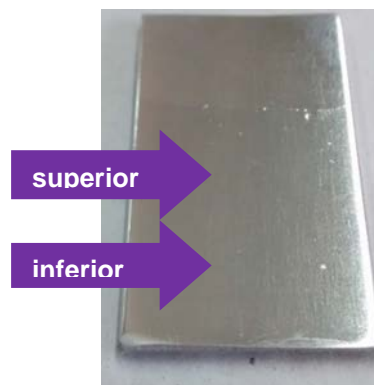


Figura 2.16 Zonas de análisis de la probeta

Se realizaron incisiones sobre las áreas mencionadas y se colocaron las probetas dentro del equipo con la finalidad de analizar la profundidad del surco, que nos permitió determinar el espesor del recubrimiento.

La zona media de las probetas se utilizó como superficie de prueba de los ensayos llevados a cabo mediante el Triboindentador Hysitron.

Determinación del ángulo de contacto estático

Para caracterizar las superficies de las películas y de los recubrimientos se realizó la medición del ángulo de contacto estático que se forma entre una gota de agua y una superficie. El ángulo de contacto depende de varios factores, como la energía de la superficie, la rugosidad, la forma de preparación de la superficie y la limpieza de la misma.¹⁹⁻²¹

El ángulo de contacto (θ) es indicativo de la capacidad de mojado del líquido sobre la superficie, y dicho ángulo es el que se forma entre la interfase líquido-vapor y la superficie sólida cuando se alcanza el equilibrio (Figura 2.17). El líquido depositado en la superficie del sólido puede tomar tres formas: a) el líquido no moja la superficie ($\theta > 90^\circ$; el caso límite se muestra en la Figura 2.18a), b) el líquido moja parcialmente la superficie ($\theta < 90^\circ$, lo que se muestra en Figura 2.18b) ó c) el líquido moja completamente la superficie ($\theta = 0^\circ$, Figura 2.18c).

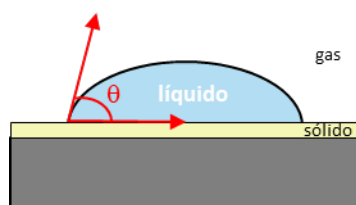


Figura 2.17 Representación esquemática del ángulo de contacto entre la interfaz líquido-vapor y la superficie sólida

El equipo utilizado (goniometro OCA 15LHT Plus photo-microscope, Dataphysics) cuenta con una fuente de luz, una cámara fotográfica de alta resolución y una computadora con un software (Microsoft Photoeditor Software) capaz de determinar el ángulo de contacto una vez depositado el líquido en la superficie.

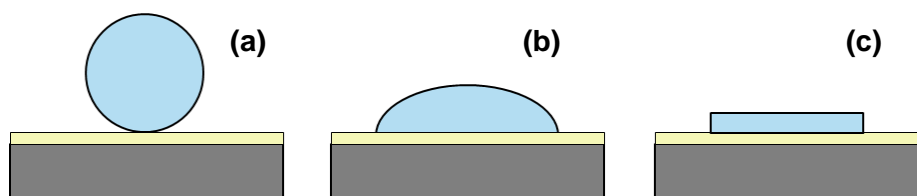


Figura 2.18 Tipos de formas que puede tomar el líquido en contacto con una superficie sólida: a) $\theta > 90^\circ$, b) $\theta < 90^\circ$, c) $\theta = 0^\circ$

En este trabajo se determinó el ángulo de contacto utilizando agua bidestilada y diyodometano (Sigma-Aldrich). Se depositó una gota del líquido seleccionado sobre la

superficie de las películas o sobre el recubrimiento de las probetas de aluminio, utilizando una micropipeta (5 μL). Se tomó una fotografía de la gota depositada sobre la muestra y usando un analizador de imágenes se midió el ángulo entre la base de la película, y la tangente a la gota de líquido.

Ensayos de rugosidad de la superficie

Se llevó a cabo el análisis de la rugosidad del recubrimiento de WBPU4 sobre el sustrato de aluminio, usando el módulo Microscopio de Sonda de Barrido (SPM) acoplado a un Triboindentador Hysitron. Se obtuvieron imágenes por AFM utilizando dicho equipo y se determinó la rugosidad superficial usando el software libre Gwyddion 2.49 . El valor de la rugosidad superficial (R_a) se determinó como el promedio aritmético de los valores absolutos de las desviaciones de las alturas medidas desde un plano principal.

El valor de rugosidad establece la profundidad de indentación mínima recomendable para obtener resultados confiables. Adicionalmente, se llevó a cabo este análisis con la finalidad de determinar la rugosidad en función de la velocidad de extracción del sustrato de aluminio de la suspensión de WBPU para seleccionar las condiciones que permitieran reducir la rugosidad (**Capítulo 6**).

Ensayos de nanoindentación y nanorayado

Los ensayos de nanoindentación y de nanorayado se llevaron a cabo utilizando un Triboindentador Hysitron equipado con el módulo Microscopio de Sonda de Barrido (SPM). Los ensayos se realizaron en condiciones de control de carga.

Para los ensayos de nanoindentación, se utilizó una punta de diamante Berkovich, se limitó la profundidad de indentación a 400 nm y se usó como carga máxima 400 μN .

Para el ensayo de nanorayado, se usó una punta cono esférica de 2 μm de radio, mientras que la carga fue de 500 μN . La descripción de esta técnica en particular se realiza en el **Capítulo 6**.

Durante un ensayo de nanoindentación, la sonda o punta de nanoindentación aplica una fuerza sobre la muestra y luego se retira la sonda al disminuir la fuerza aplicada. La carga aplicada (P) y la profundidad de penetración (h) en la muestra se controlan continuamente. A

partir de los datos recopilados se puede generar una curva de carga frente a desplazamiento o profundidad de penetración en la muestra (Figura 2.19).

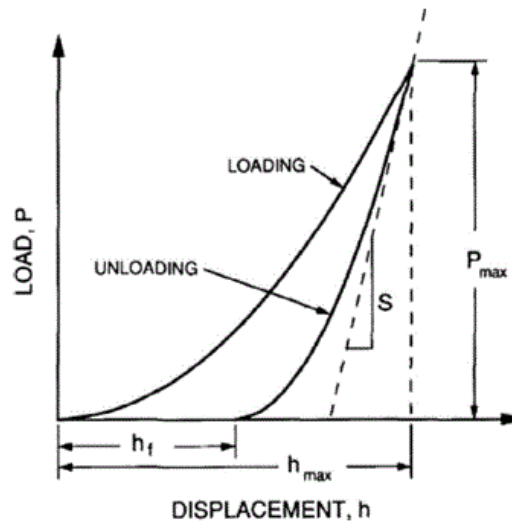


Figura 2.19 Esquema de la curva carga-profundidad de penetración en un ensayo de nanoindentación ²² (Reimpreso de la publicación *A review of recent research on nanoindentation of polymer composites and their constituents*, Gibson, Ronald F., pag. 52, *Composites Science and Technology*, Copyright (2014) con el permiso de Elsevier)

Se realizaron treinta y seis (36) indentaciones en cada muestra en un área de 125 μm por 125 μm . Mediante la metodología propuesta por Oliver y Pharr ²³ se obtuvo el valor de la dureza de indentación (H) de cada recubrimiento.

La dureza H es una medida de la resistencia a la deformación plástica y se calcula a partir de la Ecuación 2.10, donde P es la carga máxima aplicada a la muestra y A es el área de contacto proyectada en esa carga.

$$H = \frac{P}{A_c} \quad \text{Ecuación 2.9}$$

En términos generales, una película de polímero puede responder a una indentación en una de tres formas: deformación viscoelástica, deformación plástica y fractura. Las mediciones de nanoindentación solo pueden distinguir entre deformaciones recuperables e irreversibles.^{24,25} Las deformaciones que se recuperan en la escala de tiempo de la medición corresponden a los polímeros que generalmente se comportan elásticamente. Aquellos que no se recuperan en la escala de tiempo de la medición, se consideran polímeros con deformaciones plásticas. Existe un parámetro llamado "índice de plasticidad", Ψ , que se utiliza para describir el carácter relativo plástico/elástico de un material y se calcula a partir de la Ecuación 2.11. ²⁴

$$\Psi = \frac{A_p}{A_p + A_e}$$

Ecuación 2.10

donde A_p es el área comprendida entre las curvas de carga y descarga, y es igual al trabajo plástico realizado durante la indentación y A_e es el área bajo la curva de descarga y es igual a la recuperación elástica como se ilustra en la Figura 2.20.

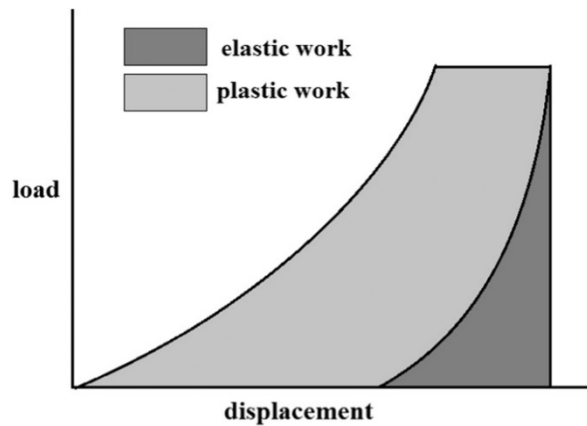
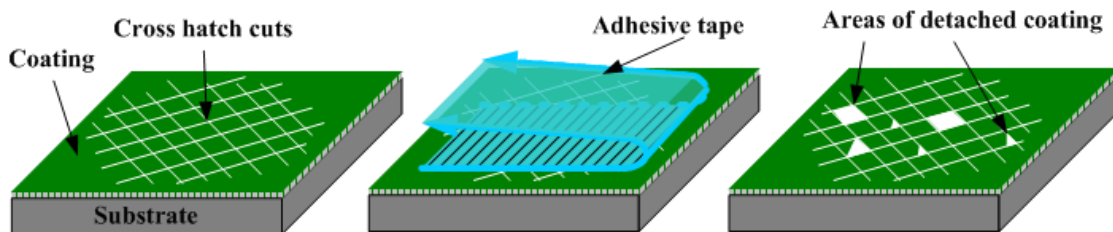


Figura 2.20 Esquema de la curva carga-profundidad de penetración en un ensayo de nanoindentación ²⁵ (Reimpreso de la publicación *Use of nanoindentation and nanoscratch experiments to reveal the mechanical behavior of POSS containing polyurethane nanocomposite coatings: The role of functionality*, Ghermezcheshme, H.; Mohseni, M y Yahyaei, H., pag. 69, *Tribology International*, Copyright (2015) con el permiso de Elsevier)

Ensayos de adhesión del recubrimiento al sustrato

A través de la realización de rayados sobre los recubrimientos se determina mediante una escala estandarizada por normas ASTM ^{26,27} la adhesión del recubrimiento en el sustrato. Por ejemplo, en el ensayo de *Tape Test* se realiza una grilla de rayados sobre el recubrimiento. Posteriormente se aplica una cinta adhesiva sobre el patrón formado que se presiona fuertemente. La cinta se debe retirar de manera paralela a la superficie y se evalúa luego la cantidad de sustrato removido durante el proceso. En la Figura 2.21 se muestra un esquema que representa el ensayo realizado sobre los recubrimientos.²⁸



www.substech.com

Figura 2.21 Representación del ensayo *Tape Test*

Referencias

- 1 V. Kumar, R. Bollström, A. Yang, Q. Chen, G. Chen, P. Salminen, D. Bousfield and M. Toivakka, *Cellulose*, 2014, 3443–3456.
- 2 C. Castro, I. Cleenwerck, J. Trcek, R. Zuluaga, P. de Vos, G. Caro, R. Aguirre, J. L. Putaux and P. Gañán, *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, 2013, **63**, 1119–1125.
- 3 D. C. M. Quintero, Universidad Nacional de Mar del Plata, 2017.
- 4 A. Saralegi, L. Rueda, B. Fernández-D'Arlas, I. Mondragon, A. Eceiza and M. A. Corcuera, *Polym. Int.*, 2013, **62**, 106–115.
- 5 J. J. A. Wijs, *Analyst*, 1929, **54**, 12.
- 6 M. A. Aegerter and M. Mennig, *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, 2004.
- 7 J. Urbanski, W. Czerwinski, K. Janicka, F. Majewska and H. Zowall, *Handbook of Analysis of synthetic polymers and plastics*, John Wiley and Sons INC, 1st. ed., 1977.
- 8 PerkinElmer, *PerkinElmer Life Anal. Sci.*, 2005, 1–5.
- 9 K. K. Jena, D. K. Chattopadhyay and K. V. S. N. Raju, 2007, **43**, 1825–1837.
- 10 B. D. Cullity and S. R. Stock, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 3er Ed., 1976, pp. 170–184.
- 11 N. G. Sahoo, Y. C. Jung, H. J. Yoo and J. W. Cho, *Macromol. Chem. Phys.*, 2006, **207**, 1773–1780.
- 12 M. Mariano, N. El Kissi and A. Dufresne, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 2014, **52**, 791–806.
- 13 R. H. Marchessault, F. F. Morehead and N. M. Walter, *Nature*, 1959, 632–633.
- 14 W. J. Orts, L. Godbout, R. H. Marchessault and J.-F. Revol, *Macromolecules*, 1998, **31**, 5717–5725.
- 15 Y. Habibi, L. A. Lucia and O. J. Rojas, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 3479–3500.
- 16 H. P. Menard, *Dynamic Mechanical Properties - A Practical Introduction*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, USA, Second Edi., 2008, vol. XXVIII.
- 17 J. D. Ferry, *VISCOELASTIC PROPERTIES OF POLYMERS*, John Wiley & Sons Ltd., Third Edit., 1980.
- 18 C. W. Macosko, *Rheology: Principles, Measurements and Applications*, Wiley-VCH, INC., 1994.
- 19 Y. C. Jung and B. Bhushan, *Nanotechnology*, 2006, **17**, 4970–4980.
- 20 a. Santamaría-Echart, A. Arbelaiz, a. Saralegi, B. Fernández-d'Arlas, a. Eceiza and M. . Corcuera, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2015, **482**, 554–561.
- 21 M. M. Rahman, A. Hasneen, I. Chung, H. Kim, W.-K. Lee and J. H. Chun, *Compos. Interfaces*, 2013, **20**, 15–26.
- 22 R. F. Gibson, *Compos. Sci. Technol.*, 2014, **105**, 51–65.
- 23 W. C. Oliver and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.*, 1992, **7**, 1564–1583.
- 24 B. Du, O. K. C. Tsui, Q. Zhang and T. He, *Langmuir*, 2001, **17**, 3286–3291.
- 25 H. Ghermezcheshme, M. Mohseni and H. Yahyaei, *Tribol. Int.*, 2015, **88**, 66–75.
- 26 *ASTM Stand. D6677 - 01*, 2001, 1–2.
- 27 *ASTM Stand. - D3359 - 09*, 2013, 1–7.
- 28 D. Kopeliovich, Adhesion test, http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=adhesion_tests, (accessed 20 July 2002).

CAPITULO 3

REFUERZOS BIOBASADOS

DESCRIPCIÓN BREVE

Tres tipos de refuerzos biobasados se utilizaron en la presente tesis: celulosa bacteriana, celulosa microfibrilar y nanocristales de celulosa. A continuación se analizan sus semejanzas y diferencias basadas en análisis de los resultados de las caracterizaciones realizadas mediante FTIR, DRX y TGA, entre otros.

TABLA DE CONTENIDOS

Refuerzos	3.1
Celulosa Microfibrilar (MFC)	3.1
Celulosa Bacteriana (CB).....	3.2
Nanocristales de celulosa (CNC).....	3.2
Caracterización de los refuerzos	3.4
Conclusiones parciales.....	3.15
Referencias.....	3.16



Refuerzos

Celulosa Microfibrilar (MFC)

La celulosa microfibrilar (MFC) utilizada en esta tesis como refuerzo de poliuretanos se obtuvo a través de una colaboración con el Grupo Materiales y Tecnologías de la universidad del País Vasco, que a su vez la adquirió de la Universidad de Maine¹ donde se preparó mediante tratamiento mecánico de fibras vegetales.

Para su utilización, una dispersión acuosa de MFC (Figura 3.1, 2 % p/v) se sonicó durante 90 minutos en un baño de ultrasonidos con el objetivo de romper posibles agregados, a 37 Hz y temperatura ambiente (Figura 3.2).



Figura 3.1 Aspecto de la celulosa microfibrilar



Figura 3.2 Baño de ultrasonidos Vibra-Cell 75043

Celulosa Bacteriana (CB)

La síntesis y caracterización de este refuerzo, formó parte de la tesis doctoral de la Dra. Diana Marín.

La producción de las películas de CB se llevó a cabo en cultivos estáticos, con un inóculo al 10 % v/v de cepa *Gluconacetobacter medellinensis* sp. nov., en el medio de cultivo H&S que consta de una solución acuosa de 2 % glucosa, 0,5 % peptona, 0,5 % de extracto de levadura, 0,27 % de Na_2HPO_4 (% en peso y volumen) y 1,15 g/L de ácido cítrico, a un pH de 3,5. La incubación se llevó a cabo por una semana a 28 °C, en una estufa incubadora.^{2,3}

Las películas se retiraron del medio y a fin de eliminar restos del medio de cultivo se trataron con hidróxido de potasio al 5 % p/p por 12 h a temperatura ambiente. Finalmente, las películas de CB se lavaron con agua destilada hasta alcanzar pH neutro.⁴ En la Figura 3.3 se puede observar el aspecto de la CB obtenida en los laboratorios del INTEMA.

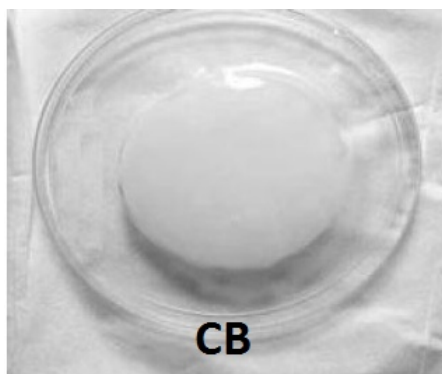


Figura 3.3 Aspecto de la película de celulosa bacteriana

Nanocristales de celulosa (CNC)

Por otro lado, se obtuvieron nanocristales de celulosa mediante hidrólisis ácida de celulosa microcristalina de origen vegetal (MCC Aldrich, 50 μm) en los laboratorios del INTEMA, utilizando un procedimiento modificado de técnicas previamente informadas.⁵⁻⁷

El primer paso de este método es la obtención de una suspensión homogénea de celulosa microcristalina en agua y para ello se adicionaron 30 gramos de MCC en 175 gramos de agua destilada y se dispersaron mediante agitación mecánica, mientras todo el sistema se encontraba inmerso en un baño de hielo. Una vez dispersada la MCC, se procedió a adicionar lentamente, durante el transcurso de media hora, 325 gramos de ácido sulfúrico concentrado (concentración de ácido alcanzada 64 % p/p) manteniendo la temperatura por debajo de los 20 °C (Figura 3.4).

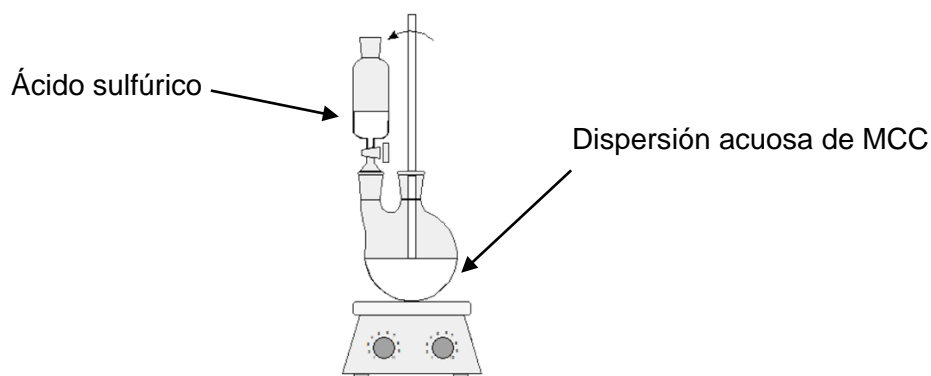


Figura 3.4 Esquema del equipamiento utilizado para la síntesis de los nanocristales de celulosa

Seguidamente, se aumentó la temperatura hasta alcanzar los 44 °C y se agitó vigorosamente por dos horas. Para finalizar la reacción, se diluyó el sistema con agua destilada en proporción 1 a 4. Se dializó la suspensión obtenida por el transcurso de cinco días utilizando agua destilada y por dos días utilizando agua bidestilada. Los nanocristales obtenidos se filtraron a través de una tela de poliéster y se conservaron en heladera. ⁸

En la Figura 3.5 se muestra la dispersión de nanocristales de celulosa obtenida en comparación con una solución de celulosa microcristalina (MCC) de menor concentración.



Figura 3.5 Aspecto de la dispersión de CNC en agua en comparación con una solución de MCC

Por otro lado, en la Figura 3.6 se presentan fotografías obtenidas mediante el uso de polarizadores cruzados de una dispersión de nanocristales de celulosa en agua al 6,2 % p/p y de un film obtenido por casting de CNC. Tanto la dispersión como el film de CNC presentan birrefringencia, característica que se utilizará en capítulos posteriores con la

finalidad de analizar cualitativamente la distribución de los nanocristales en el material compuesto formulado.

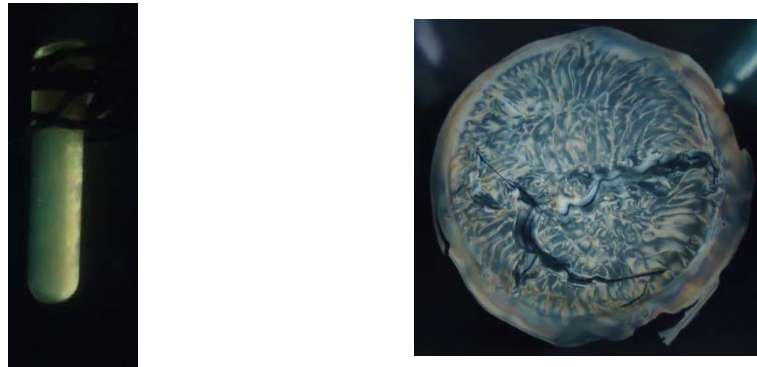


Figura 3.6 Aspecto de la dispersión de CNC en agua (6,2 % p/p) y aspecto de un film de CNC obtenido mediante la utilización de polarizadores cruzados.

Caracterización de los refuerzos

Para caracterizar los refuerzos, se utilizaron diferentes técnicas microscópicas. Un microscopio óptico de transmisión (TOM) se utilizó para visualizar el aspecto de la celulosa microfibrilar, mientras que para la celulosa bacteriana se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) y para el caso de los nanocristales de celulosa se utilizó un microscopio de fuerza atómica (AFM).

En las Figuras 3.7 y 3.8 se muestran las imágenes obtenidas de los refuerzos usando diferentes microscopías.

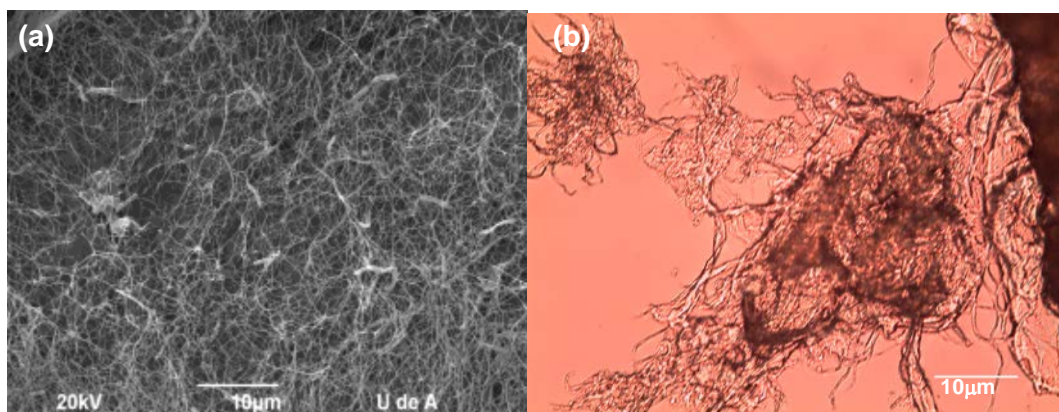


Figura 3.7 (a) Micrografía SEM de la CB (b) Micrografía TOM de la MFC

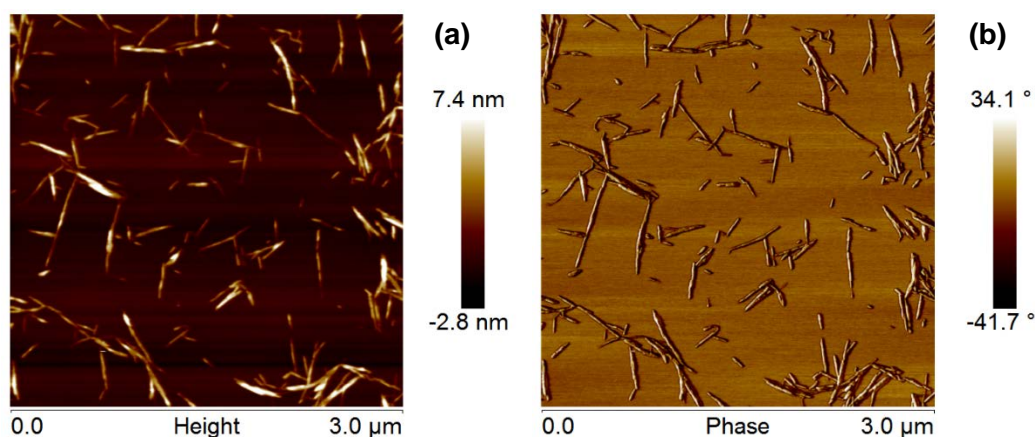


Figura 3.8 Imágenes AFM de CNC según (a) topografía y (b) fase

De las imágenes obtenidas (Figura 3.7), se puede evidenciar que la CB está constituida por un entramado de fibras de celulosa que se conforma durante la producción microbiológica (mecanismo “*bottom-up*”) de la misma. Por otro lado, la MFC está constituida por microfibras extraídas mecánicamente de fibras vegetales (deconstrucción de las fibras, mecanismo “*top-down*”) que resulta en un arreglo más abierto aunque desordenado de las fibrillas.

En la Figura 3.8 se presentan las imágenes obtenidas mediante AFM de nanocristales de celulosa. A partir de imágenes de topografía se obtienen los valores de los diámetros de los CNC (Figura 3.8a) y de las imágenes de fase se obtiene el valor de las longitudes de los nanocristales obtenidos por hidrólisis ácida (Figura 3.8b). El tamaño promedio de los nanocristales de celulosa resultó ser de $4,26 \pm 0,94$ nm de diámetro mientras que la longitud resultó ser de 288 ± 87 nm en base a la medición de 80 partículas.

Se han informado diferentes alomorfos cristalinos para la celulosa mediante su identificación por patrones de difracción de rayos X, FTIR y NMR, entre otras técnicas.^{9,10} El alomorfo Celulosa I, o celulosa nativa, es la estructura cristalina en la que se encuentra la celulosa en la naturaleza producida por una variedad de organismos, como pueden ser las plantas o las bacterias.^{11–13} Atalla y VanderHart¹⁴ fueron los primeros en describir la existencia de dos formas cristalinas diferentes en la celulosa nativa, la celulosa I_α y I_β . La forma alomorfa triclinica I_α es predominante en las celulosas derivadas de las algas y las bacterias mientras que la forma monoclinica I_β es la variedad alomorfa de las celulosas típicas de grandes plantas.^{9–12,14,15}

Con la finalidad de analizar la estructura química de los diferentes tipos de celulosas utilizados en la presente tesis, estas se caracterizaron por espectroscopía FTIR y de difracción de rayos X.

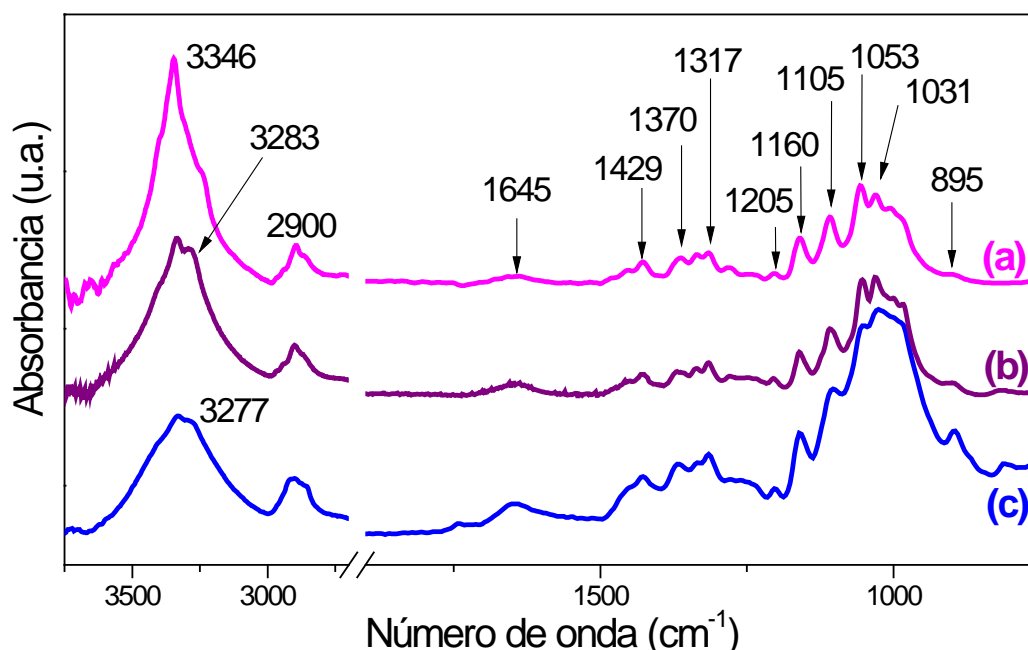


Figura 3.9 Espectro FTIR de las diferentes celulosas utilizadas (a) celulosa bacteriana, (b) nanocristales de celulosa (c) celulosa microfibrilar

En la Figura 3.9 se muestran los espectros FTIR de las celulosas utilizadas en la presente tesis y se determina que presentan los picos característicos de los enlaces presentes en la estructura de la celulosa tipo I (celulosa nativa)¹⁶: En 1429 cm^{-1} se encuentra el pico asignado a la flexión simétrica del grupo CH_2 ¹⁷, en 1105 cm^{-1} el estiramiento del enlace C-O-C y en 895 cm^{-1} se centra a banda debida al enlace β - glicosídico.¹⁸ Un listado más completo de los picos característicos de las celulosas que fueron observados en los espectros obtenidos en este trabajo se presenta en la Tabla 3.1.^{11,18-26}

Ciolacu y colaboradores,²⁷ obtuvieron celulosas amorfas a partir de diferentes celulosas con organización cristalina tipo celulosa I y compararon los espectros FTIR y los índices de cristalinidad de la celulosa cristalina de partida y la celulosa amorfa obtenida. Encontraron que la región de las bandas de absorción comprendida entre $1500\text{--}899\text{ cm}^{-1}$ se reducen fuertemente en intensidad e incluso algunos picos desaparecen cuando obtiene la celulosa amorfa a partir de la cristalina.

Tabla 3.1 Bandas de absorción típicas de la celulosa

Intensidad de absorción (cm^{-1})	Asignación
3660-3125	Estiramiento de los enlaces OH
2900	Estiramiento de los enlaces CH_2
1645	Agua absorbida unida a grupos OH
1429	Flexión simétrica del grupo CH_2
1370	Deformación simétrica CH
1317	Deformación por vibración CH_2
1282	Flexión grupo CH
1205	Flexión en el plano de grupos OH
1160 y 1105	Deformación por vibración de los grupos C-H, C-OH, C-O-C y C-CH
1053 y 1031	Estiramiento de C-O
895	Estiramiento enlace β - glicosídico

En el caso de las celulosas estudiadas en la presente tesis, se puede evidenciar diferencias en los espectros notorias en la zona de los grupos OH, la zona del estiramiento C-O y en la banda correspondiente al enlace β -glicosídico, 895 cm^{-1} .

La banda de absorción correspondiente al enlace β -glicosídico es sensible al porcentaje de cristalinidad de la muestras y es de mayor intensidad cuando hay mayor porcentaje de celulosa amorfa ²⁷ por lo que a partir de los espectros de la Figura 3.9 se deduce que la MFC presenta un menor porcentaje de cristalinidad en comparación con CNC y CB.

Adicionalmente, en concordancia a lo encontrado por Ciolacu y colaboradores,²⁷ cuando se observan los picos en la zona comprendida entre 1000 y 1100 cm^{-1} se detecta que a medida que aumenta la intensidad y la definición de los picos, de MFC a CNC a CB, aumenta la cristalinidad de la muestra. Se discuten y se calculan los valores de cristalinidad de las muestras al analizar los difractogramas de rayos X de la Figura 3.10 y se corroborará lo expuesto.

Las diferencias en la zona de OH ($3660\text{-}3125 \text{ cm}^{-1}$) son el resultado de la diferencia entre los enlaces puentes de hidrógeno de las diferentes celulosas. En cuanto a la CNC y la MFC, se pueden evidenciar dos picos en la zona de mayor intensidad y un ensanchamiento de la banda para la MFC. Los picos corresponden a los grupos unidos mediante puente de hidrógeno y los libres, situándose a menores intensidades la banda correspondiente a aquellos capaces de formar puente de hidrógeno (OH libres $3670\text{-}3580 \text{ cm}^{-1}$, OH puente de

hidrógeno intermolecular $3550\text{--}3230\text{ cm}^{-1}$, OH puente de hidrógeno intramolecular $3590\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$).²⁶ Por otro lado, el pico centrado en 1031 cm^{-1} , corresponde al estiramiento del enlace C-O del alcohol primario en el C-6 de la estructura de la celulosa.²⁸ Estos grupos OH son los que se encuentran más involucrados en la formación de los enlaces puente de hidrógeno y se evidencia que la intensidad relativa comparada con la intensidad del pico de 1053 cm^{-1} es mayor en la MFC que en la CNC, en concordancia con una banda más ancha en la zona de los OH y el corrimiento a menores números de onda (3283 cm^{-1} para CNC y 3277 cm^{-1} para MFC) para los grupos formando puente de hidrógeno. Al analizar el espectro de la CB, se evidencia que la intensidad del pico 1031 cm^{-1} tiene una menor intensidad relativa al compararlo con el pico de 1053 cm^{-1} , indicando que se producen menos enlaces puente de hidrógeno en esta celulosa comparada con las otras dos, evidenciándose un pico más estrecho y con un solo pico correspondiente a los OH que no forman puente de hidrógeno.

Los difractogramas de rayos X obtenidos para las diferentes celulosas se incluyen en la Figura 3.10. Los tres tipos de celulosas utilizadas presentan el patrón de difracción de la celulosa nativa, celulosa tipo I en conformidad con los resultados de FTIR. Estos picos característicos se encuentran en $2\theta \sim 14^\circ$, $\sim 16^\circ$ y $22,5^\circ$ para la celulosa I, mientras que la celulosa II presenta picos característicos aproximadamente en 12° , 20° y 22° y para la celulosa III en general se encuentran dos picos ($\sim 12^\circ$ y $\sim 20^\circ$).^{29,30}

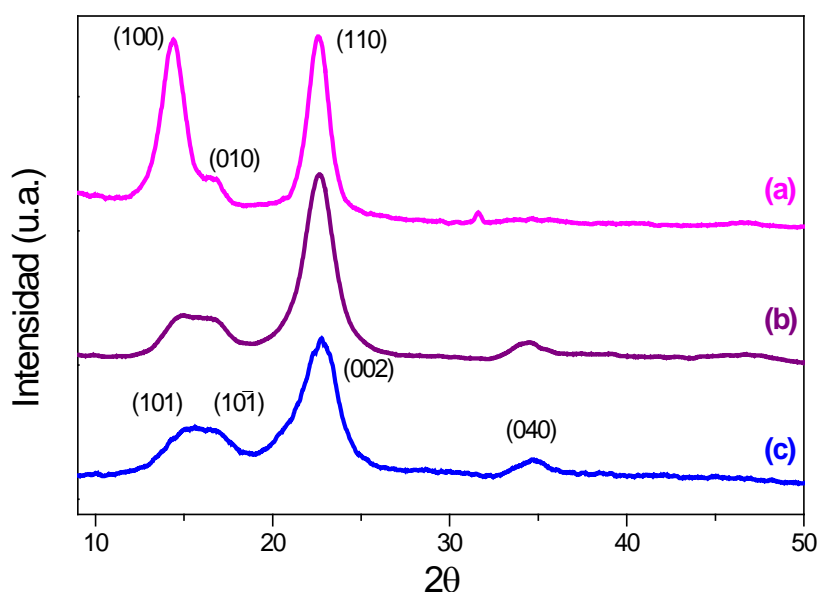


Figura 3.10 Espectros de DRX de (a) celulosa bacteriana, (b) nanocristales de celulosa (c) celulosa microfibrilar

La celulosa bacteriana presenta la forma alomorfa I_α , y se encuentran en el patrón de difracción los picos asignados a los planos cristalográficos (100), (010) y (110) ² que corresponden a los planos de difracción con 2θ igual a $14,4^\circ$, $16,7^\circ$ y $22,6^\circ$. La intensidad del pico correspondiente al plano 100 es mayor que la intensidad del pico 010 debido a que el film está paralelo al laser de rayos X, y esto revela una fuerte uniplanaridad debido a que las fibras de celulosa bacteriana tiene una estructura tipo cinta y quedan preferentemente orientadas de forma paralela a la superficie de la película durante el secado.^{2,31,32} Esta característica es propia de la celulosa bacteriana y no se observa en las celulosas de origen vegetal para las cuales el pico 002 es claramente mayor que los correspondientes a otros planos cristalinos.^{33,34}

Por otro lado, las otras dos celulosas son derivadas de grandes plantas, por ende la estructura característica es la I_β . Los planos de difracción para estas celulosas serán: (101), $(10\bar{1})$, (002) y (040) que corresponderán a los picos de difracción situados a 2θ igual a $14,7^\circ$, $16,7^\circ$, $22,6^\circ$, y $34,6^\circ$.^{9,35}

En la Tabla 3.2 se resumen los valores de 2θ de cada pico de difracción de las celulosas utilizadas, la distancia interplanar (d_{hkl}) y el tamaño aparente del cristal (L_{hkl}) en cada plano cristalográfico calculados mediante las siguientes ecuaciones definidas en el **Capítulo 2**:

$$L_{hkl}(nm) = 0,9 \cdot 0,154187 / \beta \cdot \cos \theta_{hkl}$$

$$d_{hkl}(nm) = 0,154187 / 2 \cdot \sin \theta_{hkl}$$

donde β es el ancho a la altura media del pico cristalino en radianes.

La diferencia entre los alomorfos de la celulosa I también se puede evidenciar a través del análisis de las distancias interplanares. Wada y colaboradores ³⁶ estudiaron diferentes tipos de celulosas tipo I_α y I_β y encontraron diferencias entre las distancias interplanares correspondientes al pico ubicado alrededor de 14° y el pico en 16° . Para las celulosas que estudiaron, determinaron que el valor de distancia interplanar correspondiente a las celulosas tipo I_α situado alrededor de 14° es mayor que el de las celulosas tipo I_β mientras que el pico en 16° es menor en la I_α que en la I_β .

Al analizar los valores de distancia interplanar de las diferentes celulosas utilizadas en la presente tesis, sólo se pueden evidenciar diferencias en el pico ubicado alrededor de 14° .

CAPITULO 3

La celulosa tipo I_α (CB) tiene mayor valor de distancia interplanar para el pico d_{100} en comparación con el valor del pico d_{101} de la celulosa I_β (CNC y MFC) en concordancia con lo observado por Wada y colaboradores.³⁶

Tabla 3.3 Valores de 2θ , distancia interplanar y tamaño aparente del cristal para cada plano cristalográfico

	100			010			110		
	2θ	d (nm)	L (nm)	2θ	d (nm)	L (nm)	2θ	d (nm)	L (nm)
CB	14,35	0,617	4,770	16,68	0,531	7,955	22,57	0,394	5,631

	101			$10\bar{1}$			002		
	2θ	d (nm)	L (nm)	2θ	d (nm)	L (nm)	2θ	d (nm)	L (nm)
CNC	14,77	0,599	3,912	16,71	0,530	4,368	22,64	0,393	4,158
MFC	14,99	0,591	3,668	16,80	0,528	4,297	22,74	0,391	3,299

A modo de ejemplo, se presenta en la Figura 3.11 el modelo de la sección transversal del cristal de la celulosa bacteriana junto con la distancia de los planos cristalinos y el tamaño aparente del cristal.³¹

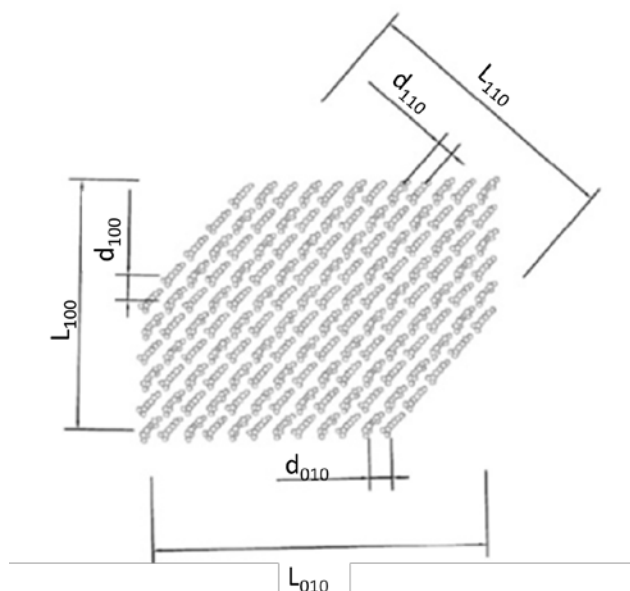


Figura 3.12 Modelo de la sección transversal de los cristales de celulosa bacteriana

Adicionalmente, se encuentra una relación directa entre el tamaño aparente del cristal y la cristalinidad, por lo que la CB será más cristalina que la CNC y la CNC que la MFC. Esto se explica debido a que un menor tamaño de cristal conlleva a una mayor proporción de parte amorfa. Esta observación está de acuerdo con lo discutido anteriormente deducido de los espectros FTIR y en concordancia con los valores de cristalinidad que se calculan en la siguiente sección.

Por otra parte, a partir de los difractogramas se puede calcular el grado de cristalinidad de las diferentes celulosas.³⁷ Este cálculo se lleva a cabo mediante la relación entre las áreas de los picos cristalinos y área total a través de la deconvolución del espectro de DRX utilizando curvas Gaussianas. Los resultados se muestran en la Tabla 3.2 como % cristalinidad.^{9,35,38} Por otra parte y a modo de comparación, se llevaron a cabo los cálculos de cristalinidad mediante el método desarrollado por Segal y colaboradores³⁹ que tiene en cuenta solamente la intensidad del pico cristalino (en el plano 002) y la intensidad del halo amorfo (tomada como el valor de la intensidad mínima entre los picos correspondientes al plano 002 y al plano $10\bar{1}$) para el cálculo del índice de cristalinidad denominado como CrI% y que se calcula a través de la Ecuación 3.1.

$$CrI(\%) = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} * 100 \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Park y colaboradores,⁴⁰ han analizado las diferencias en los valores de cristalinidad obtenidos por ambos métodos y encontraron que los valores calculados por el método desarrollado por Segal son mayores que los valores encontrados por deconvolución de los espectros, situación que también encontramos nosotros al analizar la cristalinidad de nuestras celulosas. Adicionalmente, estos autores recomiendan que el método Segal sea utilizado como método rápido, aproximado y sólo para comparar entre sí diferentes muestras y aconsejan que en cualquier otro caso se utilicen otros métodos para estimar la cantidad de material cristalino y amorfo de las muestras. Esto se debe a que en el método de Segal sólo se toma en cuenta uno de los picos cristalinos de la muestra, sólo se analiza la intensidad y no así el ancho de los picos que obviamente influye en los cálculos de cristalinidad realizados por otros métodos y además la intensidad asignada al halo amorfo (I_{AM}) puede no coincidir con la verdadera posición del máximo del halo amorfo. Otros autores, han informado diferencias entre el método Segal y el método de deconvolución de alrededor del 20 %, en acuerdo con las diferencias encontradas en nuestro trabajo, y como ya se ha mencionado arriba. Los valores de cristalinidad obtenidos por ambos métodos se informan en la Tabla 3.3.³⁸⁻⁴¹

Tabla 3.4 Grado de cristalinidad de las muestras

Celulosa	% cristalinidad	CrI%
CB	80,79	96,32
CNC	71,43	93,25
MFC	62,91	86,29

Al realizar una comparación de los valores de cristalinidad de las muestras de las celulosas utilizadas en este trabajo, se observa que la celulosa con menor contenido de cristalinidad es la MCF. Esto se puede atribuir a las condiciones de obtención de la misma en comparación con los otros materiales ya que se obtiene principalmente por tratamiento mecánico, que no elimina la contribución de las regiones amorfas presentes en las fibras de celulosa vegetal. Los nanocristales de celulosa se obtienen a partir de la hidrólisis ácida de celulosa microcristalina: el ácido ataca a las partes amorfas de la MCC, lo que resulta en el consiguiente aumento de la cristalinidad.¹⁷ Por otro lado, la cristalinidad de la CB es mayor que la de los otros refuerzos debido al alto orden entre fibrillas de celulosa. Adicionalmente, al analizar los valores de los tamaños aparentes de los cristales de las tres celulosas (CB > CNC > MFC), enunciados en la Tabla 3.2, se puede evidenciar que los mayores tamaños aparentes de los cristales se corresponden con un mayor grado de cristalinidad, debido a que una mayor superficie de cristal va de la mano con una disminución de la contribución amorfa de las celulosas.^{11,42}

Mediante el análisis termogravimétrico se estudió la estabilidad térmica de CB, MFC y CNC. La curva de pérdida de peso vs temperatura de cada muestra se presenta en la Figura 3.12a y la correspondiente derivada, dTG, en la Figura 3.12b, ensayos realizados en atmósfera de nitrógeno.

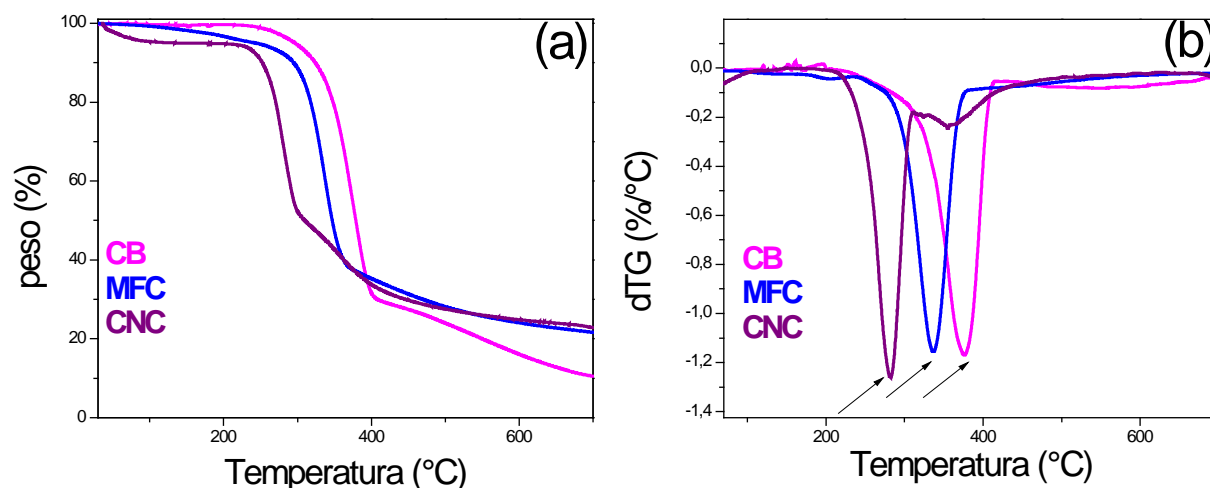


Figura 3.13 (a) Perfiles de degradación térmica y (b) curvas de dTG para CB, MFC y CNC en atmósfera de N₂

Al analizar las curvas de pérdida de peso de las muestras, se puede observar una reducción del peso entre los 50-120 °C que se relaciona con la pérdida de agua de la muestra, tanto el agua absorbida físicamente como la unida por puente de hidrógeno.^{21,43–45} La alta cristalinidad de las muestras haría esperar una baja absorción de agua, que se limitaría a las zonas amorfas y superficie de los cristales. Esto explicaría el comportamiento de la CB en ese intervalo de temperaturas, pero no el de las otras dos celulosas. En este caso, la mayor área expuesta por unidad de volumen de los nanocristales (diámetro menor de los nanocristales con respecto a las microfibrillas de la MFC) es probablemente la razón de la mayor pérdida de agua de los CNC.

A medida que aumenta la temperatura comienza el proceso de degradación de la celulosa y este proceso se inicia por encima de los 200 °C. La temperatura a la cual la pérdida de masa es máxima se determina como el pico de la curva de dTG ($T_{d\ max}$) y se informa en la Tabla 3.4 junto con el valor de la pérdida de masa a los 650 °C para cada una de las muestras. Luego del pico comprendido entre 200 y 400 °C en donde ocurre la degradación de la celulosa, que comprende la ruptura de los enlaces internos, formación de radicales libres y formación de material carbonizado y compuestos carbonilos, sigue un proceso de descomposición de dicho material formado en productos de menor peso molecular hasta alcanzarse el residuo final (“char”).^{43,45,46}

Tabla 3.5 Propiedades térmicas de las celulosas utilizadas

Celulosa	Td_{max} (°C)	Peso remanente a los 650 °C, “char” (%)
CB	375	13
CNC	281	24
MFC	336	23

Tomando en cuenta las observaciones de Kim y colaboradores⁴² sobre el tamaño aparente del cristal y la estabilidad térmica, a medida que aumenta el tamaño aparente del cristal aumenta la estabilidad térmica, se puede explicar el hecho de que la temperatura de degradación de la CB es la mayor de las tres celulosas.

La tendencia en la estabilidad térmica debería de ser la misma que la tendencia en cuanto a los tamaños aparentes del cristal (CB > CNC > MFC), sin embargo se observó que CNC presenta una temperatura de degradación menor que los otros dos tipos de celulosa analizados. Roman y Winter,⁴³ encontraron que incluso bajos niveles de grupos sulfatos en la superficie de la celulosa incorporados durante la hidrólisis causan una disminución significativa en la temperatura de degradación. La eliminación de los grupos sulfúricos que se encuentran en la celulosa requiere una menor energía, razón por la cual el proceso de degradación comienza a temperaturas menores. Esta eliminación, facilita la descomposición o depolimerización de la celulosa comenzando por las cadenas de celulosa que están en contacto con los grupos sulfúricos y continuando por aquellas cadenas que no lo están.^{47,48} Por otro lado, la CNC presenta un segundo pico de degradación que se atribuye a la descomposición lenta de los residuos sólidos que se obtuvieron de la descomposición en presencia de los grupos sulfatos.⁴⁸

En cuanto a los residuos que quedan luego de la degradación térmica de las celulosas, se puede observar que la CB presenta un porcentaje mayor de pérdida de masa a altas temperaturas (Tabla 3.4) en comparación con la CNC y la MFC. Los grupos sulfatos de la superficie de la CNC, además de disminuir la estabilidad térmica, causan una mayor masa de residuo final y actúan como retardantes de llama.⁴³ La cantidad de residuos de la MFC, similar a la de CNC, podría deberse a la presencia de diferentes productos químicos que habitualmente son utilizados para blanquear la celulosa luego de obtenerla por tratamiento mecánico.

Conclusiones parciales

- ✓ Se logró obtener, a partir de celulosa microcristalina (MCC) y ácido sulfúrico, una suspensión de nanocristales de celulosa.
- ✓ Se caracterizaron las diferentes celulosas que se utilizan como refuerzos en la presente tesis (celulosa microfibrilar, nanocristales de celulosa y celulosa bacteriana) a partir de FTIR, DRX y TGA.
- ✓ Se logró determinar las variedades alomorfas de las celulosas utilizadas mediante los difractogramas obtenidos, corroborando que las celulosas presentan la forma cristalina Celulosa I y que las obtenidas a partir de plantas (CNC y MFC) presentan la forma alomorfa I_β mientras que la celulosa bacteriana presenta la forma I_α .
- ✓ A partir del cálculo de los tamaños aparentes del cristal y de las distancias interplanares se pudo analizar su relación con el grado de cristalinidad y con la estabilidad térmica de las celulosas. A pesar de que los CNC presentan un tamaño de cristal aparente intermedio, que conllevarían a una estabilidad intermedia entre la CB y MFC, resultaron tener la menor estabilidad térmica con respecto a las otras dos celulosas analizadas debido a que los grupos sulfatos en la superficie de la celulosa conllevan a una disminución de la temperatura de degradación.

Referencias

- 1 V. Kumar, R. Bollström, A. Yang, Q. Chen, G. Chen, P. Salminen, D. Bousfield and M. Toivakka, *Cellulose*, 2014, 3443–3456.
- 2 C. Castro, R. Zuluaga, J. L. Putaux, G. Caro, I. Mondragon and P. Gañán, *Carbohydr. Polym.*, 2011, **84**, 96–102.
- 3 C. Castro, I. Cleenwerck, J. Trcek, R. Zuluaga, P. de Vos, G. Caro, R. Aguirre, J. L. Putaux and P. Gañán, *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, 2013, **63**, 1119–1125.
- 4 D. C. M. Quintero, 2017.
- 5 Y. Habibi, H. Chanzy and M. R. Vignon, *Cellulose*, 2006, **13**, 679–687.
- 6 M. Ioelovich, *ISRN Chem. Eng.*, 2012, **2012**, 1–7.
- 7 M. Ioelovich, *Nanosci. Nanotechnol.*, 2012, **2**, 9–13.
- 8 J. M. Buffa, M. A. Grela, M. I. Aranguren and V. L. Mucci, *Carbohydr. Polym.*, 2016, **136**, 744–749.
- 9 S. Park, J. O. Baker, M. E. Himmel, P. A. Parilla and D. K. Johnson, *Biotechnol. Biofuels*, 2010, **3**, 10.
- 10 M. M. de Souza Lima and R. Borzali, *Macromol. Rapid Commun.*, 2004, **25**, 771–787.
- 11 M. Poletto, V. Pistor and A. J. Zattera, in *Cellulose - fundamental Aspects*, 2014, vol. 7, pp. 45–68.
- 12 G. Siqueira, J. Bras and A. Dufresne, *Polymers (Basel)*, 2010, **2**, 728–765.
- 13 Y. Habibi, L. A. Lucia and O. J. Rojas, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 3479–3500.
- 14 R. H. Atalla and D. L. VanderHart, *Science*, 1983, **223**, 283–285.
- 15 U. J. Kim, S. H. Eom and M. Wada, *Polym. Degrad. Stab.*, 2010, **95**, 778–781.
- 16 C. Y. Liang and R. H. Marchessault, *J. Polym. Sci.*, 1959, **39**, 269–278.
- 17 B. Duchemin, D. Le Corre, N. Leray, A. Dufresne and M. P. Staiger, *Cellulose*, 2016, **23**, 593–609.
- 18 D. Klemm, B. Philipp, U. Heinze and W. Wagenknecht, in *Comprehensive Cellulose chemistry: Fundamentals and Analytical Methods*, 1998, vol. 1, pp. 181–195.
- 19 J. Lu, P. Askeland and L. T. Drzal, *Polymer*, 2008, **49**, 1285–1296.
- 20 A. Kumar, Y. S. Negi, V. Choudhary and N. K. Bhardwaj, *J. Mater. Phys. Chem.*, 2014, **2**, 1–8.
- 21 C. Borsoi, M. V. G. Zimmermann, A. J. Zattera, R. M. C. Santana and C. A. Ferreira, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2016, **126**, 1867–1878.
- 22 J. Morán, *Genesis*, 2008, 16–17.
- 23 N. E. Marcovich, M. M. Reboredo and M. I. Aranguren, *Compos. Interfaces*, 1996, **4**, 119–132.
- 24 M. A. Mosiewicki, N. E. Marcovich and M. I. Aranguren, *Interface Eng. Nat. Fibre Compos. Maximum Perform.*, 2011, 117–145.
- 25 M. Fan, D. Dai and B. Huang, *Fourier Transform - Mater. Anal.*, 2012, 45–68.
- 26 G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons Ltd., Middlesex, Third., 2004.
- 27 D. Ciolacu, F. Ciolacu and V. I. Popa, *Cellul. Chem. Technol.*, 2011, **45**, 13–21.
- 28 S. Y. Oh, D. Il Yoo, Y. Shin, H. C. Kim, H. Y. Kim, Y. S. Chung, W. H. Park and J. H. Youk, *Carbohydr. Res.*, 2005, **340**, 2376–2391.
- 29 K. Kafle, K. Greeson, C. Lee and S. H. Kim, *Text. Res. J.*, 2014, **84**, 1692–1699.
- 30 C. M. Lee, A. Mittal, A. L. Barnette, K. Kafle, Y. B. Park, H. Shin, D. K. Johnson, S. Park and S. H. Kim, *Cellulose*, 2013, **20**, 991–1000.
- 31 C. Castro, R. Zuluaga, C. Álvarez, J. L. Putaux, G. Caro, O. J. Rojas, I. Mondragon and P. Gañán, *Carbohydr. Polym.*, 2012, **89**, 1033–1037.
- 32 S. Elazzouzi-Hafraoui, Y. Nishiyama, J. L. Putaux, L. Heux, F. Dubreuil and C. Rochas, *Biomacromolecules*, 2008, **9**, 57–65.
- 33 P. K. Kulkarni, S. Anil Dixit and U. B. Singh, *Am. J. Drug Discov. Dev.*, 2012, **2**, 72–86.
- 34 A. Vazquez, M. L. Foresti, P. Cerrutti and M. Galvagno, *J. Polym. Environ.*, 2013, **21**, 545–554.
- 35 C. J. Garvey, I. H. Parker and G. P. Simon, *Macromol. Chem. Phys.*, 2005, **206**, 1568–1575.
- 36 M. Wada, T. Okano and J. Sugiyama, *J. Wood Sci.*, 2001, **47**, 124–128.
- 37 N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne and J. Bras, *Carbohydr. Polym.*, 2012, **90**, 735–764.
- 38 P. Ahvenainen, I. Kontro and K. Svedström, *Cellulose*, 2016, **23**, 1073–1086.
- 39 L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin and C. M. Conrad, *Text. Res. J.*, 1959, **29**, 786–794.
- 40 S. Park, J. O. Baker, M. E. Himmel, P. A. Parilla and D. K. Johnson, *Biotechnol. Biofuels*, 2010, **3**, 10.
- 41 X. Ju, M. Bowden, E. E. Brown and X. Zhang, *Carbohydr. Polym.*, 2015, **123**, 476–481.

- 42 U. J. Kim, S. H. Eom and M. Wada, *Polym. Degrad. Stab.*, 2010, **95**, 778–781.
- 43 M. Roman and W. T. Winter, *Biomacromolecules*, 2004, **5**, 1671–1677.
- 44 S. Soares, G. Camino and S. Levchik, *Polym. Degrad. Stab.*, 1995, **49**, 275–283.
- 45 K. Lichtenstein and N. Lavoine, *Polym. Degrad. Stab.*, 2017, **146**, 53–60.
- 46 J. George, V. A. Sajeevkumar, R. Kumar, K. V. Ramana, S. N. Sabapathy and A. S. Bawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **108**, 1845–1851.
- 47 M. R. K. Sofla, R. J. Brown, T. Tsuzuki and T. J. Rainey, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, 2016, **7**, 35004.
- 48 N. Wang, E. Ding and R. Cheng, *Polymer*, 2007, **48**, 3486–3493.

CAPITULO 4

MATERIALES POLIMERICOS

DESCRIPCIÓN BREVE

Se desarrollaron diferentes materiales poliméricos con la finalidad de aumentar la cantidad de reactivos de origen biológico en las formulaciones. En una primera etapa se utilizó un diol derivado de un aceite natural y se comparó el desempeño de dicho material frente a un PU obtenido a partir de PCL. Luego, se sintetizaron PUs a partir de aceite de ricino y se reemplazó el ácido carboxílico sintético por uno de origen biológico que se obtiene en el procesamiento de la uva para vino.

TABLA DE CONTENIDOS

Matrices obtenidas a partir de dioles	4.1
Síntesis de los materiales poliméricos	4.1
Matriz basada en policaprolactona diol: WBPU1	4.1
Matriz basada en un diol derivado del aceite de ricino: WBPU2	4.1
Caracterización de los materiales poliméricos	4.3
Análisis de la evolución de la polimerización y de las películas ("films") obtenidas	4.3
Caracterización de las dispersiones	4.5
Caracterización de los films	4.7
Estudio del envejecimiento de los materiales	4.13
Conclusiones parciales	4.17
Matrices basadas en aceite de ricino sin modificar	4.18
Síntesis de los materiales poliméricos	4.18
Matrices preparadas a partir de CO y DMPA: WBPU3 y WBPU3b	4.18
Matrices preparadas a partir de CO y TA: WBPU4 y WBPU5	4.19
Caracterización de los materiales poliméricos	4.20
Análisis del seguimiento de la reacción y caracterización de los films obtenidos	4.20
Caracterización de las dispersiones	4.36
Caracterización de los films	4.37
Comportamiento térmico	4.38
Comportamiento dinámico-mecánico	4.42
Propiedades mecánicas	4.44
Degradación térmica	4.45
Conclusiones parciales	4.50
Referencias	4.51

Matrices obtenidas a partir de dioles

En esta sección se analizarán las diferencias y similitudes que presentan las matrices poliméricas formuladas a partir de un diol comercial biodegradable (PCL) y un diol comercial sintetizado a partir de aceite de ricino (CO1). Los ensayos experimentales se llevaron a cabo en los laboratorios del Grupo Materiales + Tecnologías de la Universidad del País Vasco, sin embargo la síntesis de la matriz polimérica obtenida a partir de policaprolactona se llevó a cabo en el laboratorio de Polímeros de INTEMA.

Síntesis de los materiales poliméricos

Matriz basada en policaprolactona diol: WBPU1

En un reactor encamisado de cinco bocas (Figura 4.1a) estabilizado a 85 °C, se agregaron el PCL-diol y el ácido dimetilolpropiónico (DMPA) en una relación de equivalentes de grupos OH = 1,6, bajo atmósfera de nitrógeno. IPDI se añadió en la cantidad necesaria para generar una relación de grupos NCO a grupos OH igual a 1,4 (relación en equivalentes) y la reacción se llevó a cabo durante 4 h. Se agregó acetona a la mezcla de reacción con el objetivo de reducir la viscosidad y posteriormente, después de reducir la temperatura a 60 °C, se añadió TEA (proporción equimolar con DMPA) para neutralizar los grupos ácido carboxílico libres en las cadenas de PU y se dejó agitando durante media hora. El producto se dispersó con agua destilada (100 ml) bajo agitación vigorosa durante 30 minutos (800 rpm). Se dejó agitando el producto a 200 rpm durante toda la noche y luego la acetona excedente se eliminó usando rotavapor a 30 °C.¹

Matriz basada en un diol derivado del aceite de ricino: WBPU2

La síntesis del poliuretano de base acuosa a partir del diol basado en aceite de ricino (CO1) requirió diferentes condiciones de reacción con respecto a las anteriores y se llevó a cabo en un reactor sin encamisar sumergido en un baño termostático de aceite (Figura 4.1b). La temperatura de reacción fue de 100 °C, el tiempo de reacción fue de 7 horas, y la velocidad de agitación mientras se produce la dispersión del PU en agua destilada (100 ml) fue de 500 rpm (30 minutos). La relación en equivalentes CO1/DMPA se fijó en 1,6, la relación NCO/OH fue de 1,4 y la relación TEA/DMPA fue igual a 1. Se

CAPITULO 4

utilizó DBTDL al 1 % en peso con respecto a la masa total en la primera etapa de la reacción como catalizador. Durante la reacción, se utilizó acetona a fin de disminuir la viscosidad del sistema y la misma se eliminó de la dispersión de poliuretano obtenida mediante la utilización de rotavapor a 30 °C.

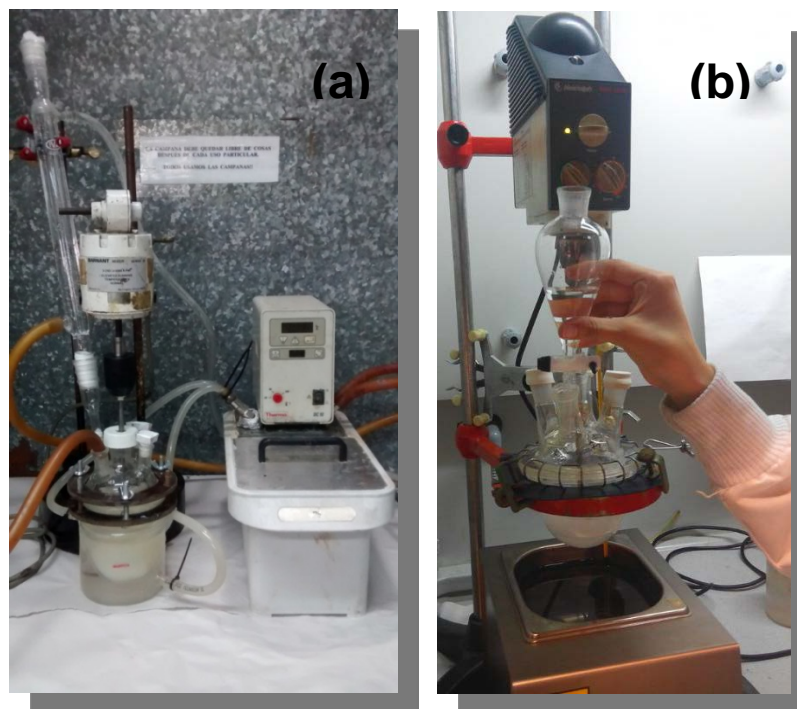


Figura 4.1 Reactores utilizados en la síntesis de los poliuretanos de base acuosa (a) reactor encamisado perteneciente al INTEMA (b) reactor perteneciente al laboratorio de la Universidad del País Vasco

A partir de las cantidades de reactivos utilizados en las formulaciones, el porcentaje nominal de segmentos duros (HS) en WBPU1 y WBPU2 fue de 32 y 31 %, respectivamente.

Las películas obtenidas a partir de los WBPU se prepararon por moldeo en cápsulas de Petri mediante evaporación del agua a 50 °C durante la noche en una estufa de convección.

CAPITULO 4

Caracterización de los materiales poliméricos

Análisis de la evolución de la polimerización y de las películas ("films") obtenidas

El éxito de la síntesis se evaluó mediante técnicas ATR-FTIR y SEC. En la Figura 4.2 se muestran los espectros ATR-FTIR de los dioles y de los films a partir de las matrices sintetizadas, junto con una muestra tomada a la media hora de reacción de la matriz WBPU2. En la Tabla 4.1 se presentan los resultados del estudio llevado a cabo por la técnica SEC.

En la Figura 4.2a se muestran los espectros de PCL y la película derivada de WBPU1, mientras que en la Figura 4.2b se muestra información similar para el diol sintetizado a partir del aceite de ricino, la película final de WBPU2 y una muestra tomada a la media hora de haber comenzado la reacción de polimerización.

Las intensidades de los picos a 3570 cm^{-1} y 2270 cm^{-1} , correspondientes a absorciones de los grupos hidroxilo y de los grupos isocianato, respectivamente, disminuyen con el tiempo como consecuencia de la formación de grupos uretano.

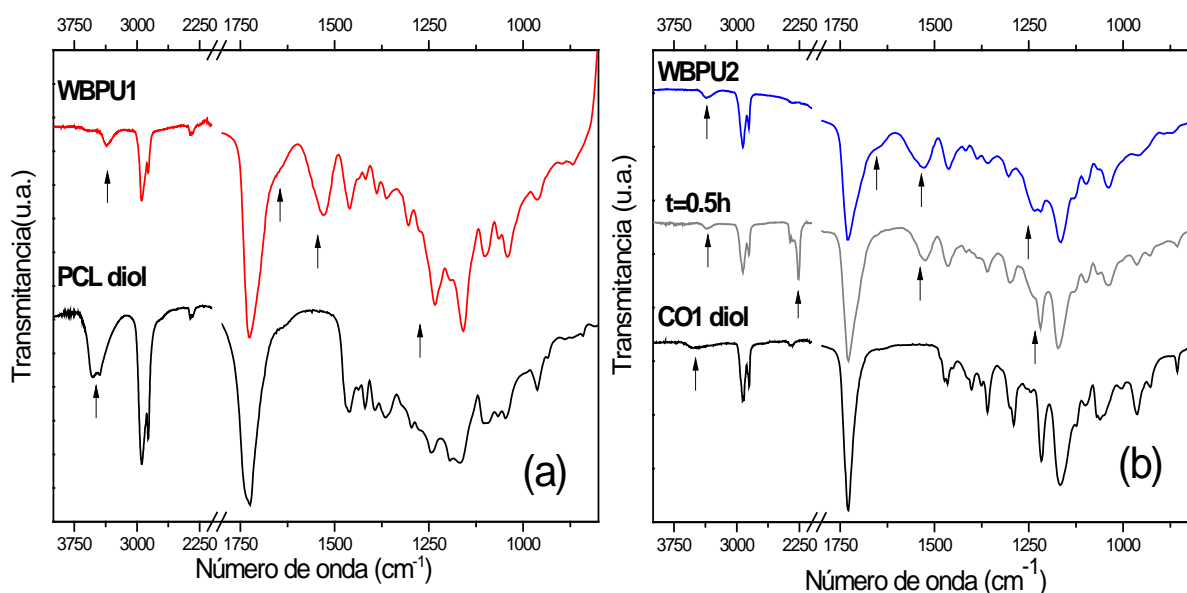


Figura 4.2 Espectros FTIR (a) PCL y film de WBPU1 (b) CO1, una muestra de la mezcla de reacción a $t=0.5\text{h}$ y film de WBPU2.

CAPITULO 4

Los espectros de los films de las muestras WBPU1 y WBPU2 no presentan la banda de absorción del grupo -N=C=O a 2270 cm^{-1} confirmando el consumo del IPDI durante la formación de la dispersión de poliuretano. Por otra parte, aparecen bandas nuevas, tales como la banda a 1260 cm^{-1} , asignada al uretano alifático amida-III, la banda amida-II a 1535 cm^{-1} , la vibración de estiramiento del carbonilo en la región amida-I a $1630\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ y la banda de la vibración de estiramiento -N-H de los grupos uretano a $3200\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$. Este análisis de los espectros ATR-FTIR confirma la ocurrencia de la reacción de polimerización.²⁻⁴

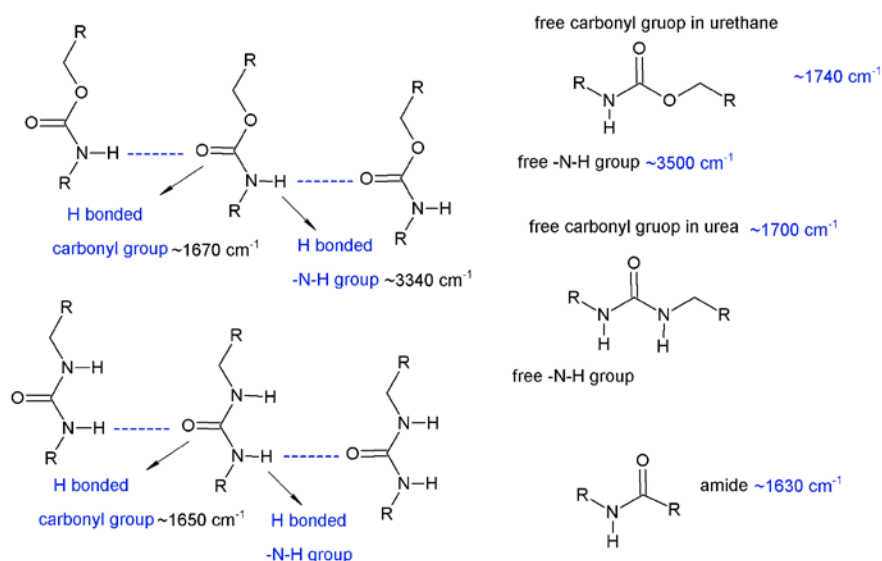


Figura 4.3 Tipos de enlaces hidrógeno presentes en los WBPU

Diferentes autores han utilizado la banda de absorción de amida I para investigar los enlaces puente de hidrógeno en los que participan los carbonilos de los grupos uretanos.⁵⁻⁷ De acuerdo a la literatura, los diferentes tipos de enlaces de hidrógeno que afectan la zona de estiramiento de carbonilo y la banda correspondiente a la absorción de -N-H se resumen en la Figura 4.3.⁸⁻¹² Las bandas -N-H y -C=O aparecen con número de onda inferior en poliuretanos con puentes de hidrógeno.¹³ El pico del grupo carbonilo en el uretano no implicado en enlaces hidrógenos aparece alrededor de los 1740 cm^{-1} , a 1720 aparece la banda del carbonilo unido a hidrógeno en regiones amorfas y a 1685 cm^{-1} los carbonilos unidos a hidrógenos en regiones ordenadas según las observaciones de los autores.^{8,13}

CAPITULO 4

En estos poliuretanos existe la superposición de las bandas de los grupos carbonilos de los uretanos y los grupos carboxilos de los ésteres de los macrodioles (PCL y CO1) que aparecen a 1726 cm^{-1} . El hombro pequeño que aparece aproximadamente a 1650 cm^{-1} , o sea corrido a menores longitudes, corresponde al carbonilo unido al hidrógeno del uretano en regiones ordenadas. La razón de la pequeña contribución puede estar relacionada con el hecho de que la síntesis de estos WBPU se llevó a cabo en una única etapa y se utilizaron macrodioles precursores de peso molecular relativamente bajo, dando lugar a microfases mixtas. Los espectros obtenidos en diferentes estadios de la evolución de la polimerización de WBPU2 son útiles para entender que esta separación de microfases se produce hacia el final de la reacción, ya que el espectro obtenido a 0,5 horas no muestra ningún ensanchamiento de la absorción de carbonilo.

La evolución de la polimerización se siguió por cromatografía de exclusión de tamaño (se tomaron muestras cada 60 min) hasta que el peso molecular medio se encontró sin cambios en dos medidas consecutivas. La Tabla 4.1 muestra el peso molecular promedio y polidispersidad (M_w/M_n) de WBPU antes de añadir TEA y agua. Se puede mencionar que el tiempo de reacción mayor y el mayor peso molecular del precursor CO1 frente a PCL dieron como resultado un mayor peso molecular promedio para el WBPU2.

Tabla 4.1 Resultados obtenidos mediante la técnica SEC de los polímeros antes de la adición de TEA

Poliuretano	M_w	M_w/M_n
WBPU1	10792	1,86
WBPU2	17986	1,99

Caracterización de las dispersiones

Las dispersiones de WBPU se caracterizaron a través de la medida del tamaño de las partículas de polímero dispersas en agua. En la Figura 4.4 y la Tabla 4.2 se muestra la distribución del tamaño de partícula, el aspecto de las dispersiones de WBPU y el tamaño medio de partícula de las dos dispersiones de WBPU.

CAPITULO 4

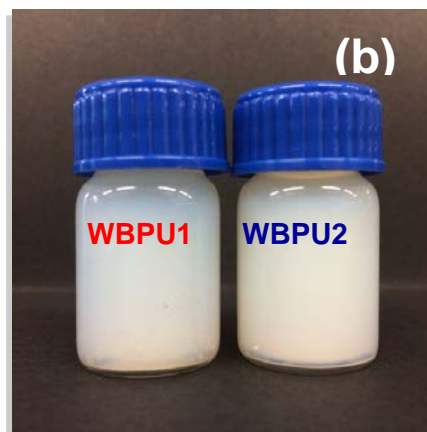
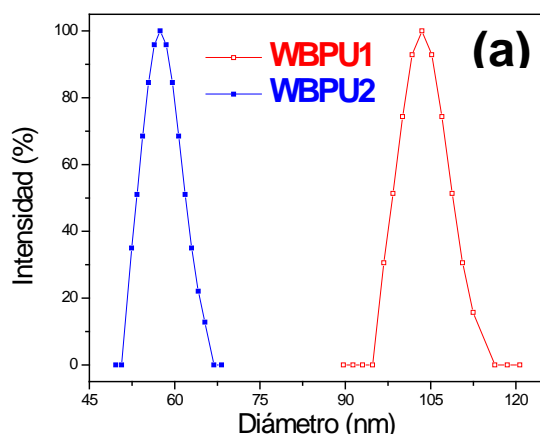


Figura 4.4 (a) Distribución del tamaño de partículas de las dispersiones de poliuretano de base acuosa WBPU1 y WBPU2 medidas mediante la técnica DLS (b) aspecto de las dispersiones de WBPU basadas en macrodioles.

Tabla 4.2 Diámetro promedio de partícula en las dispersiones de WBPU

Poliuretano	Diámetro promedio de partícula (nm)
WBPU1	112,10 ± 0,14
WBPU2	62,17 ± 0,54

Los diferentes tamaños de partículas observados en las dos dispersiones son probablemente el resultado del uso de diferentes reactores (laboratorios de España y Argentina, Figura 4.1), ya que es bien sabido que los tamaños de partícula son dependientes de las condiciones del proceso, especialmente de la potencia de la agitación aplicada en la obtención de la dispersión.¹⁴

Sin embargo, éste no es el único factor posible que explique la diferencia de tamaños de partículas, ya que la reactividad comparativa del macrodiol con respecto a la del DMPA también puede afectar a la estructura del WBPU resultante. Otros factores son la compatibilidad de los componentes en el PU, la flexibilidad del macrodiol, las características hidrófilo-hidrófobas de los dos macrodioles y el volumen libre de la estructura polimérica, todos los cuales pueden afectar al tamaño de las partículas.

CAPITULO 4

A pesar de esta diferencia, los márgenes de tamaño de partícula obtenidos para las dos formulaciones son aceptables para su uso posterior, debido a que la bibliografía indica que los tamaños de partículas en el intervalo de 20-200 nm conducen a dispersiones estables y pueden formar películas homogéneas.^{15,16} La transparencia de las películas (Figura 4.5) obtenidas fue consecuencia de los dominios bien distribuidos de pequeño tamaño y dispersos.

Caracterización de los films

Los ensayos se llevaron a cabo sobre muestras recientemente preparadas. El aspecto de estas películas obtenidas por casting se presenta en la Figura 4.5.

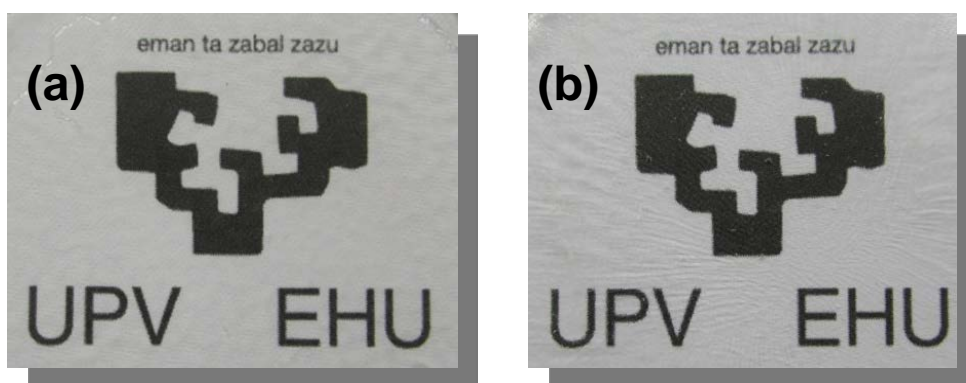


Figura 4.5 Aspecto de las películas obtenidas de (a) WBPU1 y (b) WBPU2.

Comportamiento térmico

Con el fin de estudiar el comportamiento térmico de las películas WBPU, se analizaron las muestras por calorimetría diferencial de barrido y sus termogramas se muestran en la Figura 4.6 así como también los termogramas de los macrodioles precursores de los WBPU.

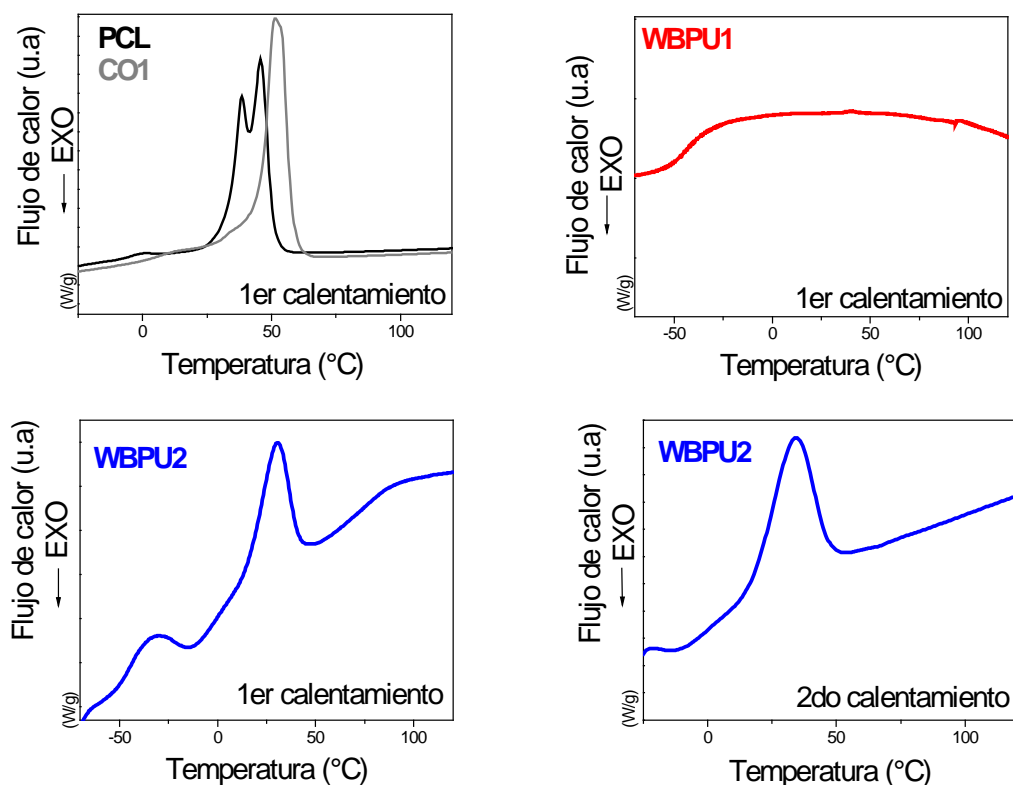


Figura 4.6 Termogramas de los WBPU desarrollados y sus macrodioles precursores (PCL y CO1)

Se puede observar que durante el primer calentamiento de las muestras recién preparadas, la WBP1 muestra una baja temperatura de transición vítrea de los segmentos blandos (PCL), pero en especial, no se observa un evento relacionado a la fusión de cristales; el material es amorfo. Por otra parte, la curva correspondiente a WBP2 muestra también una relajación a baja temperatura relacionada a la transición vítrea, un proceso que no aparece en el segundo calentamiento, un pico debido a la fusión de los segmentos blandos (CO1) que comienza a temperatura ambiente y termina alrededor de los 50 °C y lo que podría ser una relajación a temperaturas más altas que se asigna a una transición de orden-desorden de los segmentos duros y que tampoco aparece en el segundo calentamiento.¹⁷

La relajación de los segmentos duros no se observa en el termograma de la matriz WBP1, lo que indica que las microfases están bien mezcladas, y esto tendrá un efecto importante en las propiedades finales de estos materiales.

CAPITULO 4

La Tabla 4.3 muestra los valores de $T_{g,ss}$ (determinado en el punto medio de la transición), $T_{m,ss}$ y $\Delta H_{m,ss}$ de los poliuretanos puros a base de PCL y CO1. Adicionalmente, esta tabla también informa los valores de $T_{g,ss}$ medidos como la temperatura a la cual se produce el máximo en E'' en ensayos de DMA en modo tracción.

Tabla 4.3 Datos de DSC de los WBPUy valor de T_g medido en el pico de E'' determinado por DMA

Poliuretano	$T_{g,ss}$ (punto medio) (°C)	$T_{m,ss}$ (onset) (°C)	$T_{m,ss}$ (pico) (°C)	$\Delta H_{m,ss}$ (J g ⁻¹)	$T_{g,ss}$ (pico de E'') (°C)
WBPU1	-43,38	-	-	-	-38,9
WBPU2	-44,04	14,66	30,35	9,13	-43,2

Comportamiento dinámico-mecánico

La caracterización dinámica-mecánica de las muestras se realizó en las muestras recién preparadas y los resultados se presentan en la Figura 4.7.

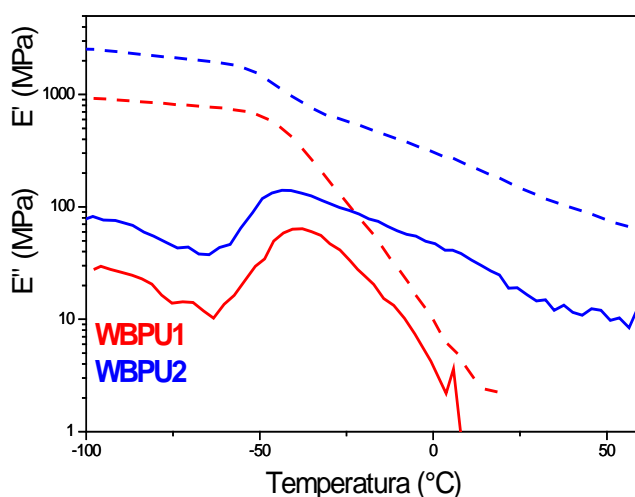


Figura 4.7 Módulo de almacenamiento y módulo de pérdida frente a la temperatura medidos a 1Hz para los poliuretanos desarrollados

El módulo de almacenamiento de la matriz basada en PCL es menor que el de la matriz basada en CO1 en todo el rango de temperaturas estudiado. Mientras que el valor del

CAPITULO 4

módulo de la película WBPU2 es aproximadamente 2,5 veces mayor que el valor del módulo de la película WBPU1 en la región vítrea, ésta diferencia es cerca de 100 veces mayor a temperatura ambiente. (180 MPa y 2 MPa respectivamente)

Esta observación está relacionada con las diferentes morfologías de las dos series de poliuretanos como se ha discutido anteriormente. En estas condiciones, la muestra WBPU1 es un elastómero amorfo con un módulo muy bajo. Los pequeños dominios de HS se encuentran dispersos y mezclados en los segmentos blandos. Por lo tanto, cuando la temperatura del ensayo es superior a la temperatura de transición vítrea del SS (T_{gSS}), el módulo sufre una gran caída (seguida por una inestabilidad en los valores medidos razón por la cual dichos datos no se muestran). Por otra parte, la película de WBPU2 tiene ligeramente mejor separadas las microfases y los ensayos por DSC han demostrado que el material ha desarrollado una fase de segmentos blandos cristalina. Por lo tanto, el módulo de almacenamiento de la matriz sintetizada a partir de CO1, presenta valores más altos que la matriz WBPU1 en este intervalo de temperatura. Por otra parte, se puede evidenciar una pequeña caída en el valor módulo alrededor de los 20 °C, que se atribuye al inicio de la fusión del dominio SS (corroborado por los valores del DSC). Dado que este material presenta una mejor separación de fases que el WBPU1, el material mantiene cierta cohesión debido al entrecruzamiento físico ofrecido por el HS.

Propiedades mecánicas

En la Figura 4.8 se muestran las curvas de tracción representativas de ambos materiales poliméricos. Los resultados de los ensayos de tracción se resumen en la Tabla 4.4. Ambos PU son elastoméricos, aunque la matriz polimérica WBPU2 es mucho más rígida que la matriz WBPU1, pero igualmente muy extensible, ya que se pueden alcanzar elongaciones tan grandes como 300 %.

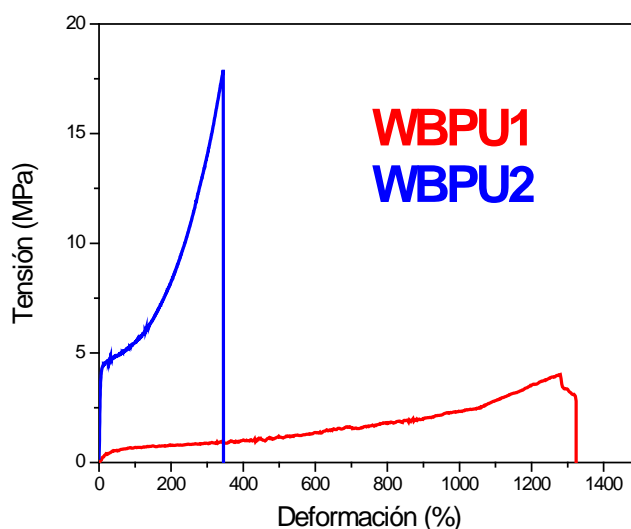


Figura 4.8 Curvas de tracción de los poliuretanos obtenidos a partir de macrodioles

Tabla 4.4 Propiedades mecánicas de los WBPUs

Poliuretano	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación a la rotura (%)	Módulo de Young (MPa)
WBPU1	$3,78 \pm 0,16$	$1173,77 \pm 77,7$	$2,23 \pm 0,09$
WBPU2	$11,62 \pm 0,82$	$330,89 \pm 15,75$	$84,88 \pm 0,96$

El comportamiento que presentan los dos poliuretanos concuerda con los resultados analizados a partir de otras técnicas. El WBPU1 es un material de bajo módulo muy extensible debido a que los SS no son cristalinos y los HS están dispersos, en pequeños dominios, manteniendo la cohesión del polímero a temperatura ambiente. Por otro lado, el WBPU2 tiene dominios SS parcialmente cristalinos (probablemente de pequeño tamaño y bien dispersos en las regiones amorfas SS). Esta diferencia explica el módulo bajo y la extensibilidad muy alta del PU basado en PCL y la menor extensibilidad pero un módulo más alto del PU sintetizado a partir del macrodiol bioderivado. Las curvas muestran que los PU tienen un comportamiento elástico inicial, luego muestran “*yield*” (en particular en el caso del WBPU2) seguido por endurecimiento por deformación, lo que indica que hay HS (y cristales SS, en el caso WBPU2) que actúan como puntos de entrecruzamiento físico entre los segmentos más flexibles aportados por los macrodioles

CAPITULO 4

de cadena larga. A medida que se lleva a cabo la elongación de la muestra, las cadenas SS se pueden ordenar, incluso lo suficiente para formar nuevos cristales SS, lo que explica el endurecimiento por deformación.

Degradación térmica

En la Figura 4.9 se muestran las curvas resultantes de los ensayos de termogravimetría llevados a cabo en las matrices estudiadas.

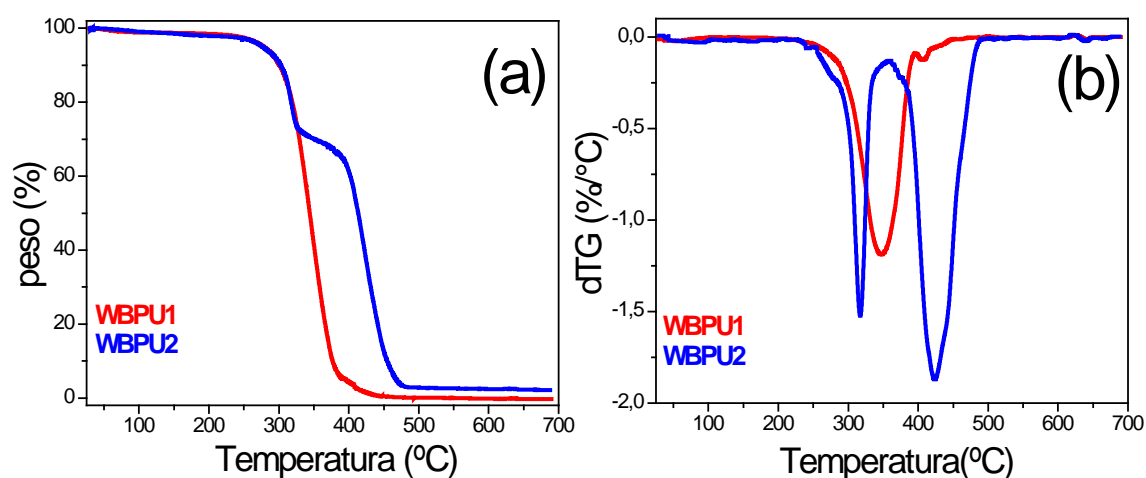


Figura 4.9 (a) Perfiles de degradación térmica y (b) curvas de dTG de las matrices desarrolladas en atmósfera de N₂

Los resultados muestran una clara diferencia entre las matrices. La matriz derivada de PCL tiene una sola etapa de degradación clara, mientras que el WBPU2 se degrada en dos etapas. La degradación térmica del poliuretano que se produce en dos etapas ha sido descrita reiteradas veces en la literatura y está relacionada con la característica de separación de fases de muchos poliuretanos.^{18–21}

En la primera etapa se degradan los grupos uretanos y esta etapa está relacionada con la degradación del segmento duro, que está constituido por el isocianato, el diol utilizado como extendedor o una diamina. La segunda etapa ocurre la degradación del macrodiol. Estas etapas fueron descritas por varios autores, entre ellos Panwiryarat y col. que compararon las temperaturas de degradación de un poliuretano segmentado con la

CAPITULO 4

degradación térmica del macrodiol y de un PU utilizando solo el extendedor y el isocianato.²²

Es por ello, que varios autores hacen uso de los resultados de la termogravimetría para estimar el porcentaje de separación de fases.^{21,23} De acuerdo a la Figura 4.9a, se puede estimar un 26 % de HS (comparado con el calculado a partir de la estequiometría de 31 %) mientras que para el caso del WBPU1 sólo se puede apreciar una etapa de degradación corroborando el hecho de que las fases se encuentran mezcladas.

Estudio del envejecimiento de los materiales

Mientras que el aspecto de los films obtenidos del WBPU2 no cambiaba con el tiempo, los films obtenidos a partir del WBPU1 mostraban una opacidad creciente al transcurrir el tiempo. Por esta razón, las muestras se caracterizaron por DSC y por DMA luego de estar guardadas por 4 meses. En la Figura 4.10 se muestran los termogramas de las matrices analizadas.

En la Figura 4.10b se muestran las curvas DSC para el WBPU2 durante el primer calentamiento, seguido de enfriamiento y, a continuación, un segundo calentamiento.

La película WBPU2 almacenada presentaba las mismas características que la preparada recientemente. La temperatura de fusión, la T_g y el calor de fusión no sufrieron esencialmente ningún cambio durante el almacenamiento. Adicionalmente, la segunda curva de calentamiento repite bastante bien la primera curva de calentamiento, indicando que las muestras alcanzaron rápidamente un estado de equilibrio durante el transcurso del ensayo.

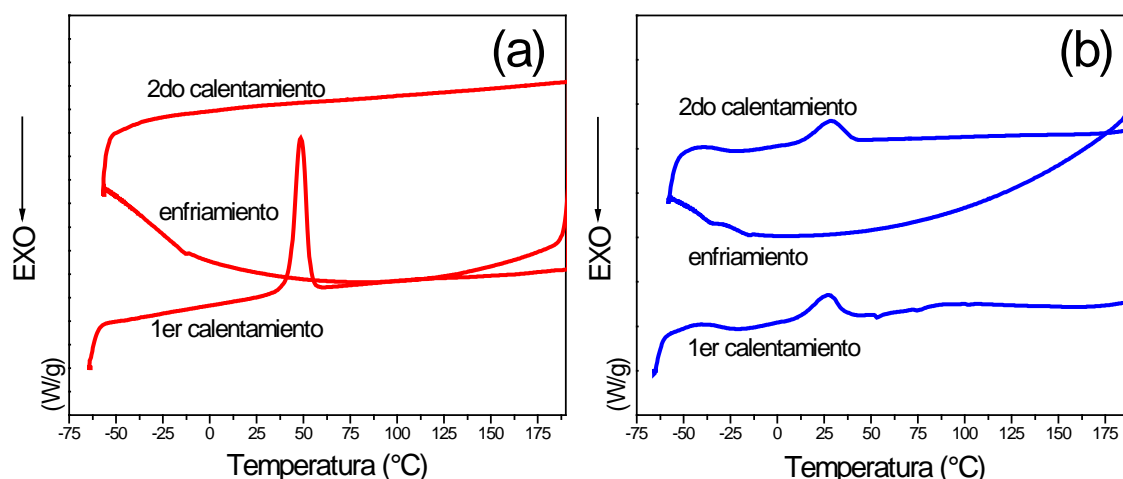


Figura 4.10 Curvas de DSC de las muestras almacenadas por 4 meses (a) WBPUI (b) WBPUI2.

Por otra parte, como se indicó en la Tabla 4.3, en los termogramas de la película WBPUI1 preparada recientemente no aparece ningún evento de fusión. Sin embargo, durante el almacenamiento, se produjo una cristalización parcial a temperatura ambiente, lo que explica la opacidad observada en las muestras almacenadas. La movilidad de las cadenas a temperatura ambiente debe ser ciertamente alta para estos sistemas, ya que tienen una temperatura de transición vítrea muy baja, lo que permite el reordenamiento de las cadenas. Como resultado, aparece un claro evento de fusión en la curva DSC, en el primer calentamiento, de la película WBPUI1 almacenada (Figura 4.10a). Sin embargo, durante el segundo calentamiento, no se observa ningún pico de fusión. Esto indica que se necesita más tiempo para producir la cristalización de los SS en este PU y que los cambios pueden observarse sólo luego de períodos de tiempo más prolongados en el caso de estas muestras. Una observación similar sobre el aumento de la "madurez" de los poliuretanos basados en PCL fue informada por Bogdanov col. que usaron 1,1'-metilenbis(4-isocianatociclohexano) para obtener poliuretanos preparados en solvente orgánico.²⁴

Con el fin de confirmar que el evento endotérmico de la curva del primer calentamiento del DSC de la matriz WBPUI1 es debido a la cristalización de los segmentos blandos (PCL) se llevaron a cabo ensayos de DRX en las muestras almacenadas por 4 meses y por 12 meses. Los patrones de difracción se muestran en la Figura 4.11 y confirman que las muestras presentan fase cristalina. Dicha fase cristalina corresponde a los cristales

CAPITULO 4

del macrodiol en el segmento blando: los picos se encuentran a $2\theta = 21,14^\circ$ ($d = 4,203 \text{ \AA}$) y $2\theta = 23,39^\circ$ ($d = 3,803 \text{ \AA}$) correspondientes a los planos (110) y (200) de los cristales de la PCL (la distancia interplanar, d_{hkl} , se calculó usando la Ecuación 2.6, Capítulo 2).

24-26

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta_{hkl}}$$

Calculando la cristalinidad como la relación entre el área de los picos cristalinos y el área total se obtienen los valores de 0 % para la muestra recién preparada, 16,3 % para la muestra almacenada por 4 meses y 18,6 % para la muestra almacenada por un año. Adicionalmente al aumento con el tiempo de la cristalinidad en la muestra, se puede observar que las posiciones de los picos cambian ligeramente con el almacenamiento, hasta coincidir con la posición de los picos observada para el macrodiol, en la muestra almacenada por 12 meses, apoyando la hipótesis de la separación de las microfases durante el almacenamiento.

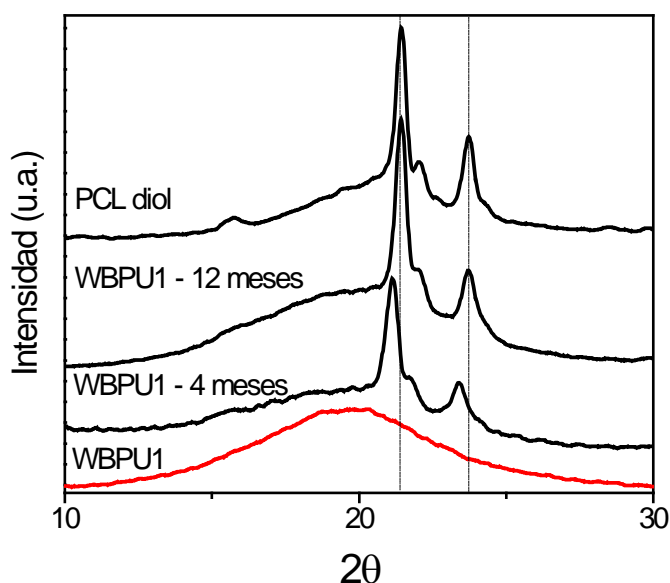


Figura 4.11 Patrones de DRX de PCL diol y de las muestras de WBPU1 envejecidas

Los cambios observados en la matriz WBPU1 pueden tener una influencia importante en las propiedades de las películas. Por lo tanto, es importante tener en cuenta estos

CAPITULO 4

potenciales cambios en las propiedades de las muestras de WBPU1 e indicar las condiciones de las pruebas llevadas a cabo sobre dichos materiales.

Debido a esto, se llevaron a cabo ensayos de DMA sobre las muestras preparadas recientemente y las muestras envejecidas por un año. La Figura 4.12 muestra la comparación de las pruebas de oscilación dinámica realizadas. Se debe tener en cuenta que se utilizó un DMA de tracción en la caracterización de las muestras recién preparadas y se utilizó un reómetro de torsión para las muestras almacenadas, como resultado de la colaboración entre los dos diferentes laboratorios. A pesar del uso de dos equipos diferentes y las diferentes propiedades dinámicas medidas, la forma de las curvas y las transiciones muestran una excelente correlación.

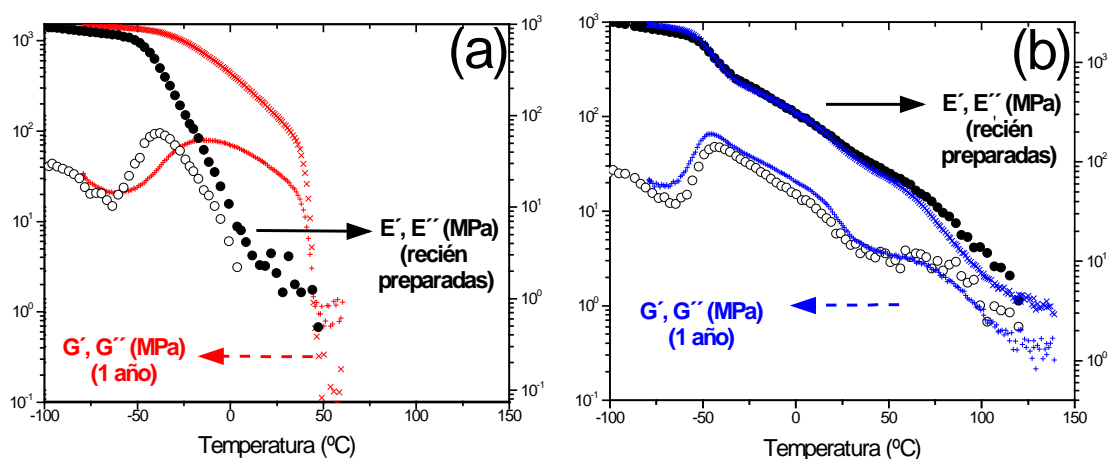


Figura 4.12 Módulo de almacenamiento y módulo de pérdida vs. Temperatura (a) film de WBPU1 recién preparado (E' , E'') y envejecido por un año (G' , G''), (b) film de WBPU2 recién preparado (E' , E'') y envejecido por un año (G' , G'')

En la Figura 4.12a se observa que la $T_{g,SS}$ de WBPU1 aumenta como resultado de la formación de los cristales de PCL en el dominio SS durante el almacenamiento, reduciendo así la movilidad de las cadenas amorfas. Además, el módulo de almacenamiento de la muestra almacenada por un año disminuye más lentamente que el módulo de la muestra recién preparada hasta el punto donde los cristales de SS se funden, y luego cae rápidamente porque el material fluye.

Las transiciones de las muestras de WBPU2, Figura 4.12b, no presentan casi ningún cambio durante el almacenamiento, lo que indica que estas muestras no sufrieron

CAPITULO 4

cambios estructurales o morfológicos de importancia durante el período de almacenamiento.

Conclusiones parciales

- ✓ Se obtuvieron dos poliuretanos de base acuosa preparados a partir de dos macrodioles de diferente estructura química, uno de origen sintético y otro bioderivado.
- ✓ Los tamaños promedios de partículas alcanzados en las dos dispersiones de WBPU resultaron adecuados para garantizar su estabilidad en el tiempo.
- ✓ Los films obtenidos a partir de ambos WBPU resultaron ser transparentes (muestras sin envejecer) y de comportamiento elastomérico, pero el material formulado a partir del diol obtenido a partir de un aceite natural presentó mejores propiedades mecánicas a temperatura ambiente que el sintético (módulos de Young de 2,2 MPa y 84,9 MPa para WBPU1 y WBPU2, respectivamente).
- ✓ Se observaron diferentes perfiles de degradación térmica debido a que el WBPU1 presenta una mezcla de las fases SS y HS y mientras que el WBPU2 presenta separación de las mismas.
- ✓ El material obtenido a partir de PCL presenta envejecimiento debido a la cristalización de los SS en el tiempo, lo que resulta en una mejora de las propiedades mecánicas durante el almacenamiento, pero con reducción de la transparencia.

Matrices basadas en aceite de ricino sin modificar

Esta sección está enfocada al desarrollo de las matrices preparadas a partir del aceite de ricino sin modificar. Se utilizaron dos ácidos carboxílicos diferentes, uno de origen sintético y uno de origen biológico. El primero, es el comúnmente usado en este tipo de síntesis, DMPA, mientras que el segundo es el ácido tartárico (TA), que puede obtenerse a partir de desechos vitivinícolas. El objetivo es lograr una matriz con un mayor porcentaje de reactivos bioderivados y de prestación comparable con las matrices obtenidas a partir de precursores sintéticos. Finalmente, se desarrolló otro WBPU en donde se usó policaprolactona diol para reemplazar un porcentaje de los grupos OH aportados por el aceite vegetal, para reducir la fragilidad de los films sintetizados con TA.

Síntesis de los materiales poliméricos

Matrices preparadas a partir de CO y DMPA: WBPU3 y WBPU3b

En un reactor de cinco bocas de 250 ml (Figura 4.1a) equipado con un condensador, un agitador mecánico metálico y una entrada de nitrógeno, se adicionó aceite de ricino (CO) y DMPA (relación de equivalentes de grupos OH provenientes de CO a DMPA = 1,0). El agregado de DMPA al reactor se llevó a cabo disolviendo el mismo en DMF en una concentración de 30 % p/v. Se añadieron IDPI (relación NCO/OH = 1,4) y DBTDL (1 % en peso con respecto a la masa de reacción total) y la reacción se llevó a cabo durante 5 horas a 78 °C.¹⁵ La viscosidad se controló mediante la adición de acetona. Se añadió TEA (proporción equimolar con DMPA) después de reducir la temperatura a 60 °C y se agitó por media hora. Seguidamente, se utilizó agitación vigorosa (800 rpm) durante 30 minutos para dispersar el producto con agua destilada (100 ml) y finalmente se utilizó rotavapor a 30 °C para eliminar la acetona restante. El poliuretano de base acuosa se nombró como WBPU3 (WBPU-DMPA 1 eq).

La segunda matriz generada a partir de CO y DMPA, se sintetizó de igual manera que la ya mencionada pero se varió la relación de grupos OH de CO a DMPA y se fijó en 0,8. Se mantuvo la relación NCO/OH y la relación TEA/DMPA. Este poliuretano se denominó WBPU3b (WBPU-DMPA 0,8eq)

CAPITULO 4

Matrices preparadas a partir de CO y TA: WBPU4 y WBPU5

Con el fin de utilizar el ácido tartárico en la formulación de los PUs, se llevaron a cabo pruebas de la reactividad del IDPI con el TA. La reacción fue muy rápida, por lo que se decidió realizar la síntesis de las matrices basadas en TA en dos etapas y sin la utilización de catalizador. Sumado a esto, se realizaron pruebas exploratorias sobre las relaciones entre los reactivos (para evitar la gelación prematura del sistema) lo que llevó a aumentar la relación NCO/OH 1,6.

En una primera etapa, se añadieron al reactor el CO y el IPDI a 78 °C y la reacción se llevó a cabo durante dos horas y media en atmósfera de nitrógeno. Luego, el TA disuelto en DMF (concentración 10 % p/v) se agregó al sistema y la reacción prosiguió por dos horas más (completando la relación NCO/OH = 1,6 y la relación de grupos OH en CO/TA= 0,8). Para controlar la viscosidad se adicionó acetona, que al finalizar la síntesis se eliminó mediante la utilización de un rotavapor a 30 °C.

A continuación, se ajustó la temperatura a 60 °C y se añadió TEA mientras se continuaba la agitación a 200 rpm por media hora. Se añadieron 100 ml de agua destilada bajo agitación vigorosa (800 rpm durante 30 minutos) con el fin de dispersar el PU que se codificó WBPU4 (WBPU-TA 0,8 eq).²⁷

Finalmente, se sintetizó un WBPU a partir de CO y TA utilizando además PCL diol con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas. Este poliuretano se sintetizó bajo el mismo procedimiento que el anterior, pero utilizando PCL-diol para reemplazar el 15 % de los OH aportados por el CO. CO, PCL y el IPDI se introdujeron en el reactor a 78 °C y se dejaron reaccionar durante dos horas y media en atmósfera de nitrógeno. Luego de dicho tiempo, se adicionó el TA disuelto en DMF y la acetona para disminuir la viscosidad del sistema, y se dejó reaccionar por dos horas más (NCO/OH=1,6; CO+PCL/TA= 0,8). Luego de bajar la temperatura a 60 °C, se agregó TEA en una relación equimolar con los grupos ácidos del TA y se dejó agitando por media hora a 200 rpm. Finalmente, se agregó agua destilada (100 ml) a temperatura ambiente y se agitó la mezcla resultante a una velocidad de 800 rpm. Se eliminó la acetona mediante la utilización de rotavapor y el PU se nombró como WBPU5 (WBPU-TA-PCL 0,8eq)

Tabla 4.5 Condiciones de reacción de los diferentes WBPU's basados en aceite de ricino

Poliuretano	Tiempo y etapas	Relaciones en equivalentes			SS nominal* (% p/p)	Componentes de origen natural** (% p/p)
		NCO/OH	Ácido/TEA			
WBPU3	5h 1 etapa	CO/DMPA = 1,0	1,4	1,0	45,4	38,3
WBPU3b	5h 1 etapa	CO/DMPA = 0,8	1,4	1,0	42,0	37,7
WBPU4	2,5h y 2h 2 etapas	CO/TA = 0,8	1,6	1,0	38,9	43,1
WBPU5	2,5h y 2h 2 etapas	(CO+PCL)/TA = 0,8	1,6	1,0	42,2	35,8

*Se indica como nominal porque no existe separación de fases en estos PUs

**Para el cálculo se consideró el peso del CO y de TA con respecto al peso total del film

Caracterización de los materiales poliméricos

Análisis del seguimiento de la reacción y caracterización de los films obtenidos

Se utilizó la espectroscopia infrarroja para evaluar el éxito de la síntesis de los WBPU's mediante la asignación de la absorción IR de los grupos funcionales presentes en los PUs a partir de los films obtenidos y la comparación con las bandas presentes en los reactivos de partida.

La Figura 4.13a muestra los espectros del aceite de ricino y de PCL-diol, mientras que en la Figura 4.13b se presentan los espectros de los WBPU formulados con aceite de ricino y el WBPU obtenido de CO y PCL-diol.

La absorción correspondiente a las insaturaciones en el aceite se puede ver en el espectro del CO a 3009 cm^{-1} , señalado con una flecha roja en la Figura 4.13a. Vale la pena recordar que el valor de yodo medido para el CO ($82,36\text{ g I}_2/100\text{ g}$, según se informó en el Capítulo 2) corresponde a tres enlaces C=C por molécula, en concordancia con la bibliografía.^{28,29} Por otro lado, la absorción de los grupos OH aparece centrada en 3408 cm^{-1} en el CO y a 3447

CAPITULO 4

cm^{-1} en la PCL. Estas bandas están ausentes en los espectros WBPU, mientras que una banda más intensa y estrecha aparece alrededor de 3300 cm^{-1} correspondiente a la vibración de estiramiento $-\text{N}-\text{H}$ de los enlaces de uretano (Figura 4.13b).

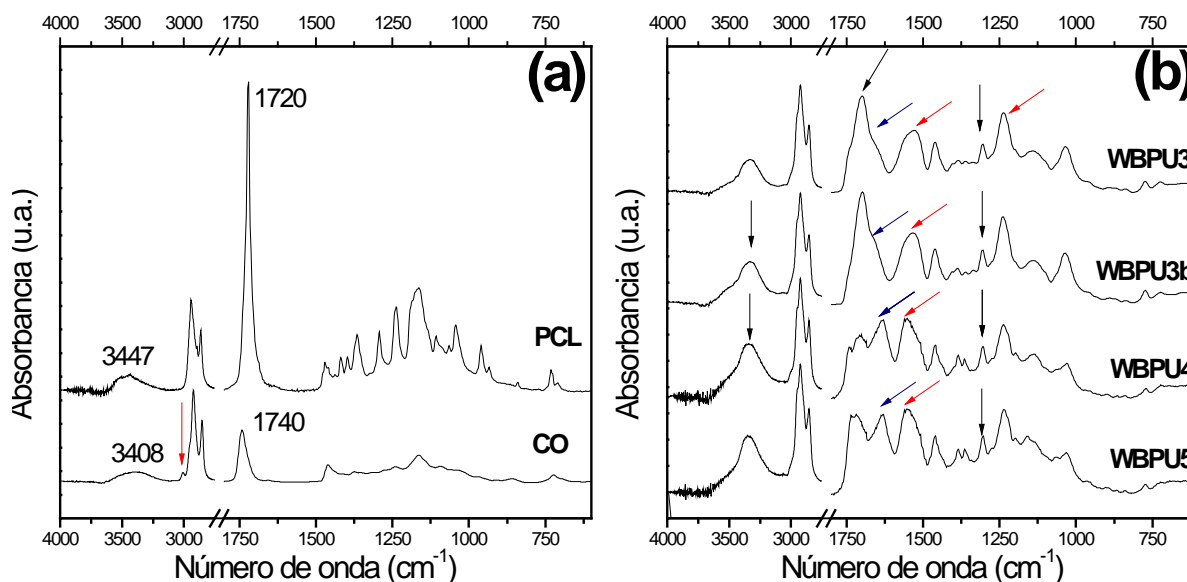


Figura 4.13 Espectros FTIR (a) del aceite de ricino y de la PCL, (b) de los films obtenidos a partir de CO

También aparecen bandas nuevas intensas en los espectros de los WBPU (Figura 4.13b), tales como la banda de amida-II a 1540 cm^{-1} (flexión en el plano de $-\text{NH}$, vibración del estiramiento $\text{C}-\text{N}$)³⁰, la vibración de estiramiento de carboxilo en la región amida-I a $1630\text{-}1730 \text{ cm}^{-1}$, la región en $1210\text{-}1240 \text{ cm}^{-1}$ asignada a la vibración de estiramiento del grupo $\text{C}=\text{O}$ de urea combinado con el grupo $-\text{N}-\text{H}$, y la banda a 773 cm^{-1} debida al ión carboxilato ($-\text{COO}^-$).³¹⁻³³

Por otra parte, los espectros de los films de poliuretanos WBPU4 y WBPU5, ambos sintetizados utilizando TA como ácido, muestran un pico más intenso debido a la vibración de estiramiento $-\text{N}-\text{H}$ a 3342 cm^{-1} ³⁴ y una nueva banda de absorción fuerte a 1630 cm^{-1} . Esta última banda de absorción, sugiere que el OH que pertenece al grupo ácido en la molécula de ácido tartárico también puede reaccionar con los grupos isocianato para formar grupos amida.

CAPITULO 4

Una búsqueda bibliográfica sobre este tema muestra que Blagbrough y colaboradores, estudiaron la reacción de condensación entre isocianatos y ácidos carboxílicos. Estos autores encontraron que los isocianatos alifáticos reaccionan fácilmente con los ácidos carboxílicos produciendo un intermediario, anhídrido carbámico-carboxílico mixto, que no es estable en las condiciones de reacción (Figura 4.14a).³⁵ Adicionalmente, Sorenson en 1959, encontró que la descomposición del intermediario se realiza por dos vías y ambas implican la producción de CO₂. El primer subproducto es una amida (Figura 4.14b) y el segundo camino produce una urea y un anhídrido del ácido (Figura 4.14c).³⁶ De nuestros resultados se desprende que la reacción entre IPDI y el ácido carboxílico de TA se produce por el mecanismo (b) (Figura 4.14b) ya que no se observa la banda correspondiente al estiramiento asimétrico del grupo C=O del anhídrido (entre 1800 y 1840 cm⁻¹)¹⁰ y esto se explica por los impedimentos estéricos. Según datos encontrados en la bibliografía, en fase sólida, las amidas secundarias absorben fuertemente a 1680-1630 cm⁻¹ debido a la vibración de estiramiento C=O, como se observa en los films antes mencionados.¹⁰

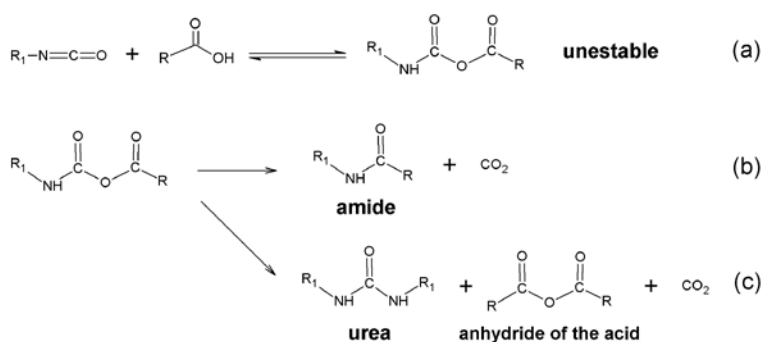


Figura 4.14 Reacción entre un isocianato y un ácido carboxílico

Por otro lado, en el caso de las síntesis con DMPA, la probabilidad relativa de reacción del IPDI con el grupo OH del ácido carboxílico del DMPA comparada con la de la reacción con los grupos hidroxilo alcohólicos de la molécula es de 1 a 2, mientras que en el TA esa relación es 1 a 1; debido a esto, la probabilidad de que la reacción ocurra entre IPDI y grupo COOH es mayor en los poliuretanos basados en TA. Además, el grupo carboxílico de DMPA está estéricamente más impedido que los grupos carboxílicos del TA,²⁷ otra razón para una mayor probabilidad de esta reacción en los WBPU-TA (WBPU4 y WBPU5) que en los WBPU-DMPA (WBPU3 y WBPU3b). De acuerdo con estas observaciones, Lu y colaboradores³⁷ hacen referencia a que el DMPA es el ácido comúnmente utilizado para los poliuretanos de base acuosa debido a que no existe una reacción significativa entre el grupo carboxílico y el grupo

CAPITULO 4

isocianato porque el grupo hidroxilo de este ácido es mucho más reactivo con respecto al componente isocianato alifático.

Con el fin de monitorear el progreso de la reacción a lo largo del tiempo, se tomaron muestras durante la síntesis del WBPU4 y se analizaron mediante FTIR.

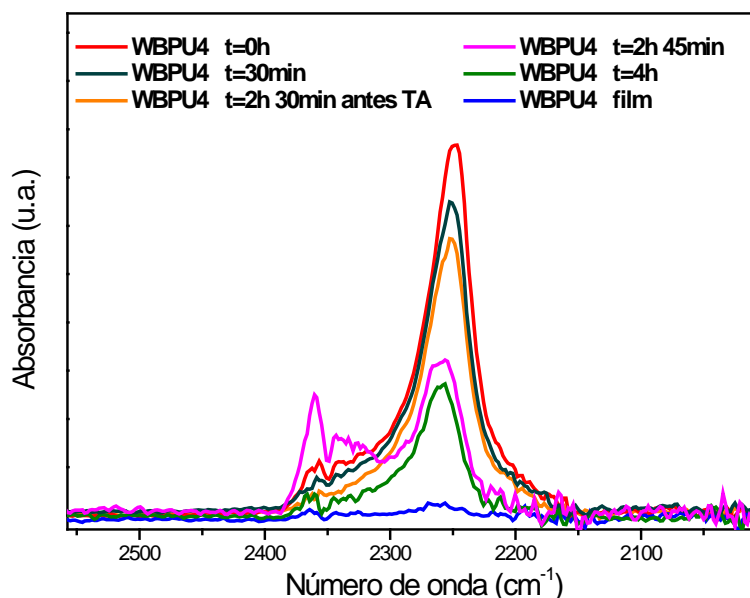


Figura 4.15 Espectros FTIR de las muestras del prepolímero WBPU4 y del film en la zona de la vibración del grupo isocianato

En la Figura 4.15 se muestran los espectros de las muestras recogidas a diferentes tiempos de reacción y de la película final de WBPU4, en la zona de la vibración característica del grupo isocianato (-NCO): 2250 cm^{-1} . Como se observa, la banda disminuye con el tiempo como consecuencia de la reacción. Al comienzo de la reacción, se observa una disminución moderada del pico, atribuida a que hasta ese momento, la fuente de OH en el medio de reacción es el CO, cuyos hidroxilos secundarios son de reactividad baja. A las 2h 30m de reacción se adiciona el TA, y a partir de ese momento la reacción del IPDI puede ocurrir con los grupos hidroxilos del CO y del TA, tanto del grupo funcional alcohol como los del grupo funcional ácido carboxílico (Figura 4.14).^{35,36} Esta última reacción tiene lugar rápidamente, lo cual se evidencia en el espectro tomado a las 2h 45m (curva rosa) en donde se puede observar que un abrupto consumo de IPDI ha ocurrido en un corto período de tiempo. La

CAPITULO 4

hipótesis de que el IPDI reacciona con el OH del grupo ácido además de con el grupo OH del alcohol se confirma por la presencia del pico que aparece a 2360 cm^{-1} , asignado a CO_2 , el cual es uno de los productos que se genera a partir de la reacción propuesta, como se ilustra en la Figura 4.14b. A las 4 horas de reacción, la absorción IR del CO_2 es nuevamente despreciable, lo que indica que la reacción del IPDI con los OH del ácido se ha completado, y el isocianato que queda es el exceso, que finalmente reacciona para dar ureas cuando se agrega agua en el reactor, por lo que el pico a 2250 cm^{-1} desaparece en el espectro del film.

Por otro lado, en la Figura 4.16 se muestra el avance de la reacción antes del agregado del TA y el espectro del film para la región entre 3750 y 3500 cm^{-1} Figura 4.16a) y para la región del grupo acilo (Figura 4.16b), que son las regiones donde se producen mayores cambios durante la reacción.

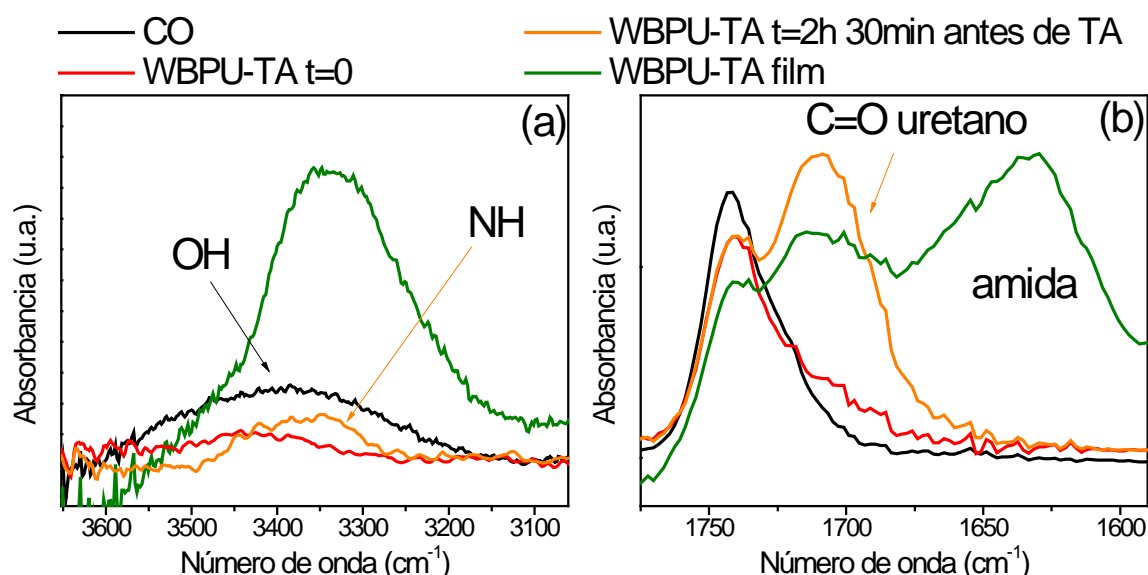


Figura 4.16 Espectros FTIR de las muestras del prepolímero de WBPU4, de aceite de ricino y del film obtenido por casting de WBPU4 (a) región NH (b) región C=O

En los espectros de la Figura 4.16a se puede observar, la aparición de la banda a 3335 cm^{-1} al comparar el espectro al inicio de la reacción y el espectro antes del agregado del TA. Esta banda se atribuye al estiramiento N-H del uretano formado debido a la reacción entre CO e IPDI, únicos reactivos presentes en el medio hasta antes de agregar TA. En el film final se

CAPITULO 4

observa que el pico se corre a la derecha, lo cual se explica debido al aporte de los grupos –N–H de las amidas formadas y las interacciones puente de hidrógeno que tienen lugar.

Finalmente, en la Figura 4.16b, se muestran los cambios en la región C=O. A tiempo cero, se observa la banda en 1742 cm^{-1} correspondiente al grupo éster del CO. A medida que la reacción avanza, aparece una banda más intensa en 1711 cm^{-1} correspondiente al acilo del grupo uretano formado. En el espectro del film, se puede evidenciar además la banda de 1630 cm^{-1} asociada a las amidas, que como se analizó anteriormente, es producto de la reacción entre el TA y el IPDI.

Debido a que el agregado de TA se realiza con el mismo disuelto en dimetilformamida (DMF), no es posible analizar estas dos últimas regiones del espectro analizadas, luego del agregado del ácido, ya que el solvente presenta bandas de absorción muy fuertes en estas regiones de interés, indicadas con flechas en negro en la Figura 4.18, que imposibilitan el análisis. Principalmente existe una banda muy intensa en la zona de C=O, zona de mayor interés debido a la formación de múltiples productos. En la Figura 4.17 se presenta el espectro completo de la DMF en donde se pueden observar las bandas características de este solvente.

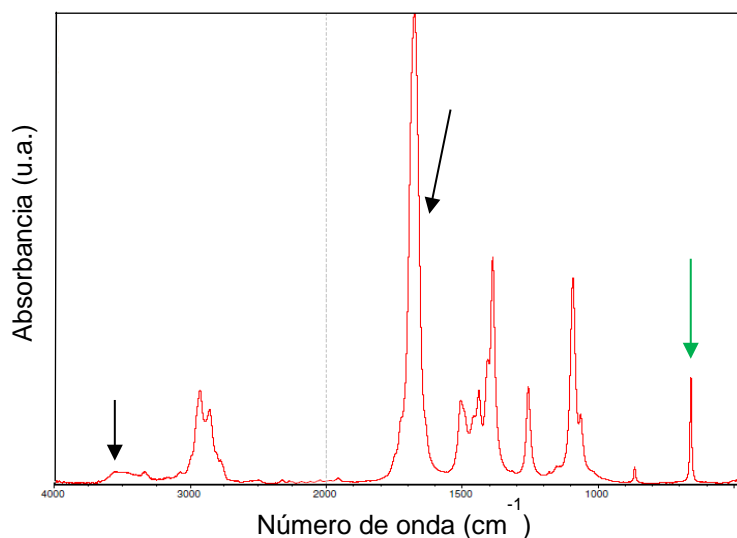


Figura 4.17 Espectro FTIR de DMF

CAPITULO 4

En la Figura 4.18 se incluyen los espectros de la muestra de reacción luego de agregado del TA en DMF, y del film final. Se puede observar, que existen numerosos picos de absorción, señalados con flechas, que se deben a la presencia de la DMF en la muestra de reacción. La presencia de estos picos persiste durante el seguimiento de la reacción razón por la cual no se analizaron los espectros de estas muestras en las regiones en donde hay solapamiento. Sin embargo, al analizar el espectro del film final y compararlo con uno de los espectros de la muestra de reacción con DMF presente, se puede observar que el pico en 659 cm^{-1} correspondiente a la DMF (Figura 4.17 y Figura 4.18 flechas verde),³⁶ y que no se solapa con los picos del WBPU4, no se encuentra presente en el film. Esta observación resulta útil para confirmar que el solvente es esencialmente eliminado durante el proceso de casting.

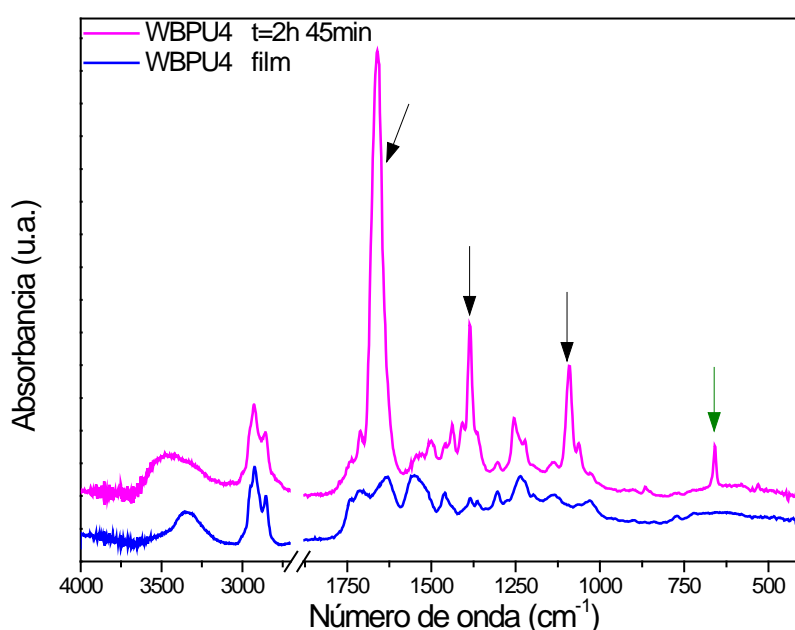


Figura 4.18 Espectros FTIR del film final de WBPU4 comparado con el espectro de una muestra de reacción luego del agregado de TA

Con la finalidad de comparar los diferentes poliuretanos formulados, se analizan los espectros FTIR de los WBPU en la zona comprendida entre 1800 y 1460 cm^{-1} (Figura 4.19) correspondiente a la zona de amida-I y la zona de amida-II. Estas zonas estarán conformadas por las contribuciones tanto del uretano, la urea y la amida (isocianato + ácido) para el caso de los WBPU4 y 5. (Contribuciones a amida-I marcadas en rojo y a amida-II marcadas en azul en la Figura 4.20)

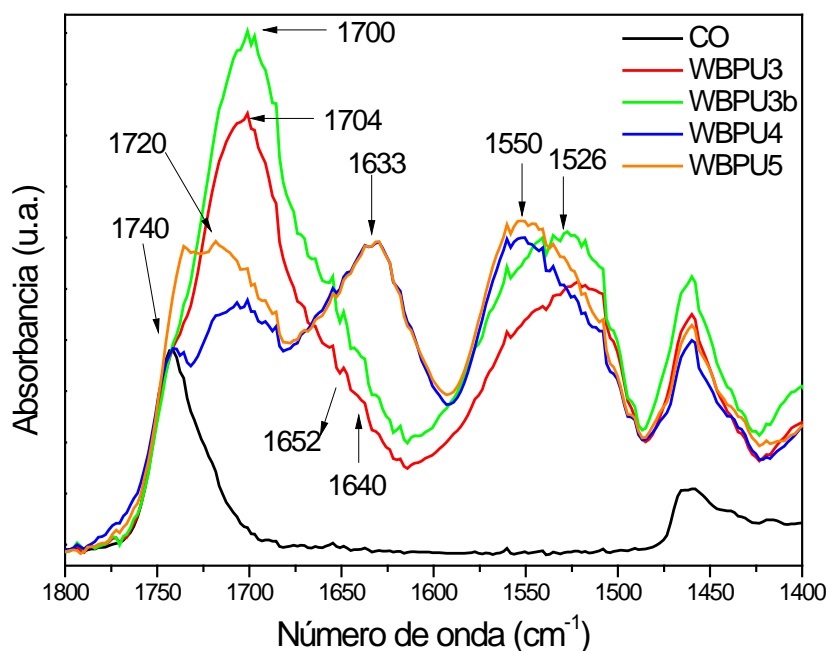


Figura 4.19 Zona entre 1800 y 1400 cm^{-1} de los espectros FTIR de los films de WBPU y el CO

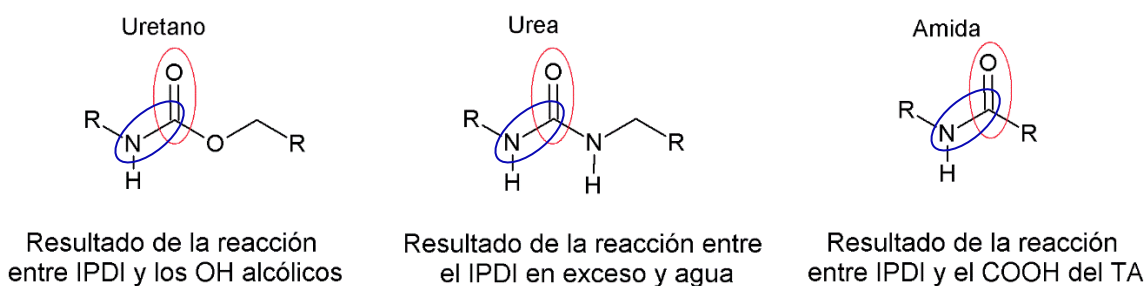


Figura 4.20 Contribuciones N-H y C=O de las diferentes reacciones entre el IPDI y los demás reactivos

Al analizar los espectros de los films obtenidos por casting de los cuatro poliuretanos sintetizados a partir del aceite de ricino, se observan diferencias claras al reemplazar el DMPA por el TA. Estas diferencias son la aparición de la banda de la amida formada a partir de la reacción de TA con IPDI con una gran intensidad (1633 cm^{-1}), debido a la mayor disponibilidad de grupos COOH que pueden reaccionar con los grupos NCO, particularmente porque los grupos isocianatos se encuentran en mayor relación para los WBPU sintetizados con TA

CAPITULO 4

(NCO/OH= 1,4 para los WBPU4 y WBPU5 derivados de DMPA y NCO/OH= 1,6 para WBPU4 y WBPU5) y la disminución de la banda correspondiente a los uretanos formados ($1700-1710\text{ cm}^{-1}$) debido a que los grupos NCO reaccionaron con los COOH, también.

Adicionalmente, al comparar WBPU4 y WBPU5 se puede notar que en la zona $1680-1740\text{ cm}^{-1}$, existen diferencias debido a la contribución de los grupos ésteres de la PCL y a los grupos poliuretano que aporta la reacción de los OH primarios de la PCL, todo lo cual resulta en una mayor intensidad de dicha zona en el WBPU5 (donde se nota que existe al menos dos picos superpuestos: acilo de ésteres y de uretanos). Por otro lado, también se observan diferencias en el pico correspondiente a la banda amida-II ($\sim 1540\text{ cm}^{-1}$), debido a que en los espectros de WBPU4 y WBPU5 se suma a la contribución de la absorción de los enlaces formados por reacción del CO, aquella relacionada a los grupos formados por la reacción entre el TA y el IPDI.

Con el fin de obtener una medida de las diferentes contribuciones a la absorción de C=O, se realizó la deconvolución de las bandas IR en la región $1600\text{ a }1800\text{ cm}^{-1}$. Además, se analizó la zona de $3000\text{ a }3800\text{ cm}^{-1}$ para determinar el porcentaje de vibraciones del grupo -N-H involucradas en enlaces puente hidrógeno. Para realizar estas deconvoluciones, se eligieron líneas bases rectas en las zonas a analizar y se corrigieron los espectros en dichas zonas restando la línea base seleccionada.³⁰ En la Figura 4.20 se presentan las curvas de ajuste utilizadas para cada zona estudiada.^{9,11,30,39}

En la Figura 4.21a, se presentan las curvas de ajustes de las deconvoluciones llevadas a cabo en la zona acilo. Al analizar el porcentaje de área correspondiente a los grupos ésteres del CO en el WBPU3 y WBPU3b se encuentra que corresponde a un 4 % del área total mientras que para el WBPU4 esta área aumenta a un 6 % lo que se explica por la reducción relativa de la contribución del pico de uretanos, ya que hay un mayor peso de la reacción con los grupos OH del TA. En el caso del espectro FTIR del WBPU5, se observa que el área que corresponde a la absorción de C=O de los ésteres tiene un aumento relativo (área= 12 %) que en este caso es debido a la presencia de los ésteres de CO y de la PCL, además de la reacción de TA como en el caso anterior. También se observa un corrimiento del pico de ésteres a menores longitudes de onda. Tanto el aumento del área correspondiente a la absorción de C=O de los ésteres, como el corrimiento a menores longitudes de onda del pico ajustado, es resultado de la contribución de la PCL en esta matriz (el pico asignado a C=O del grupo éster de PCL aparece a 1720 cm^{-1} , Figura 4.13a)

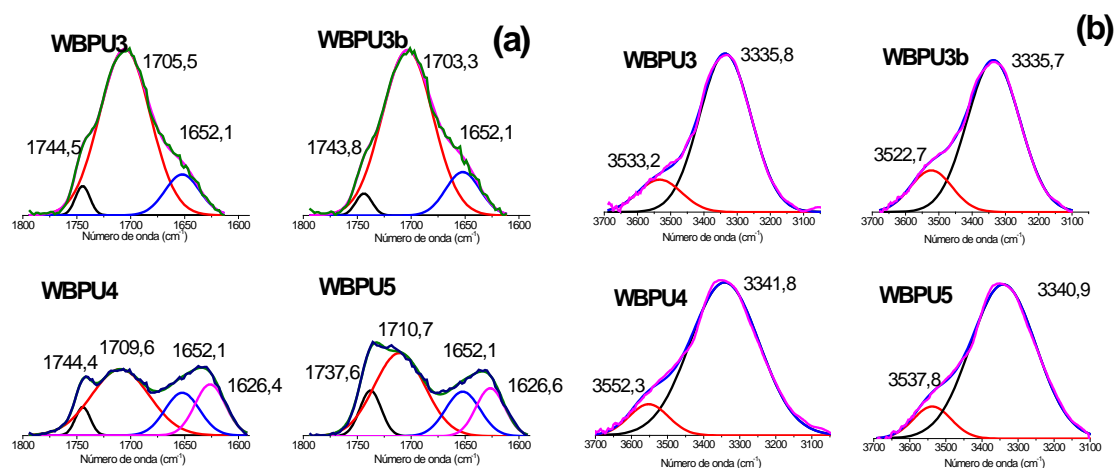


Figura 4.21 Curvas de ajuste de la deconvolución de las regiones (a) C=O (b) –N–H de los espectros FTIR de los WBPU sintetizados

A partir de la deconvolución mostrada en la Figura 4.21a, se descontó el área correspondiente a los grupos ésteres y se recalculó la contribución porcentual de los nuevos grupos funcionales resultantes de las reacciones químicas. Estos valores recalculados y los resultados de las curvas de ajustes en la región –N–H se presentan en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Resultados de la deconvolución de las bandas de absorción de los FTIR de los films de WBPU sintetizados a partir de CO

Poliuretano	Región –N–H		Región C=O		
	Enlace puente de H	Libre	Picos centrados en		
	3335 -3340 cm ⁻¹	3533-3537 cm ⁻¹	1703 cm ⁻¹	1652 cm ⁻¹	1626 cm ⁻¹
	% de área	% de área	% de área	% de área	% de área
WBPU3	85,4	14,6	85,1	14,9	-
WBPU3b	82,3	17,7	85,7	14,3	-
WBPU4	89,6	10,4	55,9	21,5	22,5
WBPU5	89,2	10,8	59,2	21,6	19,2

CAPITULO 4

En cuanto a la región N-H , los poliuretanos sintetizados con TA tienen una relación NCO/OH un poco más alta que la utilizada en las otras muestras y esta podría ser la razón de un mayor porcentaje de área de los NH unidos por puente de hidrógeno debido a una mayor concentración de grupos de uretanos, además de la contribución de las amidas formadas por la reacción entre el TA y el IPDI ($3050\text{-}3720\text{ cm}^{-1}$).

En cuanto a la región C=O de los poliuretanos obtenidos a partir de DMPA (WBPU3 y WBPU3b), no se observan cambios para las contribuciones de la zona en 1703 cm^{-1} , correspondientes a los grupos uretanos, ni en la contribución correspondiente a las ureas formadas (1652 cm^{-1}).

Cuando se compara el WBPU3b y el WBPU4, existe una disminución de la contribución a los grupos acilos debida al uretano debido a la aparición de los grupos amidas, formados a partir de la utilización del ácido tartárico. Adicionalmente, como se formula el WBPU4 a partir de una mayor relación NCO/OH también se verifica el aumento de la banda en 1652 cm^{-1} (ureas obtenidas del exceso de NCO al dispersar el polímero en agua). Debe notarse, que si bien la relación nominal de NCO/OH es mayor para los PUs formulados con TA, la reacción del isocianato con los OH del grupo ácido resulta en un menor exceso de isocianato al final de la reacción.

Finalmente, al comparar las matrices poliméricas obtenidas a partir de TA, existe un ligero aumento de la contribución de los grupos uretanos en el WBPU5. En la primera etapa de la reacción de obtención de este WBPU, participan el CO , el IPDI y la PCL. Los grupos OH de la PCL son más reactivos que los del CO , generándose entonces con mayor probabilidad grupos uretanos debido a esta reacción. Esto produce un consumo de los grupos isocianatos tal que una menor cantidad de ellos estarán en juego en la segunda etapa de reacción, y esto se evidencia en una disminución del área correspondiente a las amidas resultantes de la reacción con el TA y el IPDI (pico centrado a 1626 cm^{-1}).

La Figura 4.22 muestra la estructura representativa para la reacción entre CO e IPDI, siendo **R** otra molécula de CO o el ácido, DMPA o TA. Además, para el caso del WBPU5, **R** también puede ser una molécula de PCL. En el caso de los poliuretanos obtenidos a partir de TA, se pueden producir dos reacciones posibles, según la discusión anterior.

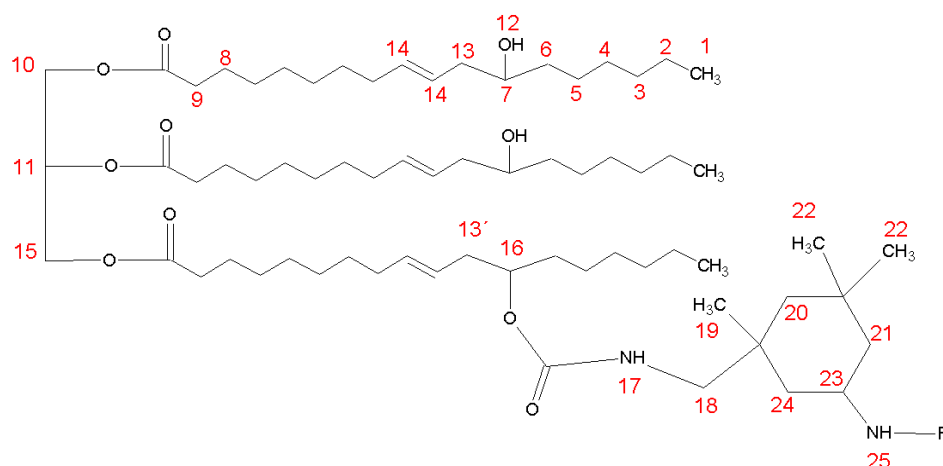


Figura 4.22 Ejemplo de la posible estructura química obtenidas en la síntesis de los WBPUs

La Figura 4.23 muestra el espectro ^1H RMN del CO, los números en rojo corresponden a la estructura esquemática del aceite vegetal sin reaccionar (parcialmente mostrado en la figura 4.22). Seguidamente, en la Tabla 4.7 se resume la asignación de picos.^{11,26,40–43} El área del pico asignada a los protones de los grupos metilo terminales se tomó como base para el cálculo de la cantidad de hidrógenos.

Los resultados muestran que la composición de ácidos grasos es muy alta en ácido ricinoleico, como puede deducirse por la concentración relativa de protones relacionados con los protones codificados 7 y 14 en la Tabla 4.7. Los resultados concuerdan además con el valor de OH medido y el valor de yodo que se informaron en el Capítulo 2. El pico a 3,4 ppm no fue asignado y puede estar relacionado con alguna impureza no contabilizada presente en la muestra.

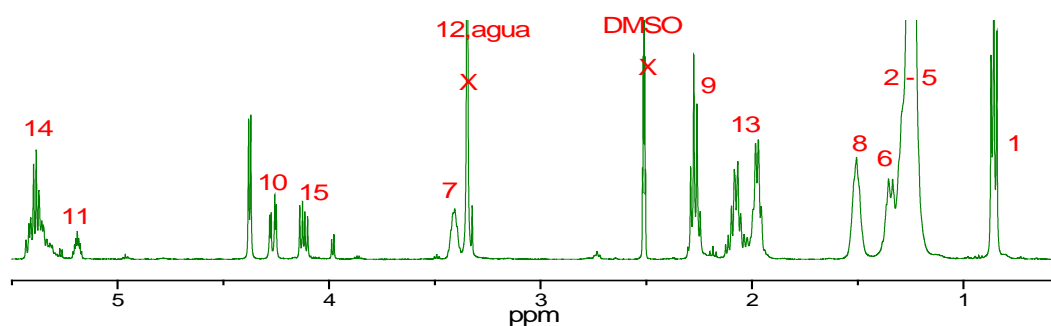


Figura 4.23 ^1H NMR del aceite de ricino

Tabla 4.7 Asignación de picos del espectro ^1H NMR del aceite de ricino

	Asignación	ppm	multiplicidad	H teóricos	H experimentales
1	protones del grupo metilo en el extremo de las cadenas de ácidos grasos	0,86	Triplete	9	9
2-5	$-\text{CH}_2-$ separado al menos por un carbono de la insaturación, o del carbono con el grupo OH o del grupo éster	1,26	Multiplete	48	49,48
6	entre el carbono con el grupo hidroxilo y el extremo libre de la cadena de ácido graso	1,35	Cuatriplete	6	5,53
7	$-\text{CH}-$ unido al carbono con el grupo $-\text{OH}$	3,41	Multiplete	3	3
8	$-\text{CH}_2-$ separado por un carbono del grupo éster	1,51	Multiplete	6	6,11
9	$-\text{CH}_2-$ vecino al grupo éster	2,27	Triplete	6	6,18
10 y 15	$-\text{CH}_2-$ de la parte del glicerol en el aceite de ricino	4,11 y 4,27	Doblete	4	3,33
11	$-\text{CH}-$ de la parte del glicerol en el aceite de ricino	5,19	Multiplete	1	1,41
13	$-\text{CH}_2-$ vecino a la insaturación $\text{C}=\text{C}$	1,97–2,18	Multiplete	12	11,48
14	Protones en vinilos	5,25–5,43	Quintuplete	6	5,65
TOTAL				101	101,17

Los espectros de ^1H MNR del resto de las materias primas, así como los de las sales preparadas a partir de las moléculas de ácido (TA y DMPA) y TEA también se registraron y se presentan en el Anexo.

Los espectros de ^1H MNR de las películas de WBPU presentan menos resolución que los espectros de los monómeros originales (Figura 4.24). Sin embargo, pueden utilizarse algunos picos para confirmar la presencia de los diferentes componentes en la estructura final de poliuretano.

El análisis de las muestras de WBPU sintetizadas usando DMPA permite observar que la región de 0 a 1,5 ppm presenta un gran número de señales superpuestas debido a las señales de protones de CH_2 y CH_3 de CO, DMPA e IPDI. Sin embargo, el pico correspondiente a los H del CH_3 en CO sigue apareciendo a 0,86 ppm y el correspondiente a los H del CH_2 a 1,25 ppm, aunque superpuesto a otras señales (pico doble en 1,25 y picos múltiples a ~ 1 ppm).

El singlete de los protones codificados como 18 en el segmento IPDI de la estructura molecular que se muestra en la Figura 4.22, puede verse en el espectro de los polímeros pero desplazado hacia ppm más bajos debido al $-\text{N}-\text{H}$ vecino de los grupos uretano. También es interesante que aparezcan dos singletes diferentes a 2,75 y 2,9 ppm en lugar del singlete a 3,4 ppm (indicados con flechas verdes en la Figura 4.24) lo que sugiere un entorno diferente, probablemente debido a la reacción con CO o con DMPA.

Comparando las dos formulaciones de WBPU formuladas con DMPA, la codificada como WBPU3b contiene comparativamente más DMPA y más IPDI (tomando el CO como base para la comparación). Correspondientemente, en el espectro de esta muestra, se observa que los picos de IPDI aparecen con mayor intensidad y además se ven diferencias en la altura relativa de las señales en la región de los H de CH_2 y CH_3 . Finalmente, las sales formadas a partir de la TEA añadida para estabilizar la suspensión también presentan picos a 1,25 y 3,2 ppm (ver Anexo).

Con respecto al espectro WBPU4 (formulado con CO y TA), como en el caso de las muestras de DMPA, aparecen dos singletes a 2,75 y 2,9 ppm que corresponden al IPDI. Sin embargo, en este caso el espectro muestra picos demasiado anchos, lo que dificulta hacer asignaciones detalladas. No obstante, se puede identificar el pico centrado en 2,80 (señalado con una flecha) y que corresponde al grupo OH del grupo alcohol del TA.

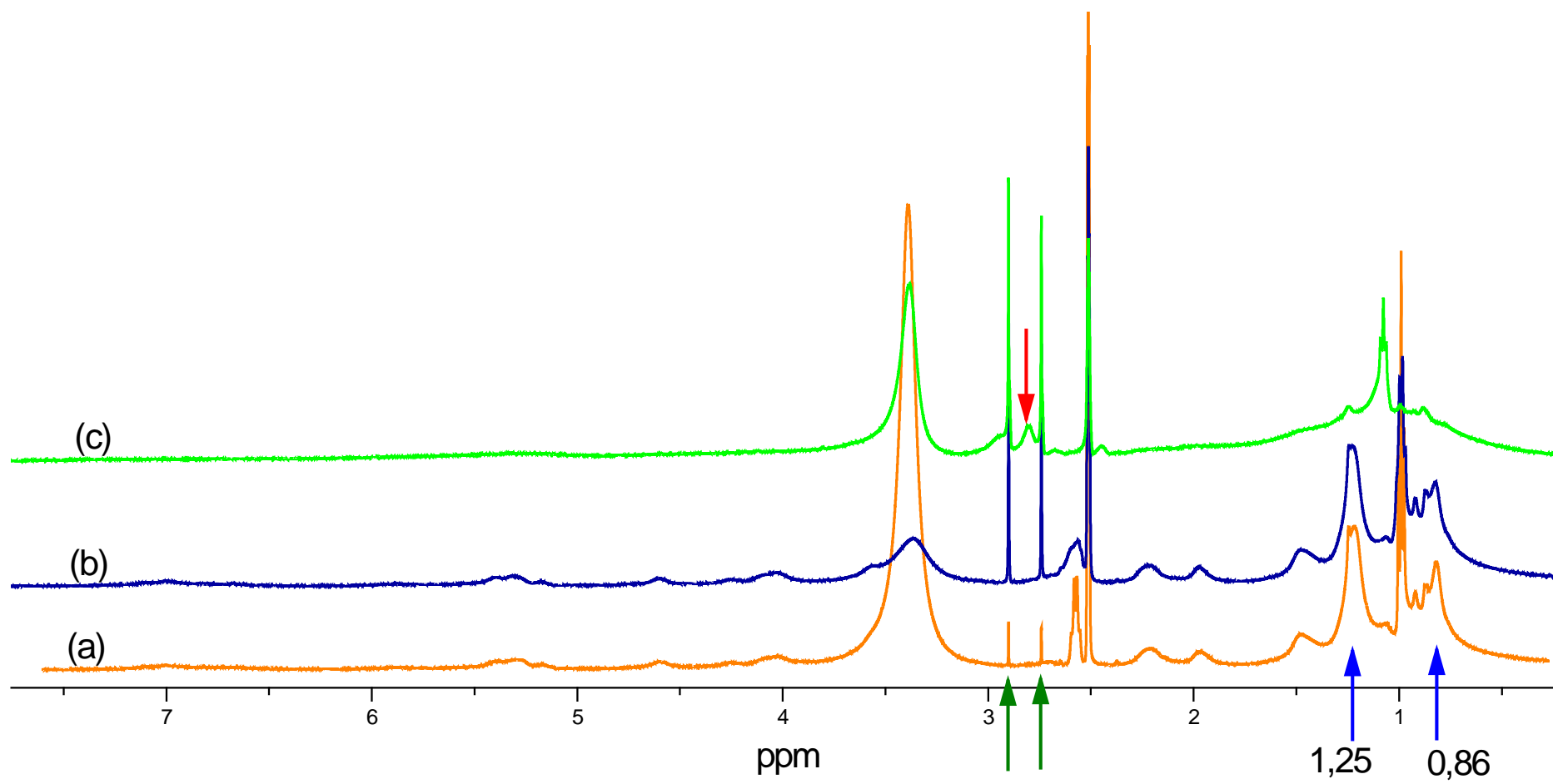


Figura 4.24 Espectros ^1H NMR de los WBPUs sintetizados a partir de CO (a) WBPU3, (b) WBPU3b y (c) WBPU4

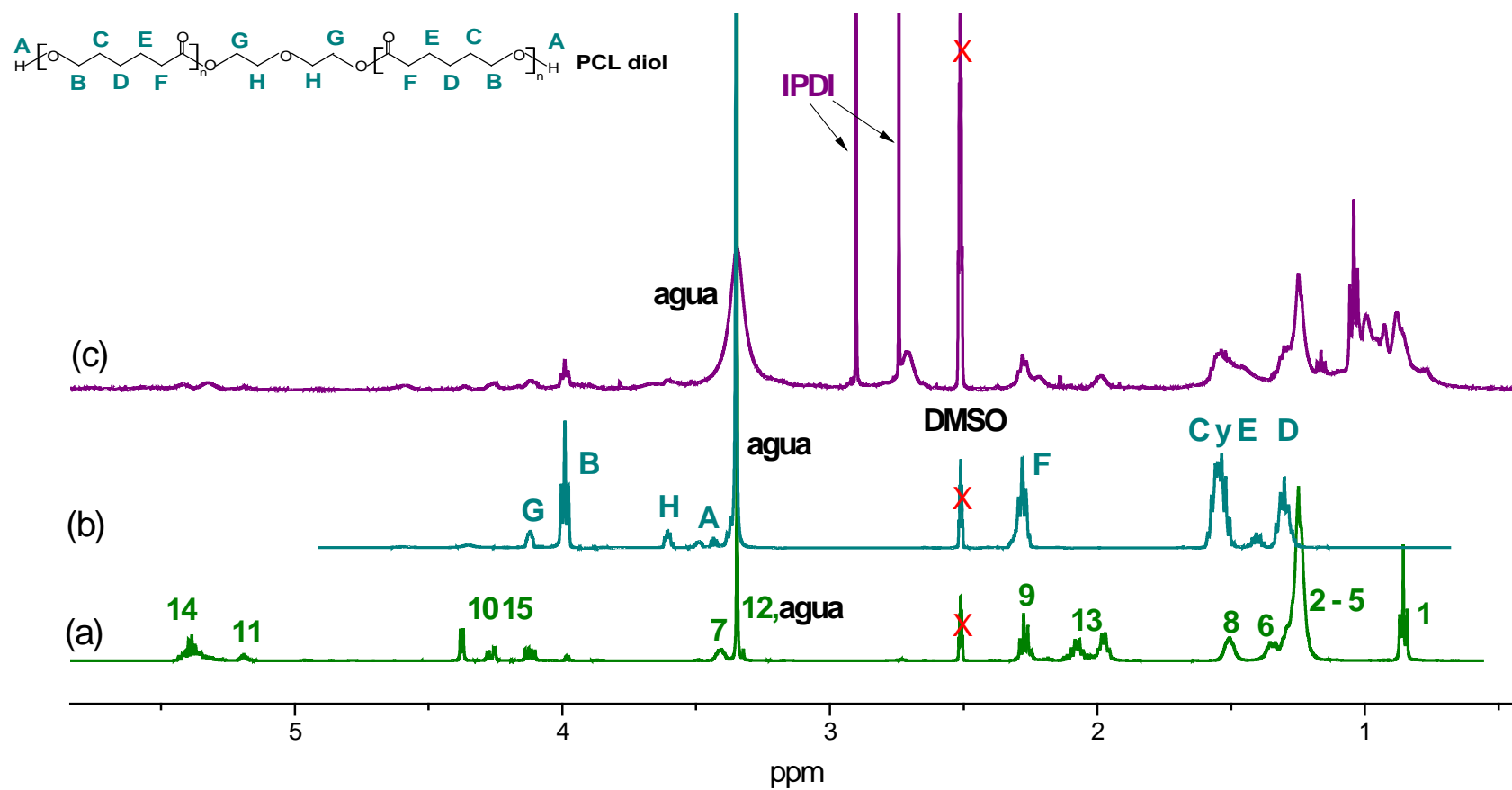


Figura 4.25 Espectros ^1H NMR de (a) CO, (b) PCL y (c) WBP5

En la Figura 4.25 se muestra el espectro ^1H MNR del WBPU5 y el espectro ^1H MNR tanto del CO como de la PCL. Adicionalmente, se presenta en la figura la asignación de picos correspondientes a los protones de la estructura de PCL (en el Anexo se encuentra la Tabla con las asignaciones de los picos identificados).

A simple vista, se puede evidenciar la presencia de los picos asignados a los protones de CO y de PCL en el espectro de WBPU5. Entre los valores de 0 ppm y 1,7 ppm se encuentran los picos superpuestos de los H correspondientes a CH_3 , CH_2 de CO, PCL y TEA, por ejemplo en 1,27 ppm se encuentran los H de los CH_3 correspondientes a la sal conformada por TA y TEA.

Como en los espectros de los otros WBPU, se evidencian dos singuletes a 2,75 y 2,9 ppm que corresponden al IPDI y en 2,70 ppm se puede observar un pico ancho que se asigna a los protones del grupo OH del grupo alcohol del TA.

Caracterización de las dispersiones

Como se mencionó anteriormente, se ha informado en la literatura que las dispersiones con tamaño de partícula entre 20-200 nm y valores de $\text{pH} > 7$ resultan estables, de acuerdo a lo observado en formulaciones comerciales y en WBPU obtenidos por síntesis aniónicas.

3,15,16,44–46

En la Tabla 4.8 se resumen el tamaño de partícula y los valores de pH de los WBPU sintetizados a partir de CO. Se obtuvieron dispersiones con un tamaño de partícula de menos de 40 nm, ajustando los parámetros de agitación en el reactor tales como la altura del agitador, el tamaño de las cuchillas, la velocidad de rotación del agitador, la velocidad con que se añade el agua y la cantidad de agua añadida.

La estabilidad de las dispersiones en el intervalo de pH en que se obtuvieron (8-9) se explica por la presencia de grupos $-\text{COO}^-$ del ácido carboxílico (DMPA o TA). Debido a la presencia de estos grupos, las micelas se cargan negativamente y se repelen entre sí, contribuyendo a obtener un PU uniformemente disperso.⁴⁷

Adicionalmente y con la finalidad de confirmar la estabilidad de las dispersiones, se llevó a cabo la centrifugación de las mismas. Las muestras se centrifugaron por 2 minutos a diferentes velocidades, desde 400 rpm hasta 12000 rpm usando incrementos de 400 rpm, con un último

CAPITULO 4

ensayo a la capacidad máxima del equipo, 12500 rpm. Luego de cada etapa de centrifugado, se revisaron las muestras para ver si había material sedimentado. Ninguna de las muestras sedimentó bajo las condiciones especificadas, confirmando la estabilidad de las todas dispersiones formuladas.

A partir de lo anterior es posible confirmar que las dispersiones de los WBPU sintetizados que cumplen con ambas premisas (valores de pH y tamaño de partícula) son dispersiones estables. El almacenamiento para su uso de las dispersiones por más de 24 meses sin aparición de material sedimentado provee evidencia adicional de su estabilidad.

Tabla 4.8 Propiedades de las dispersiones de WBPU sintetizadas a partir de CO

Poliuretano	Diámetro promedio de partícula (nm)	pH
WBPU3	26,2 ± 0,9	8,92
WBPU3b	27,7 ± 0,5	8,49
WBPU4	39,4 ± 4,6	8,06
WBPU5	37,2 ± 0,3	8,19

Caracterización de los films

La Figura 4.26 muestra los difractogramas de rayos X en el intervalo de $2\theta = 5-40^\circ$ para todos los films de WBPU basados en aceite de ricino sintetizados y el aspecto de los films. Esta técnica se utilizó para investigar si las muestras analizadas presentaban una fase cristalina. Los patrones DRX de los poliuretanos sólo muestran un pico ancho. El ancho halo amorfo se centró a $2\theta \sim 18^\circ$ para todas las muestras de WBPU, en acuerdo con la bibliografía consultada sobre PUs basados en CO.^{11,34,48,49} En otras palabras, estas muestras no están organizadas de forma cristalina, en concordancia con la observación visual de transparencia que es característica de los materiales amorfos.

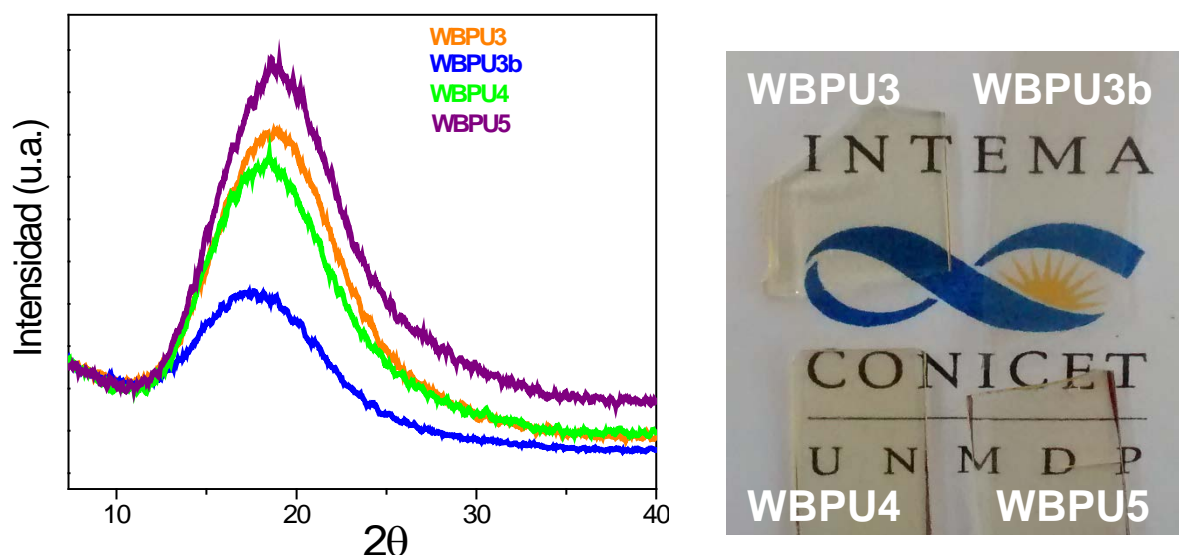


Figura 4.26 Patrones de DRX de los films de WBPU y aspectos de los films

Comportamiento térmico

En la Tabla 4.9 se muestran los valores de temperatura de transición vítrea de los films de WBPU obtenidos a partir de DSC. En los ensayos realizados no aparece ningún evento de fusión, en acuerdo con los resultados ya presentados de la caracterización DRX; esto es consistente con otros resultados informados para PUs derivados de CO.^{11,50–52} Por otro lado, todos los PUs mostraron una T_g por encima de la temperatura ambiente, dando como resultado materiales con baja flexibilidad.

Tabla 4.9 Temperaturas de transición vítrea de films de WBPU (DSC)

Poliuretano	T_g (°C)
WBPU3	53,1
WBPU3b	55,1
WBPU4	48,1
WBPU5	33,2

CAPITULO 4

Como se mencionó anteriormente, la muestra de WBPU3b (WBPU-DMPA 0,8eq) contiene una concentración más baja de CO que la de WBPU3 (WBPU-DMPA 1eq) en su estructura. Por lo tanto, en este último, la mayor concentración de aceite conduciría a una mayor densidad de reticulación, pero esto también significa una mayor concentración de cadenas pendientes en la estructura molecular y estas actúan como plastificantes internos. Este efecto resultó prevalente y la T_g de WBPU3 es ligeramente menor que la de WBPU3b. Por otra parte, al analizar el comportamiento del film de WBPU4 (WBPU-TA 0,8eq), debe considerarse el hecho de que la síntesis se realizó en dos etapas, que por lo tanto muestran una menor T_g . En cuanto a la matriz WBPU5, la incorporación de PCL en la formulación conlleva a una disminución de la T_g debido a que las cadenas de PCL son más flexibles que las de CO, además de que al ser aquellas moléculas divalentes, la densidad de entrecruzamiento disminuye.

Ante la posibilidad de que exista una cristalización debido al PCL-diol que se utilizó en WBPU5 se llevaron a cabo ensayos de DSC luego de un año de preparado el film. Adicionalmente, se decidió realizar dicho ensayo para todas las matrices sintetizadas a partir de CO y los resultados se presentan en la Figura 4.27. Se exponen las curvas del primer calentamiento, la curva del segundo calentamiento que se realizó luego de un enfriamiento a temperatura controlada, y una tercer curva de calentamiento de la misma muestra que se realizó luego de volver a almacenar la muestra por 3 semanas.

Cuando se llevaron a cabo los ensayos de las matrices luego de estar almacenadas por un año, no se evidenciaron picos debido a la existencia de una cristalización. Sin embargo, se evidenció la existencia de un pico endotérmico. La existencia de este pico endotérmico cercano a la temperatura de transición vítrea ya ha sido informado por varios autores y está relacionado con el envejecimiento físico que ocurrió durante el almacenamiento.⁵³⁻⁵⁶ El material envejecido físicamente necesita más energía para iniciar los movimientos moleculares y este aumento de la energía requerida se denota entonces con la aparición de un pico endotérmico.

Este tipo de envejecimiento se da en polímeros amorfos cuando se almacenan a temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea. La ubicación y la intensidad del pico varían con la temperatura de almacenamiento y con el tiempo, y cuando la temperatura de almacenamiento está muy cerca o por encima de la T_g estas relajaciones que hacen que exista un pico endotérmico, desaparecen debido a que el polímero se encuentra cerca del equilibrio termodinámico.⁵⁶

CAPITULO 4

Al analizar los comportamientos de los WBPU's formulados (Figura 4.27), se pueden observar ambos procesos mencionados, la existencia de picos endotérmicos para el caso de WBPU3, 3b y 4. Por otro lado, en el caso de WBPU5, como la T_g de este polímero está cerca de la temperatura ambiente (temperatura de almacenamiento), no se observa el pico endotérmico.

Las muestras fueron almacenadas durante un largo período de tiempo (un año) y la curva de color negro (Figura 4.27) representa el estado del material luego de ese período. Se observa que las curvas de las matrices WBPU3 y 3b muestran un pico endotérmico de mayor área que la correspondiente al WBPU4. Esto puede explicarse por la diferencia en la T_g de las diferentes muestras (alrededor de 55 °C para las primeras y de 50 °C para la última). Una observación más detallada de la curva de color verde permite observar que la temperatura de transición vítrea aumenta con el tiempo de almacenamiento, en concordancia con lo encontrado por Odegard y Bandyopadhyay, en matrices entrecruzadas.⁵⁷

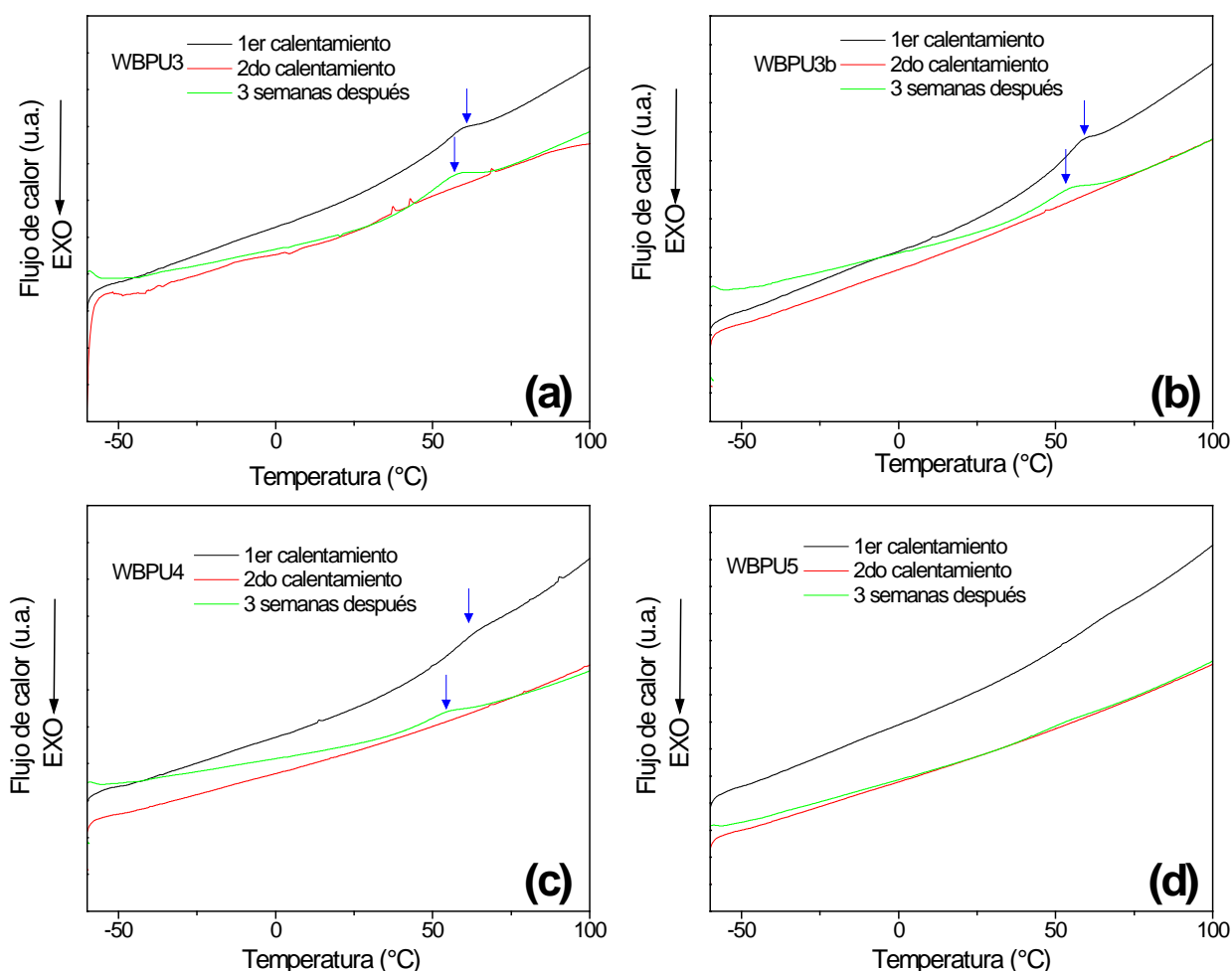


Figura 4.27 Termogramas de los WBPU's desarrollados a partir de CO sobre muestras almacenadas

CAPITULO 4

Adicionalmente, debido a la observación de un pico exotérmico a altas temperaturas se decidió llevar a cabo un ensayo utilizando un DSC modulado con el objetivo de poder identificar procesos reversibles y no reversibles. Este ensayo se llevó a cabo sobre una muestra de WBPU3 envejecida (Figura 4.28).

La utilización de este tipo de ensayo permitió una mejor definición de los eventos térmicos que sufre la muestra. La curva de calor no reversible confirma la presencia de un pico endotérmico correspondiente al envejecimiento físico anteriormente mencionado y la presencia de picos exotérmicos en el rango de temperaturas de 105-200 °C. Por otro lado se evidencia una evolución en la curva de calor no reversible correspondiente a la transición vítrea (58 °C, velocidad del ensayo 5 °C min⁻¹).

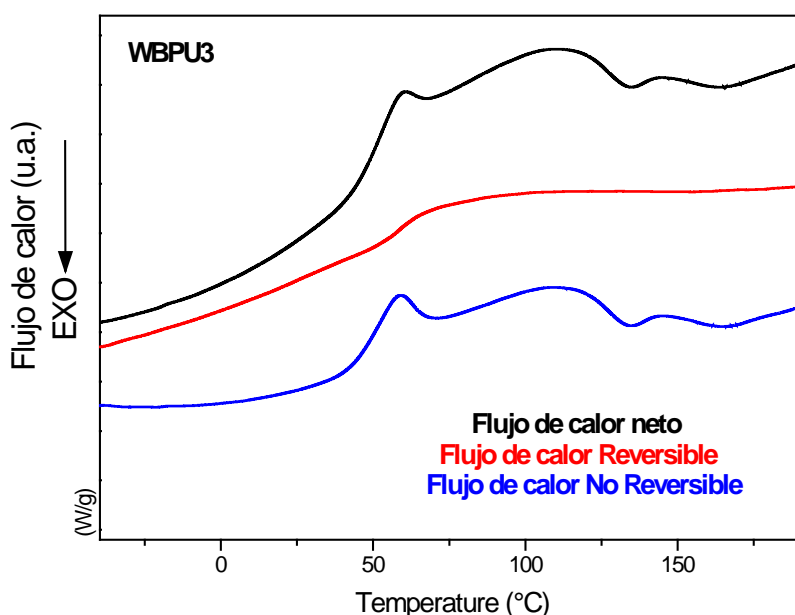


Figura 4.28 Termogramas de la muestra WBPU3 envejecida analizada por DSC modulado

Los picos exotérmicos que aparecen a partir de 110 °C pueden atribuirse al inicio de la degradación del material, pérdida de la amina unida a los grupos ácidos que forman parte de los WBPU. Esta discusión se continúa en la sección de *Degradación térmica* de los films.

CAPITULO 4

Comportamiento dinámico-mecánico

En la Figura 4.29 se muestran los ensayos llevados a cabo para las matrices sintetizadas a partir de DMPA. Mediante esta técnica de caracterización se calcula la T_g tomada en la curva de $\tan \delta$ y se informa en la Tabla 4.10 junto con los valores correspondientes a las matrices obtenidas a partir de TA.

La tendencia encontrada cuando se analizaron los films por DSC es la misma que la observada a partir de los ensayos de DMA, excepto que los valores de temperatura determinados son menores. Esta diferencia se debe a que las curvas de DSC se obtuvieron a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, mientras que los ensayos de DMA se realizaron a $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. La menor velocidad de calentamiento usada en estos últimos lleva a que las moléculas tengan más tiempo para relajarse, por lo que la temperatura medida para la transición vítreo-goma es menor. Por otro lado, es evidente que la transición ocurre en un amplio rango de temperatura, lo que indicaría que se trata de redes entrecruzadas de estructura heterogénea.

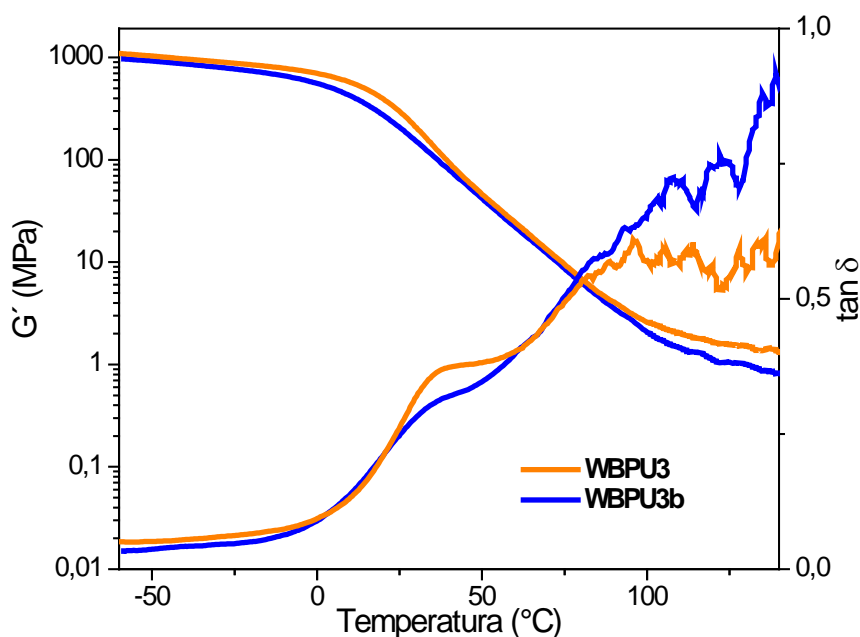


Figura 4.29 Módulo de almacenamiento y $\tan \delta$ frente a la temperatura para los poliuretanos derivados de DMPA

Tabla 4.10 Temperaturas de transición vítrea de WBPUs (DMA)

Poliuretano	T_g (°C)
WBPU3	40,4
WBPU3b	42,1
WBPU4	37,4
WBPU5	25,5

Se analizó con mayor detalle el comportamiento dinámico-mecánico de las matrices obtenidas a partir del ácido tartárico (WBPU4 y WBPU5) en función del interés de trabajar con materiales de alto contenido biológico.

El objetivo de la inclusión de un porcentaje de PCL en la matriz formulada a partir de CO y TA fue el de lograr un material menos frágil. En la Figura 4.30 se muestran los ensayos en función de la temperatura llevados a cabo para los films y se observa que el valor de la T_g (tomados a partir de tan δ) disminuye de 37,4 °C a 25,5 °C al incluir en la formulación la PCL (a partir de los datos de DSC esta disminución es de 48,1 a 33,2). Esto se explica debido a que la adición de PCL genera una menor concentración de puntos de entrecruzamiento con respecto a la formulación del WBPU con aceite de ricino. Es decir, que disminuye la proporción de puntos de entrecruzamientos químicos debido a la reacción del IPDI con el CO al incluir la PCL. La cadena de PCL incluida en la formulación genera una mayor movilidad disminuyendo la T_g de la cadena de PU. Estos resultados concuerdan con la tendencia de los resultados de DSC analizados en la sección anterior, sin embargo la posición de los picos de tan δ corresponden a temperaturas menores que las informadas a partir de DSC (resultado de la diferencia de velocidades utilizadas en los dos tipos de ensayos, como ya se discutió arriba).

Adicionalmente, se puede observar que el módulo de almacenamiento de WBPU5 es menor que el de WBPU4 en casi todo el intervalo de temperatura analizado. Por otro lado cuando se lo compara con el comportamiento de la muestra WBPU1 (PU obtenido a partir de PCL), se hace evidente que no existe una caída brusca del módulo para el WBPU5, como sí existía en el WBPU1. Esta caída del módulo de almacenamiento se debía a la fusión de cristales del PU (segmentos de PCL). El WBPU5 no presenta una fase cristalina (de acuerdo a los resultados

CAPITULO 4

de DRX y DSC) y la integridad del material a temperaturas mayores a la ambiente se basa en la red formada por la reacción del CO con el IPDI (en lugar de la presencia de cristales como ocurría en la muestra de WBPU1).

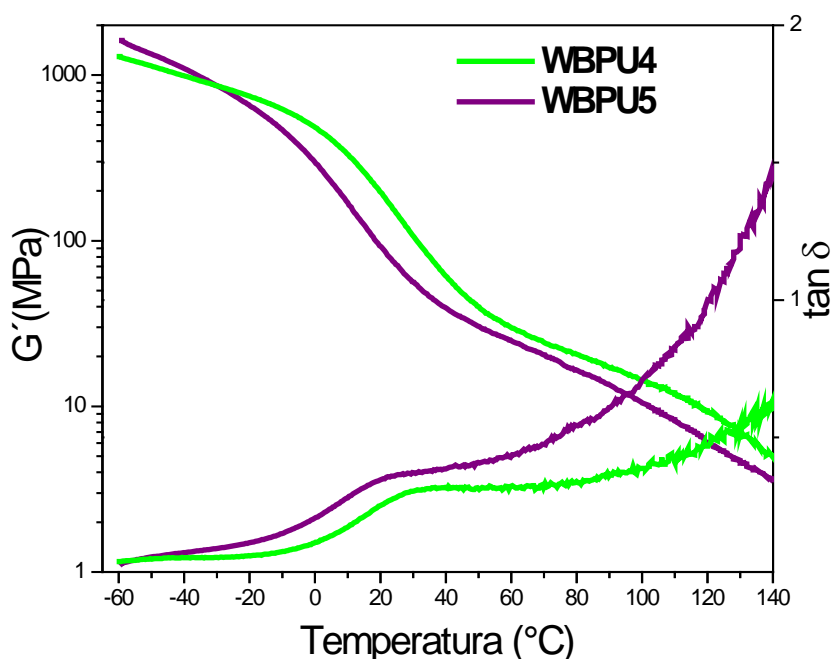


Figura 4.30 Módulo de almacenamiento y $\tan \delta$ frente a la temperatura para los poliuretanos derivados de TA

Propiedades mecánicas

Los WBPUs obtenidos a partir de DMPA (WBPU3 y WBPU3b) resultaron muy frágiles, como se anticipó en el **Capítulo 2**, y por ello no se estudiaron las propiedades mecánicas en tracción.

Por otro lado, con el fin de corroborar que la adición de PCL a la formulación aumenta la estabilidad dimensional y la tenacidad se llevaron a cabo ensayos de tracción para las matrices derivadas de TA. En la Figura 4.31 se muestran curvas representativas obtenidas en los ensayos de tracción y en la Tabla 4.11 se resumen los resultados de estos ensayos.

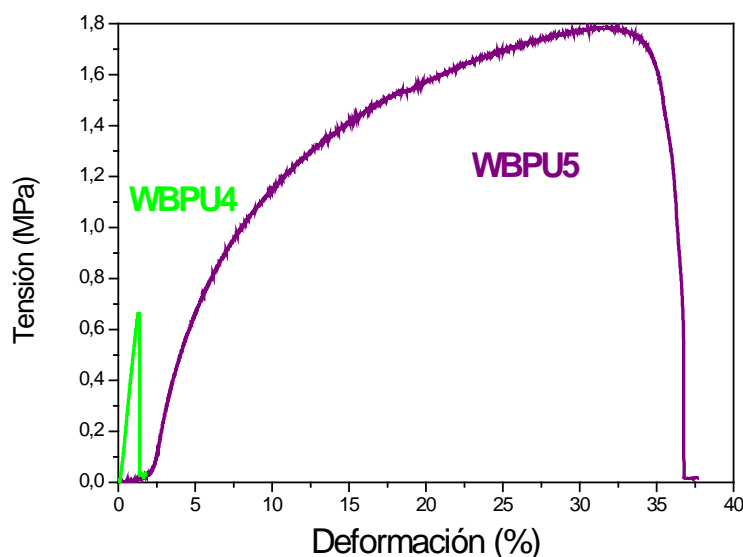


Figura 4.31 Curvas de tracción de los films de WBPUs formulados con TA

Tabla 4.11 Propiedades mecánicas de los WBPUs

Poliuretano	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación a rotura (%)	Módulo de Young (MPa)
WBPU4	$0,55 \pm 0,40$	$1,16 \pm 0,32$	36 ± 32
WBPU5	$1,8 \pm 0,1$	34 ± 3	28 ± 4

Se destaca que, como el WBPU4 es un polímero frágil (**Capítulo 2**), la dispersión de los valores de sus propiedades es grande y el valor de elongación a rotura es unas 30 veces mayor para el WBPU5 (Figura 4.32) que para el PU preparado sin el agregado de PCL. Claramente, el WBPU5 es un polímero más tenaz, lo que confirma que el agregado de PCL en la formulación tuvo el efecto buscado.

Degradación térmica

Las curvas de TG y señal derivada, dTG, correspondientes a los ensayos llevados a cabo en atmósfera de N₂, para los WBPU sintetizados a partir de CO se muestran en la Figura 4.32, y

CAPITULO 4

las temperaturas de degradación a las que ocurre una pérdida de peso igual a 5, 50 y 90% del inicial (T_5 , T_{50} y T_{90}) junto con la temperatura a la que ocurre la máxima velocidad de degradación ($Td_{m\acute{a}x}$) se presentan en la Tabla 4.12.

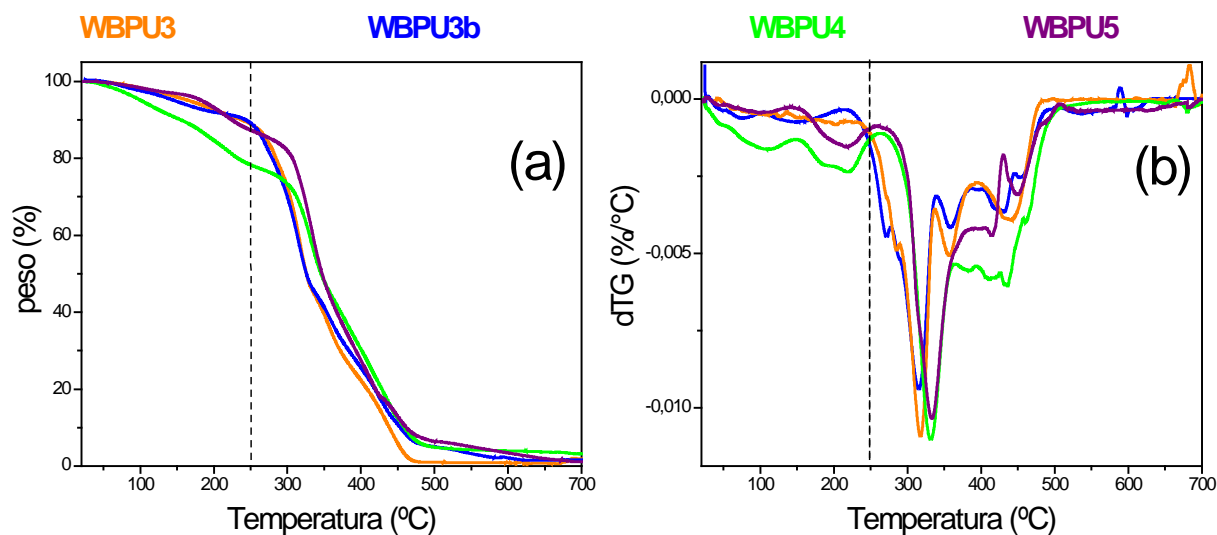


Figura 4.32 (a) Perfiles de degradación térmica y (b) curvas de dTG obtenidos en ensayos realizados en atmósfera de N_2

Tabla 4.12 Valores representativos de la degradación térmica de los diferentes PUs basados en CO en atmósfera de N_2 y en aire

Poliuretano	Temperaturas correspondientes al porcentaje de pérdida de peso indicado (°C)						Temperatura en el máximo del pico de dTG (°C)	
	T_5		T_{50}		T_{90}		$Td_{m\acute{a}x}$	
	N_2	aire	N_2	aire	N_2	aire	N_2	aire
WBPU3	166,9	200,9	325,7	334,2	438,7	489,9	318,2	323,9
WBPU3b	146,5	191,8	325,7	331,1	453,8	495,7	315,6	324,5
WBPU4	100,8	190,2	345,6	365,9	459,5	527,6	331,7	340,7
WBPU5	183,2	156,5	347,1	348,8	461,3	473,6	332,8	343,7

CAPITULO 4

Javni y colaboradores compararon la estabilidad térmica de diferentes poliuretanos basados en aceites vegetales y un poliuretano sintetizado a partir de un triol sintético. Encontraron que los poliuretanos basados en aceites presentan mayor número de etapas de degradación que los poliuretanos basados en el triol sintético.⁵⁸ Esta premisa de mayor cantidad de etapas de degradación se cumple también para los WBPU basados en CO sintetizados para esta tesis, en donde existen al menos tres etapas de degradación independientemente del ácido carboxílico utilizado.

La mayoría de los autores coinciden en asignar el primer paso de la degradación térmica de los PUs a la descomposición de los enlaces de uretano.^{47,58,59} Adicionalmente, Simon y colaboradores, encontraron que según el tipo de constituyentes del enlace uretano hay diferencias en las temperaturas al inicio de la descomposición de los enlaces uretanos.⁶⁰ Informaron que cuando ambos constituyentes, el isocianato y el poliol, son alquilos (como en el caso de los poliuretanos sintetizados en la presente tesis) la temperatura de inicio de la degradación es de alrededor de 250 °C.

Sin embargo, a temperaturas menores a 300 °C, se observan diferencias entre los PUs basados en DMPA y los basados en TA. El diferente tipo de ácido orgánico, conlleva a diferentes perfiles de degradación y de temperatura de la descomposición de los enlaces uretano. Con la finalidad de estudiar estas diferencias, se llevaron a cabo ensayos sobre la degradación térmica de los ácidos carboxílicos, DMPA ó TA, así como también las sales que forman con TEA. En la Figura 4.33 se presentan los resultados de dichos ensayos. El ácido tartárico presenta una menor temperatura de degradación que el DMPA, mientras que este último presenta dos etapas de degradación, una alrededor de los 240 °C y la segunda a una temperatura mayor, cercana a 310 °C. Por otro lado, las sales obtenidas a partir de los dos ácidos con TEA, presentan una menor temperatura de degradación (pico principal) que los ácidos por sí solos. En particular, la sal formada con DMPA es térmicamente más estable que la sal de TA (la diferencia en temperatura del pico de velocidad de degradación máxima es de alrededor de 80 °C). Es probable que estas diferencias se reflejen en las diferencias observadas en el primer paso de degradación de los WBPU 3 y 3b con respecto a los WBPU4 y 5.

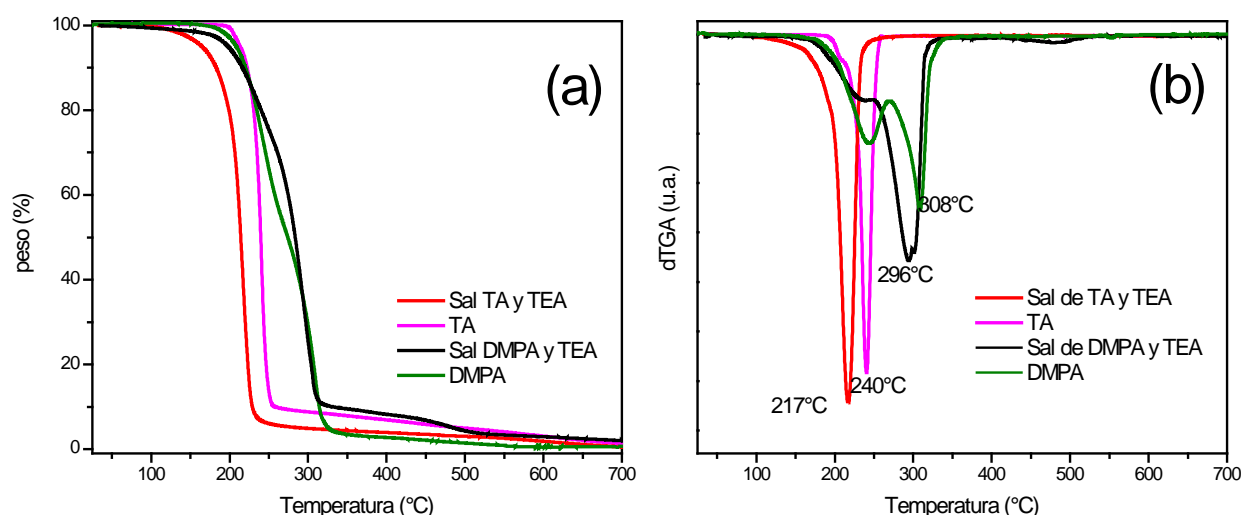


Figura 4.33 Perfiles de degradación térmica (a) y curvas de dTG (b), obtenidos para los ácidos DMPA y TA y las sales formadas con TEA, en atmósfera de N₂

El segundo paso de degradación de las muestras de WBPU5 corresponde a la degradación de CO como ha sido informado anteriormente por otros autores y adicionalmente en el WBPU5 ocurre la degradación de la PCL.^{59,61} Comparando las matrices sintetizadas a partir de CO, puede verse que este paso, también presenta algunas diferencias cuando el ácido carboxílico es TA. A temperatura más alta, la muestra de WBPU4 es más estable térmicamente que los WBPU5 sintetizados con DMPA (WBPU 3 y WBPU3b) en concordancia con trabajos previos.²⁷ Cuando se comparan las matrices sintetizadas con TA, se puede observar que la matriz WBPU5 presenta una mayor estabilidad a temperaturas inferiores a 350 °C con respecto a WBPU4 debido a que los PUs formulados a partir de hidroxilos primarios son más estables que los formulados a partir de hidroxilos secundarios.⁶²

Por último, la tercera y última etapa de degradación se produce en el intervalo de 400-480 °C y se puede asignar a la degradación de los fragmentos producidos después de la escisión CO.^{47,59,61} El residuo final es insignificante para todos los materiales.

En la Figura 4.34 se exponen las comparaciones de dos de las matrices, una a partir de DMPA y una a partir de TA, en las diferentes atmósferas de degradación, nitrógeno y aire.

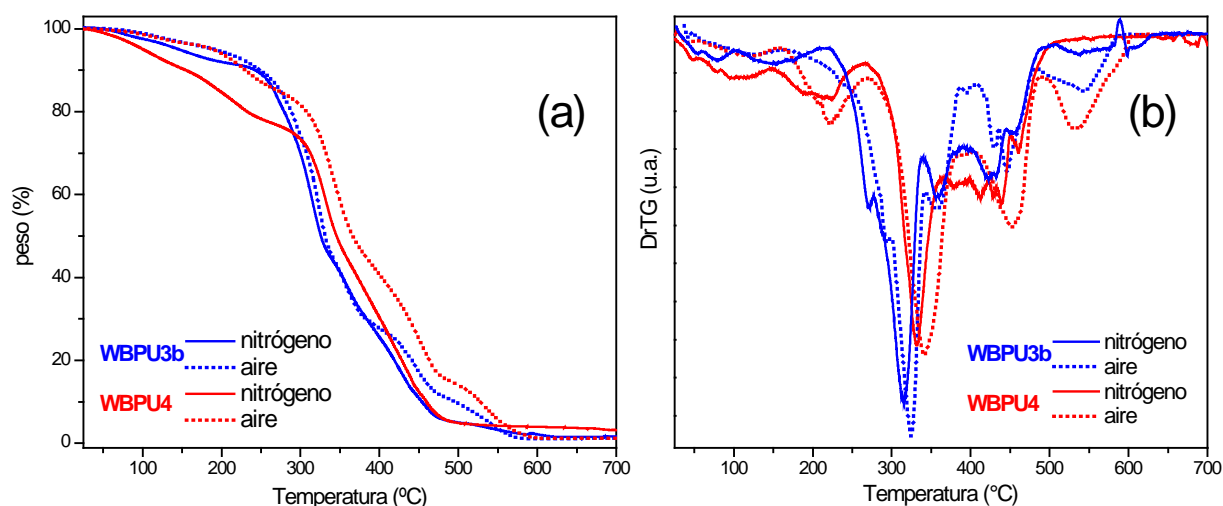


Figura 4.34 Perfiles de degradación térmica (a) y curvas de dTG obtenidos en (b) atmósfera de nitrógeno y en atmósfera de aire para un WBPU formulado con DMPA y otro con TA

La forma de las curvas de degradación de ambas matrices en aire presentan la misma forma que las curvas de degradación en nitrógeno en todo el rango de temperaturas salvo por una caída de peso adicional que ocurre por encima de 500 °C. La similitud en la forma de las etapas de degradación entre las curvas en aire y en nitrógeno, implica que el mecanismo de degradación es similar en ambas atmósferas.^{58,63} La etapa adicional en atmósfera de aire corresponde a la degradación termo-oxidativa de los productos producidos en etapas anteriores.⁶⁴

Sin embargo, también puede observarse que los poliuretanos presentan mayor estabilidad térmica en aire que en nitrógeno en concordancia con lo informado por Javni y colaboradores,⁵⁸ que estudiaron poliuretanos obtenidos a partir de diferentes aceites vegetales y encontraron que la reticulación que se produce debido a la oxidación en aire de los aceites⁶⁵ provee una mayor estabilidad. Es por ello, que la matriz WBPU5 es menos estable que la WBPU4 ya que en la matriz formulada con incorporación de PCL, hay una menor concentración de cadenas de CO capaces de entrecruzamiento oxidativo.

Conclusiones parciales

- ✓ Se sintetizó un WBPU con alto contenido de carbono de la biomasa, sustituyendo el ácido dimetilolpropiónico (DMPA), comúnmente utilizado para la síntesis de este tipo de matrices, por el ácido tartárico (TA), derivado de la biomasa (WBPU4 contiene un 43 % p/p de componentes provenientes de la biomasa)
- ✓ La caracterización exhaustiva de la síntesis de esta matriz nos permitió determinar que TA, un ácido carboxílico que se obtiene en el procesamiento de la uva para vino, se incorpora en la cadena polimérica de dos maneras diferentes, por reacción de los OH alcohólicos y los del grupo ácido. Si bien hay trabajos anteriores en la formulación de WBPUs con ácido tartárico, no se informó sobre la reacción de los OH de ácido y los estudios encontrados sobre esta reacción no están aplicados a las formulaciones (más complejas) de polímeros poliuretánicos.
- ✓ Por otra parte, los WBPUs formulados con TA muestran menor temperatura de transición vítrea que los formulados con DMPA, por lo que estos últimos resultan menos frágiles. Sin embargo, los PUs obtenidos con TA también tienen T_g mayor a la temperatura ambiente y las películas son difíciles de manipular sin quebrarse.
- ✓ Aunque la degradación térmica de las películas de WBPUs formulados con TA comienza a una temperatura más baja que la observada en las películas obtenidas con DMPA, es interesante observar que a altas temperaturas los primeros son más estables térmicamente.
- ✓ Cuando se incorpora PCL a la matriz formulada con TA (WBPU5) se observa que cambian las propiedades mecánicas, dando una película menos frágil que la correspondiente a WBPU4 y se encuentra que la temperatura de transición vítrea es menor que la del WBPU4 (se reduce de 37,4 a 25,5 °C, medido a partir de $\tan \delta$) dando así un material comparativamente más tenaz. A su vez, esta nueva matriz es más estable térmicamente que la formulada a partir de CO y TA (WBPU4).

Referencias

- 1 X. Cao, C. Xu, Y. Wang, Y. Liu, Y. Liu and Y. Chen, *Polym. Test.*, 2013, **32**, 819–826.
- 2 S. M. Cakić, M. Špirková, I. S. Ristić, J. K. B-Simendić, M. M-Cincović and R. Poręba, *Mater. Chem. Phys.*, 2013, **138**, 277–285.
- 3 V. Garcia-Pacios, V. Costa, M. Colera and J. M. Martin-Martinez, *Prog. Org. Coatings*, 2011, **71**, 136–146.
- 4 M. A. Pérez-Limiñana, F. Arán-Aís, A. M. Torró-Palau, C. Orgilés-Barcel and J. M. Martín-Martínez, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 2007, **21**, 755–773.
- 5 A. Saralegi, L. Rueda, B. Fernández-D'Arlas, I. Mondragon, A. Eceiza and M. A. Corcuera, *Polym. Int.*, 2013, **62**, 106–115.
- 6 J. Huang, J. W. Zou, P. R. Chang, J. H. Yu and A. Dufresne, *Express Polym. Lett.*, 2011, **5**, 362–373.
- 7 Z. Gao, J. Peng, T. Zhong, J. Sun, X. Wang and C. Yue, *Carbohydr. Polym.*, 2012, **87**, 2068–2075.
- 8 J. Mattia and P. Painter, *Macromolecules*, 2007, **40**, 1546–1554.
- 9 S. S. Panda, B. P. Panda, S. Mohanty and S. K. Nayak, *Green Process Synth.*, 2016, **6**, 341–351.
- 10 G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons Ltd., Middlesex, Third., 2004.
- 11 T. Gurunathan, S. Mohanty and S. K. Nayak, *Prog. Org. Coatings*, 2015, **80**, 39–48.
- 12 G. Chen, M. Wei, J. Chen, J. Huang, A. Dufresne and P. R. Chang, *Polymer*, 2008, **49**, 1860–1870.
- 13 M. M. Coleman, K. H. Lee, D. J. Skrovanek and P. C. Painter, *Macromolecules*, 1986, **19**, 2149–2157.
- 14 Z. W. Wicks, D. A. Wicks and J. W. Rosthauser, *Prog. Org. Coatings*, 2002, **44**, 161–183.
- 15 S. A. Madbouly, Y. Xia and M. R. Kessler, *Macromolecules*, 2013, **46**, 4606–4616.
- 16 P. A. Steward, J. Hearn and M. C. Wilkinson, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2000, **86**, 195–267.
- 17 C. Fang, X. Zhou, Q. Yu, S. Liu, D. Guo, R. Yu and J. Hu, *Prog. Org. Coatings*, 2014, **77**, 61–71.
- 18 M. G. Lu, J. Y. Lee, M. J. Shim and S. W. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, **86**, 3461–3465.
- 19 J. Ferguson and Z. Petrovic, *Eur. Polym. J.*, 1976, **12**, 177–181.
- 20 Z. S. Petrovic, Z. Zavargo, J. H. Flynn and W. J. Macknight, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, **51**, 1087–1095.
- 21 J. M. Cervantes-Uc, J. I. M. Espinosa, J. V. Cauich-Rodríguez, A. Ávila-Ortega, H. Vázquez-Torres, A. Marcos-Fernández and J. S. Román, *Polym. Degrad. Stab.*, 2009, **94**, 1666–1677.
- 22 W. Panwiriyarat, V. Tanrattanakul, J. F. Pilard, P. Pasetto and C. Khaokong, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, **130**, 453–462.
- 23 L. Gomes Lage and Y. Kawano, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, **79**, 910–919.
- 24 B. Bogdanov, V. Toncheva and E. Schacht, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 1999, **56**, 1115–1121.
- 25 N. G. Sahoo, Y. C. Jung, H. J. Yoo and J. W. Cho, *Macromol. Chem. Phys.*, 2006, **207**, 1773–1780.
- 26 S. Thakur and N. Karak, *Prog. Org. Coatings*, 2013, **76**, 157–164.
- 27 G. Gündüz and M. Gafarogullari, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, **80**, 604–612.
- 28 E. E. Gilbert, *J. Chem. Educ.*, 1941, 338–341.
- 29 V. R. Patel, G. G. Dumancas, L. C. K. Viswanath, R. Maples and B. J. J. Subong, *Lipid Insights*, 2016, **9**, 1–12.
- 30 A. K. Mishra, D. K. Chattopadhyay, B. Sreedhar and K. V. S. N. Raju, *Prog. Org. Coatings*, 2006, **55**, 231–243.
- 31 X. Cao, H. Dong and C. M. Li, *Biomacromolecules*, 2007, **8**, 899–904.
- 32 B. Fernández-D'Arlas, J. A. Ramos, A. Saralegi, M. Corcuera, I. Mondragon and A. Eceiza, *Macromolecules*, 2012, **45**, 3436–3443.
- 33 S. Subramani, Y. J. Park, Y. S. Lee and J. H. Kim, *Prog. Org. Coatings*, 2003, **48**, 71–79.
- 34 P. Florian, K. K. Jena, S. Allauddin, R. Narayan and K. V. S. N. Raju, 2010, 4517–4527.
- 35 I. S. Blagbrough, N. E. Mackenzie and a I. Scott, *Pergamon Press Ltd*, 1986, **27**, 1251–1254.
- 36 W. R. Sorenson, *J. Org. Chem*, 1959, **24**, 978–980.
- 37 M. G. Lu, J. Y. Lee, M. J. Shim and S. W. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, **85**, 2552–2558.
- 38 A. Sharma, S. Kaur, C. G. Mahajan, S. K. Tripathi and G. S. S. Saini, *Mol. Phys.*, 2007, **105**, 117–123.
- 39 S. S. Panda, B. P. Panda, S. Mohanty and S. K. Nayak, *J. Coatings Technol. Res.*, 2017, **14**,

CAPITULO 4

- 377–394.
- 40 A. Spyros and D. Anglos, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, 2006, **83**, 705–708.
- 41 C. Fu, Z. Zheng, Z. Yang, Y. Chen and L. Shen, *Prog. Org. Coatings*, 2014, **77**, 53–60.
- 42 H. A. Mohamed, B. M. Badran, A. M. Rabie and S. M. M. Morsi, *Prog. Org. Coatings*, 2014, **77**, 965–974.
- 43 A. I. Vogel, *Vogel's Textbook of practical organic chemistry*, Logman Group, Fifth., 1989.
- 44 V. García-Pacios, J. A. Jofre-Reche, V. Costa, M. Colera and J. M. Martín-Martínez, *Prog. Org. Coatings*, 2013, **76**, 1484–1493.
- 45 V. García-Pacios, M. Colera, Y. Iwata and J. M. Martín-Martínez, *Prog. Org. Coatings*, 2013, **76**, 1726–1729.
- 46 Kamsons Chemicals PVT. LTD., Water Based Polyurethane Dispersions (PUD's), <http://www.kamsons.com/water-based-polyurethane-dispersions.html>, (accessed 1 March 2017).
- 47 C. Wang, J. Fang, T. Liu, C. Ji and S. Li, *Polym. Sci. Ser. B*, 2015, **57**, 434–443.
- 48 S. A. Madbouly and J. U. Otaigbe, *Prog. Polym. Sci.*, 2009, **34**, 1283–1332.
- 49 L. Lei, Y. Zhang, C. Ou, Z. Xia and L. Zhong, *Prog. Org. Coatings*, 2016, **92**, 85–94.
- 50 H. Fu, Y. Wang, X. Li and W. Chen, *Compos. Sci. Technol.*, 2016, **126**, 86–93.
- 51 A. Kaushik and A. Garg, *Adv. Mater. Res.*, 2013, **856**, 309–313.
- 52 S. Lin, J. Huang, P. R. Chang, S. Wei, Y. Xu and Q. Zhang, *Carbohydr. Polym.*, 2013, **95**, 91–99.
- 53 Z. N. Qi, Z. H. Wan and Y. P. Chen, *Polym. Test.*, 1993, **12**, 185–192.
- 54 J. R. White, *Comptes Rendus Chim.*, 2006, **9**, 1396–1408.
- 55 N. E. Marcovich, M. L. Auad, N. E. Bellesi, S. R. Nutt and M. I. Aranguren, *J. Mater. Res.*, 2006, **21**, 870–881.
- 56 X. Shi, B. M. D. Fernando and S. G. Croll, *J. Coatings Technol. Res.*, 2008, **5**, 299–309.
- 57 G. M. Odegard and A. Bandyopadhyay, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 2011, **49**, 1695–1716.
- 58 I. Javni, Z. S. Petrović, A. Guo and R. Fuller, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, **77**, 1723–1734.
- 59 E. Hablot, D. Zheng, M. Bouquey and L. Avérous, *Macromol. Mater. Eng.*, 2008, **293**, 922–929.
- 60 J. Simon, F. Barla, A. Kelemen-Haller, F. Farkas and M. Kraxner, *Chromatographia*, 1988, **25**, 99–106.
- 61 M. N. S. Kumar and Siddaramaiah, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, **106**, 3521–3528.
- 62 D. K. Chattopadhyay and D. C. Webster, *Prog. Polym. Sci.*, 2009, **34**, 1068–1133.
- 63 M. A. Corcuera, L. Rueda, B. Fernandez D'Arlas, A. Arbelaiz, C. Marieta, I. Mondragon and A. Eceiza, *Polym. Degrad. Stab.*, 2010, **95**, 2175–2184.
- 64 K. P. Wang and L. T. Yang, *Adv. Mater. Res.*, 2011, **197–198**, 1196–1200.
- 65 M. Lazzari and O. Chiantore, *Polym. Degrad. Stab.*, 1999, **65**, 303–313.

CAPITULO 5

MATERIALES COMPUESTOS

DESCRIPCIÓN BREVE

En este capítulo se presentan y discuten las propiedades de los distintos compuestos preparados a partir de las matrices y refuerzos presentados en los capítulos anteriores. El análisis se enfoca principalmente en las interacciones generadas entre los diferentes componentes de los compuestos.

TABLA DE CONTENIDOS

Efecto de la estructura química de los dioles: Materiales compuestos a partir de MFC..	5.2
Obtención de los materiales compuestos	5.2
Caracterización de los materiales compuestos	5.3
Comportamiento térmico	5.4
Comportamiento dinámico-mecánico	5.7
Propiedades mecánicas	5.8
Degradación térmica	5.10
Conclusiones parciales	5.12
Nanofibras largas (CB) y nanocristales (CNC) de celulosa: Materiales compuestos	
formulados a partir de un WBPU basado en aceite de ricino	5.13
Obtención de los materiales compuestos	5.13
Caracterización de los materiales compuestos	5.14
Estructura de los materiales compuestos analizada por FTIR y DRX	5.16
Ángulo de contacto estático y ensayos de inmersión en agua de los films	5.18
Comportamiento térmico	5.20
Comportamiento dinámico-mecánico	5.23
Degradación térmica	5.24
Conclusiones parciales	5.26
Uso de diferentes PUs obtenidos a partir de aceite vegetal (CO): Materiales compuestos	
formulados a partir de CNC	5.27
Obtención de los materiales compuestos	5.27
Caracterización de los materiales compuestos	5.27
Estructura de los materiales compuestos analizada por FTIR y DRX	5.31
Ángulo de contacto estático y ensayos de inmersión en agua de los films	5.33
Comportamiento dinámico-mecánico	5.38
Degradación térmica	5.40
Conclusiones parciales	5.44
Referencias	5.46

CAPITULO 5

En las secciones del presente capítulo se analizan:

1) el uso de diferentes celulosas:

a) Utilización de celulosa de origen vegetal (MFC)

Se realiza una comparación del comportamiento de PUs obtenidos a partir de dioles (WBPU1 y WBPU2) en la formulación de los compuestos, haciendo foco en la estructura de los dioles y cómo afecta la adición de MFC al desempeño de cada uno de los PUs.

b) Utilización de celulosa bacteriana (CB) y nanocristales de celulosa de origen vegetal (CNC)

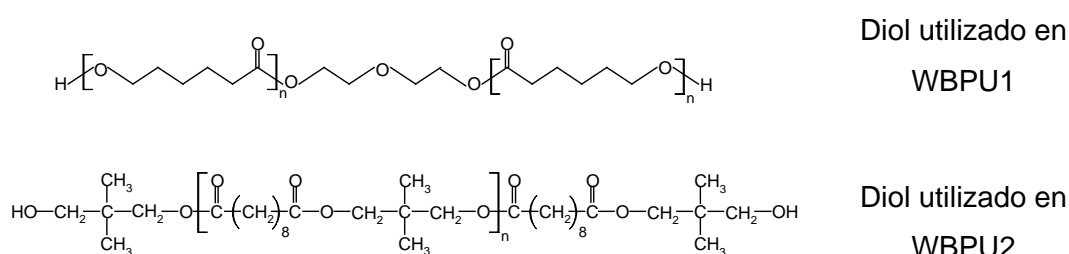
Se utiliza WBPU3 con la finalidad de comparar compuestos formulados a partir de una matriz basada en un aceite vegetal. Se analizan los compuestos formulados con CB y CNC en función al cambio de las propiedades que le confieren a la matriz dichos refuerzos y en cuanto a la facilidad de obtención de los refuerzos y/o compuestos, la disponibilidad y repetitividad de los mismos al utilizar diferentes nanocelulosas.

2) el uso de diferentes PUs obtenidos a partir de aceite vegetal (CO)

Se decidió utilizar, como nanorefuerzo de los materiales compuestos formulados a partir de CO, los nanocristales de celulosa (CNC) debido a la repetitividad alcanzada en su obtención a partir de MCC, así como la simplicidad para incorporarlos en a las dispersiones de WBPU. Se compararon los materiales compuestos formulados y se analizó la influencia de la incorporación de los CNC en cada matriz. Se hizo hincapié en el estudio de los materiales obtenidos a partir de WBPU4 y WBPU5, materiales poliméricos formulados a partir de TA.

Materiales compuestos a partir de MFC: Efecto de la estructura química de los dioles

En la presente sección, se analizarán las diferencias y similitudes que presentan los materiales compuestos formulados con las matrices poliméricas obtenidas a partir de dioles (WBPU1 y WBPU2) y la celulosa microfibrilar (MFC). La descripción de los dioles se realizó en el **Capítulo 2** (se repite debajo la estructura química, ya presentada en Tabla 2.1) y los WBPUs derivados de los mismos se estudiaron en el **Capítulo 4**. Los ensayos experimentales se llevaron a cabo tanto en los laboratorios del Grupo 'Materiales + Tecnologías' de la Universidad del País Vasco como en el laboratorio de Polímeros de INTEMA.



Esquema 5.1 Estructura química de los dioles utilizados en la presente tesis

Obtención de los materiales compuestos

Con la finalidad de obtener los materiales compuestos, una suspensión de celulosa microfibrilar al 2 % se ultrasonizó por 90 minutos para romper posibles agregados mediante la utilización del baño de ultrasonidos proporcionado por los laboratorios del Grupo 'Materiales + Tecnologías' (**Capítulo 3**, Figura 3.2 Baño de ultrasonidos Vibra-Cell 75043).

Luego, se mezclaron la suspensión de MFC y las dispersiones de los PUs en las proporciones necesarias para obtener films de material compuesto con concentraciones de 1 % y 2 % en peso de refuerzo con respecto al peso total del film formulado. Dichas mezclas, se ultrasonizaron por 30 minutos. Los films de los materiales nanocompuestos se prepararon mediante la técnica de casting, colocando las suspensiones en cápsulas de Petri de vidrio previamente revestidas con un film antiadherente. Las cápsulas se colocaron en una estufa de convección a 50 °C durante una noche.

CAPITULO 5

Las matrices utilizadas para estos materiales compuestos fueron los poliuretanos formulados a partir de dioles y designadas como WBPU1 (obtenido a partir de PCL) y WBPU2 (obtenido a partir de CO1). Los films se denominaron WBPU#/MFC y , donde y representa el porcentaje en peso de la celulosa microfibrilar en el material compuesto y $\#$ indica el tipo de matriz utilizada. Los films obtenidos se guardaron en un desecador hasta el momento de ser caracterizados.

Caracterización de los materiales compuestos

La caracterización de los materiales en una primera instancia se llevó a cabo sobre muestras recientemente preparadas. En la Figura 5.1 se muestra el aspecto de los materiales compuestos obtenidos en forma de películas de 380 micrones de espesor promedio. Como puede observarse se trata de películas transparentes para las concentraciones ilustradas.

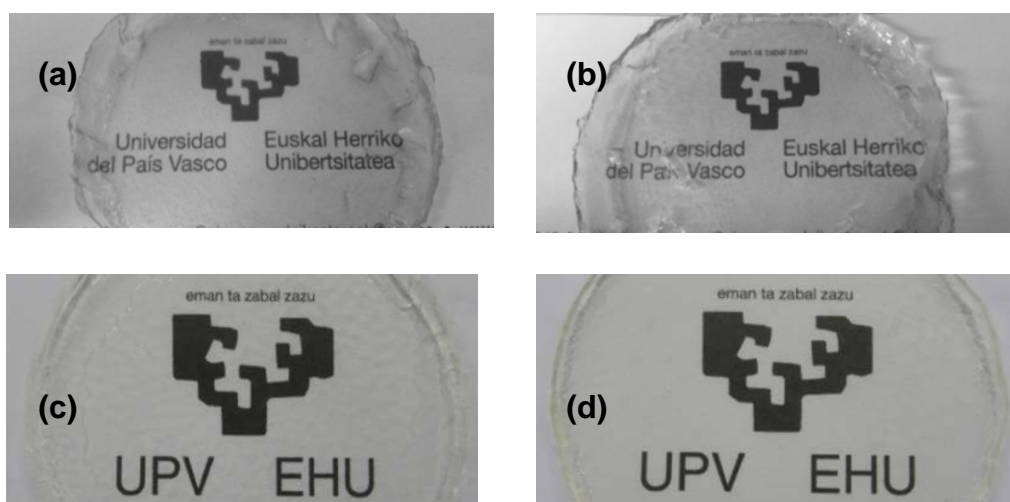


Figura 5.1 Aspecto de las películas de los materiales compuestos (a) WBPU1/MFC1, (b) WBPU1/MFC2, (c) WBPU2/MFC1 y (d) WBPU2/MFC2

En la Figura 5.2 se muestran las micrografías SEM de la superficie de fractura de los materiales estudiados.

Cuando se comparan las imágenes de fractura de las matrices desarrolladas a partir de los dioles, se puede observar que la superficie de WBPU1 presenta una mayor rugosidad en comparación con la superficie de WBPU2, por lo tanto presenta una menor fragilidad con respecto al WBPU2, y es capaz de alcanzar una mayor deformación plástica.

CAPITULO 5

Al adicionar MFC a los poliuretanos desarrollados, se observa que hay un incremento en la rugosidad de las superficies (aumenta el área superficial creada en la fractura) con el aumento del contenido de celulosa en los materiales, en consecuencia se espera un aumento de la energía de disipación durante la fractura debido a la presencia de MFC.¹

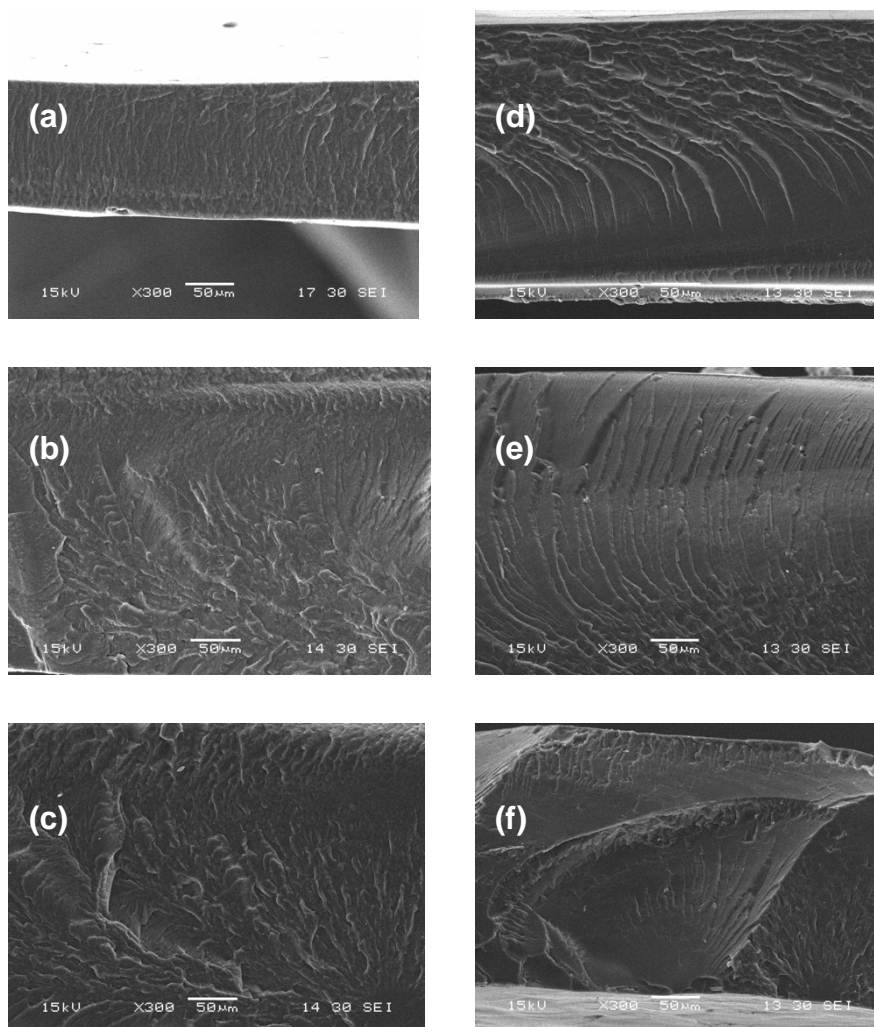


Figura 5.2 Micrográficas SEM de las superficies de fractura de los materiales compuestos (a) WBPU1, (b) WBPU1/MFC1, (c) WBPU1/MFC2, (d) WBPU2, (e) WBPU2/MFC1 (f) WBPU2/MFC2

Comportamiento térmico

En la Figura 5.3 se muestran las curvas obtenidas de los ensayos de DSC llevados a cabo en las muestras. Adicionalmente, en la Tabla 5.1 se resumen los valores obtenidos en estos ensayos: la temperatura de transición vítrea (T_g , tomada como el valor del punto medio de la

CAPITULO 5

transición), la temperatura de fusión de los cristales de los segmentos blandos de los PUs ($T_{m,ss}$, tomada al inicio de la transición y en el pico), el calor de fusión de los cristales de segmentos blandos ($\Delta H_{m,ss}$) y el valor de la temperatura correspondiente al máximo del pico en el módulo de pérdida (E'') debido a la relajación del material que ocurre a la temperatura de transición vítrea de la matriz polimérica (obtenida de los ensayos DMA que se discuten más adelante).

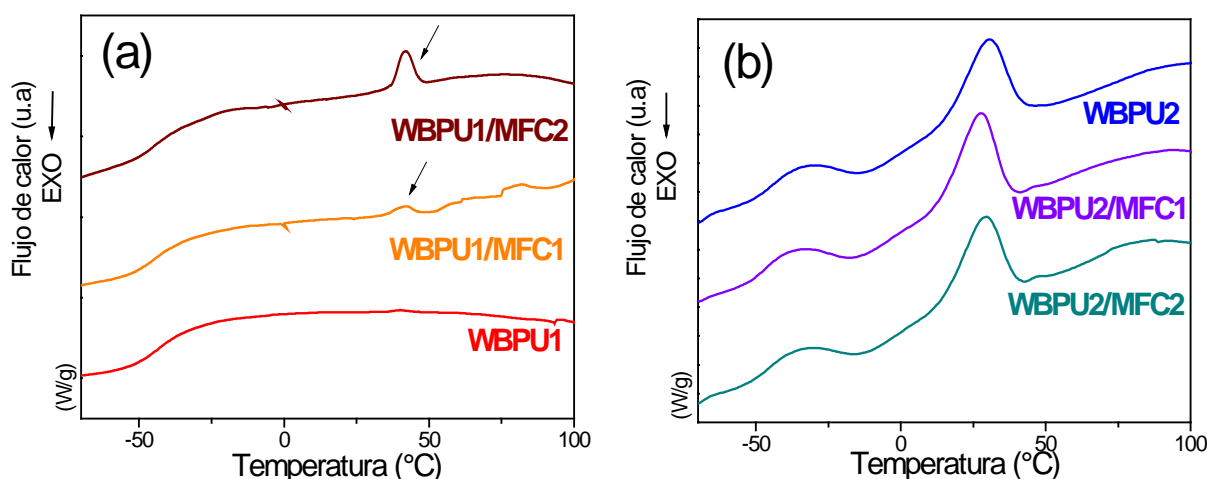


Figura 5.3 Curvas de DSC de: (a) 1^{er} calentamiento de WBPU1 y sus compuestos, (b) 1^{er} calentamiento de WBPU2 y sus compuestos

Como se analizó anteriormente (**Capítulo 4**) la curva correspondiente al primer calentamiento de WBPU1 no presenta un evento de fusión de cristales. Sin embargo, en las curvas de los materiales compuestos formulados a partir de este PU se puede observar que al adicionar MFC, el refuerzo actúa como un agente de nucleación que favorece la cristalización de los segmentos blandos del WBPU y por consiguiente, se observa un pico de fusión durante el calentamiento. Adicionalmente, se observa que a medida que se aumenta la concentración de MFC, incluso a bajos porcentajes de refuerzo, aumenta también el contenido de fase cristalina (aumento del calor de fusión). En la tabla se muestra el calor de fusión medido por gramo de muestra y por gramo de fase polimérica. Como el porcentaje de MFC usado es bajo, las tendencias son las mismas en ambos casos. El valor de $T_{g,ss}$ también aumenta con el agregado de MFC y esto es debido a que el refuerzo produce una restricción en el movimiento de las cadenas de los segmentos blandos ²⁻⁴ (este análisis se llevó a cabo sobre el valor de temperatura de transición vítrea determinado por DMA, ya que resultó más clara la medida de la posición del máximo en el pico de E'' que la de la transición observada por DSC. Esto último debido a que se trata de una transición de baja temperatura y los valores medidos por DSC

CAPITULO 5

podrían estar afectados por la inercia del equipo al comenzar con el calentamiento). Similares observaciones fueron registradas por Cao y col. cuando estudiaron el comportamiento de un poliuretano formulado a partir de PCL con adición de nanocristales de celulosa.³

Por otro lado, para el WBPU2 y sus materiales compuestos, se puede observar que existe una fase cristalina de los segmentos blandos independientemente de la presencia de un refuerzo o de la proporción de dicho refuerzo y que el valor de $T_{g,ss}$ es similar en las tres muestras. La diferente respuesta térmica de las dos series de PUs está relacionada con las diferentes interacciones entre los componentes de los compuestos (PU y MFC) y aunque las microfases están mayormente mezcladas, se produjo una mejor separación de fases en el WBPU2. Además, la diferente respuesta térmica de los compuestos de los diferentes PUs indica que existe una mejor interacción entre el poliuretano derivado de PCL (WBPU1) y la celulosa que en el caso del WBPU2. Esto se puede relacionar con las diferentes estructuras de los dioles, ya que el CO1 presenta grupos metilos laterales a lo largo de la cadena del macrodiol que lo hacen comparativamente menos polar que el PCL-diol, lo que reduce así la compatibilidad con el refuerzo.

Tabla 5.1 Resultados del estudio por DSC de los WBPU y los compuestos con MFC y valor de T_g medido en el pico de E'' determinado por DMA

	$T_{g,ss}$ * (punto medio) (°C)	$T_{m,ss}$ (onset) (°C)	$T_{m,ss}$ (pico) (°C)	$\Delta H_{m,ss}$ (J/ g muestra)	$\Delta H_{m,ss}$ ** (J/ g PU)	$T_{g,ss}$ *** (pico de E'') (°C)
WBPU1	-43,38	-	-	-	-	-38,9
WBPU1/MFC1	-44,07	37,15	41,97	0,32	0,32	-30,3
WBPU1/MFC2	-45,08	35,04	41,76	1,59	1,62	-24,1
WBPU2	-44,04	14,66	30,35	9,13	9,13	-43,2
WBPU2/MFC1	-46,56	12,41	27,36	9,55	9,65	-42,9
WBPU2/MFC2	-45,54	13,65	28,86	8,65	8,82	-43,2

*Velocidad de calentamiento 30 °C min⁻¹

** $\Delta H = \Delta H_{por\ gramos\ de\ muestra} / \omega$ donde ω es la fracción en peso del polímero en el compuesto

*** Velocidad de calentamiento 5 °C min⁻¹

CAPITULO 5

Comportamiento dinámico-mecánico

En la Figura 5.4 se presentan los resultados de la caracterización dinámico-mecánica obtenidos de los ensayos realizados sobre las muestras de los compuestos y de las matrices sintetizadas a partir de los macrodioles.

En la Figura 5.4a se puede observar que la adición de MFC a la matriz WBPU1, aumenta el módulo de almacenamiento en todo el rango de temperaturas analizado y ensancha la transición vítrea además de aumentar la temperatura de dicha transición.

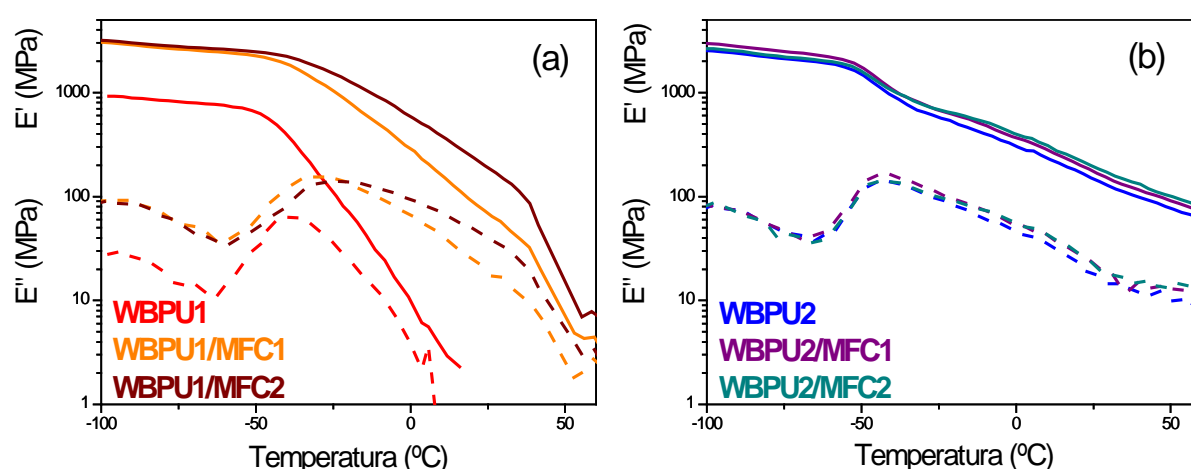


Figura 5.4 Módulo de almacenamiento (—) y módulo de pérdida (---) en función de la temperatura medido a 1 Hz para los films de poliuretanos y los nanocompuestos resultantes (a) WBPU1 (b) WBPU2

En la región vítrea, mediante la adición de solamente 1-2 % en peso de celulosa en el compuesto final, se aumenta el módulo de almacenamiento tres veces, mientras que el incremento a temperatura ambiente resulta de más de 100 veces. Dos factores contribuyen para que se alcance este importante cambio en el módulo: *i*) la adición a una matriz elastomérica de un refuerzo de alto módulo, y *ii*) la cristalización de las cadenas de PCL inducida por la presencia de este refuerzo (demostrado por el aumento del calor de fusión determinado por DSC) ya que la MFC actúa como agente para la nucleación. Los cristales de PCL actúan como entrecruzamientos físicos de la matriz, y como material de refuerzo aumentando así el módulo de los compuestos.⁵ Al comenzar la fusión de los cristales formados,

CAPITULO 5

cerca de los 37 °C, el módulo sufre una caída debido a que se pierde la estructura y el refuerzo que aportan los cristales de SS.

En cambio, la adición de MFC a la matriz WBPU2 solamente mejora el módulo de almacenamiento en un 17,2 % como puede observarse en la Figura 5.4b. Por lo tanto y teniendo en cuenta los datos obtenidos del DSC, se puede determinar que el WBPU2 presenta fase cristalina aún sin el refuerzo y la adición del mismo no la incrementa. A partir de los resultados, concluimos que la principal contribución al módulo de almacenamiento en los compuestos formulados a partir de WBPU2 se debe a la cristalinidad de la matriz, mientras que dicho módulo es sólo ligeramente aumentado por el agregado de refuerzo.⁵ Adicionalmente, se puede observar que la temperatura de transición vítrea tampoco se ve afectada por la adición de MFC.

Comparando los comportamientos de los compuestos formulados con los diferentes WBPU, se puede concluir que la MFC interactúa preferentemente con el segmento blando de la matriz WBPU1, produciendo un refuerzo tanto por la sola presencia de la MFC como por promover la cristalización de los segmentos blandos. Este fenómeno conduce a un comportamiento de material entrecruzado al menos hasta que ocurre la fusión de los cristales de los segmentos blandos, evento que ocurre por encima de la temperatura ambiente y en un intervalo de temperatura cercano al informado por otros autores para compuestos de WBPU basados en PCL y reforzados con CNC.³ Por otro lado, en el caso del WBPU2, las interacciones entre el PU y la MFC son menos importantes, observándose una reducida variación en las propiedades al adicionar el refuerzo.

Propiedades mecánicas

Las curvas de tracción características de ambos materiales poliméricos se muestran en la Figura 5.5 y los resultados se resumen en la Tabla 5.2.

La primera observación es que se trata de materiales elastoméricos de gran extensibilidad. Además, los resultados resumidos en la Tabla 5.2 muestran que el valor del módulo de Young del compuesto WBPU1/MFC2 es cuatro veces el valor de la matriz, WBPU1, mientras que el alargamiento de ruptura del compuesto se reduce a un 48,28 % del valor correspondiente al polímero no reforzado.

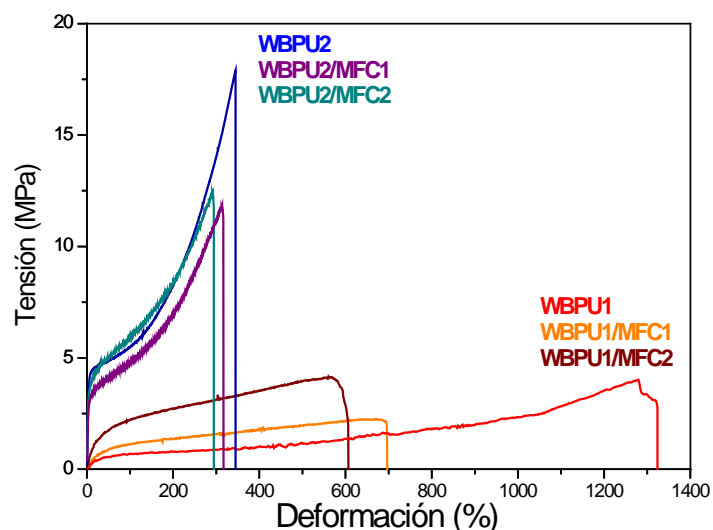


Figura 5.5 Curvas de tracción para los compuestos formulados a partir de WBPU1 y de WBPU2 con diferentes porcentajes de MFC

Tabla 5.2 Propiedades mecánicas de los WBPUs y los compuestos

Muestra	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación a la rotura (%)	Módulo de Young (MPa)
WBPU1	$3,78 \pm 0,16$	$1173,77 \pm 77,7$	$2,23 \pm 0,09$
WBPU1/MFC1	$2,21 \pm 0,04$	$670,32 \pm 27,95$	$4,02 \pm 0,69$
WBPU1/MFC2	$4,04 \pm 0,13$	$566,73 \pm 8,58$	$8,89 \pm 0,25$
WBPU2	$11,62 \pm 0,82$	$330,89 \pm 15,75$	$84,88 \pm 0,96$
WBPU2/MFC1	$10,91 \pm 1,33$	$302,74 \pm 33,47$	$87,49 \pm 3,49$
WBPU2/MFC2	$12,28 \pm 0,82$	$292,04 \pm 20,74$	$108,77 \pm 1,95$

Como se observó en las curvas de DSC y en la sección de DMA, en los compuestos formulados con WBPU1 existe una cristalización inducida por la incorporación de MFC que sumado al efecto de refuerzo de la celulosa generan que a temperatura ambiente exista un cambio importante en los materiales compuestos con respecto a la matriz. Los resultados de la resistencia a la tracción muestran una tendencia no monótona, que podría ser el resultado de

CAPITULO 5

la combinación del efecto perjudicial de la inclusión de puntos de concentración de tensión al incorporar MFC y del efecto beneficioso de la cristalización parcial de los SS del PU sumado a la formación de una red percolada de fibrillas de celulosa. Mezcla

Por otro lado, para el sistema conformado por WBPU2 y MFC, como se puede anticipar a partir de los resultados de DMA, las propiedades mecánicas que resultan de los ensayos de tracción se ven menos afectadas por la adición del refuerzo que en el caso del sistema WBPU1/MFC. Se observan cambios menores cuando se agrega MFC, aunque con las mismas tendencias observadas en los compuestos preparados con WBPU1. La diferencia en cuanto a la efectividad del refuerzo se debe a la menor interacción fibra/matriz en los compuestos de WBPU2 en comparación con los compuestos de WBPU1, lo que se explica por la presencia de los metilos laterales en el diol bioderivado que le confieren un carácter más hidrofóbico.

Degradación térmica

En la Figura 5.6 se muestran las curvas resultantes de los ensayos de termogravimetría llevados a cabo en los materiales estudiados.

Como se analizó con anterioridad (**Capítulo 4**), el WBPU1 presenta una sola etapa de degradación y el WBPU2 presenta dos etapas de degradación.

En cuanto al efecto que tiene el agregado de la MFC sobre la degradación térmica de los WBPUs formulados, se vuelve a repetir el patrón que se observaba con las otras técnicas: la MFC tiene un mayor efecto sobre WBPU1 que sobre WBPU2.

Las interacciones entre MFC y WBPU1 resultan en una mejora de la estabilidad térmica: la temperatura de degradación de los compuestos es mayor a la de la matriz. El máximo del pico de degradación se desplaza 17 °C para el compuesto con 1 % de MFC y 29 °C para el compuesto con 2 % en peso de refuerzo (Tabla 5.3).

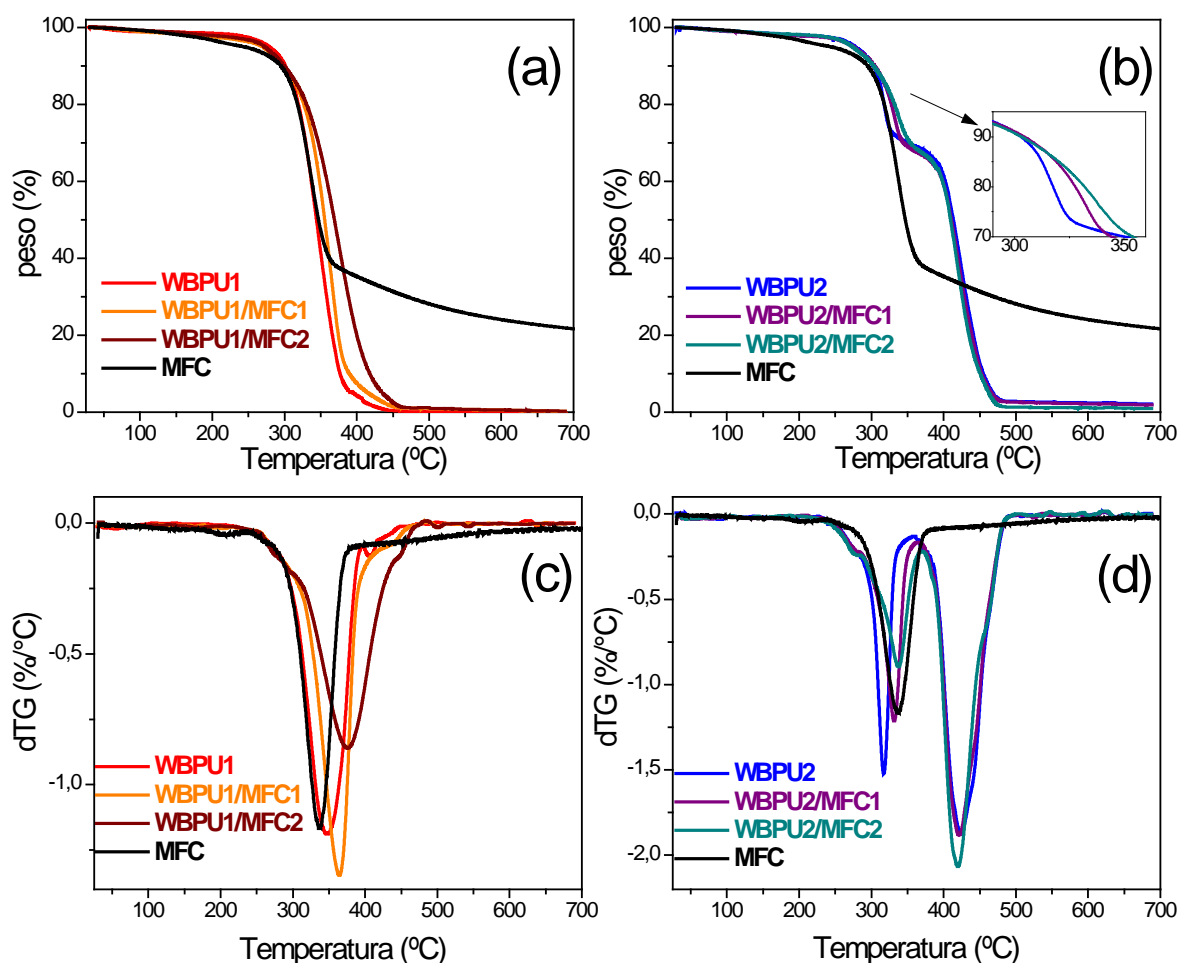


Figura 5.6 Curvas del peso de muestra (%) para (a) los compuestos de WBPU1 y (b) de WBPU2. Curvas de dTG para (c) los compuestos de WBPU1 y (d) de WBPU2

Por otro lado, analizando los perfiles de degradación de los compuestos a partir de WBPU2 se puede observar que el agregado de MFC afecta mínimamente la temperatura de degradación correspondiente al segundo paso de degradación (cercana a los 400 °C y correspondiente al SS) pero sí provoca el aumento de la temperatura de la primera etapa de degradación (correspondiente al HS, *inset* en la Figura 5.6b donde se excluyó la curva de MFC para mejorar la visibilidad). Cuando se adiciona un 2 % de MFC se genera un aumento de la temperatura de degradación de 20 °C en la primer etapa de degradación. Esto indicaría que la celulosa interactúa preferentemente con los segmentos HS del WBPU.

CAPITULO 5

Tabla 5.3 Valores representativos de la degradación térmica de los de los materiales compuestos, el PU y los refuerzos en atmósfera de N₂

Muestra	Temperaturas correspondientes al porcentaje de pérdida de peso indicado (°C)			Temperatura en el máximo del pico de dTG (°C)	
	T ₅	T ₅₀	T ₉₀	Td _{máx}	
WBPU1	277	343	376	347	
WBPU1/MFC1	268	355	389	364	
WBPU1/MFC2	271	369	418	376	
WBPU2	277	413	455	317	424
WBPU2/MFC1	275	410	452	331	421
WBPU2/MFC2	273	409	450	337	420

Conclusiones parciales

- ✓ Se desarrollaron materiales compuestos de WBPUs reforzados con MFC.
- ✓ La inclusión de MFC en los materiales tuvo efectos diferentes en las dos matrices utilizadas. Para los materiales basados en WBPU1, la MFC incrementó la estabilidad térmica, las propiedades mecánicas y actuó como agente para la nucleación de los cristales de PCL en los segmentos blandos.
- ✓ La incorporación de MFC en WBPU2 no conlleva a efectos de similar magnitud que en WBPU1 debido a que la MFC no actúa como agente para la nucleación de cristales en la matriz polimérica, que es la principal razón que conlleva a la mejora de las propiedades en el WBPU1.

CAPITULO 5

Nanofibras largas (CB) y nanocristales (CNC) de celulosa: Materiales compuestos formulados a partir de un WBPU basado en aceite de ricino

Obtención de los materiales compuestos

Para estos sistemas se utilizó el material polimérico WBPU3 y se llevó a cabo la obtención de films mediante la técnica de casting en cápsulas de Petri de vidrio recubiertas con un film antiadherente que se colocaron posteriormente en una estufa de convección a 30 °C durante una noche.

Para obtener el material compuesto a partir de CNC, se mezclaron la suspensión de CNC y la dispersión de PU mediante agitación mecánica durante 30 minutos a 750 rpm, seguida por 5 minutos en un baño de ultrasonidos (Figura 5.7). El material se preparó con un contenido de 1 % en peso de CNC con respecto al peso total de sólidos. El film se obtuvo por secado de la suspensión en una cápsula de Petri recubierta con un film antiadherente, mediante la utilización de una estufa de convección a 30 °C durante una noche.

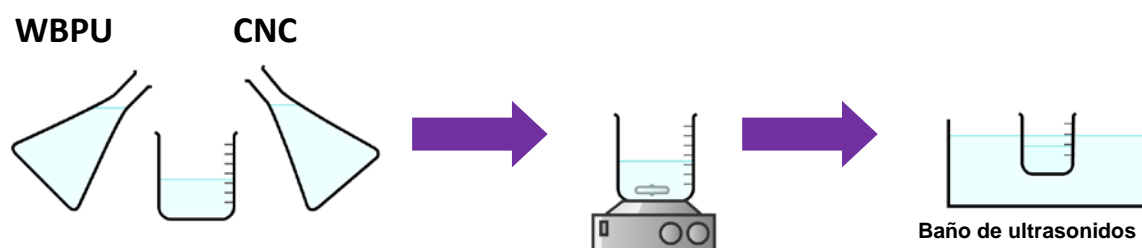


Figura 5.7 Obtención de los materiales compuestos formulados a partir de CNC

Por otro lado, a fin de obtener el compuesto con celulosa bacteriana, se colocó una membrana de CB en una cápsula de Petri recubierta con un film antiadherente y se agregó una cantidad medida de WBPU3. La impregnación se llevó a cabo en dos etapas: la primera a temperatura ambiente durante un día y luego en una estufa de convección a 30 °C durante una noche (Figura 5.8). Se obtuvo un material compuesto con un 1,35 % en peso de CB sobre el peso total del film.

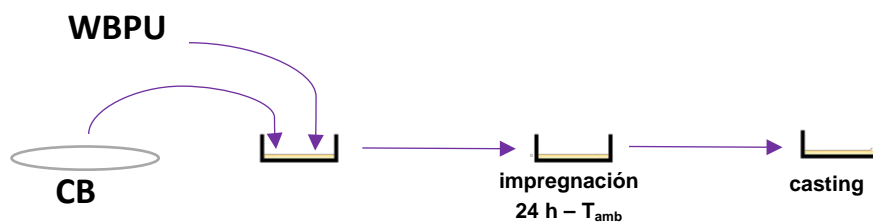


Figura 5.8 Obtención de los materiales compuestos formulados a partir de CNC

Los films se denominaron WBPU3/X, donde **X** representa el tipo de refuerzo utilizado en el material compuesto.

Caracterización de los materiales compuestos

En la Figura 5.9 se muestra el aspecto de las películas obtenidas de los materiales compuestos.

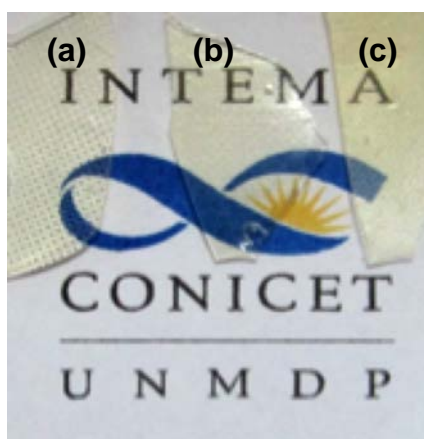


Figura 5.9 Aspecto de las películas de (a) WBPU3 y los materiales compuestos con (b) CNC y (c) CB

CAPITULO 5

Como puede observarse los films son transparentes, aún después del agregado de celulosa. Además, la coloración resultó ser menos amarillenta en el caso del compuesto con celulosa bacteriana.

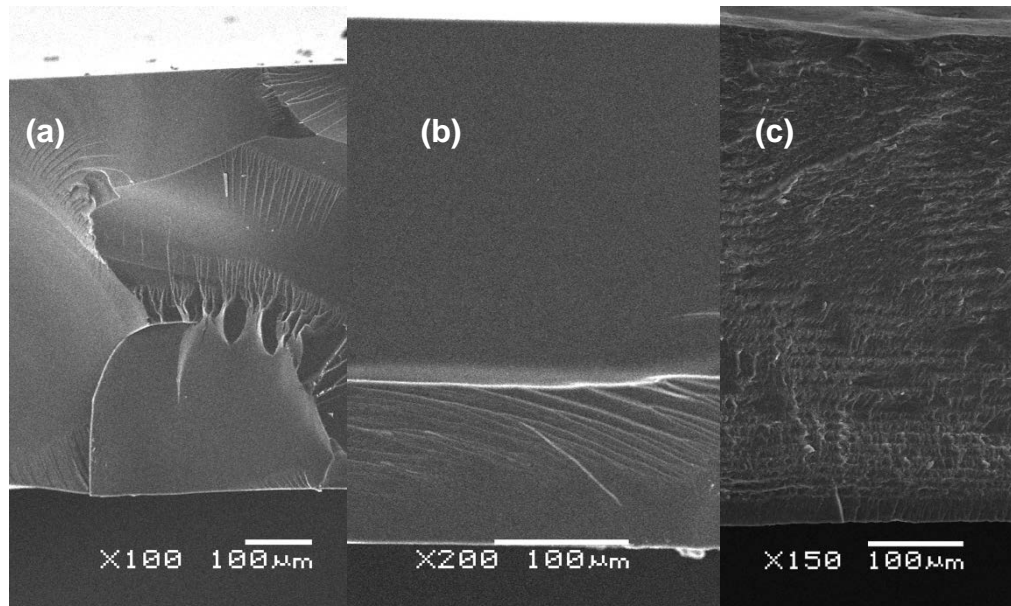


Figura 5.10 Micrografía SEM de las películas de los materiales compuestos obtenidos a partir de (a) WBPU3 y los materiales compuestos con (b) CNC y (c) CB

A partir de las micrografías SEM realizadas sobre las superficies de fractura de los materiales estudiados (Figura 5.10) se puede observar que el WBPU3 presenta una fractura frágil. La imagen de la superficie de fractura del compuesto con 1% de CNC en peso no presenta mayor diferencia con respecto a la imagen obtenida para WBPU3 debido al bajo porcentaje de celulosa. Sin embargo, el material compuesto formulado con CB mostró una superficie de fractura completamente diferente a los otros dos materiales. Este cambio en la rugosidad de la superficie de fractura se debe a la inclusión en el material de una red interconectada de celulosa producida por las bacterias. Esta celulosa bacteriana fue utilizada por Castro y col. para formular materiales compuestos formulados *in situ* con polivinil alcohol (PVA) y se analizaron las superficies de fractura mediante micrografías SEM de los materiales utilizados para ensayos de tracción, tanto de la CB como de la matriz y el compuesto.⁶ Las imágenes incluidas en ese trabajo muestran la estructura del film de celulosa bacteriana obtenido por las mismas cepas que las utilizadas en la formulación del compuesto con WBPU3. Dicha estructura se muestra en la Figura 5.11 donde se observa que puede asimilarse a un

CAPITULO 5

apilamiento de capas de fibras interconectadas de celulosa, análogo a lo que se observa en el material compuesto obtenido a partir de WBPU3 y CB.

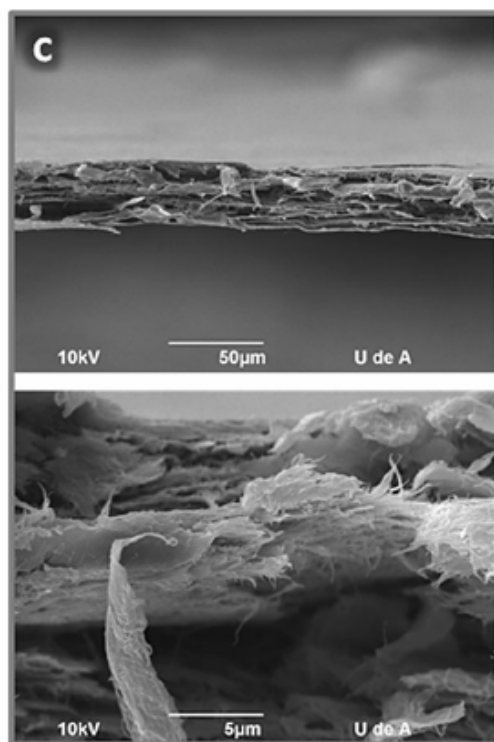


Figura 5.11 Micrografías SEM con distintos aumentos de la superficie de fractura de un film de CB obtenida por Castro y col.⁶ (*Cellulose, In situ production of nanocomposites of poly(vinyl alcohol) and cellulose nanofibrils from Gluonacetobacter bacteria: Effect of chemical crosslinking*, vol 21, 2014, pag. 1752, Castro, C., Vesterinen, A., Zuluaga, R., Caro, G., Filpponen, I., Rojas, O., Kortaberria, G., Grañán, P., Imagen reproducida con permiso de Springer)

Estructura de los materiales compuestos analizada por FTIR y DRX

A partir de los espectros FTIR (Figura 5.12) se puede observar que la incorporación de un bajo porcentaje de refuerzos en la matriz, no permite identificar variaciones entre el espectro del PU y el del WBPU3/CNC. Sin embargo, sí aparecen picos característicos de la CB superpuestos con los picos del PU en el espectro del WBPU3/CB. Estos picos son los correspondientes a los grupos OH (3340 cm^{-1}), y los picos a 1060 y 1110 cm^{-1} (estiramiento de los enlaces C-O y C-O-C).⁷⁻⁹

Los espectros se obtuvieron mediante la técnica ART-FTIR, que tiene una penetración limitada en la muestra, lo que podría ayudar a explicar las diferencias existentes entre los espectros de los dos compuestos, pese a tener similar porcentajes de celulosa (1 % vs.

CAPITULO 5

1,35 %, CNC vs. CB). La CB es una membrana formada por un entramado de fibras, que es embebida en la suspensión de WBPU antes del secado y compactación de las partículas de PU. Los CNC, por otro lado, son nanopartículas (“nanorods”) individuales que se mezclan con la suspensión original de WBPU y que por su tamaño y por la intensidad del mezclado, quedarían mejor dispersos en la matriz al formarse el film, por lo que su presencia sería menos evidente en el correspondiente espectro FTIR.

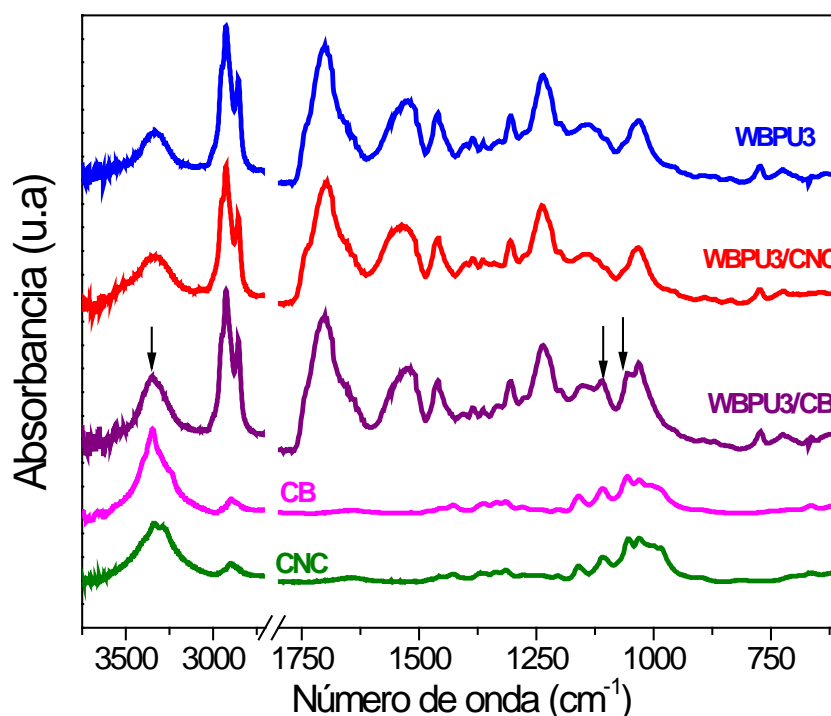


Figura 5.12 Espectros FTIR del film de WBPU3, los compuestos formulados a partir del mismo y de los refuerzos utilizados

Adicionalmente, se analizaron los materiales compuestos mediante difracción de rayos X a fin de conocer la influencia de los refuerzos sobre la estructura de la matriz.

En la Figura 5.13 se presentan los resultados de los ensayos de DRX. Se puede apreciar que la naturaleza amorfa de la matriz se mantiene frente el agregado de los refuerzos, pero se evidencia que existe un hombro en el patrón de difracción del compuesto WBPU3/CB. La posición de este hombro es coincidente con el pico de los cristales de CB situado a $2\theta = 22,6^\circ$. Cuando se analiza el porcentaje de área de este hombro se encuentra que corresponde al 1,9 % del área total, valor cercano a la cantidad de CB incorporada al PU (1,35 %) reforzando la hipótesis de que este hombro corresponde a los cristales de CB.

CAPITULO 5

Por otro lado, se puede evidenciar que existe un corrimiento de la posición del halo amorfo de la matriz cuando se adicionan nanocristales de celulosa ($0,30^\circ$). Este corrimiento podría deberse a las interacciones puente de H entre el refuerzo y la matriz, los CNC están dispersos en la matriz interactuando en mayor medida que las fibras de CB.

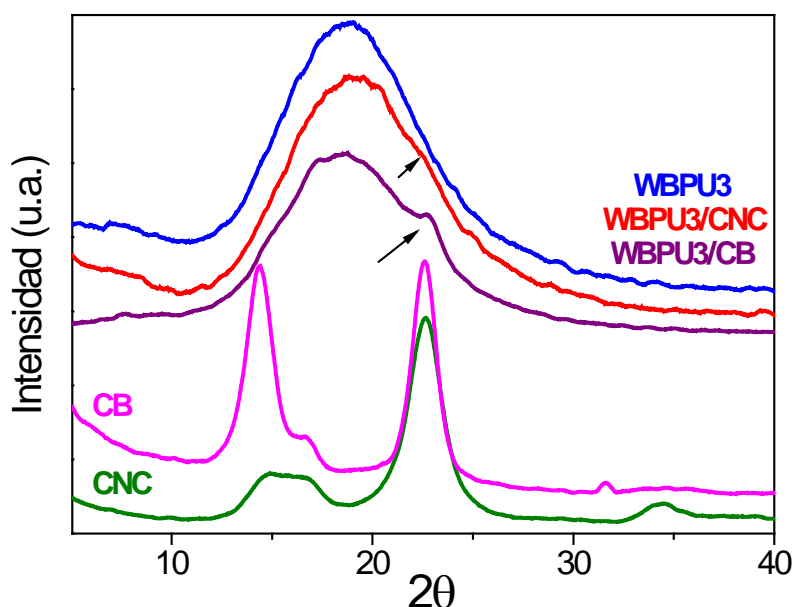



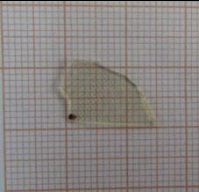
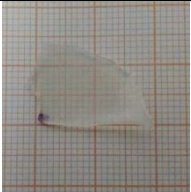


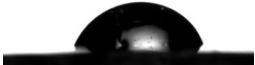
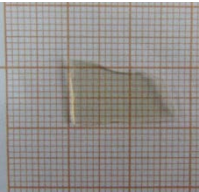




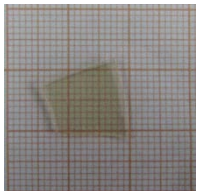


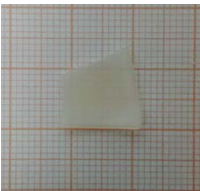
Figura 5.13 Patrones de difracción de rayos X para los refuerzos, la matriz WBPU3 y los materiales compuestos

Ángulo de contacto estático y ensayos de inmersión en agua de los films

Como se mencionó en el **Capítulo 2**, la medición del ángulo de contacto estático entre la superficie de los films y agua bidestilada se realizó con la finalidad de determinar el comportamiento hidrofóbico/hidrofílico de la superficie frente a este solvente. En la Tabla 5.4 se informan los valores de ángulo de contacto junto con las fotografías tomadas durante la realización de dicho ensayo.

Adicionalmente se llevaron a cabo ensayos de inmersión de los films en agua bidestilada con la finalidad inicial de determinar la absorción de agua en el tiempo. Sin embargo, debido a que los materiales se fragmentaron durante el transcurso del ensayo, las imágenes obtenidas se utilizaron para analizar, en conjunto con los resultados de ángulo de contacto, la respuesta de los films en contacto con agua.

Tabla 5.4 Comportamiento de la superficie de los films ante el agua y comportamiento de los films al sumergirlos en dicho solvente

Muestra	Ángulo de contacto (°)	Aspecto de la gota de agua sobre la superficie del film	Evolución del aspecto del film durante el tiempo de inmersión en agua			
			t = 0 h	t = 1 h	t = 3 h	t = 22 h
WBPU3	77,2					
WBPU3/CNC	69,5					
WBPU3/CB	79,8					

CAPITULO 5

Las superficies hidrofóbicas presentan valores superiores a 90° , mientras que las superficies hidrofílicas se caracterizan por presentar valores de ángulo de contacto más bajos. Según lo dicho anteriormente, la superficie del film de WBPU3 presentaría carácter levemente hidrofílico. Cuando se analiza el ángulo de contacto con adición de un 1 % en peso de CNC, se evidencia una disminución de 8° , lo que es esperable, debido a la naturaleza de la carga. La inclusión de nanocristales de celulosa, de carácter hidrofílico, debido a los grupos OH presentes en la estructura, implica una disminución el ángulo de contacto de la superficie como fue reportado también por Santamaria-Echart y colaboradores en poliuretanos reforzados con CNC.¹⁰ Cuando se analiza el ángulo de contacto de la superficie del compuesto formulado a partir de CB y WBPU3, el ángulo de contacto no disminuye con respecto al de WBPU3.

Como se observa en las imágenes, a cortos tiempos de inmersión, ej. una hora, se observa que el WBPU3 y el WBPU3/CNC presentan un mayor hinchamiento que el WBPU3/CB. El comportamiento en inmersión no está afectado simplemente por la naturaleza química del polímero o refuerzo y la interacción con el agua, sino que los entrelazamientos de las largas nanofibras de CB afectan notablemente la respuesta del material. La red de fibras de la CB actúa como una red tridimensional de entrecruzamiento lo que contribuye a mantener la estructura del material y evitar la fragmentación que se ve en las otras muestras.

Comportamiento térmico

Para estos sistemas se decidió llevar a cabo un análisis similar al realizado para las muestras de los poliuretanos sin refuerzos (**Capítulo 4**). Se almacenaron las muestras durante aproximadamente un año y se llevaron a cabo los estudios mediante el uso del DSC. Se realizó un primer calentamiento, seguido de enfriamiento y nuevamente calentamiento. Se almacenaron nuevamente las muestras y se ensayaron a las tres semanas. Los resultados fueron similares a los observados para el análisis de la matriz WBPU3 expuesto con anterioridad. En la Tabla 5.5 se informan los valores medidos para las temperaturas de transición vítreas tomadas en el pico endotérmico producido por el envejecimiento físico debido al tiempo de almacenamiento.

CAPITULO 5

Tabla 5.5 Valores de temperatura de transición vítrea de muestras envejecidas

Tiempo de almacenamiento	Temperatura de transición vítrea tomada en el máximo del pico endotérmico, T_g (°C) *		
	WBPU3	WBPU3/CNC	WBPU3/CB
Un año	60,7	60,9	62,9
Tres semanas después del ensayo anterior	56,3	56,7	57,8

*Velocidad de calentamiento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

El valor de T_g corresponde a la temperatura a la cual se alcanza una movilidad de segmentos de cadenas poliméricas de magnitud suficiente para que el material pase del estado vítreo al estado goma. No es una transición de primer orden por lo que está afectada por la velocidad del ensayo.¹¹ La movilidad de las cadenas está afectada por el grado de entrecruzamiento del material y por el agregado de un refuerzo a la matriz polimérica entre otros factores. El refuerzo puede interactuar con la matriz a través de la formación de puentes de hidrógeno por ejemplo, y esto lleva a que las cadenas pierdan movilidad. Lo cual se traduce en un aumento de la temperatura de transición vítrea, se necesita más energía (mayor temperatura) para producir el pasaje al estado goma.¹²

Al realizar una comparación de los valores de T_g de las muestras de los films, se aprecia que los valores de dicho parámetro no cambian notablemente con el agregado de CNC, pero sí presentan un aumento no despreciable en el compuesto formulado a partir de CB. Esto se debe a que la CB es un entramado de fibras de celulosa, que restringe el movimiento de las cadenas del WBPU en mayor medida que los nanocristales de celulosa en WBPU/CNC y dicha restricción en el movimiento se traduce en un aumento en la T_g . También debe recordarse que si bien la concentración de celulosa es muy similar en ambos compuestos, es ligeramente mayor en el caso de los compuestos de CB, lo que significa que el área interfacial es también mayor, por lo que el grado de interacciones matriz-refuerzo también es mayor.

Adicionalmente, al analizar el efecto del tiempo de almacenamiento en las muestras se observa que se repite el comportamiento descrito para los polímeros no reforzados

CAPITULO 5

(Capítulo 4). Sin embargo, cuando el tiempo de almacenamiento es de 1 año el valor de T_g de WBPU3/CB es 2,2 °C mayor que el valor de este parámetro para el WBPU3, mientras que esta diferencia es de 1,5 °C a bajos tiempos de almacenamiento. La presencia de CB restringe la movilidad del polímero, lo que sumado a la densificación del material durante el envejecimiento, lleva a que el pico de relajación endotérmica asociado a T_g se corra ligeramente hacia mayores temperaturas.

En la Figura 5.14 se presentan los ensayos llevados a cabo en DSC modulado sobre las muestras envejecidas por un año.

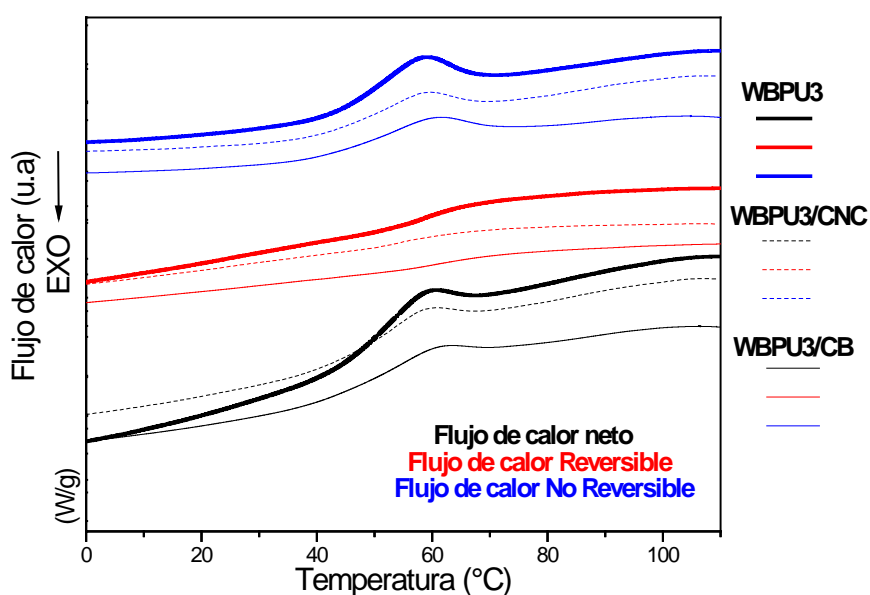


Figura 5.14 Curvas de ensayos de DSC modulado de WBPU3 y los compuestos a partir de CNC y CB

La utilización del DSC modulado permite la distinción entre los procesos reversibles de los no reversibles y se obtienen así tres curvas, para cada material ensayado. De la curva de flujo de calor reversible se obtiene el valor de la T_g del material tomado en el cambio de pendiente de la curva; mientras que en la curva de flujo de calor no reversible se aprecia con mayor claridad que el pico endotérmico debido al envejecimiento físico producido por el tiempo de almacenamiento. Los valores de T_g para los tres materiales calculados a partir de estas curvas se informan a continuación en la Tabla 5.6.

Se evidencia la misma tendencia encontrada para los valores de T_g a partir de las curvas obtenidas mediante un DSC estándar.

CAPITULO 5

Tabla 5.6 Valores de temperatura de transición vítrea obtenidos del DSC modulado de muestras envejecidas

Valor extraído de la curva de	Temperatura de transición vítrea, T_g (°C) *		
	WBPU3	WBPU3/CNC	WBPU3/CB
<i>Flujo de calor reversible</i>	58	57	61
<i>Flujo de calor no reversible</i>	59	59	62

*Velocidad de calentamiento 5 °C min⁻¹

Comportamiento dinámico-mecánico

En la Figura 5.15 se muestran las curvas obtenidas en ensayos de DMA.

Los valores de T_g de los materiales formulados se pueden obtener de la curva de módulo de pérdida en función de la temperatura (Figura 5.15b) o de la curva de $\tan \delta$ en función de la temperatura (Figura 5.15c). Estos resultados se informan en la Tabla 5.7. En las curvas de $\tan \delta$ se observa un solapamiento del pico correspondiente a la transición vítrea con otro debido a una transición de mayor temperatura, por lo tanto en este caso es más conveniente obtener el valor de T_g a partir del pico del módulo de pérdida, G'' . Para dichos valores, se encuentra entonces que el valor de T_g del material compuesto aumenta con respecto al valor de dicha propiedad en la matriz sin reforzar como se describió con anterioridad, debido a las interacciones entre el refuerzo y la matriz que generan impedimentos para la movilidad de las cadenas.

Tabla 5.7 Valores de temperatura de transición vítrea obtenidos de DMA

Poliuretano	Temperatura de transición vítrea, T_g (°C)	
	pico en G''	$\tan \delta$
WBPU3	19,3	44,1
WBPU3/CNC	27,7	37,7
WBPU3/CB	24,8	35,2

CAPITULO 5

Como era de esperar, la celulosa presenta un mayor efecto en la región de comportamiento de goma del polímero, debido a su alto módulo (Figura 5.15a). A altas temperaturas (120 °C), el valor de G'/G'_g (donde G'_g es valor del módulo de almacenamiento en la zona vítrea) para el material compuesto formulado a partir de CNC es 4 veces mayor que para el WBP3. Sin embargo, cuando el material de refuerzo es la celulosa bacteriana, este valor es un orden de magnitud mayor que para el polímero sin refuerzo. La diferencia en cuanto a la capacidad como refuerzo de ambas celulosas se debe a que la CB es un entramado de fibras largas que hace que a un porcentaje de carga similar, este refuerzo sea mejor que los nanocristales de celulosa dispersos en la matriz.

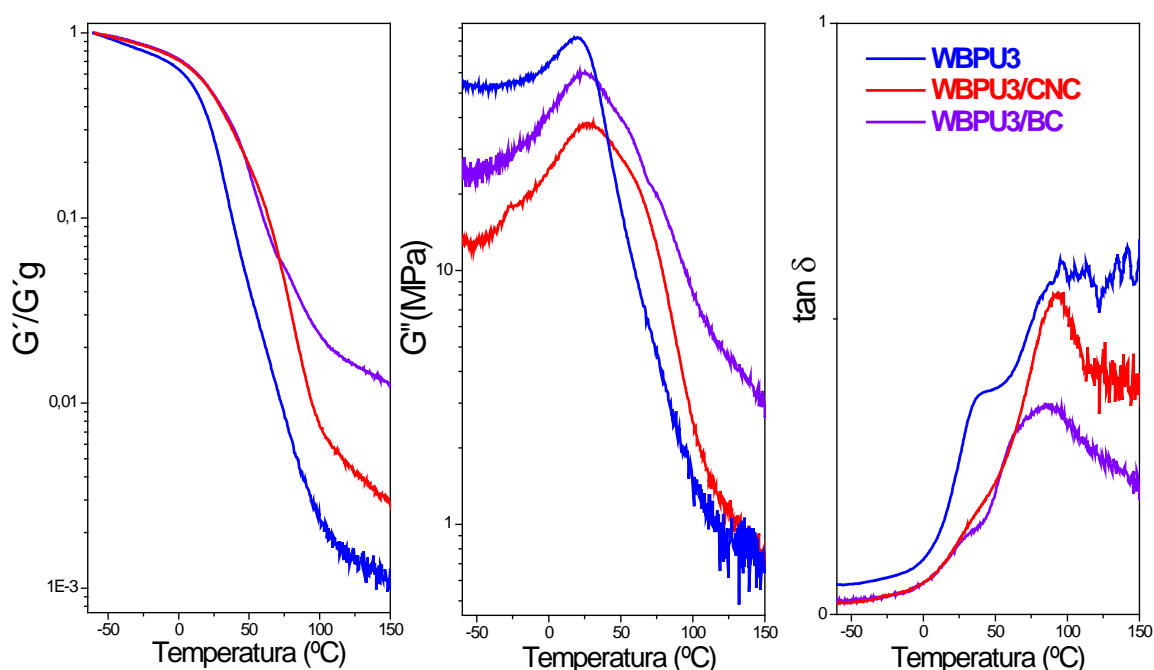


Figura 5.15 (a) Valor de G'/G'_g (valor del módulo de almacenamiento sobre el valor del módulo de almacenamiento en la zona vítrea) en función de la temperatura, (b) módulo de pérdida en función de la temperatura (c) valor de $\tan \delta$ en función de la temperatura medido a 1 Hz

Degradación térmica

En la Figura 5.16 se pueden apreciar las curvas de degradación térmica y las curvas de dTG de los compuestos desarrollados, la matriz y los refuerzos. Los perfiles de degradación de los materiales compuestos muestran las mismas etapas de degradación que la matriz (**Capítulo 4**), lo que sugiere que los mecanismos de degradación no cambiaron con el agregado del refuerzo.

CAPITULO 5

El análisis de los termogramas muestra un muy ligero corrimiento de la degradación hacia mayores temperaturas cuando se adicionan los refuerzos (Tabla 5.8).

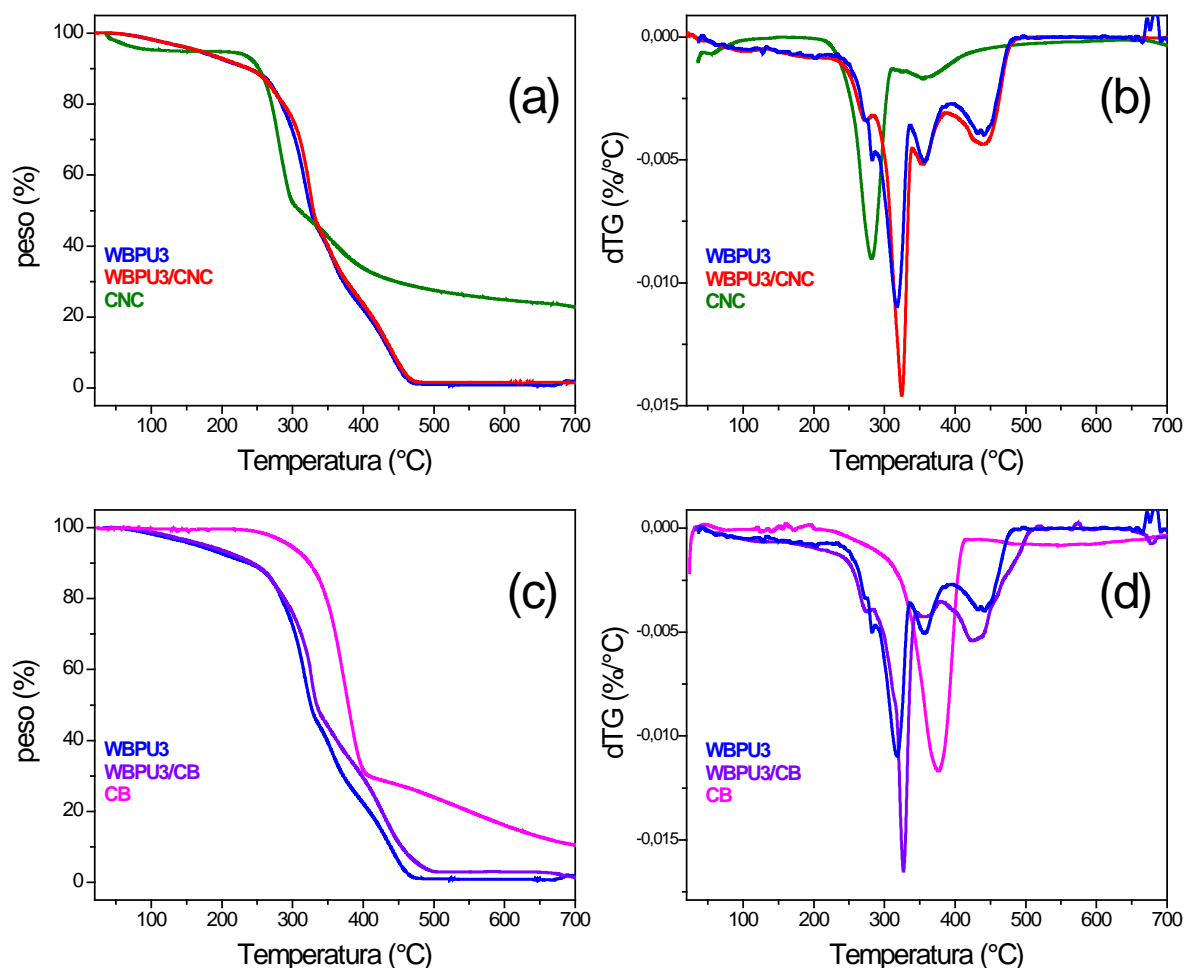


Figura 5.16 (a) Curvas de peso de muestra (%) y (b) curvas de dTG en atmósfera de N₂ de WBPU3, CNC y WBPU3/CNC, (c) curvas de peso de muestra (%) y (d) curvas de dTG en atmósfera de N₂ de WBPU3, CB y WBPU3/CB

Se observa que el comienzo de la degradación térmica (tomado como la pérdida de un 5 % en peso de la muestra) aumenta unos 10 °C en el caso de la incorporación de CB como refuerzo del compuesto. Este mejor comportamiento térmico del compuesto preparado con CB también se observa cuando se compara la pérdida de 50 o de 90 % del peso (T_{50} y T_{90}), con un aumento de 16 °C en el último caso. La mejora en la respuesta a la degradación térmica se debe a una buena interacción entre la celulosa y el PU y, particularmente, a que la celulosa bacteriana es más estable térmicamente que la CNC. Debe recordarse que el

CAPITULO 5

tratamiento para la obtención de los CNC reduce su resistencia térmica, de modo que el efecto benéfico de la CB sobre la estabilidad térmica de los compuestos es mayor.

Tabla 5.8 Valores representativos de la degradación térmica de los de los materiales compuestos, WBPU3 y los refuerzos en atmósfera de N₂

Muestra	Temperaturas correspondientes al porcentaje de pérdida de peso indicado (°C)			Temperatura en el máximo del pico de dTG (°C)
	T ₅	T ₅₀	T ₉₀	Td _{máx}
WBPU3	167	326	438	318
WBPU3/CNC	168	329	441	324
WBPU3/CB	178	334	454	326
CNC	133	309	-	281
CB	295	379	-	376

Conclusiones parciales

- ✓ Se desarrollaron materiales compuestos a partir de CNC y de CB, estos últimos obtenidos a partir de la celulosa bacterial sin post-procesamiento, o sea, sin necesidad de liofilizar ni de romper la estructura generada por las bacterias.
- ✓ La inclusión de los refuerzos en la matriz WBPU3 llevó a una mejora en las propiedades dinámico mecánicas y de degradación térmica.
- ✓ Se estudió el envejecimiento de las muestras tanto de la matriz como de los refuerzos, concluyendo que el tipo de refuerzo agregado a la matriz lleva a un diferente nivel de envejecimiento para el mismo tiempo de almacenamiento.
- ✓ Si bien las propiedades reforzantes de la CB fueron importantes, las etapas de formulación y procesamiento de los CNC fueron más simples en su ejecución (en particular, la variación controlada de la concentración de refuerzo), por lo que se continuó con el uso de CNC como refuerzo.

Uso de diferentes PUs obtenidos a partir de aceite vegetal (CO): Materiales compuestos formulados a partir de CNC

Obtención de los materiales compuestos

Se utilizaron nanocristales de celulosa, obtenidos a partir de hidrólisis ácida de celulosa microcristalina, como refuerzo para tres matrices basadas en aceite de ricino. Los materiales poliméricos de partida fueron el WBPU3b (obtenido a partir de CO y DMPA), el WBPU4 (obtenido a partir de CO y TA) y el WBPU5 (obtenido a partir de CO, PCL y TA) todos utilizando IPDI como isocianato y TEA como la amina que neutraliza los centros iónicos incorporados en los PUs a través de la una reacción ácido-base con los ácidos carboxílicos y que posibilita la dispersión de los PUs en agua.

Se prepararon materiales compuestos con concentraciones de 2 %, 5% y 10 % en peso de CNC del peso total del film obtenido. Para ello se mezclaron mecánicamente la suspensión de CNC y las dispersiones de los PUs a 750 rpm y luego se sonicó por 5 minutos en un baño de ultrasonidos (Figura 5.7).

Los films se obtuvieron mediante la técnica de casting. Se fijó en 10 % p/p de sólidos totales la concentración para obtener films que cubran toda la superficie del molde: se mezclaron las dispersiones de CNC y WBPU y se adicionó agua cuando fue necesario ajustar la concentración de la mezcla en dicho porcentaje. Para ello, se vertieron las mezclas en moldes de vidrio que previamente se habían recubierto con un film antiadherente, y luego se llevaron a una estufa de convección a 30 °C durante toda una noche.

Los films de los materiales obtenidos se codificaron como WBPU#/CNC y , donde y representa el porcentaje en peso de los nanocristales de celulosa en el material compuesto y # indica el tipo de matriz utilizada.

Caracterización de los materiales compuestos

En la Figura 5.17 se muestra el aspecto de las películas obtenidas y en la Figura 5.18 se muestra el aspecto de uno de los sistemas formulados a partir de CNC y WBPU analizado mediante polarizadores cruzados (aparato ad-hoc desarrollado a nuestra solicitud en el departamento de Física de la UNMdP y descrito en el **Capítulo 2**). Los films continúan

CAPITULO 5

siendo transparentes luego del agregado de un alto porcentaje de celulosa como lo es un 10 % en peso (Figura 5.17).

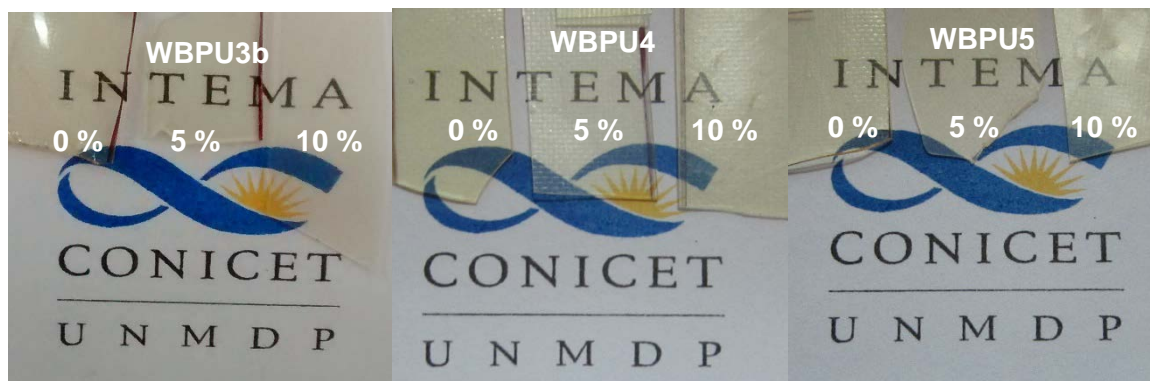


Figura 5.17 Aspecto de las películas de los materiales compuestos obtenidos a partir de WBPU3b, WBPU4 y WBPU5 y los materiales compuestos con CNC

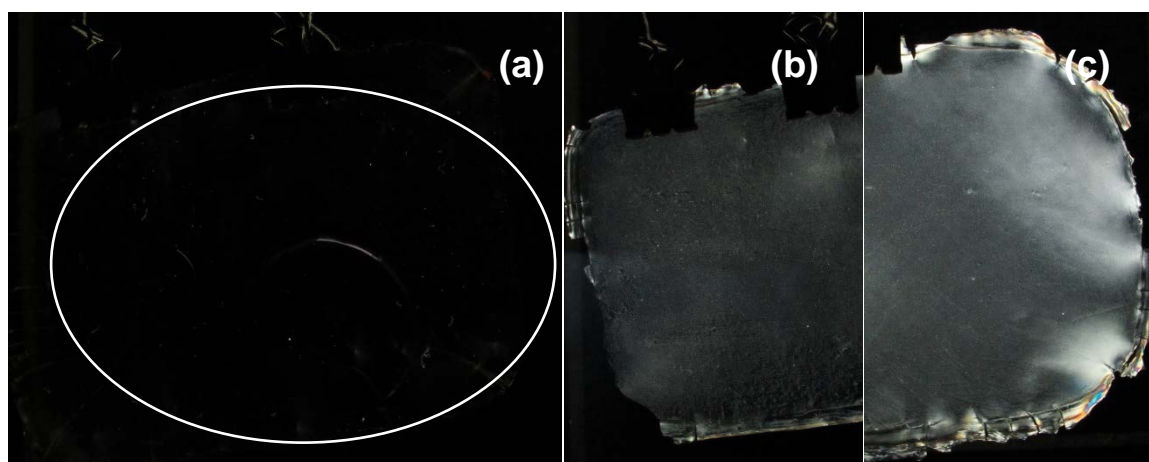


Figura 5.18 Aspecto de los films iluminados entre polarizadores cruzados: (a) WBPU4, (b) WBPU4/CNC5 y (c) WBPU4/CNC10

En la Figura 5.18 se puede observar macroscópicamente la distribución de los nanocristales de celulosa en el film utilizando la técnica de polarizadores cruzados. La Figura 5.18a es una fotografía del film de WBPU4 sin celulosa que muestra que este tipo de material no cambia el ángulo de polarización de la luz. Sin embargo, cuando se observan los films de los materiales compuestos se ve que la luz puede llegar hasta el observador, indicando que se trata de materiales birrefringentes debido a la incorporación de nanocristales de celulosa al PU. Adicionalmente, se puede hacer uso de esta propiedad para determinar que los nanocristales están distribuidos homogéneamente (macroscópicamente) en el material

CAPITULO 5

compuesto formulado y que a mayor porcentaje agregado de CNC, el film permite un mayor paso de luz (la imagen obtenida es más “luminosa”). En la Figura 5.19 se observa el aspecto de las superficies de fractura de los materiales, obtenidos utilizando un microscopio SEM.

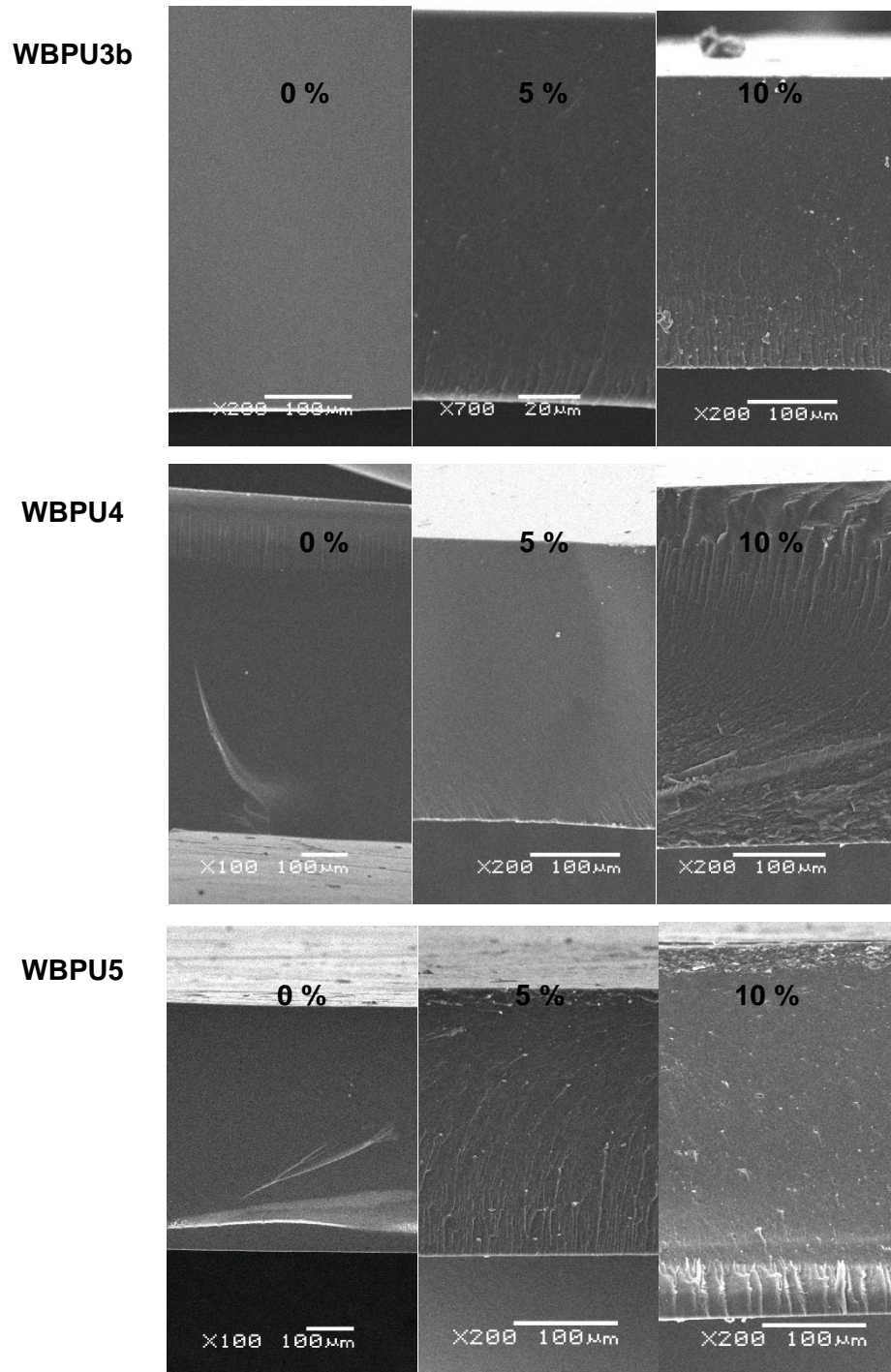


Figura 5.19 Micrografías SEM de las películas de los materiales compuestos obtenidos a partir de WBPU3b, WBPU4 y WBPU5 y los materiales compuestos con CNC

CAPITULO 5

Al analizar las superficies de fractura de los poliuretanos sin agregado de CNC se puede observar que la superficie de fractura es lisa y homogénea característico de materiales frágiles. Las morfologías de las superficies de fractura de los poliuretanos sin reforzar indican que existe una fase continua sin aglomerados. Esto sugiere que los dominios de segmentos duros se encuentran distribuidos en el segmento blando, dando como resultado fases mezcladas. Estas observaciones también fueron encontradas por Panda y colaboradores, cuando la relación NCO/OH es de 1,3 al sintetizar un WBPU a partir de CO e IPDI.¹³ Para los PUs sintetizados durante el período de la presente tesis la relación utilizada NCO/OH es de 1,4 para el WBPU3b y 1,6 para WBPU4 y WBPU5, calculado teniendo en cuenta que la funcionalidad del TA es igual 2, correspondiente a los OH del grupo alcohol de dicho reactivo. Sin embargo, como se describió en el **Capítulo 4**, los grupos OH del grupo funcional ácido del TA también reaccionan con el isocianato, haciendo que la relación de NCO/OH sea menor a la nominal calculada, explicando el hecho de que no exista separación de fases a dicho valor de NCO/OH nominal.

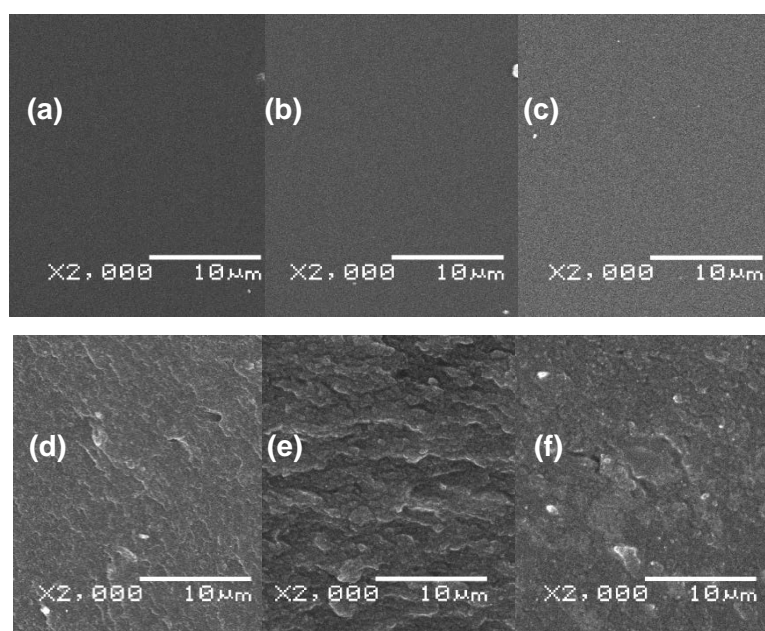


Figura 5.20 Micrografías SEM de las películas de los films (a) WBPU3b, (b) WBPU4, (c) WBPU5, (d) WBPU3b/CNC10, (e) WBPU4/CNC10 y (f) WBPU5/CNC10

Cuando se analizan las superficies de los materiales compuestos a partir de las micrografías SEM se evidencian cambios con respecto a las superficies de los poliuretanos. (Figura 5.19) Estos cambios son principalmente un aumento de la rugosidad al aumentar la concentración en peso de CNC en el material, resultado de la desviación de la trayectoria de la grieta al encontrarse con la CNC.¹⁴ Adicionalmente, se puede observar que al aumentar la

CAPITULO 5

concentración de los nanocristales de celulosa en el material existe un aumento de puntos blancos en las micrografías.¹⁵ Estos puntos blancos se atribuyen a pequeños agregados de nanocristales de celulosa.¹⁶ En la Figura 5.20 se presentan las micrografías SEM llevadas a cabo con una mayor magnificación de las superficies de los materiales compuestos con un 10 % en peso de CNC y se evidencia la rugosidad de la superficie debido al agregado de los nanocristales de celulosa.

Estructura de los materiales compuestos analizada por FTIR y DRX

En la Figura 5.21 se presentan los espectros FTIR de los materiales compuestos y los WBPU sintetizados a partir de aceite de ricino.

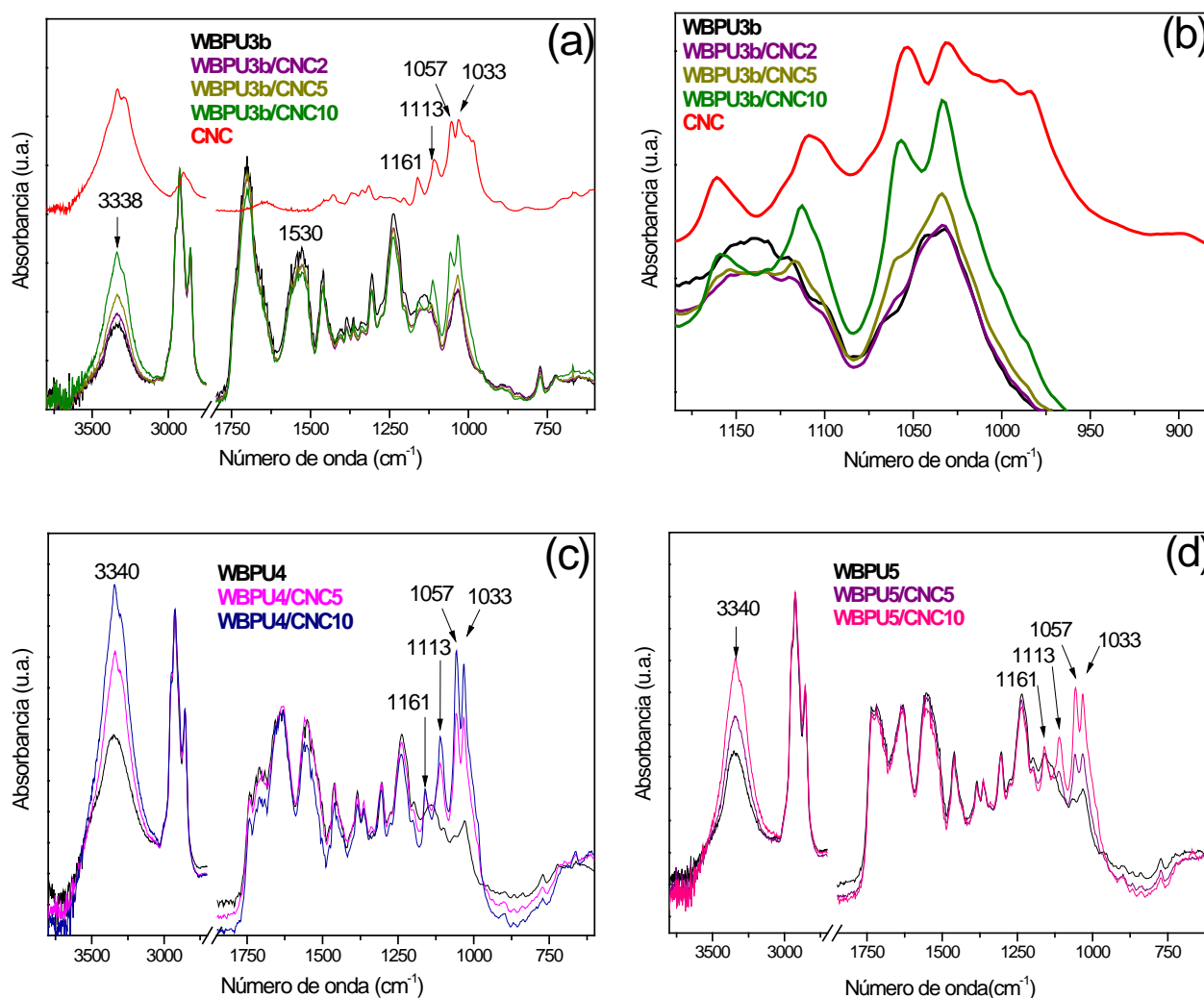


Figura 5.21 Espectros FTIR de los materiales compuestos, WBPU y los nanocristales de celulosa

CAPITULO 5

De la Figura 5.17b se puede observar que a bajo porcentaje de agregado de CNC al material (2 %), no se aprecian diferencias entre los espectros del poliuretano y el correspondiente al material compuesto, comportamiento evidenciado con anterioridad en el material compuesto WBPU3/CNC que contenía 1 % p/p de nanocristales de celulosa.

Cuando el porcentaje de agregado es de 5 % y 10 % de nanocristales de celulosa en el material compuesto, los espectros presentan cambios notorios en la zona de absorción 1200-1000 cm^{-1} y en la zona comprendida entre 3500 cm^{-1} y 3100 cm^{-1} . En esta última zona se debería observar una superposición de picos característicos de CNC y PU en la zona correspondiente a los grupos OH (3335 cm^{-1}) para la celulosa y NH para el poliuretano (3340 para WBPU3b, WBPU4 y WBPU5 3346 cm^{-1}) sin embargo el pico de mayor absorción se encuentra en 3338 cm^{-1} para el WBPU3b y en 3340 cm^{-1} para los PUs derivados de TA. Esto indica que existe una interacción entre ambos materiales, el PU y la CNC, y dicha interacción se produce mediante enlaces puente de hidrógeno entre los nanocristales de celulosa y el polímero, lo cual se evidencia por el corrimiento a menores números de onda de la banda en esta zona. ¹⁷

Adicionalmente, en la zona donde se encuentran los picos correspondientes a los estiramientos C-O y C-O-C de la celulosa (1160-1030 cm^{-1}) se observa un incremento de en las bandas de absorción, debido a que a dichas longitudes de onda existe la celulosa presenta una gran absorbancia. Cabe mencionar que cuando se analiza el pico de absorbancia de 1530 cm^{-1} , pico característico de los WBPU, ^{4,8,18} existe una pequeña disminución debido a que la cantidad del WBPU en el compuesto disminuye (en porcentaje) a medida que aumenta la cantidad de CNC agregado. ¹⁹

En la Figura 5.13 se presentan los resultados de los ensayos de difracción de rayos X llevados a cabo en los diferentes sistemas de materiales compuestos. Se observa que a medida que aumenta el porcentaje de CNC en los materiales se evidencia la aparición del pico característico 22,6° de los nanocristales de celulosa.

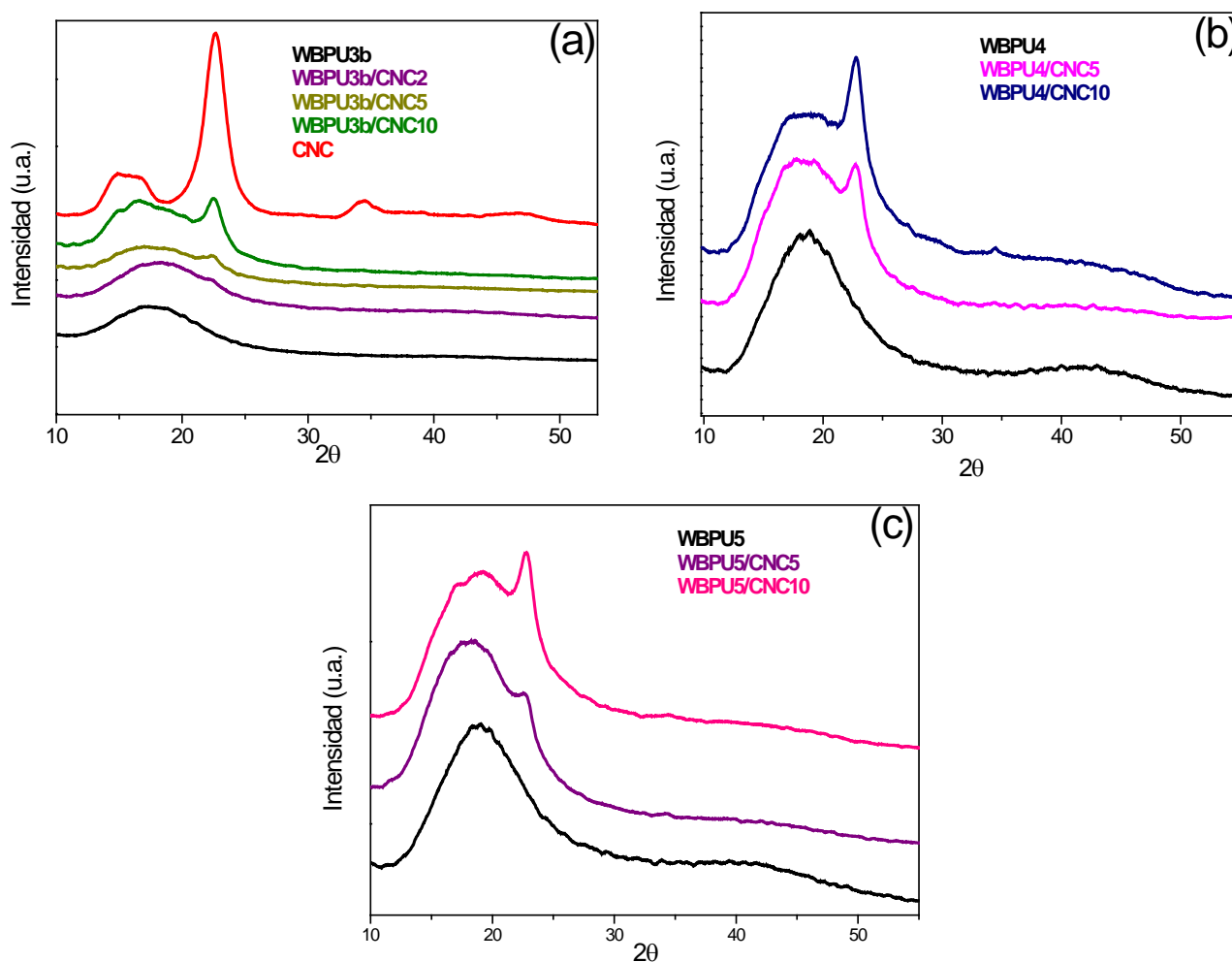


Figura 5.22 Difractogramas de rayos X de los materiales compuestos, WBPU's y los nanocristales de celulosa

Ángulo de contacto estático y ensayos de inmersión en agua de los films

Con el objetivo de determinar el comportamiento de la superficie de los films frente al contacto con agua, se llevaron a cabo las medidas del ángulo de contacto estático de dicho solvente sobre las superficies de los films de materiales compuestos.


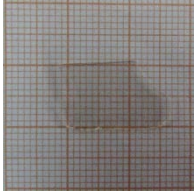



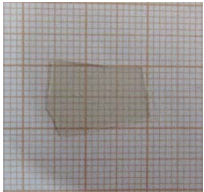



En la Tabla 5.9 se informan los valores de ángulo de contacto para agua bidestilada y las imágenes de dichos ensayos sobre cada material. De igual manera que para los compuestos estudiados en la sección anterior se llevaron a cabo ensayos de inmersión de los films en agua bidestilada.

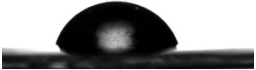
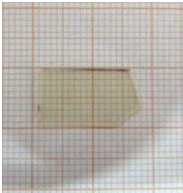
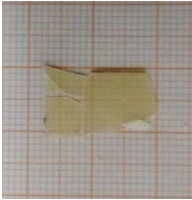
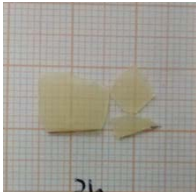
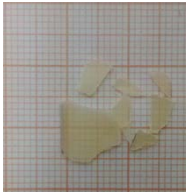
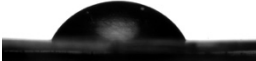
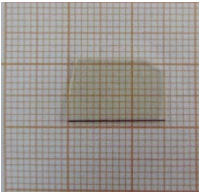
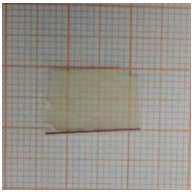

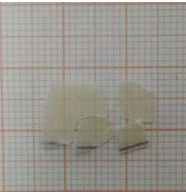

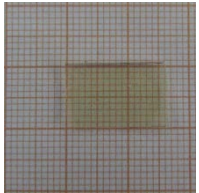

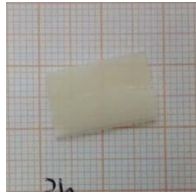

CAPITULO 5


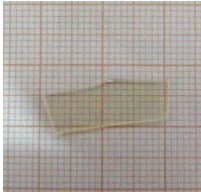
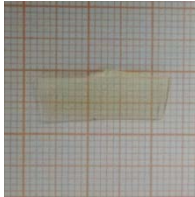

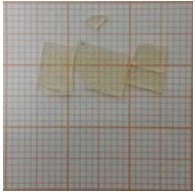

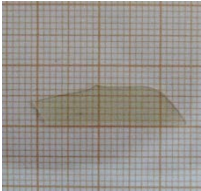

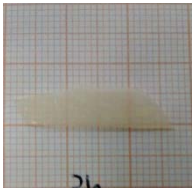


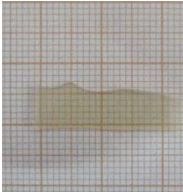



Todos los ángulos de contacto resultaron ser menores a 90° , indicativo de superficies con cierta afinidad con el agua.²⁰ A medida que aumenta el porcentaje de material hidrofílico incorporado a la matriz polimérica, aumento de CNC, disminuye el ángulo de contacto entre el agua y la superficie como ha sido informado por otros investigadores en materiales similares.¹⁰

En cuanto a los ensayos de inmersión en agua, se puede observar que a medida que aumenta el porcentaje en peso de CNC se mantiene mejor la integridad del material independientemente de que la superficie del material tenga un carácter hidrofílico. Existen otros factores que confieren mayor resistencia a la manipulación, por ejemplo, la incorporación de relativamente altos contenidos de CNC, por encima de la percolación de estos nanorefuerzos (que generalmente se encuentra entre el 1 y 3 % en peso ^{5,14,21–23} generaría una red tridimensional de nanocristales de celulosa unidos por múltiples uniones de puente hidrógeno que explicaría la mejor capacidad del film para mantener integridad estructural. Por otro lado, la comparación de los compuestos de WBPU3b (formulado con DMPA) y de WBPU4 (formulado con TA) muestran que los últimos son más estables en inmersión. Esto indica que el uso de una mayor relación NCO/OH (nominal) y especialmente la reacción del ácido tartárico a través de los hidroxilos alcohólicos y los de acilo conducen a una estructura más entrecruzada químicamente, lo que obviamente mejora la integridad de estos materiales.

Tabla 5.9 Comportamiento de la superficie de los films ante el agua y comportamiento de los films al sumergirlos en dicho solvente

Muestra	Ángulo de contacto (°)	Aspecto de la gota de agua sobre la superficie del film	Evolución del aspecto del film durante el tiempo de inmersión en agua			
			t = 0 h	t = 1 h	t = 3 h	t = 22 h
WBPU3b	84,2				-	
WBPU3b/CNC10	75,9					

Muestra	Ángulo de contacto (°)	Aspecto de la gota de agua sobre la superficie del film	Evolución del aspecto del film durante el tiempo de inmersión en agua			
			t = 0 h	t = 1 h	t = 3 h	t = 22 h
WBPU4	73,7					
WBPU4/CNC5	63,9					
WBPU4/CNC10	61,1					

Muestra	Ángulo de contacto (°)	Aspecto de la gota de agua sobre la superficie del film	Evolución del aspecto del film durante el tiempo de inmersión en agua			
			t = 0 h	t = 1 h	t = 3 h	t = 22 h
WBPU5	55,5					
WBPU5/CNC5	55,2					
WBPU5/CNC10	40,0					

CAPITULO 5

Comportamiento dinámico-mecánico

Como resultado del interés de esta tesis en el estudio y desarrollo de materiales con alto contenido de componentes de origen biológico, se continuó con la caracterización de los materiales obtenidos con ácido tartárico (WBPU4 y WBPU5). En la Figura 5.23 se muestran las curvas obtenidas en ensayos de DMA para los poliuretanos obtenidos con TA como ácido y reforzados con un 10 % de nanocristales de celulosa.

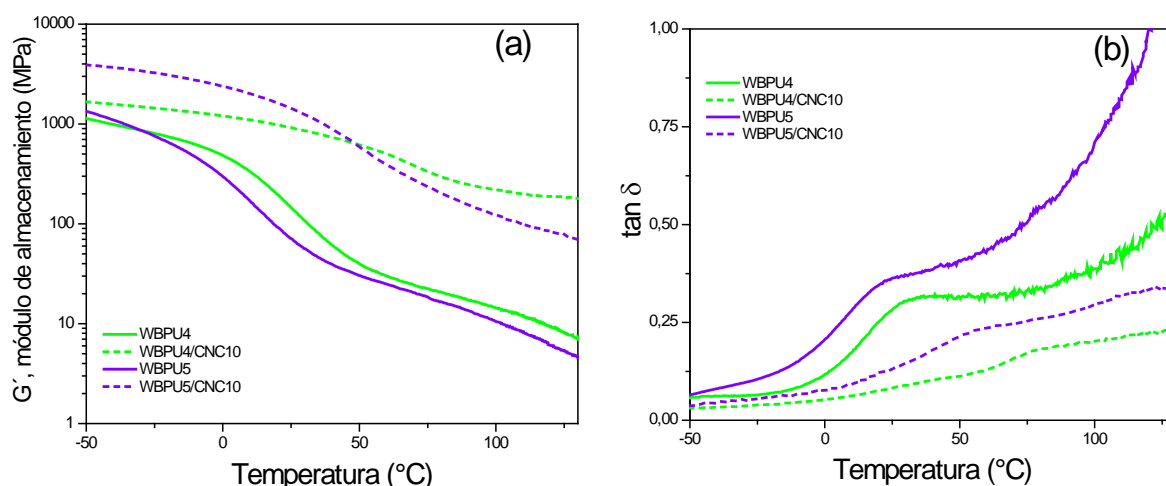


Figura 5.23 (a) Módulo de almacenamiento y (b) valor de $\tan \delta$ en función de la temperatura medido a 1 Hz para los poliuretanos a partir de TA y sus compuestos con 10% de CNC

El agregado de nanocristales de celulosa en el material polimérico genera un aumento del módulo de almacenamiento en todo el rango de temperatura analizado.

Por otro lado, los valores de T_g de los materiales compuestos formulados de la curva de $\tan \delta$ en función de la temperatura (Figura 5.23b, Tabla 5.10) son mayores que los valores de T_g de los materiales sin nanocristales de celulosa. Esto se debe a que los nanocristales de celulosa interfieren en la movilidad de las cadenas del PU, resultando en una mayor temperatura de transición vítrea.

Adicionalmente, la T_g de los materiales de WBPU5 son más bajas que los de WBPU4 como era de esperar por el agregado de PCL-diol (el efecto en la T_g del agregado este diol fue analizado en el **Capítulo 4**)

CAPITULO 5

Tabla 5.10 Propiedades termo-mecánicas de los WBPU a partir de TA y sus materiales compuestos con CNC (DMA)

Poliuretano	Temperatura de transición vítrea, T_g (°C)	Módulo de almacenamiento, G' (MPa)	
	$\tan \delta$	20 °C	80 °C
WBPU4	37,4	198,1	20,7
WBPU4/CNC10	82,5	983,9	297,2
WBPU5	25,5	93,6	16,6
WBPU5/CNC10	60,1	1627,0	204,9

La incorporación de CNC aumenta el módulo de los compuestos en comparación a las matrices para ambos materiales estudiados. El aumento del módulo a bajas temperaturas es mayor en WBPU5, mientras que a altas temperaturas ($T > 50$ °C) el aumento es mayor en WBPU4. Como se describió en la primer sección de este capítulo, la PCL y los nanocristales de celulosa presentan buena afinidad. El material se porta con alta densidad cohesiva que es lo que gobierna el módulo de vidrio. Por otro lado, a altas temperaturas el factor de mayor peso es la red tridimensional que forman los nanocristales de celulosa. En el caso del compuesto de WBPU5, debido a que los nanocristales de celulosa interaccionan fuertemente con la PCL el incremento en el módulo resulta menor que para el compuesto formulado con WBPU4. En este último, el aumento es mayor porque los CNC interaccionan entre sí en mayor medida y forman una red más fuerte.

El comportamiento reológico de las matrices formuladas a partir de TA se llevaron a cabo a 20 °C y 80 °C (Figura 5.24a). La selección de las temperaturas se realizó teniendo en cuenta la temperatura a la que va a ser utilizado el material (temperatura ambiente = 20 °C) y una temperatura mayor a la temperatura de transición vítrea ($T_g = 37,4$ °C para WBPU4). La inclusión de PCL a la matriz genera una disminución del módulo de almacenamiento a ambas temperaturas sin cambiar cualitativamente el comportamiento del material en función de la frecuencia.

CAPITULO 5

Por otro lado, el comportamiento reológico de la matriz WBPU4 en comparación los materiales compuestos también se analizó a 20 °C y 80 °C (Figura 5.24b). Se observó que el agregado de la nanocristales de celulosa aumenta el módulo de almacenamiento (el módulo aumenta aproximadamente 6 veces cuando el porcentaje de refuerzo es del 10 % a la temperatura de 20 °C y algo más de 10 veces cuando la temperatura de ensayo es de 80 °C para el mismo porcentaje de refuerzo). Además, las curvas de los materiales compuestos presentan una pendiente muy cercana a cero, un comportamiento que es esperable en un gel y que resulta de la red formada por los refuerzos y que ocurre a partir de una concentración del 2 % p/p.

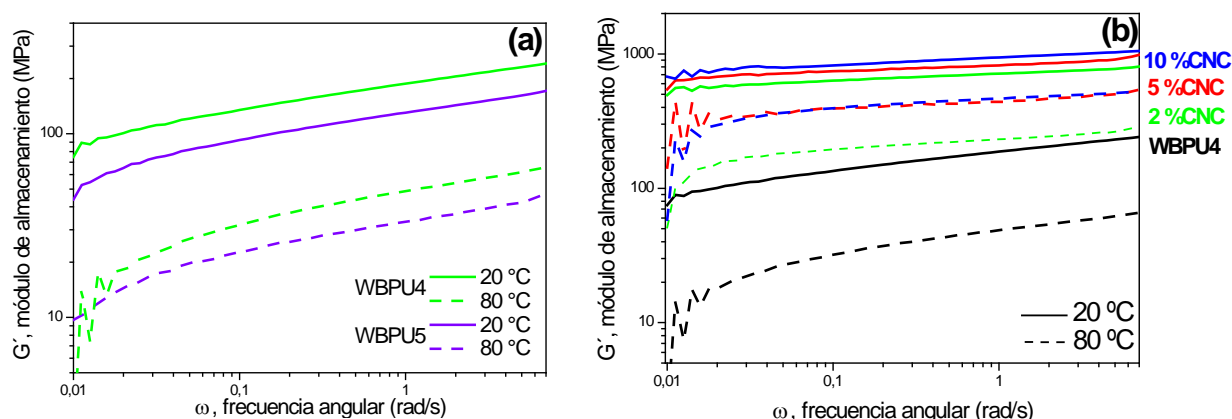


Figura 5.24 (a) Módulo de almacenamiento en función de la frecuencia angular a dos temperaturas diferentes para WBPU4 y WBPU5 y (b) para WBPU4 y sus compuestos con 2 %, 5 % y 10 % de CNC

Degradación térmica

Las curvas de degradación térmica (TG) y señal derivada (dTG), obtenidas en atmósfera de nitrógeno, para los compuestos desarrollados a partir de WBPU4 y WBPU5 y CNC se encuentran en la Figura 5.25 y los resultados de dichos ensayos se resumen en la Tabla 5.11.

Los perfiles de degradación de los materiales compuestos muestran las mismas etapas de degradación que la matriz utilizada en cada caso y ya informadas en el **Capítulo 4**.

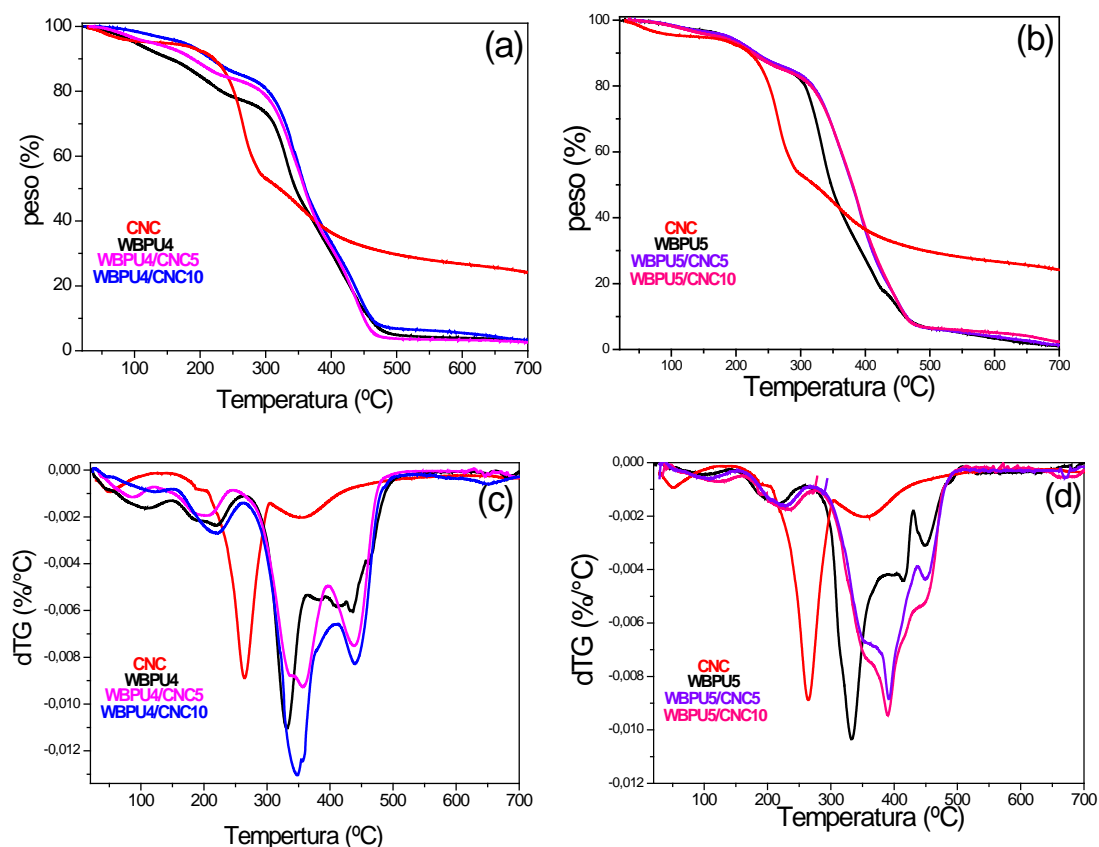


Figura 5.25 Curvas de porcentaje del peso de la muestra para (a) los compuestos de WBPU4 y (b) los compuestos de WBPU5. Curvas de dTG para (c) los compuestos de WBPU4 y (d) los compuestos de WBPU5

Las curvas de degradación muestran que la adición de CNC al WBPU4 genera un aumento de la estabilidad térmica de los materiales compuestos: tomando el valor de la temperatura a la cual se pierde un 5 % del peso de la muestra, aumenta 25 °C para la adición del 5 % en peso de CNC y 73 °C para cuando la cantidad agregada a la matriz de CNC es de 10%. Cuando la pérdida de peso de la muestra es del 50 % la temperatura T_{50} aumenta unos 10 °C. Con la finalidad de corroborar este efecto sinérgico en cuanto a la mejora en la estabilidad térmica, se calculó una curva TG del material compuesto con un 10 % en peso de CNC a partir de las curvas de degradación obtenidas experimentalmente para los nanocristales de celulosa y para el WBPU4 ponderadas según la ecuación que se expone a continuación:²⁶

$$TG_{calculada}(WBPU4/CNC10) = 0,9 * TG_{experimental}(WBPU4) + 0,1 * TG_{experimental}(WBPU4)$$

CAPITULO 5

En la Figura 5.26 se presenta la curva de pérdida de peso experimental del WBPU4/CNC10 y la curva de pérdida de peso calculada y se aprecia que existe una interacción positiva entre ambos componentes del material. La curva calculada para el compuesto es similar a la del polímero. Incluso, puede observarse que a aproximadamente 300 °C la pérdida de peso es mayor en el compuesto que en el polímero sin reforzar, debido a que los nanocristales de celulosa se degradan a los 280 °C ($T_{d\text{ máx}}$). Sin embargo la curva obtenida experimentalmente muestra que la pérdida de peso del compuesto es definitivamente menor que para el polímero y por ejemplo, el inicio de la degradación, T_5 experimental, es claramente mayor que en la curva de degradación calculada.²⁶

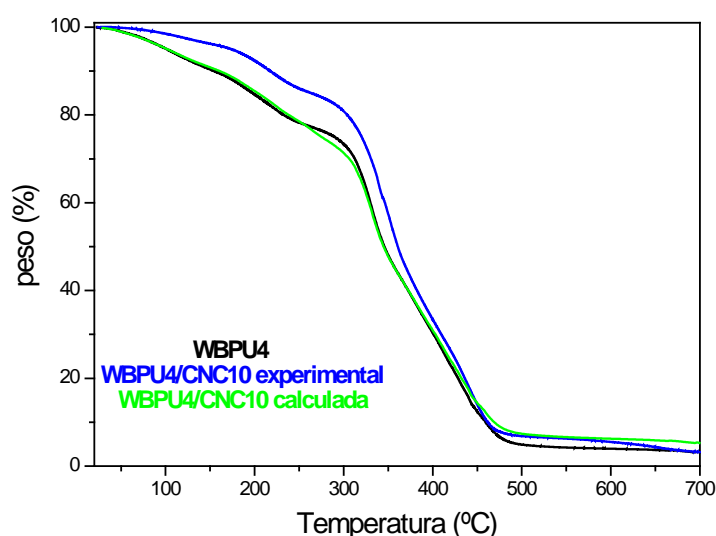


Figura 5.26 Curvas de porcentaje del peso de la muestra de WBPU4, WBPU4/CNC10 y curva de degradación de WBPU4/CNC10 calculada a partir de las ponderaciones de las curvas de degradación experimentales

Las curvas de degradación térmica en atmósfera de nitrógeno para el WBPU5 (Figura 5.25b) y resultados resumidos en la Tabla 5.11, revelan que para este sistema no ocurre una mejoría a temperaturas menores a 300 °C en cuanto a la estabilidad térmica. Cabe recordar, que este WBPU se formuló con una mezcla de CO y PCL y que en la primera sección del capítulo se mostró que el agregado de MFC a un WBPU formulado a partir de PCL mejoraba solamente el comportamiento a alta temperatura (WBPU1/MFC2, Tabla 5.3).⁴ Una observación similar fue hecha por Santamaria-Echart y colaboradores, sobre un WBPU formulado a partir de PCL y reforzado con CNC. En ese caso, el aumento de estabilidad térmica también se daba esencialmente a temperaturas superiores a los 300 °C.²⁷ A partir de estas observaciones, se

CAPITULO 5

podría inferir que los nanocristales de celulosa interaccionan con PCL en mayor magnitud que con las demás partes que conforman el WBPU5, produciendo así el aumento de estabilidad térmica en la etapa de degradación de dicho componente dentro del PU (rango de temperaturas 350-400 °C).

Tabla 5.11 Valores representativos de la degradación térmica de los de los materiales compuestos, y de WBPU4 y WBPU5 en atmósfera de N₂

Muestra	Temperaturas correspondientes al porcentaje de pérdida de peso indicado (°C)			Temperatura en el máximo del pico de dTG (°C) *
	T ₅	T ₅₀	T ₉₀	Td _{máx}
WBPU4	101	346	459	332
WBPU4/CNC5	126	359	450	357
WBPU4/CNC10	174	361	462	347
WBPU5	183	347	461	333
WBPU5/CNC5	187	379	464	392
WBPU5/CNC10	172	380	463	390

* Correspondiente al pico de mayor intensidad, mayor velocidad de degradación

En la Figura 5.27 se comparan las curvas de pérdida de peso de las muestras expuestas a dos atmósferas diferentes, nitrógeno y aire. Se exponen las curvas de WBPU4 y WBPU4/CNC10.

Así como fue analizado en el **Capítulo 4** para las matrices poliméricas, en este caso las curvas de pérdida de peso tanto del WBPU como del compuesto formulado con 10% de CNC en atmósfera de aire presentan las mismas etapas de degradación que en atmósfera de nitrógeno en todo el rango de temperaturas salvo por una caída adicional en el peso de la muestra que ocurre alrededor de 500 °C correspondiente a la degradación termo-oxidativa de los productos formados en etapas anteriores.²⁸

CAPITULO 5

La diferencia que se encuentra entre el comportamiento del WBPU4 y del compuesto frente a una atmósfera de aire es que mientras que el WBPU4 presenta un aumento en la estabilidad térmica debido al entrecruzamiento oxidativo del CO,^{29,30} el material compuesto por PU y CNC presenta una ligera disminución de la estabilidad térmica que podría explicarse por la menor estabilidad de los CNC en atmósfera oxidativa ($T_{5,\text{nitrógeno}} = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{5,\text{aire}} = 253\text{ }^{\circ}\text{C}$ ³¹) que llevaría a que el material en su conjunto sea menos estable térmicamente.

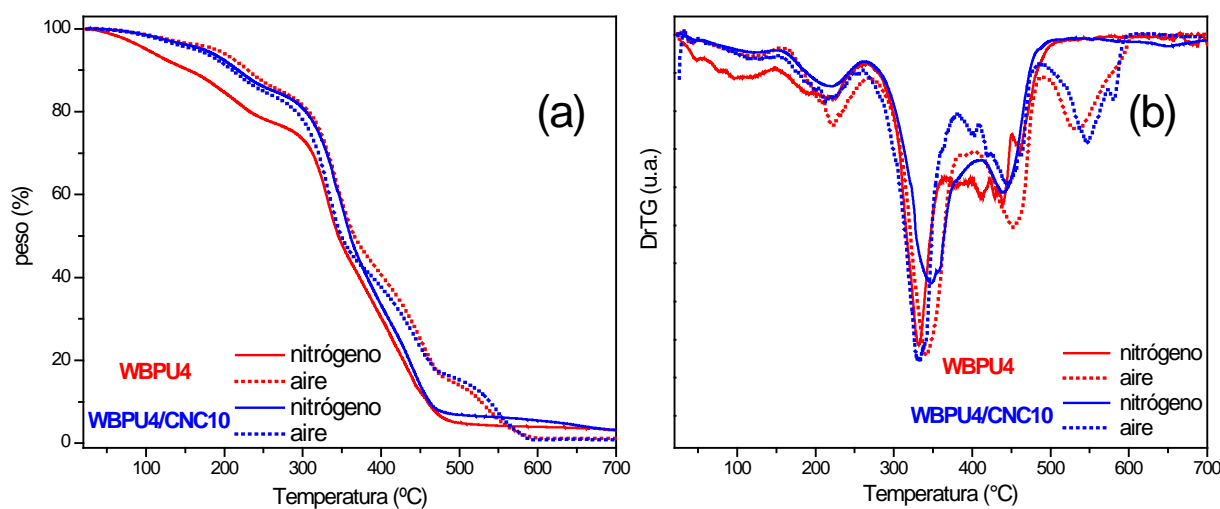


Figura 5.27 Curvas de porcentaje del peso de la muestra (a) y curvas de dTG obtenidos en (b) atmósfera de nitrógeno y en atmósfera de aire para WBPU4 y WBPU4/CNC10

Conclusiones parciales

- ✓ Se desarrollaron materiales compuestos a partir de nanocrisales de celulosa y poliuretanos de base acuosa y se pudo verificar de manera macroscópica la distribución de los nanocrisales de celulosa en el film utilizando luz polarizada.
- ✓ Las superficies de los films presenta cierta afinidad con el agua, y a medida que aumenta la concentración en peso de los CNC, aumenta la mojabilidad de la superficie.
- ✓ Los materiales reforzados con 5 % y 10 % de celulosa presentan mayor integridad al realizar un ensayo de inmersión de los films en agua, debido a la red tridimensional formada por los de nanocrisales de celulosa.

CAPITULO 5

- ✓ Los materiales obtenidos a partir de WBPU5 presentaron menor valor de T_g que los materiales compuestos obtenidos a partir de WBPU4 por el efecto del agregado de las cadenas flexibles de PCL.
- ✓ A partir de los ensayos de DMA realizados a dos temperaturas fijas variando la frecuencia angular, se determinó que el material presenta un comportamiento semejante al de un gel para concentraciones a partir de 2 % debido a la red formada por los CNC dentro del material.
- ✓ Se demostró que la mejora en la estabilidad térmica de los materiales compuestos es el resultado de un efecto sinérgico entre la estabilidad térmica del WBPU y de los CNC.
- ✓ Se determinó que para el WBPU5, los CNC interaccionan en mayor magnitud con la PCL, aumentando así la estabilidad térmica del paso correspondiente a dicho fragmento del WBPU, mientras que para el WBPU4 la estabilidad térmica aumenta en todo el rango de temperaturas pero en mayor medida con los primeros pasos de degradación.
- ✓ En cuanto al comportamiento de la degradación térmica en atmósfera de aire, se determinó que el WBPU4 aumenta la estabilidad térmica debido al entrecruzamiento oxidativo del CO.

Referencias

- 1 V. M. Wik, M. I. Aranguren and M. A. Mosiewicki, *Polym. Eng. Sci.*, 2011, 1389–1396.
- 2 N. Karak, *Veg. Oil-Based Polym.*, 2012, 226–246.
- 3 X. Cao, Y. Habibi and L. a. Lucia, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 7137–7145.
- 4 V. Hormaiztegui, V. L. Mucci, A. Santamaria-Echart, M. A. Corcuera, A. Eceiza and M. I. Aranguren, *J. Appl. Polym. Sci.*, , DOI:10.1002/app.44207.
- 5 M. A. S. Azizi Samir, F. Alloin, J. Y. Sanchez, N. El Kissi and A. Dufresne, *Macromolecules*, 2004, **37**, 1386–1393.
- 6 C. Castro, A. Vesterinen, R. Zuluaga, G. Caro, I. Filpponen, O. J. Rojas, G. Kortaberria and P. Gañán, *Cellulose*, 2014, **21**, 1745–1756.
- 7 M. Poletto, V. Pistor and A. J. Zattera, in *Cellulose - fundamental Aspects*, 2014, vol. 7, pp. 45–68.
- 8 G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons Ltd., Middlesex, Third., 2004.
- 9 S. Y. Oh, D. Il Yoo, Y. Shin, H. C. Kim, H. Y. Kim, Y. S. Chung, W. H. Park and J. H. Youk, *Carbohydr. Res.*, 2005, **340**, 2376–2391.
- 10 A. Santamaria-Echart, L. Ugarte, C. García-astrain, A. Arbelaiz, M. A. Corcuera and A. Eceiza, *Carbohydr. Polym.*, 2016, **151**, 1203–1209.
- 11 W. J. Sichina, *Measurement of Tg by DSC*, Perkin Elmer ZDA: Norwalk, CT, 2000.
- 12 Y. Wang, H. Tian and L. Zhang, *Carbohydr. Polym.*, 2010, **80**, 665–671.
- 13 S. S. Panda, B. P. Panda, S. Mohanty and S. K. Nayak, *Green Process Synth.*, 2016, **6**, 341–351.
- 14 V. L. Mucci, A. Ivdre, J. M. Buffa, U. Cabulis, P. Stefani and M. I. Aranguren, *Polym. Eng. Sci.*, , DOI:10.1002/pen.24539.
- 15 K. Benhamou, H. Kaddami, A. Magnin, A. Dufresne and A. Ahmad, *Carbohydr. Polym.*, 2015, **122**, 202–211.
- 16 X. Cao, H. Dong and C. M. Li, *Biomacromolecules*, 2007, **8**, 899–904.
- 17 H. Kuan, W. Chuang and H. Su, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 2005, **43**, 1–12.
- 18 A. Saralegi, L. Rueda, B. Fernández-D'Arlas, I. Mondragon, A. Eceiza and M. A. Corcuera, *Polym. Int.*, 2013, **62**, 106–115.
- 19 J. M. Buffa, G. Mondragon, M. A. Corcuera, A. Eceiza, V. Mucci and M. I. Aranguren, *Eur. Polym. J.*, 2018, **98**, 116–124.
- 20 Y. C. Jung and B. Bhushan, *Nanotechnology*, 2006, **17**, 4970–4980.
- 21 G. Mondragon, A. Santamaria-Echart, M. E. V. Hormaiztegui, A. Arbelaiz, C. Peña-Rodriguez, V. Mucci, M. Corcuera, M. I. Aranguren and A. Eceiza, *J. Polym. Environ.*, 2017, **0**, 1–12.
- 22 M. I. Aranguren, N. E. Marcovich, W. Salgueiro and A. Somoza, *Polym. Test.*, 2013, **32**, 115–122.
- 23 N. E. Marcovich, M. L. Auad, N. E. Bellesi, S. R. Nutt and M. I. Aranguren, *J. Mater. Res.*, 2006, **21**, 870–881.
- 24 M. Mariano, N. El Kissi and A. Dufresne, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 2014, **52**, 791–806.
- 25 C. Aulin, E. Karabulut, A. Tran, L. Wagberg and T. Lindström, *Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 7352–7359.
- 26 J. M. Buffa, G. Mondragon, M. A. Corcuera, A. Eceiza, V. Mucci and M. I. Aranguren, *Eur. Polym. J.*, , DOI:10.1016/j.eurpolymj.2017.10.035.
- 27 A. Santamaria-Echart, L. Ugarte, A. Arbelaiz, N. Gabilondo, M. A. Corcuera and A. Eceiza, *Eur. Polym. J.*, 2016, **76**, 99–109.
- 28 K. P. Wang and L. T. Yang, *Adv. Mater. Res.*, 2011, **197–198**, 1196–1200.
- 29 M. Lazzari and O. Chiantore, *Polym. Degrad. Stab.*, 1999, **65**, 303–313.
- 30 I. Javni, Z. S. Petrović, A. Guo and R. Fuller, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, **77**, 1723–1734.
- 31 K. A. Iyer, G. T. Schueneman and J. M. Torkelson, *Polym.*, 2015, **56**, 464–475.

CAPITULO 6

EJEMPLO DE APLICACION

DESCRIPCIÓN BREVE

En este capítulo se presentan resultados exploratorios sobre la utilización de WBPU4 y WBPU5, y sus compuestos obtenidos a partir de la adición de CNC, como recubrimientos. Se utilizaron como sustrato placas de aluminio. Se realizó un estudio reológico de las suspensiones precursoras de los recubrimientos y se caracterizó la superficie de los mismos mediante las técnicas de ángulo de contacto y de nanoindentación instrumentada.

TABLA DE CONTENIDOS

Recubrimientos utilizando WBPU4 y WBPU5 sobre placas de aluminio.....	6.1
Obtención de recubrimientos	6.1
Caracterización de los recubrimientos	6.2
Evaluación de la repetibilidad de la técnica de recubrimiento.....	6.2
Caracterización de los recubrimientos y sus compuestos con CNC.....	6.4
Reología de las suspensiones base de los recubrimientos.....	6.4
Análisis del aspecto de los recubrimientos y determinación del espesor.....	6.8
Determinación del ángulo de contacto estático sobre los recubrimientos.....	6.11
Caracterización mecánica superficial de los recubrimientos	6.12
Ensayo de nanorayado de los recubrimientos	6.17
Ensayos de adhesión al sustrato.....	6.22
Conclusiones parciales	6.25
Referencias.....	6.26

Con la finalidad de llevar a cabo ensayos exploratorios sobre el uso potencial de los materiales poliméricos desarrollados, se evaluó la aplicación de los WBPU obtenidos a partir de TA como recubrimientos de probetas de aluminio. Adicionalmente, se planteó la utilización de los materiales compuestos formulados a partir de dichos PUs y nanocristales de celulosa como recubrimientos en el sustrato mencionado.

Recubrimientos utilizando WBPU4 y WBPU5 sobre placas de aluminio

Obtención de recubrimientos

Las dispersiones de los WBPU sintetizados a partir de TA, WBPU4 y WBPU5, se utilizaron como recubrimiento de placas de aluminio 4,5 cm por 2,5 cm y un espesor de 2 mm (aluminio 6063-T6).

Adicionalmente, se formularon las mezclas bases de los recubrimientos de materiales compuestos a partir de la incorporación de 5 % y 10 % de CNC en peso a cada una de las dispersiones de WBPU. Las dispersiones de WBPU se concentraron en rotavapor hasta una concentración en peso mayor a 35 % p/p, para luego incorporar la suspensión acuosa de nanocristales de celulosa. Debido a esto, el porcentaje en peso total de las dispersiones formuladas disminuye y se fijó en un 21,6 % p/p para las formulaciones a partir de WBPU4 y en 15,0 % p/p para las obtenidas a partir de WBPU5.

En la Figura 6.1 se observa el aspecto de las dispersiones de WBPU y de los compuestos con un 10 % en peso de CNC y el aspecto de las dispersiones analizadas mediante el uso de polarizadores cruzados. El brillo que se observa en las imágenes de los compuestos es el resultado de la presencia de los cristales de celulosa que presentan la propiedad de birrefringencia. El análisis cualitativo de las suspensiones mezcla permitió determinar desde el punto de vista macroscópico la homogeneidad de las suspensiones con hasta 10 % de carga; lo cual se tradujo en estabilidad en el tiempo de las mismas (mayor a 4 meses). Esto se explicaría por la afinidad de la carga con el polímero, y el beneficio al preparar las suspensiones del material compuesto partiendo de dos suspensiones acuosas.

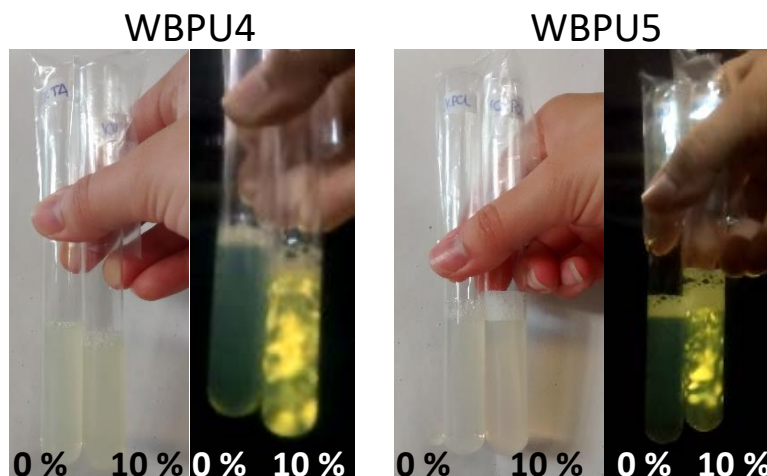


Figura 6.1 Aspecto de las dispersiones de WBPU4, WBPU5 y sus compuestos formulados con CNC (10 % en peso total)

Caracterización de los recubrimientos

Evaluación de la repetibilidad de la técnica de recubrimiento

Se evaluaron las mejores condiciones para aplicar el recubrimiento de los WBPU4 mediante la técnica de *dip-coating* sobre placas de aluminio utilizando WBPU4. A fin de determinar la velocidad de extracción de la placa de aluminio de la suspensión luego de la inmersión, se realizaron recubrimientos a tres velocidades de extracción diferentes.

El material soporte, en este caso las placas de aluminio, deben presentar una superficie lisa para reducir la dispersión en los resultados experimentales. En los ensayos preliminares, este acondicionamiento de las placas se realizó usando una lija #200 (Método 1) para alisar la superficie.

Estos primeros ensayos mostraron la necesidad de reducir la rugosidad de los recubrimientos que copiaban la rugosidad dejada por el lijado de la muestra. Por ello, se mejoró la técnica de lijado de las placas de aluminio utilizando varias lijas al agua. Se comenzó con una lija de menor número, o sea mayor granulometría, de manera paralela a la longitud mayor de la placa y luego aumentando el valor de la lija y cambiando a la dirección perpendicular al proceso de lijado anterior. Se repitió este proceso de lijado hasta llegar a una lija #1000 para finalmente dejar una superficie pulida mediante la utilización de un pulido mecánico con paño y suspensión de alúmina con granulometría de 0,3 micrones (Método 2).

CAPITULO 6

En la Figura 6.2 se muestran cuatro placas de aluminio recubiertas con WBPU4. Cabe mencionar que el ángulo de obtención de la fotografía de la muestra **D** es diferente al de las demás ya que esta muestra tiene un mayor grado de pulido y reflejaba la cámara. En la Tabla 6.1 se informa la velocidad de extracción de las muestras y los resultados de rugosidad. Adicionalmente, se presenta en la Figura 6.3 las curvas de carga-profundidad de la Muestra **A**.

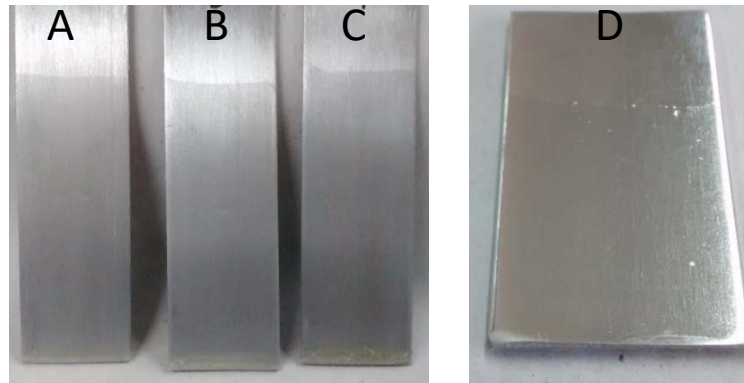


Figura 6.2 Aspecto de las placas de aluminio recubiertas con WBPU4 a diferente velocidad de extracción

Tabla 6.1 Resultados de las medidas de rugosidad para las diferentes muestras

Muestra	Tratamiento de la placa de aluminio	V_{ext} (cm/min)	Rugosidad (Ra)
A	Método 1	20	363 nm
B	Método 1	30	307 nm
C	Método 1	50	80 nm
D	Método 2	30	40 nm

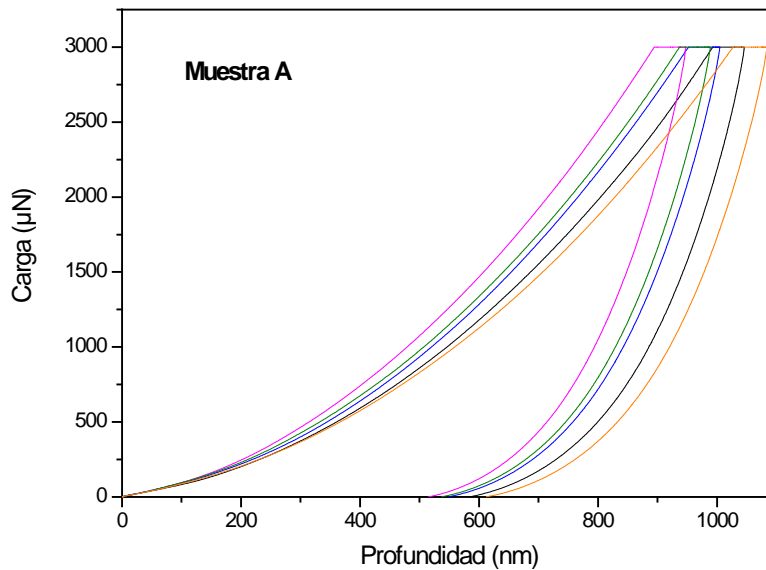


Figura 6.3 Curvas de carga-profundidad de penetración de la Muestra A

Las medidas de rugosidad se obtienen del promedio aritmético de los valores absolutos de las desviaciones de las alturas medidas desde un plano principal como fue mencionado el en **Capítulo 2**. Se observa que existe una relación entre la velocidad y la rugosidad, a mayor velocidad de extracción la muestra presenta una menor rugosidad al comparar el mismo método de tratamiento de la probeta.

Cuando se fija la velocidad a la que la probeta se extrae de la dispersión de PU, muestras **B** y **D**, pero se cambia el tratamiento sobre la probeta, se evidencia que la rugosidad disminuye casi en un orden de magnitud. Por lo tanto, se selecciona el método 2 para el tratamiento de la probeta antes de aplicar el recubrimiento.

Caracterización de los recubrimientos y sus compuestos con CNC

Reología de las suspensiones base de los recubrimientos

La viscosidad es una propiedad importante cuando se considera el uso de estas dispersiones como recubrimientos. Debido a que la viscosidad del material está fuertemente influenciada por las condiciones de medición y la velocidad de deformación, el estudio del cambio de viscosidad vs. velocidad de corte es de especial importancia para materiales como pinturas con la finalidad de examinar su comportamiento durante el almacenamiento y la aplicación. Los ensayos reológicos permiten evaluar el cambio en la viscosidad y las propiedades viscoelásticas del material a diferentes velocidades de corte. En la Figura 6.4 se muestra una

representación esquemática de las diferentes aplicaciones de las pinturas de acuerdo a la viscosidad de las mismas. ¹

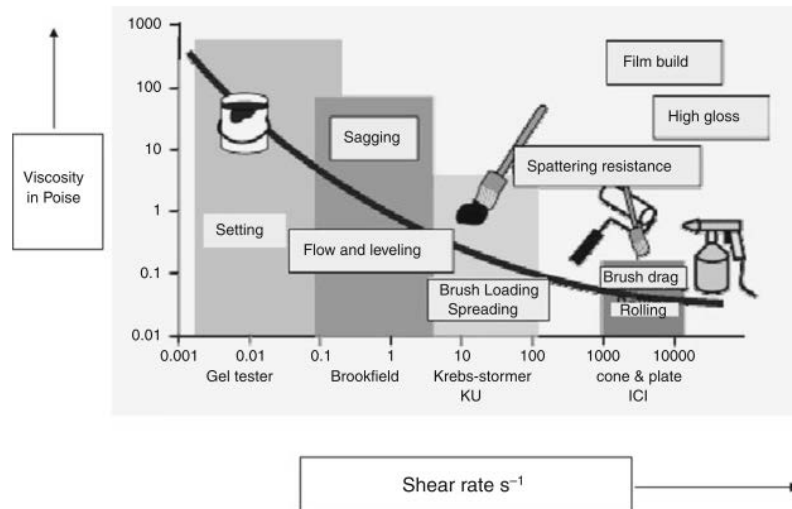


Figura 6.4 Viscosidad a diferentes velocidades de corte de pinturas en cuanto a su aplicación¹ (*Journal of Coatings Technology Research*, Rheological studies of two component high build epoxy and polyurethane based high performance coatings, vol 10, 2013, pag. 306, Ajit Deka y Nirmalya Dey, esquema reproducido con el permiso de Springer)

A partir de la Figura 6.4 se extrae que la carga del pincel y la dispersión de las pinturas sobre una superficie generalmente se producen a velocidades medias de cizallamiento ($\sim 5 \text{ s}^{-1}$ a $\sim 100 \text{ s}^{-1}$).^{1,2}

Se llevó a cabo el estudio de las propiedades reológicas de las dispersiones de WBPU que se utilizaron como recubrimiento de las placas de aluminio tratadas a partir del Método 2 (estudio de la evolución de la viscosidad frente a la velocidad de corte).

En la Figura 6.5 se presentan los resultados de viscosidad vs. velocidad de corte para las dispersiones de WBPU sin CNC. El contenido en sólidos de las dispersiones fue de 21,6 % en peso y 15,0 % en peso para WBPU4 y el WBPU5, respectivamente. Esta diferencia en concentraciones en peso se decidió debido a que la dispersión de WBPU5 a 21,6 % p/p presentaba una viscosidad superior a la de WBPU4.

Sin embargo, pese a la diferencia de concentraciones en peso e incluso a que WBPU5 presenta menor concentración, la dispersión de WBPU5 presenta mayor viscosidad en todo el rango de velocidad de corte al compararlo con WBPU4. Ambas dispersiones muestran una muy baja funcionalidad de la viscosidad con la velocidad de corte. A bajas velocidades de corte se observa alguna dispersión en la medición de viscosidad para WBPU4, relacionado con el bajo valor absoluto medido. Por otro lado la dispersión WBPU5 es ligeramente pseudoplástica.

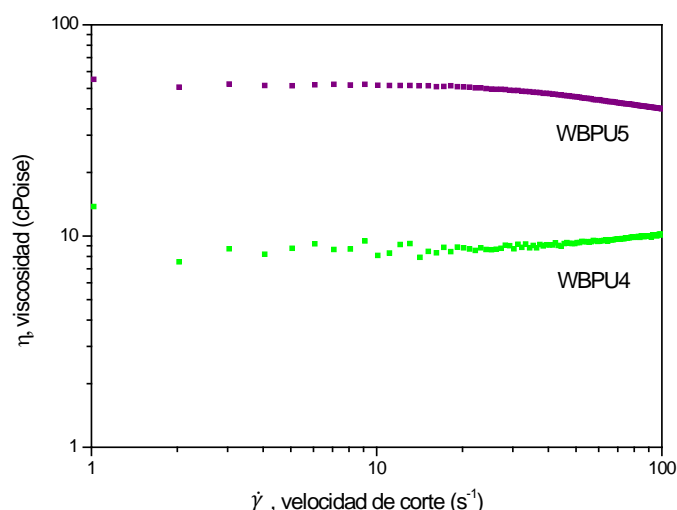


Figura 6.5 Viscosidad en función de la velocidad de corte para las dispersiones de WBPU4

En la Tabla 6.2 se comparan los valores de alguna de las propiedades de estas dispersiones acuosas de PU con un WBPU comercial.³ La viscosidad del producto comercial es un orden de magnitud mayor que la de los WBPU4 obtenidos en la presente tesis al comparar los materiales sin CNC. Esto se debe (al menos en parte) a la diferencia que existe en el porcentaje de sólidos de los PUs que hemos formulado y los productos comerciales que tienen un porcentaje de sólidos de alrededor del 30 % en peso, factor directamente proporcional con la viscosidad.

Tabla 6.2 Propiedades de los WBPU4 obtenidos utilizando TA comparado con un WBPU comercial

	% sólidos	pH	Viscosidad, η (cPoise) *
WBPU4		8,06	8,1
WBPU4/CNC5	21,6		112,5
WBPU4/CNC10			511,5
WBPU5		8,19	52,1
WBPU5/CNC5	15		367,2
WBPU5/CNC10			851,7
WBPU comercial (DuraSeal ®)	30-31	7-9	100-180

*Valor de viscosidad tomado a velocidad de corte igual a $10 s^{-1}$ para las suspensiones formuladas

Las suspensiones de los materiales compuestos formulados con WBPU4 y WBPU5 se prepararon de forma que tuviesen igual porcentaje en peso total de sólidos que los WBPU sin adición de CNC, esto es 21,6 % y 15 % en peso, respectivamente. Los resultados de los ensayos llevados a cabo sobre estas dispersiones se presentan en la Figura 6.6 y en la Tabla 6.2 se presentan los valores de las viscosidades de las dispersiones.

En ambos sistemas analizados, el agregado de nanocristales de celulosa a la dispersión de WBPU conlleva a un aumento de la viscosidad de la suspensión. Este aumento ocurre porque los nanocristales tienen mayor rigidez que las nanopartículas de PU, tienen una relación de aspecto mucho mayor que estas últimas y pueden interconectarse y formar una red tridimensional de nanocristales. Obsérvese que cuando se adiciona 5% en peso de nanocristales de celulosa a la dispersión de WBPU4 la viscosidad alcanza los valores del WBPU comercial.

Adicionalmente, se observa un cambio de las propiedades de flujo del sistema: los compuestos muestran un comportamiento marcadamente pseudoplástico debido al alineamiento de las nanofibrillas de celulosa en el flujo al aumentar la velocidad de corte. Fortunato y colaboradores⁴ encontraron un comportamiento similar al estudiar dispersiones de PEO y MFC, las dispersiones pasaron de un comportamiento newtoniano a un comportamiento pseudoplástico (*“shear thinning”*) cuando se adicionó MFC a la suspensión.

4

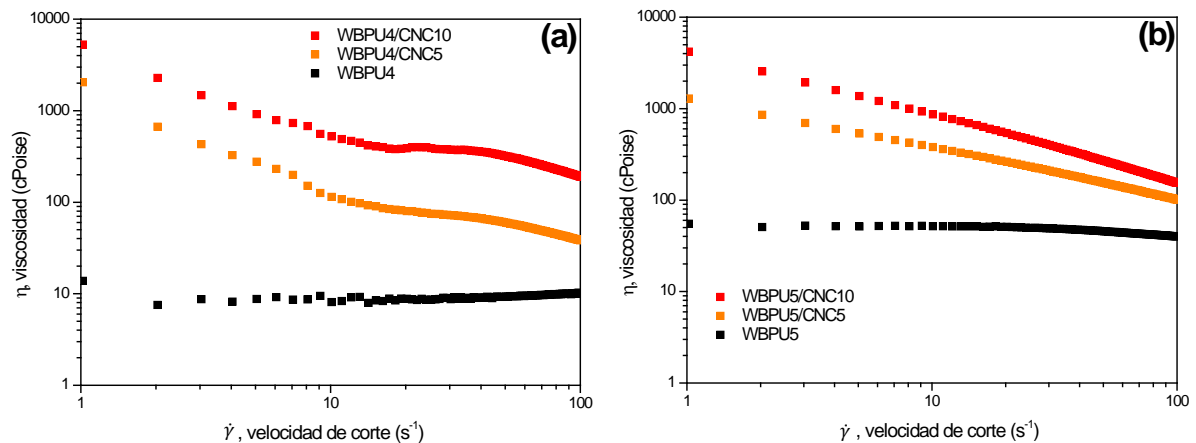


Figura 6.6 Viscosidad en función de la velocidad de corte para (a) WBPU4 y sus compuestos formulados con CNC y (b) WBPU5 y sus compuestos con CNC

CAPITULO 6

Análisis del aspecto de los recubrimientos y determinación del espesor

En la Figura 6.7 se muestran las probetas recubiertas con los WBPU y con los compuestos formulados con CNC.

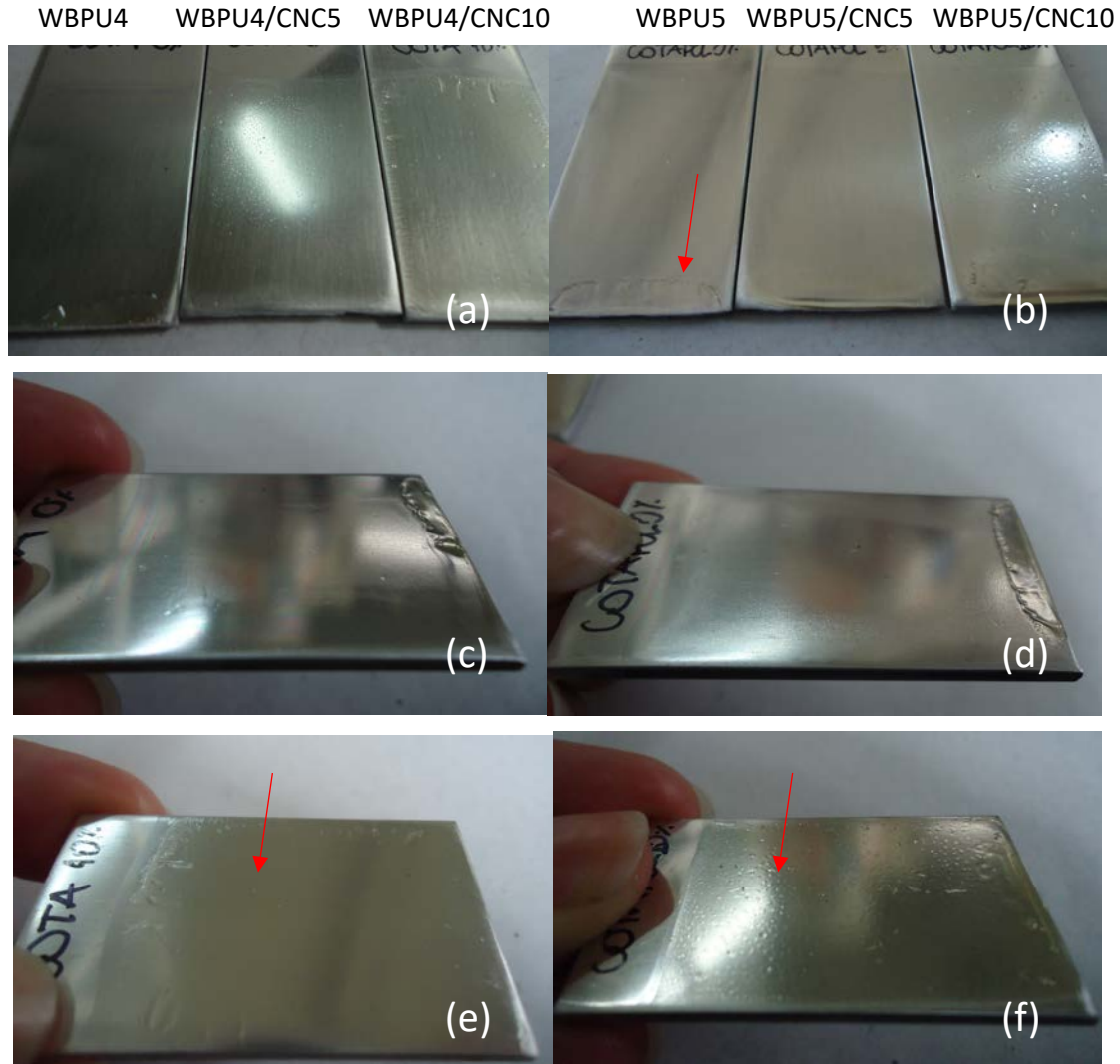
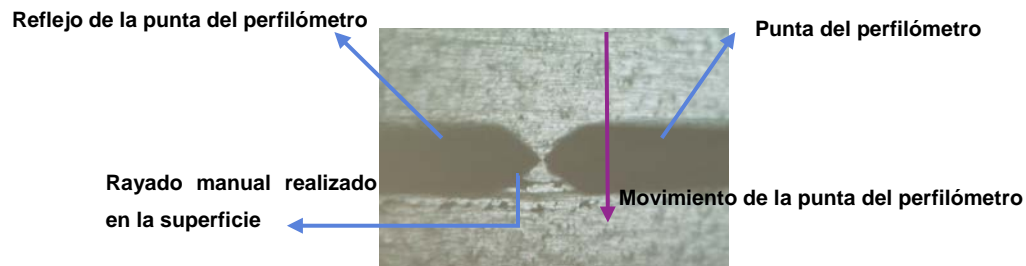


Figura 6.7 Aspecto de los recubrimientos sobre las placas de aluminio (a) WBPU4 y sus compuestos, (b) WBPU5 y sus compuestos, y acercamiento de las placas recubiertas con (c) WBPU4, (d) WBPU5, (e) WBPU4/CNC10 y (f) WBPU5/CNC10

Debido a que se secaron las probetas con el recubrimiento de manera vertical, se observa que existe una imperfección en la parte inferior de las probetas (flecha roja, Figura 6.7**b**). Así mismo, como se aprecia en la Figura 6.7**c** y **d**, existe un secado despasejo de la superficie, sobre todo cuando la viscosidad de la suspensión es la menor en los sistemas estudiados (PUs sin adición de CNC). En este aspecto, también se infiere que la diferencia de viscosidad que se analizó en al comparar el WBPU comercial con estos PUs tiene un gran efecto en la capacidad cubritiva de los nuevos PUs obtenidos.

El secado desparejo anteriormente mencionado, hizo que se delimitara la zona de análisis a la zona media de la probeta. De estas observaciones se puede concluir que el agregado de CNC a las dispersiones aumenta la superficie cubierta de forma pareja. Ahora bien, al adicionar un alto porcentaje de CNC se observan zonas con alta rugosidad (flechas rojas, Figura 6.7e y f). Dicha rugosidad puede deberse a agregados de CNC originalmente presentes o formados durante el secado.

Con la finalidad de determinar el espesor de los recubrimientos de WBPU4, WBPU5 y sus compuestos con CNC sobre las placas de aluminio, se llevaron a cabo ensayos en Perfilómetro Mecánico tal como se describe en el **Capítulo 2**. En la Tabla 6.2 se presentan los valores de los espesores medidos en las diferentes zonas y una fotografía del ensayo en cada superficie ensayada y en el Esquema 6.1 representa la interpretación del funcionamiento del ensayo.


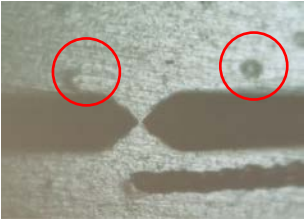

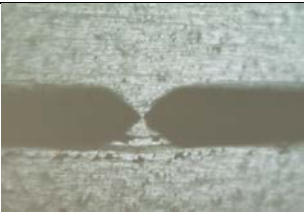
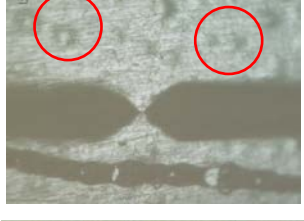



Esquema 6.1 Interpretación de las fotografías extraídas del ensayo realizado en el perfilómetro

Para realizar esta técnica se imprimió de manera manual un rayado. El hecho de que el rayado se haya realizado de esta forma implica que la fuerza con que se realiza puede diferir entre muestras y entre zonas de la muestra. Por lo que este ensayo sólo entrega una estimación de los espesores obtenidos en los recubrimientos. Estos espesores deben tener un valor mínimo que permita la nanoindentación de la película de polímero, sin que el ensayo se vea influenciado por el material del soporte.

El espesor de los films varió entre 3,5 μm y casi 10 μm . En cuatro de las seis muestras analizadas se observó un mayor espesor del film en la zona inferior de la probeta que se secaron en posición vertical. A partir de los valores de espesores medidos, se determinó como adecuada una profundidad de indentación máxima de 400 nm, ya que esta debe ser menor al 10 % del espesor del film con la finalidad de determinar únicamente la contribución del material polimérico y no del sustrato en la medición.^{5,6} En las fotografías obtenidas en estos ensayos se pueden observar impurezas o pequeñas burbujas atrapadas durante el proceso de recubrimiento.

Tabla 6.3 Resultados de los ensayos llevados a cabo con el perfilómetro: espesores y superficie analizada







Muestra	Zona superior	Zona inferior	Fotografía del ensayo
	Espesor (μm)	Espesor (μm)	
WBPU4	5,481	4,959	
WBPU4/CNC5	4,310	6,148	
WBPU4/CNC10	3,791	5,356	
WBPU5	3,583	7,745	
WBPU5/CNC5	5,938	7,635	
WBPU5/CNC10	9,649	4,640	

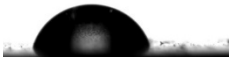





Determinación del ángulo de contacto estático sobre los recubrimientos

La medida del ángulo de contacto estático entre la superficie de los recubrimientos y agua bidestilada se realizó con la finalidad de determinar hidrofobicidad o hidrofiliidad de la superficie del recubrimiento, y la influencia del sustrato en la misma. Adicionalmente, se llevaron a cabo las medidas del ángulo de contacto estático entre la superficie de los recubrimientos y diyodometano, para tener las medidas con un solvente no polar.

En la Tabla 6.4 se informan los valores de ángulo de contacto junto con las fotografías tomadas durante la realización de dicho ensayo. De las fotografías de los ensayos se puede evidenciar claramente que la mojabilidad de la superficie frente al diyodometano es mayor que la del agua, por lo tanto la superficie presenta una mayor afinidad con el solvente no polar. Sin embargo, presenta una cierta hidrofiliidad (ángulo de contacto con el agua menor a 90°) que aumenta con el agregado del material de carga, los nanocristales de celulosa (al aumentar la cantidad de CNC disminuye el ángulo de contacto con agua).⁷

Tabla 6.4 Comportamiento de la superficie de los recubrimientos frente a agua y diyodometano

Muestra	Agua		Diyodometano	
	Ángulo de contacto (°)	Aspecto de la gota sobre la superficie del recubrimiento	Ángulo de contacto (°)	Aspecto de la gota sobre la superficie del recubrimiento
WBPU4	72,9		32,3	
WBPU4/CNC5	56,8		39,2	
WBPU4/CNC10	54,6		40,3	

Muestra	Agua		Diyodometano	
	Ángulo de contacto (°)	Aspecto de la gota sobre la superficie del recubrimiento	Ángulo de contacto (°)	Aspecto de la gota sobre la superficie del recubrimiento
WBPU5	70,8		36,3	
WBPU5/CNC5	64,6		37,3	
WBPU5/CNC10	55,8		37,5	

Caracterización mecánica superficial de los recubrimientos

Las curvas de indentación carga-profundidad reflejan el comportamiento mecánico superficial de los recubrimientos poliuretánicos aplicados sobre las probetas de aluminio y se presentan en la Figura 6.8.

Estas curvas describen el comportamiento del material frente a la penetración de la punta de indentación durante la etapa de carga y descarga de la misma en la superficie. A partir de las mismas se puede observar que las respuestas mecánicas son diferentes. El WBPU5 deforma más que el WBPU4 en concordancia con los resultados obtenidos para los films de estos materiales, donde se determinó que el WBPU5 es un material más flexible debido a la inclusión de PCL en la estructura del polímero (Figura 4.31 Curvas de tracción de los films de WBPU5 formulados con TA).

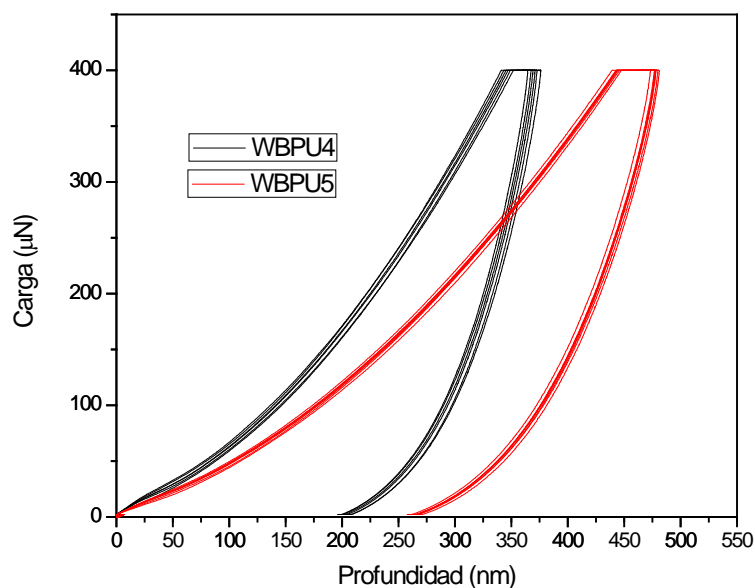


Figura 6.8 Curvas de carga-profundidad de penetración de recubrimientos de WBPUs

En la Tabla 6.5 se presentan los valores obtenidos de las propiedades mecánicas superficiales y de la profundidad de contacto determinados a partir de los ensayos de indentación de los recubrimientos.

Como se podría esperar, al ser el WBPU5 un material más flexible, la profundidad de contacto es mayor que la del WBPU4 al aplicar la misma carga máxima (400 μm). El módulo elástico reducido se puede relacionar con el módulo elástico del material ensayado, en este caso de los recubrimientos, a partir de la siguiente ecuación:

$$E_r = \left[\frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \right]^{-1}$$

y depende de la deformación que ocurre en la muestra y en el indentador, siendo E_i y ν_i propiedades del indentador. Ambas muestras se realizaron con el mismo indentador, por lo que comparativamente se podría deducir de los valores del módulo reducido, el módulo de WBPU4 es mayor que el módulo de WBPU5, precisamente en concordancia con los valores obtenidos para los films de dichos WBPU. El comportamiento del sistema de revestimiento/sustrato depende críticamente de las propiedades relativas del revestimiento y el sustrato, así como de la fuerza de la interfaz entre ellos.⁸ Por lo tanto, adicionalmente a los ensayos sobre los recubrimientos, se llevaron a cabo ensayos sobre el aluminio sin recubrir y se encontró que el valor del módulo reducido es de $63,27 \pm 7,36$ GPa y el valor de dureza es de $1,69 \pm 0,11$ GPa. A partir de comparar los valores medidos para el sustrato y los

obtenidos de los recubrimientos y teniendo en cuenta que la penetración en los ensayos es menos del 10 % del espesor del recubrimiento, se considera que las mediciones representan bien las características superficiales.

El valor de la dureza, H , se obtiene a partir del cociente entre la carga máxima y el área de contacto proyectada de la carga aplicada en la indentación.⁵ Por lo tanto, para un material con mayor deformación plástica, el área será mayor a igual carga aplicada, y el valor de dureza resultará menor. En línea con lo antedicho, se comprueba una vez más que el WBPU5 tiene más capacidad de deformar plásticamente.

Tabla 6.5 Propiedades mecánicas superficiales y profundidad de contacto para los recubrimientos

Poliuretano	Profundidad de contacto (nm)	Módulo reducido, E_r (GPa)	Dureza, H (GPa)
WBPU4	$314,92 \pm 2,70$	$2,75 \pm 0,25$	$0,152 \pm 0,002$
WBPU5	$402,92 \pm 5,38$	$1,64 \pm 0,08$	$0,103 \pm 0,002$

En la Figura 6.9 se presentan las curvas de carga-profundidad para los recubrimientos obtenidos a partir de los WBPU y de los compuestos formulados a partir de CNC.

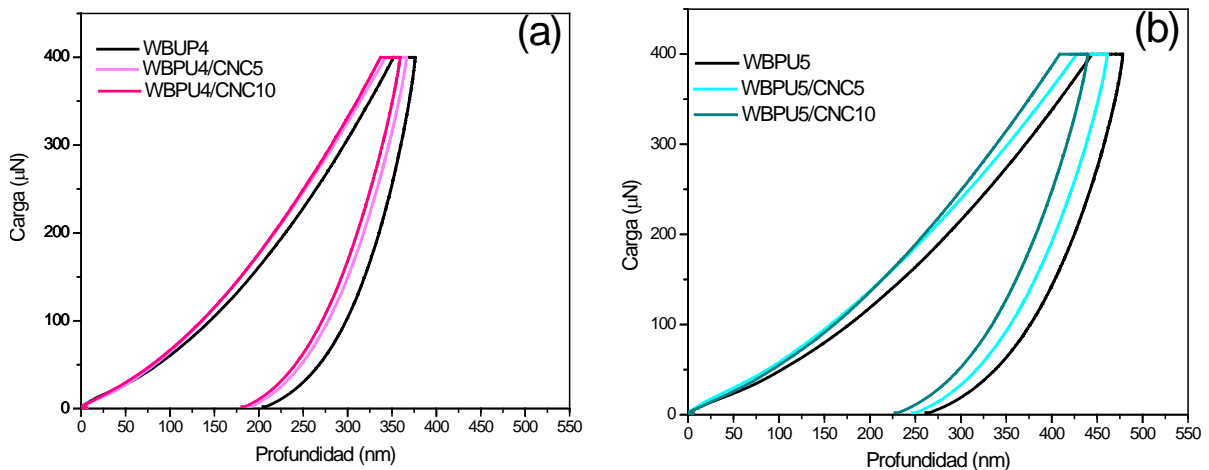


Figura 6.9 Curvas de carga-profundidad de penetración de recubrimientos de WBPU y WBPU y CNC

La incorporación de CNC en los PUs resultó en una superficie con mayor resistencia a la penetración en comparación con la superficie de los recubrimientos de poliuretanos puros. Para WBPU4, la profundidad máxima de indentación cuando la carga fue de 400 μm fue de 314,92 nm como se indicó en la Tabla 6.4. Cuando se introdujo el 5 % de CNC en peso al recubrimiento, la profundidad máxima fue de aproximadamente 311,06 nm y al incorporar 10 % de CNC en peso, el valor de la profundidad fue de 306,16 nm (valores extraídos a partir de las curvas de carga-penetración de la Figura 6.9a). Por otro lado, cuando se incorporó CNC al WBPU5, la profundidad fue de 383,11 nm para el WBPU5/CNC5 y de 366,10 nm para el WBPU5/CNC10, siendo el valor de la profundidad de indentación para el PU sin CNC de 402,16 nm. Esto significa que la adición de CNC al WBPU5 tuvo un mayor efecto de refuerzo en la superficie del WBPU5 que en el WBPU4. El efecto del aumento en la resistencia a la penetración de los nanocompuestos comparado con el comportamiento del PU puro también fue descrito por Cai y colaboradores al utilizar un PU sintetizado a partir de PCL y la inclusión de óxido de grafeno como carga; así como también fue encontrado este comportamiento en PUs reforzados con arcillas.^{9,10}

Con la finalidad de describir el comportamiento plástico/elástico de los recubrimientos cuando sufren tensiones externas, como es en el caso de realizar una nanoindentación sobre la superficie, se llevó a cabo la determinación del “índice de plasticidad”, Ψ .^{11–13} Como se describió en el **Capítulo 2**, este parámetro en el caso de los ensayos llevados a cabo se puede obtener a partir de una relación entre áreas. En la Figura 6.10 se presenta una de las curvas carga-profundidad para los materiales estudiados en la presente tesis y la representación de las áreas que se calculan para determinar el índice de plasticidad. En la Tabla 6.6 se presentan los valores de dicho parámetro para cada uno de los recubrimientos analizados.

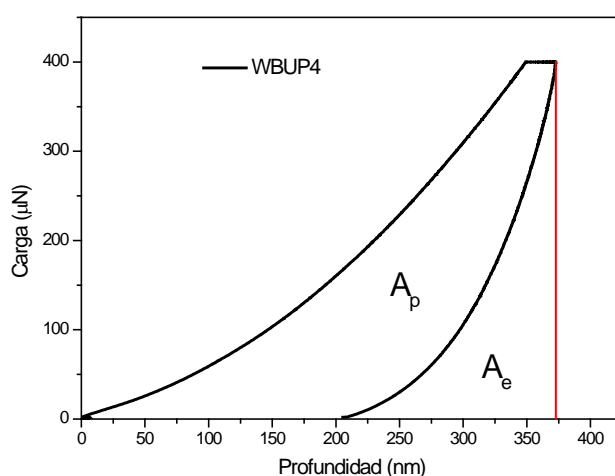


Figura 6.10 Propiedades mecánicas superficiales para los recubrimientos

Tabla 6.6 Índice de plasticidad para los recubrimientos

Muestra	Índice de plasticidad, Ψ
WBPU4	0,684
WBPU4/CNC5	0,633
WBPU4/CNC10	0,639
WBPU5	0,684
WBPU5/CNC5	0,659
WBPU5/CNC10	0,656

Cuando el índice de plasticidad es igual a 1 (es decir, $A_e=0$) el material presenta una deformación totalmente plástica. Cuando $\Psi=0$ (es decir, $A_p = 0$) la respuesta del material es completamente elástica y el valor del índice de plasticidad se encuentra entre 0 y 1 para materiales con superficie viscoelástica.

Se evidencia, a partir de los valores de Ψ , que el índice de plasticidad disminuye con el agregado de CNC, revelando que la incorporación del refuerzo lleva a una superficie con mayor recuperación elástica. Los valores de índice de plasticidad pueden correlacionarse entonces con los valores de profundidad de contacto: la incorporación de CNC tiene un mayor efecto en el WBPU5 que en el WBPU4 en cuanto a índice de plasticidad y profundidad de contacto.

La tendencia que presentan los valores dureza (Figura 6.11) se correlaciona con los valores del índice de plasticidad (Tabla 6.6). Cuando el índice de plasticidad disminuye, o sea cuando la muestra tiene menor deformación plástica, el valor de la dureza superficial aumenta en concordancia con lo evidenciado para la profundidad de contacto a la que se llega con la misma carga aplicada a todos los recubrimientos.

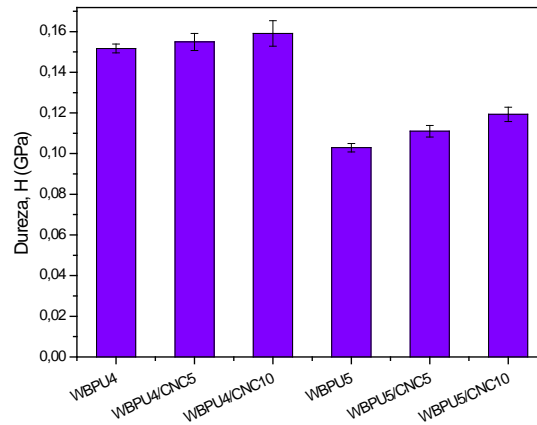


Figura 6.11 Propiedades mecánicas superficiales para los recubrimientos

Finalmente, ninguna de las curvas de carga-profundidad obtenidas, tanto de los WBPUs como de los recubrimientos, exhiben discontinuidades. Estas discontinuidades suelen atribuirse a eventos de falla por despegue del recubrimiento o delaminación.^{14,15} Por lo tanto, se puede concluir que existe una buena adhesión de los WBPUs y los compuestos al sustrato de aluminio.

Ensayo de nanorayado de los recubrimientos

Cuando se realiza un ensayo de rayado (*scratch test*), una punta de geometría definida se desliza sobre la superficie del recubrimiento mientras se aplica una fuerza normal específica. (Figura 6.12)

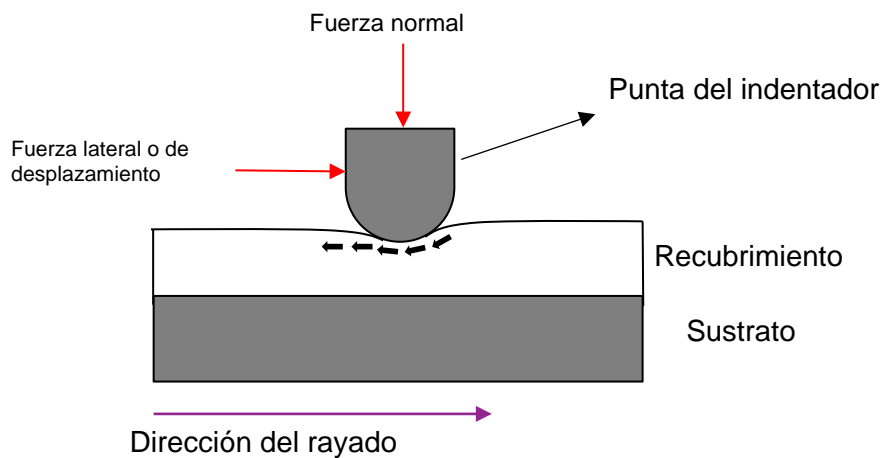


Figura 6.12 Representación esquemática del ensayo de nanorayado

CAPITULO 6

La fuerza normal aplicada a la superficie es constante durante todo el ensayo para los ensayos realizados en la presente tesis. La fuerza lateral o de desplazamiento, que actúa sobre la punta se mide mediante transductores, y así puede determinarse el coeficiente de fricción (μ). Dicho coeficiente de fricción, está conformado por una componente de fricción debida a la adhesión, y otra que tiene en cuenta el mecanismo de deformación plástica con acumulación de material delante de la punta (*ductile ploughing*): ¹⁶

$$\mu = \frac{F}{P} = \frac{\text{fuerza de desplazamiento}}{\text{carga normal aplicada}} = \mu_{\text{adhesión}} + \mu_{\text{ploughing}} \quad \text{Ecuación 6. 1}$$

La geometría de la punta utilizada para estos ensayos fue la conoesférica de 2 μm de radio. Diferentes tipos de geometrías del indentador generan diferentes perfiles de acumulación del material a los lados de la punta. Dicha acumulación de material (*pile up*) cuando se utiliza un indentador conoesférico se produce a ambos lados de la huella del indentador. Los perfiles de sección transversal de la huella de nanorayado a carga constante (500 μN) para WBPU4 se pueden observar en la Figura 6.13a. En la Figura 6.13b se indica a qué distancias del comienzo del rayado (*scratch*) se tomaron dichos perfiles.

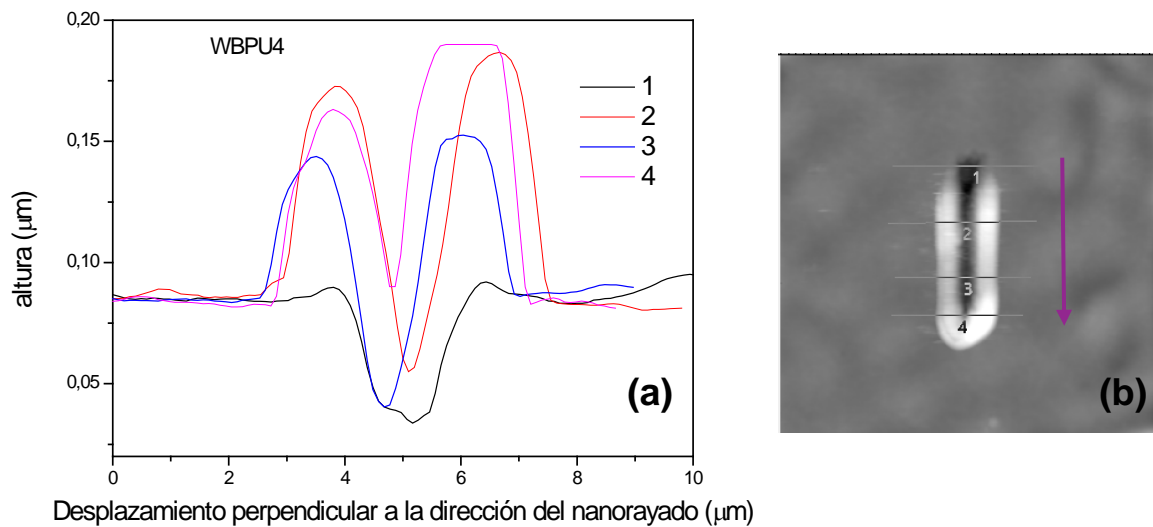


Figura 6.13 (a) Perfiles transversales de la huella de nanorayado sobre la superficie de WBPU4 (b) imagen AFM al finalizar el ensayo. La flecha indica la dirección de deslizamiento de la punta del indentador durante el rayado. Las líneas horizontales indican donde se obtuvieron los perfiles de sección transversal de la huella.

La acumulación de material a los lados de la huella se incrementa a medida que crece el rayado, ya que el material se acumula a medida que avanza el ensayo. Por supuesto esta

cantidad de material acumulado depende también de la rugosidad del material. Además se observa que la profundidad de la huella es mayor al inicio del nanorayado que al finalizar.

Del mismo modo que se analizaron los perfiles de la sección transversal de la huella, también se obtuvieron los perfiles de la huella de nanorayado según la dirección del rayado. Se obtuvieron dichos perfiles de profundidad sobre la superficie prístina y en el interior de la huella indentada, con la finalidad de observar qué sucedió a medida que la punta del indentador tomó contacto con la superficie del recubrimiento. Estos perfiles se presentan en la Figura 6.14 para el WBPU4.

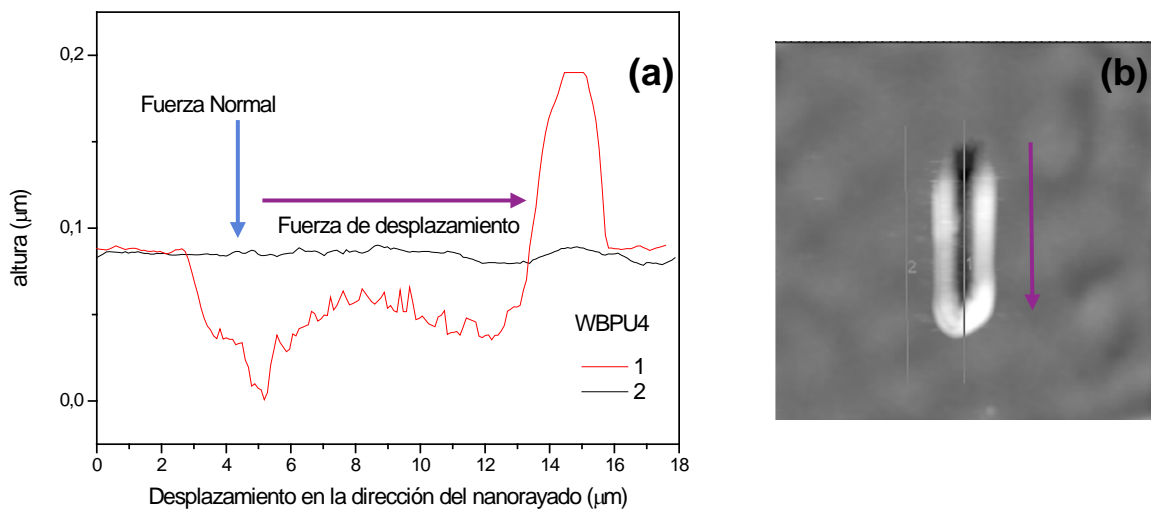


Figura 6.14 (a) Perfiles longitudinales de la huella de nanorayado sobre la superficie de WBPU4 y perfil de la superficie (b) imagen AFM al finalizar el ensayo

La punta del indentador presiona la superficie del recubrimiento con una fuerza determinada y luego se traslada y debe vencer la fuerza de fricción que le presenta la superficie. Esto puede correlacionarse con el coeficiente de fricción (Figura 6.14), que se calcula como la fuerza de desplazamiento dividido la carga normal aplicada que es un valor constante (Ecuación 6.1). Por lo anterior, el gráfico también representa el comportamiento de la fuerza de desplazamiento aplicada durante el ensayo (el eje x está relacionado con de tiempo en el que se realizó el ensayo de nanorayado, ya que se trabaja con velocidad de desplazamiento constante, $10 \mu\text{m}$ en 15 segundos por lo tanto $0.67 \mu\text{m s}^{-1}$).

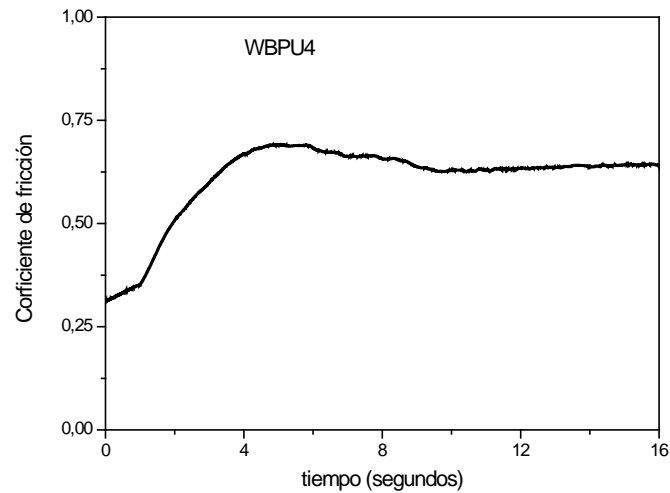


Figura 6.15 Evolución del coeficiente de fricción durante el ensayo

Al comienzo del ensayo, la fuerza de desplazamiento debe aumentar (aumento en el coeficiente de fricción) y luego se estabiliza. Dicho aumento del coeficiente de fricción está relacionado con la acumulación de material delante de la punta ¹⁷ que puede observarse en la curva 2 del perfil transversal al nanorrayado de la Figura 6.13. Luego el coeficiente se mantiene constante llegando a un estado estacionario. En la Figura 6.16 se presentan las diferentes etapas del ensayo de nanorrayado. ¹⁸

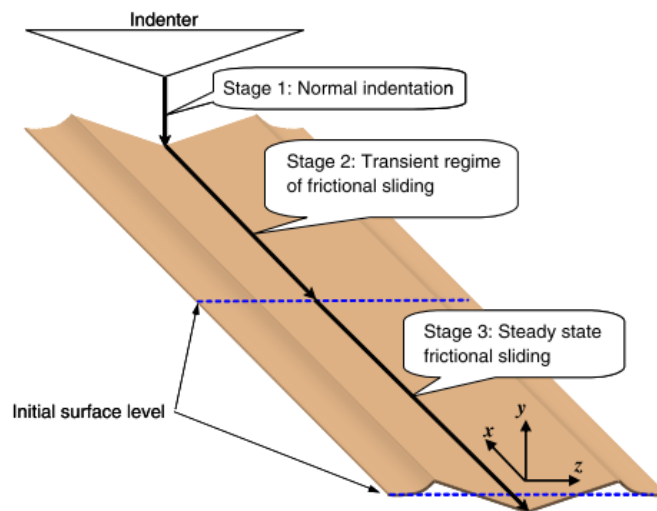


Figura 6.16 Esquema del proceso de deslizamiento de la punta de indentación en una superficie ¹⁸
(Reimpreso de la publicación *Effects of mechanical properties and surface friction on elasto-plastic sliding contact*, Bellemare, S. C.; Dao, M. y Suresh, S., pag. 219, Copyright (2008) con el permiso de Elsevier)

CAPITULO 6

Adicionalmente, se pueden representar las etapas del proceso de deslizamiento de la punta de indentación en el perfil longitudinal del nanorayado. Para ello se presenta a continuación el perfil longitudinal del nanorayado efectuado en la superficie del WBPU5 (Figura 6.17) y se identifican con flechas las diferentes etapas.

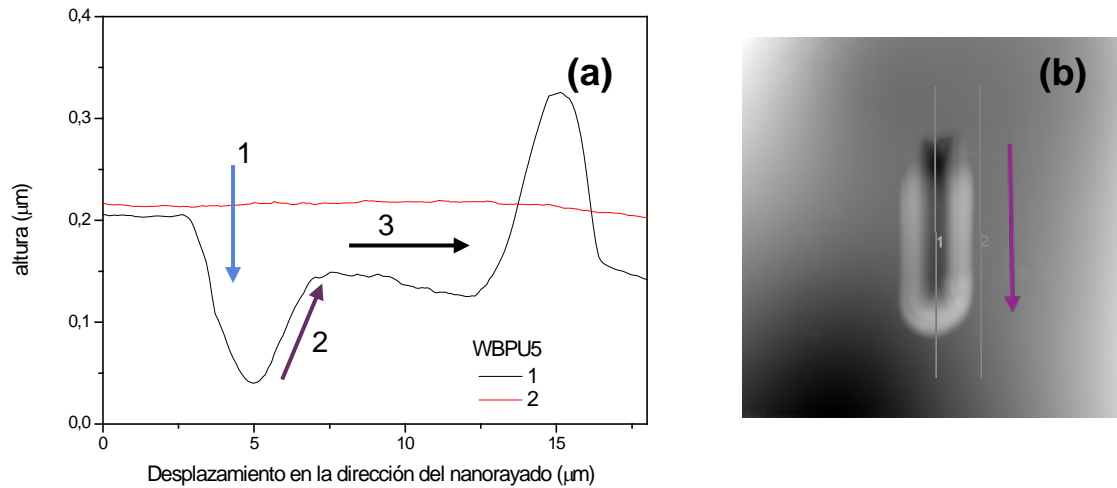


Figura 6.17 (a) Perfiles longitudinales de la huella de nanorayado sobre la superficie de WBPU5 y perfil de la superficie (b) imagen AFM al finalizar el ensayo. Los números en las flechas se corresponden a las etapas señaladas en la Figura 6.16.

A partir de los valores de fuerza de desplazamiento y de la fuerza normal aplicada a cada una de las superficies de los recubrimientos, con y sin CNC, se calcula el valor del coeficiente de fricción en función del tiempo de aplicación del nanorayado y se grafica dicha evolución en la Figura 6.18.

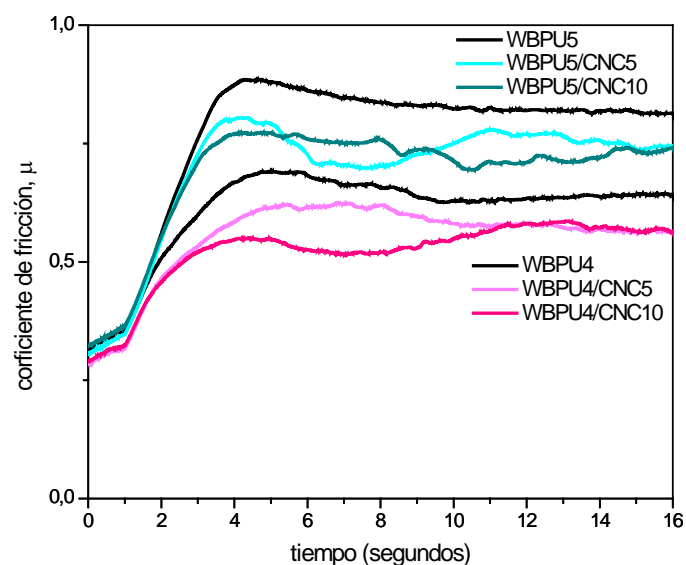


Figura 6.18 Evolución del coeficiente de fricción durante el ensayo para los recubrimientos estudiados

Al analizar las curvas de los WBPU4 sin reforzar se encuentra que al ser el WBPU5 un material con mayor ductilidad debido a que la punta del indentador, a igual carga, penetra más en la superficie (esto se puede corroborar al analizar los perfiles de profundidad luego del nanorayado: penetración WBPU4= 0,08 μm y WBPU5= 0,16 μm , Figuras 6.13 y 6.16 respectivamente) presenta un coeficiente de fricción más alto que el WBPU4.

La diferencia de valores encontrada para el coeficiente de fricción en estado estacionario (valor tomado al finalizar el ensayo, WBPU4= 0,64 y WBPU5=0,81) puede relacionarse con los valores de dureza de la superficie (Figura 6.11). Una superficie con mayor dureza presenta menos resistencia al arrastre, por lo tanto menor coeficiente de fricción (WBPU4 exhibe mayor valor de dureza que WBPU5).

A medida que se adiciona CNC a los recubrimientos la dureza aumenta y por lo tanto se produce una reducción del coeficiente de fricción, tendencia observada en ambas series de compuestos formulados (Figura 6.19).

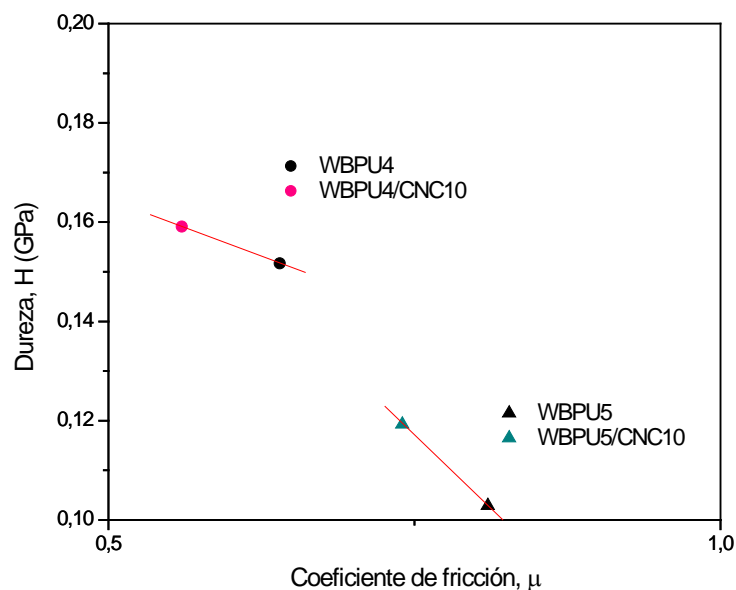


Figura 6.19 Evolución del coeficiente de fricción durante el ensayo para los recubrimientos estudiados

Ensayos de adhesión al sustrato

Con la finalidad de determinar la adhesión de los recubrimientos al sustrato se llevaron a cabo los ensayos de *Knife Test* y *Tape Test*. El primer ensayo consiste en realizar una incisión sobre el sustrato mediante la utilización de una cuchilla. Este método de prueba se usa para establecer si la adhesión de un recubrimiento a un sustrato u otro revestimiento (en sistemas de múltiples capas, en este caso dos capas de recubrimiento) se encuentra en un nivel

adecuado. Aunque este método es una prueba cualitativa y subjetiva, se ha utilizado en la industria durante muchos años y puede proporcionar información valiosa y de manera rápida.¹⁹


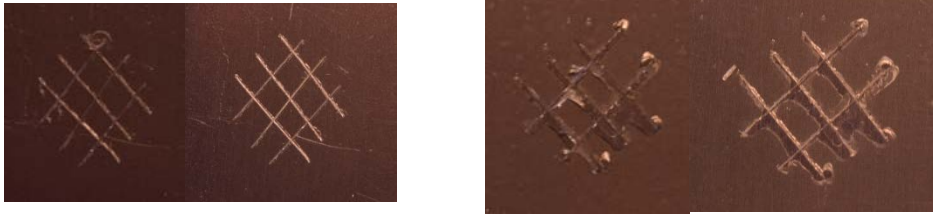


El *Tape Test*, por otro lado, es un método que se utiliza para evaluar la adhesión de películas de recubrimiento a sustratos metálicos mediante la aplicación y eliminación de cinta sensible a la presión sobre cortes realizados en la película aplicada sobre el sustrato. Según el porcentaje de área removida durante el ensayo se clasifica la adherencia del recubrimiento sobre el sustrato, cuando no se remueve material se clasifica como **5B** y cuando la remoción es mayor al 65 % el material se identifica como **0B**.²⁰

En la Tabla 6.7 se muestra el aspecto de los recubrimientos luego de los ensayos de adhesión realizados. Cuando se realizó en ensayo de *knife test*, los recubrimientos de la serie WBPU5 presentaron menor cantidad de desprendimientos que los de la serie WBPU4. Esto puede explicarse debido a presentan una menor dureza y son más dúctiles que los materiales obtenidos a partir de WBPU4. Este ensayo también fue útil para evaluar la capacidad adhesión del material al adicionar CNC al recubrimiento, a medida que aumenta el porcentaje de CNC en la película se observa que hay una disminución de la adhesión del recubrimiento en su conjunto para con el sustrato. Este efecto podría ser resultado de la buena interacción puente de hidrógeno entre los WBPU5 con la CNC que reduciría la adherencia con el sustrato.

Por otro lado, cuando se llevó a cabo el ensayo *Tape Test* sobre los recubrimientos sin agregado de CNC ambos presentaron un comportamiento **5B**. Mientras que la clasificación de la adhesión para los recubrimientos con un 5 % de CNC resultó ser **4B**, pequeñas escamas del revestimiento se desprenden en las intersecciones: menos del 5% del área está afectada.

WBPU4/CNC10 presentó una menor performance de adhesión al sustrato que WBPU5/CNC10, resultado que puede también verse afectado por la etapa de incisión de los recubrimientos. Como se mencionó con anterioridad, el primero de los compuestos presenta una mayor dureza y una menor ductilidad, haciendo que al realizar los cortes a 90° con respecto a los primeros el material luego de su fractura inicial se vuelva a romper haciendo que se desprenda más volumen de recubrimiento.

Tabla 6.7 Aspecto de los recubrimientos luego de los ensayos de *Knife Test* y *Tape Test* *

			Antes y Después del <i>Tape Test</i>	
			CNC5	CNC10
0 %	5 %	10 %		
WBPU4				
WBPU5				

*Imágenes tomadas utilizando un polarizador en el lente de la cámara con la finalidad de disminuir la reflexión de la superficie

Conclusiones parciales

- ✓ Se llevó a cabo un estudio preliminar de la aplicación como recubrimientos de los materiales desarrollados a partir de la utilización de aceite de ricino, ácido tartárico y nanocristales de celulosa como recursos biomásicos.
- ✓ Se determinó que el agregado de CNC a las dispersiones de WBPU aumenta la viscosidad de las suspensiones, haciendo que se alcancen valores de viscosidad comparables a los valores informados para un PU sintético (WBPU4 con 5 % p/p CNC). Cabe mencionar que se desconoce la formulación del PU sintético que podría contener algún material de carga u otros aditivos.
- ✓ La mojabilidad de los sustratos frente al diiodometano resultó mayor que la del agua, por lo tanto la superficie tiene una mayor afinidad por los solventes no polares.
- ✓ A partir de los ensayos de nanoindentación se confirmó la mayor flexibilidad del WBPU5 comparado con el recubrimiento a base de WBPU4, resultado de la inclusión de PCL a la formulación, resultado correlacionado con el estudio de los films de dichos PUs mediante ensayos de tracción.
- ✓ Se encontró que los recubrimientos formulados con la inclusión de CNC a los WBPUs conllevaron a superficies más resistentes a la penetración (mayor dureza) y que este efecto fue mayor para la serie de compuestos WBPU5, probablemente efecto de la mayor compatibilidad de este PU con CNC como se enunció en el **Capítulo 5**.
- ✓ Las curvas de carga-profundidad de la serie de compuestos formuladas no presentaron discontinuidades, que podrían deberse a falla por despegue o delaminación del recubrimiento, lo que indica una buena adhesión a escala microscópica de los WBPUs al sustrato. A escala macroscópica, se determinó que la serie WBPU5 presenta mejor adhesión que la serie WBPU4 y que el efecto de adición de CNC (concentración de 10 % p/p) desmejora esta propiedad.

Referencias

- 1 A. Deka and N. Dey, *J. Coatings Technol. Res.*, 2013, **10**, 305–315.
- 2 H. huan Zhang, R. Niu, X. bing Guan, D. hua Xu and T. fei Shi, *Chinese J. Polym. Sci. (English Ed.)*, 2015, **33**, 1750–1756.
- 3 DURASEAL, Waterbased Polyurethane, <http://www.duraseal.com/products/finishes/water-based-polyurethane/>, (accessed 15 December 2017).
- 4 G. Fortunato, T. Zimmermann, J. Lübben, N. Bordeanu and R. Hufenus, *Macromol. Mater. Eng.*, 2012, **297**, 576–584.
- 5 W. C. Oliver and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.*, 1992, **7**, 1564–1583.
- 6 J. M. Antunes, J. V. Fernandes, N. A. Sakharova, M. C. Oliveira and L. F. Menezes, *Int. J. Solids Struct.*, 2007, **44**, 8313–8334.
- 7 A. Santamaria-Echart, L. Ugarte, C. García-astrain, A. Arbelaiz, M. A. Corcuera and A. Eceiza, *Carbohydr. Polym.*, 2016, **151**, 1203–1209.
- 8 S. J. Bull, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 2005, **38**, R393–R413.
- 9 D. Cai, J. Jin, K. Yusoh, R. Rafiq and M. Song, *Compos. Sci. Technol.*, 2012, **72**, 702–707.
- 10 K. Yusoh, J. Jin and M. Song, *Prog. Org. Coatings*, 2010, **67**, 220–224.
- 11 B. J. Briscoe, L. Fiori and E. Pelillo, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 1998, **31**, 2395–2405.
- 12 B. Du, O. K. C. Tsui, Q. Zhang and T. He, *Langmuir*, 2001, **17**, 3286–3291.
- 13 H. Ghermezcheshme, M. Mohseni and H. Yahyaei, *Tribol. Int.*, 2015, **88**, 66–75.
- 14 G. Rivero, Universidad Nacional de Mar del Plata, 2013.
- 15 J. Menk, *Nanoindentation Mater. Sci.*, , DOI:10.5772/50002.
- 16 J. Malzbender, J. M. J. den Toonder, A. R. Balkenende and G. de With, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, 2002, **36**, 47–103.
- 17 B. Bhushan, B. K. Gupta and M. H. Azarian, *Wear*, 1995, **181–183**, 743–758.
- 18 S. C. Bellemare, M. Dao and S. Suresh, *Mech. Mater.*, 2008, **40**, 206–219.
- 19 *ASTM Stand. D6677 - 01*, 2001, 1–2.
- 20 *ASTM Stand. - D3359 - 09*, 2013, 1–7.

CAPITULO 7

CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJO FUTURO

Conclusiones Generales

Durante el transcurso de esta tesis se desarrollaron películas y recubrimientos compuestos formulados a partir de WBPU de distintas características reforzados con diferentes tipos de nanocelulosas con el objetivo último de lograr materiales con un alto contenido de derivados de la biomasa y con propiedades ajustables según la formulación elegida. Este objetivo general fue alcanzado, si bien como se detalla a continuación, el trabajo puede y debería ser continuado para alcanzar mejores propiedades finales y de procesamiento.

Los WBPU pueden formularse a partir de precursores con origen en la biomasa, lo que permite reducir la huella de CO₂ y la emisión de compuestos orgánicos volátiles. Mediante el control de las variables del proceso se puede ajustar el tamaño de las partículas de PU y el pH de la dispersión lo que permite obtener dispersiones muy estables: ensayos de centrifugación no dieron como resultado la sedimentación de partículas y además las dispersiones almacenadas mantuvieron su estabilidad durante un período de observación de al menos dos años. En una primera instancia, se reemplazó un diol sintético basado en petróleo (PCL), por un diol obtenido a partir de aceite de ricino. La estructura molecular del diol utilizado como reemplazo tiene un efecto directo sobre las propiedades tanto mecánicas como térmicas. Adicionalmente, se estudió el envejecimiento del PU obtenido a partir de PCL, producido por la cristalización de la misma a lo largo del tiempo. Esta cristalización mejora las propiedades dinámico mecánicas del PU sintetizado pero hace que el material ya no sea transparente. Se puede concluir por consiguiente, que es muy importante conocer este cambio del material ya que si bien las propiedades mecánicas mejoran, la opacidad aumenta lo que puede delimitar el tipo de aplicaciones para este material. Se encontró además, que el PU obtenido a partir de un diol derivado de un aceite natural presenta mejores propiedades mecánicas a temperatura ambiente y mejores propiedades dinámico-mecánicas en todo el rango de temperaturas estudiadas, sin presentar envejecimiento.

A lo largo del estudio fue posible sintetizar WBPU usando el aceite de ricino como polioli de origen natural sin modificaciones previas, mediante el ajuste controlado de la formulación de partida. Esta requiere del exceso de NCO (difuncional) para evitar la gelación prematura del PU.

En primera instancia, se sintetizaron matrices a partir de aceite de ricino y de ácido dimetilolpropiónico (DMPA), comúnmente utilizado para la síntesis de este tipo de polímeros, desarrollando materiales con un 38 % p/p de contenido biogénico en el WBPU. En pos de reemplazar el DMPA se utilizó el ácido tartárico (TA), derivado de la biomasa, llegando así a un 43 % p/p de componentes provenientes de los recursos naturales.

El análisis por FTIR de la síntesis de los WBPU-TA llevó a la conclusión de que la incorporación a la cadena polimérica del TA se produce mediante dos vías (reacción de OHs alcohólicos y del grupo ácido), resultados no informados con anterioridad en la comunidad académica para el caso de los WBPU.

Los WBPU sintetizados a partir de DMPA presentan una T_g mayor a la temperatura ambiente, por lo que resultaron materiales frágiles. El reemplazo del ácido por TA produjo una menor temperatura de transición vítrea pero aun así estos materiales presentan comportamiento frágil durante la manipulación. Debido a esto, se decidió incorporar a la matriz el PCL-diol con la finalidad de obtener materiales que puedan manipularse sin quebrarse. Este último WBPU formulado, presentó una menor T_g y los ensayos de tracción mostraron que la película es menos frágil, lo que permite mejorar su manipulación y consecuentemente la repetitividad de los resultados en los ensayos. Se estudió la diferencia de estabilidad térmica de los WBPU y se encontró que a bajas temperaturas los WBPU basados en TA resultaron ser menos estables. Esto es atribuido a la menor estabilidad de las sales de TA-TEA frente a las de DMPA. Sin embargo, a altas temperaturas la tendencia es la inversa.

De los resultados obtenidos en cuanto a los nanorefuerzos utilizados, se puede concluir que es posible estandarizar la síntesis de nanocelulosa para obtener nanocristales con una distribución de tamaños experimentalmente repetible. La estabilidad térmica de los CNC es menor que la de los otros refuerzos, CB y MFC, debido a que en su obtención se utiliza ácido sulfúrico, y esto da como resultado grupos sulfatos en la superficie de los nanocristales que disminuye la estabilidad térmica.

Se formularon materiales compuestos a partir de los WBPU y los refuerzos de celulosa. Se analizó el efecto de la incorporación de celulosa microfibrilar en los WBPU sintetizados a partir de dioles y se encontró que la celulosa interacciona en mayor medida con el PU basado en PCL, induciendo la cristalización de los segmentos del diol precursor. Los resultados permiten concluir que la celulosa actúa como agente de la nucleación. Las propiedades de los materiales compuestos mejoraron con la inclusión de bajos porcentajes de celulosa (1 y 2 % p/p de refuerzo en el material final) y se lograron obtener materiales transparentes para las series de compuestos formulados con PCL y CO1.

Se analizó la potencialidad de la celulosa bacterial para formular materiales compuestos a partir de una matriz basada en aceite de ricino y DMPA (WBPU3), y se comparó el desempeño de este material con un material compuesto con nanocristales de celulosa como refuerzo. Esta comparación llevó a la conclusión de que si bien el agregado de CB al WBPU produce una mejora mayor en la performance que la adición de CNC, la incorporación del primer

refuerzo es más difícil de controlar. Este proceso depende de la película de CB generada por las bacterias y del contenido de agua que puede variar en esas películas lo que hace más difícil ajustar la concentración en el film compuesto.

Se estudiaron los materiales compuestos formulados con CNC y las matrices sintetizadas con TA y aceite de ricino. Se introdujo la utilización de luz polarizada, un método macroscópico y simple, para verificar la distribución de los nanocristales de celulosa en el film. A una concentración de 2 % p/p de CNC en los films, el material compuesto presenta el comportamiento de un gel, debido a la red interconectada de nanocristales de celulosa lo que fue verificado a partir de ensayos en DMA en barrido en frecuencia. Este comportamiento, también se verificó a partir de los ensayos de inmersión del film en agua en donde los materiales compuestos presentaron mayor cohesión que los materiales sin refuerzo.

La factibilidad del uso de los materiales desarrollados como recubrimientos se analizó a partir de ensayos específicos. Se utilizó la técnica *dip-coating* para aplicar sobre un sustrato metálico los WBPU basados en TA, y sus suspensiones con 5 y 10 % de CNC en peso. Se pudo comprobar que el WBPU4 reforzado con un 5 % p/p de CNC presenta similar viscosidad a la de una formulación sintética apta para ser aplicada con pincel.

A partir de los ensayos de nanoindentación se confirmó la mayor flexibilidad del WBPU-TA modificado con PCL, verificando así que la inclusión de dicho diol produce en el WBPU el efecto deseado. Por otro lado, los recubrimientos formulados con CNC presentaron un aumento en la dureza del material para ambas series de compuestos, pero en mayor medida para el WBPU-TA-PCL, debido a la mayor interacción de los CNC con el diol. La adhesión de los materiales a escala microscópica fue muy buena de acuerdo a los ensayos de nanoindentación que presentaron curvas continuas y a los ensayos macroscópicos cualitativos de adhesión, *knife test* y *tape test*. La serie de materiales WBPU-TA-PCL tienen mejor adherencia al sustrato. Sin embargo, cuando el porcentaje de CNC es del 10 % p/p esta propiedad disminuye para ambas series de recubrimientos, aunque por otro lado la dureza del recubrimiento aumenta y el coeficiente de fricción disminuye.

Globalmente, se puede concluir que es potencialmente posible obtener WBPU a partir de aceite de ricino sin modificar y que sus propiedades pueden ser ajustadas variando la formulación de la matriz y/o el aumento del contenido de refuerzo. El agregado de CNC es favorable para controlar la viscosidad de la dispersión de partida, aumentar la dureza del recubrimiento y reducir el coeficiente de fricción. Por otro lado, los films y recubrimientos son afectados en ambientes de alta humedad lo que limita los potenciales usos. Finalmente, este trabajo ha sido un primer acercamiento al tema que es rico y abre caminos a mejoras como se discute en la siguiente sección.

Trabajo futuro

Para que los materiales compuestos desarrollados puedan evolucionar hacia la aplicación concreta de los mismos se propone el siguiente trabajo a futuro:

- Facilitar la aplicación de los recubrimientos en los sustratos, por ejemplo utilizando WBPUs con menor viscosidad, de forma que puedan aplicarse como *spray* sobre las superficies.
- Mejorar el conocimiento de la distribución de partículas de PU y CNC durante la evaporación del agua en el proceso de casting. Para ello se podrían estudiar las dispersiones formadoras y los films obtenidos, a partir de ensayos de SAXs. (un trabajo que ya se ha iniciado en el grupo)
- Ensayos adicionales podrían llevarse a cabo en cuanto a la resistencia de los materiales frente a la inmersión en diferentes solventes o soluciones.
- Además, podrían evaluarse los recubrimientos en cuanto a su capacidad de reducir/ralentizar la corrosión de un sustrato metálico.
- Adicionalmente, podría estudiarse el efecto de adición de otros materiales de refuerzo a los recubrimientos con la finalidad de mejorar diferentes propiedades de los mismos. Por ejemplo, podrían incorporarse nanoarcillas en pos de continuar con el concepto de utilizar materiales naturales, para aumentar la dureza de los recubrimientos y mejorar su comportamiento al fuego.
- Otro estudio que podría derivarse de la presente tesis es la aplicación de los recubrimientos en diferentes tipos de sustratos, como por ejemplo en maderas y analizar así la aplicación de un recubrimiento con alto grado de materiales biogénicos en un sustrato derivado de la biomasa.
- En cuanto a la utilización de estos materiales poliméricos con otras viscosidades, también podría analizarse la utilización de los mismos a una mayor viscosidad, lo que permitiría aplicarlos como material adhesivo con alto porcentaje de carbono de la biomasa. En este sentido, algunos ensayos preliminares como adhesivos de madera han sido auspiciosos.
- Finalmente, y para cerrar el concepto de materiales amigables con el medio ambiente, se podría estudiar la degradabilidad de los materiales en suelo y determinar el grado de contaminación que los productos de degradación ocasionan en el medio ambiente y que se prevé será menor que el producido por PUs sintéticos.

DESARROLLO ACADÉMICO

Los trabajos llevados a cabo durante la presente tesis se desarrollaron desde el mes Abril de 2013 hasta Marzo de 2018.

Cursos de posgrado

- Estrategias de Selección de materiales. Dictado por Dra. Claudia Vallo y Dra. Josefina Ballarre (UNMdP)
- Liderazgo y responsabilidad social. Dictado por Lic. Juan Pablo Grammatico e Ing. Juan Belmonte (UNMdP)
- Coloides y nanotecnología. Dictado por Prof. Dr. M. Arturo López-Quintela (Universidad de Santiago de Compostela, España)
- Polímeros biodegradables y biocompuestos. Dictado por Dra. Vera Álvarez y Dra. Viviana Cyras (UNMdP)
- Introducción a la Reología: Viscoelasticidad de líquidos, sólidos y suspensiones. Dictado por Dr. Mirta I. Aranguren (UNMdP)
- Procesamiento de polímeros reactivos. Dictado por Dra. Vera Álvarez y Ms. Sc. María Marta Reboredo (UNMdP).
- Introducción al análisis por Difracción de Rayos X. Dictado por Dr. Pablo Botta (UNMdP).
- Nanocompuestos poliméricos. Dictado por Dra. Agnieszka Tercjak - Univ. País Vasco UPV/EHU, San Sebastián.
- Introducción a la Microscopía Electrónica. Dictado por Ing. José Vilá (UNMdP).
- Cerámicos. Dictado por Dr. Pablo Botta (UNMdP).
- Polímeros. Dictado por Dra. Liliana Manfredi y Dr. Pablo Stefani (UNMdP).
- Metales. Dictado por Dr. Juan Masone y Dr. Roberto Boeri (UNMdP)

Publicaciones

Hormaiztegui, V.¹, Mucci, V. L.¹, Santamaria-Echart, A.², Corcuera, M. A.², Eceiza, A.², & Aranguren, M. I. ¹(2016). **Waterborne polyurethane nanocomposites based on vegetable oil and microfibrillated cellulose**, Journal of Applied Polymer Science. 44207, 1–12. <http://doi.org/10.1002/app.44207>

¹'Ecomaterials' Division, Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP) –Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Juan B. Justo 4302. 7600, Mar del Plata (**Argentina**)

²'Materials + Technologies' Group, Chemical & Environmental Engineering Dep., Engineering College of Gipuzkoa, University of the Basque Country UPV/EHU, Pza. Europa 1. 20018, Donostia-San Sebastian (**Spain**)

Mondragon, G.¹, Santamaria-Echart, A.¹, **Hormaiztegui M.E.V.²**, Arbelaiz, A.¹, Peña-Rodriguez, C.¹, Mucci, V.², Corcuera, M.¹, Aranguren M.I.², Eceiza A.¹. **Nanocomposites of waterborne polyurethane reinforced with cellulose nanocrystals from sisal fibres**. Journal of Polymers and the Environment. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1089-z>.

¹'Materials + Technologies' Group, Chemical & Environmental Engineering Dep., Engineering College of Gipuzkoa, University of the Basque Country UPV/EHU, Pza. Europa 1. 20018, Donostia-San Sebastian (**Spain**)

²'Ecomaterials' Division, Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP) –Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Juan B. Justo 4302. 7600, Mar del Plata (**Argentina**)

En revisión:

Hormaiztegui, V., Aranguren M., Mucci, V. **Synthesis and characterization of a waterborne polyurethane made from castor oil and tartaric acid**, European Polymer Journal. *Enviado mayo de 2017*

'Ecomaterials' Division, Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP) –Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Juan B. Justo 4302. 7600, Mar del Plata (**Argentina**)

En proceso de escritura:

Hormaiztegui, V., Marin, D., Stefani, P., Mucci, V., Aranguren M. **Comparing the Reinforcing Ability of Bacterial Cellulose and Cellulose Nanocrystals in a waterborne polyurethane based on castor oil**,

'Ecomaterials' Division, Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP) –Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Juan B. Justo 4302. 7600, Mar del Plata (**Argentina**)

Hormaiztegui, V., Mucci, V., Aranguren M. **Coatings prepared from waterborne polyurethane dispersions obtained from castor oil and a bio-based acid reinforced with cellulose nanocrystals**

'Ecomaterials' Division, Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP) –Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Juan B. Justo 4302. 7600, Mar del Plata (**Argentina**)

Presentaciones en reuniones científicas

PPES 2017

Plastics Processing Exhibition & Summit 2017 - www.plasticsprocessing-expo.com

Bangkok, Thailand / 14 al 16 Diciembre de 2017

Presentación de POSTER: *Castor oil waterborne polyurethanes from a biobased carboxylic acid* - María E.V. Hormaiztegui, Verónica L. Mucci and Mirta I. Aranguren

SAP 2017

XI Simposio Argentino de Polímeros - <http://sap2017.congresos.unc.edu.ar/>

Los Cocos – Córdoba – Argentina / 18 al 20 de octubre de 2017

Presentación de POSTER: *Waterborne polyurethanes coatings based on bioresources and modified with cellulose nanocrystals* – María E.V. Hormaiztegui, Verónica L. Mucci and Mirta I. Aranguren

NANO 2017

XVII Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados.

http://fisica.cab.cnea.gov.ar/nano2017/images/figuras/XVII_Encuentro_de_Superficies_y_Materiales_Nanoestructurados_libro_de_resumenes_version_Completa.pdf

San Carlos de Bariloche – Río Negro – Argentina / 22 al 24 de mayo de 2017.

Presentación de POSTER: *Síntesis y caracterización de nanopartículas de poliuretanos de base acuosa basados en biorecursos*- María E.V. Hormaiztegui, Verónica L. Mucci y Mirta I. Aranguren

SAM 2016

Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales - 16º SAM CONAMET

Córdoba – Córdoba – Argentina / 22 al 25 de noviembre de 2016

Presentación ORAL: *Síntesis de poliuretanos de base acuosa y sus nanocompuestos a partir de aceite vegetal y nanocristales de celulosa* - María E.V. Hormaiztegui, Verónica L. Mucci y Mirta I. Aranguren

SLAP 2016

XV Simposio Latinoamericano de Polímeros – XIII Congreso Iberoamericano de Polímeros

Cancún – Riviera Maya – México / 23 al 27 de octubre de 2016

Presentación de POSTER: *Composite of waterborne polyurethane from vegetable oil and nanocellulose* - María E.V. Hormaiztegui, Diana Marin, Mirta I. Aranguren, Pablo Stefani y Verónica L. Mucci

NANO 2016

XVI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados -

<http://nano2016.df.uba.ar/>

Capital Federal – Buenos Aires – Argentina / 11 al 13 de mayo de 2016.

Presentación de POSTER: *Nanocristales de celulosa como refuerzo de un biopoliuretano de base acuosa* - María E.V. Hormaiztegui, Juan M. Buffa, Verónica L. Mucci y Mirta I. Aranguren

BIOPOLI 2015

II Workshop on Bio-degradable Polymers and Biocomposites and III Workshop BIOPURFIL, Bio-based Polyurethane Composites with Natural Fillers
Capital Federal – Buenos Aires – Argentina / 11-13 de noviembre de 2015.
Presentación de POSTER: *Castor oil-based waterborne polyurethane composites reinforced with cellulose nanocrystals* – María E.V. Hormaiztegui, Mirta I. Aranguren and Verónica L. Mucci

SAP 2015

XI Simposio Argentino de Polímeros - <http://www.unl.edu.ar/sap2015/>
Santa Fe – Santa Fe – Argentina / 20 al 23 de octubre de 2015
Presentación de POSTER: *Synthesis and characterization of waterborne polyurethane dispersions and films from castor oil* – María E.V. Hormaiztegui, Verónica L. Mucci and Mirta I. Aranguren

JIM 2015

5to Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales
Tandil – Buenos Aires – Argentina / 1 y 2 de octubre de 2015
Presentación de POSTER: *Compuestos de poliuretanos de base acuosa bio-nanoreforzados* – María E.V. Hormaiztegui

VI International Conference on Science and Technology of Composite Materials. (COMAT)

Buenos Aires – Argentina / 8-9 may 2015
Presentation of POSTER: *Composite of waterborne polyurethane reinforced with microfibrillated nanocellulose*. Hormaiztegui, M.; Mucci, V.; Corcuera, M.; Eceiza, A. Aranguren, M.

14th International Congress on Science and Technology of Metallurgy and Materials SAM – CONAMET

Santa Fe – Argentina / 21- 24 October 2014
Presentation of POSTER: *Preparation of waterborne polyurethanes from natural oils*. Hormaiztegui, M.E.V.; Mucci, V.; Aranguren, M.

5° Workshop Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry, ECLIPSE Workshop, BIOPURFIL Workshop

Department of Chemical and Environmental Engineering – University of the Basque Country - <http://www.ehu.es/en/web/5thworkshopgreenchemistry-nanotechnologies/>
Donostia-San Sebastián – Spain / 9-11 July 2014
Presentation of POSTER: *Nanocomposites of waterborne polyurethane reinforced with cellulose nanocrystals* –María Eugenia Victoria Hormaiztegui, Verónica Mucci, Arantxa Eceiza y Mirta Aranguren

1° Workshop de Polímeros Biodegradables y Biocompuestos - BioComp
INTEMA- CONICET -Facultad de Ingeniería UNMdP, Mar del Plata -
<http://intema.gob.ar/biocomp/index.html>

5 y 6 de diciembre de 2013

Presentación de POSTER: *Nanocristales de celulosa: caracterización y modificación química* –María Eugenia Victoria Hormaiztegui, Juan Buffa, Mirta Aranguren y Verónica Mucci

X SIMPOSIO ARGENTINO DE POLIMEROS

Simposio - <http://www.sap2013.com.ar/>

Ciudad Autónoma de Buenos Aires / 28 al 30 de agosto de 2013

Presentación de POSTER: *Síntesis y modificación superficial de nanofibras de celulosa* – Juan Buffa, María Eugenia Victoria Hormaiztegui, Verónica Mucci y Mirta Aranguren
