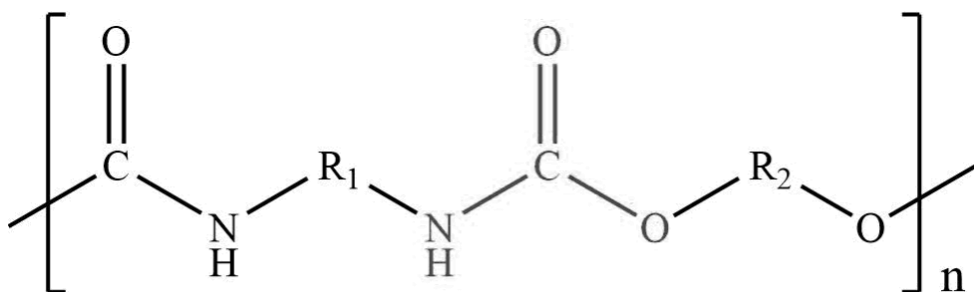


Estudi i optimització de la síntesi d'un recobrint de poliuretà (PU) d'altres prestacions



TREBALL DE FI DE GRAU

GRAU DE QUÍMICA



Estudiant: Neus Isidro Gómez

Dirigit per: Dr. Gerard Lligadas

Abril-Maig 2019

Índex

Resum	4
Summary	4
1. Introducció	5
1.1. Breu història ¹⁻⁴	5
1.2. Reactivitat del grup isocianat ^{1,5}	5
1.3. Dos mètodes per preparar poliuretans:.....	7
2. Objectius	8
3. Procediment experimental.....	9
3.1. Procediment general de la reacció	9
3.1.1. Control qualitatiu durant el procés de síntesi.....	10
3.1.2. Control quantitatiu durant el procés de síntesi	11
3.2. Variacions del procediment general per tal d'assolir els objectius	12
3.2.1. Experiments per canviar l'aspecte final del producte (coloració).....	12
3.2.2. Experiments per canviar el solvent	13
3.2.3. Experiments per canviar una de les matèries primeres	14
3.2.4. Experimentació per estudiar la reproductibilitat del procés de síntesi.....	14
3.3. Caracterització: Proves per avaluar les propietats	15
3.3.1. Avaluació propietat antigrafiti	15
3.3.2. Resistència al ratllat	16
3.3.3. Resistència als solvents.....	16
3.3.4. Resistència a agents de tacat	16
3.3.5. Estabilitat del producte - canvi en la coloració	16
3.3.6. Test d'hidrofòbia.....	16
3.3.7. Test d'oleofòbia	16
3.3.8. Anàlisi d'una de les mostres per TGA.	17
4. Resultats i discussió.....	17
4.1. Resultats experimentals del procés de síntesi	17
4.1.1. Resultats canvi de l'aspecte final del producte	17
4.1.2. Resultats canvi del solvent.....	21
4.1.3. Resultats canvi matèries primeres.....	25
4.1.4. Resultats estudi de la reproductibilitat del procés.....	27
4.2. Resultats propietat antigrafiti	30
4.3. Resultats resistència al ratllat.....	31
4.4. Resultats propietats resistència als solvents	31

4.5.	Resultats propietats agents de tacat.....	31
4.6.	Resultats estabilitats dels productes sintetitzats	32
4.7.	Resultats del test d'hidrofòbia.....	37
4.8.	Resultats del test oleofòbia	38
4.9.	Resultats del TGA.....	39
5.	CONCLUSIONS.....	43
6.	REFERÈNCIES	47

Resum

Els poliuretans s'han convertit en un dels elements més utilitzats per diferents tipus d'indústries degut a la seva adaptabilitat. En aquest mig segle han passat de ser un substitutiu del cautxú a ser un element de múltiples utilitats com adhesius, pintures, fibres tèxtils, components d'automoció...

Aquest treball es centrarà en un recobriments de poliuretà per a ús industrial d'altres prestacions, per això partirem d'un producte elaborat per l'empresa EcopolTech amb característiques hidrofòbiques, oleofòbiques, antigrafiti i antibrutícia.

L'objectiu principal serà dotar al producte d'una millora en l'aspecte final, estudiar les possibles variacions que deriven de la substitució de matèries primeres i de solvents. Per últim, s'estudiarà la viabilitat de l'escalat industrial del producte.

Summary

Polyurethanes have become one of the most used elements for different types of industries due to their adaptability. In this half century they have gone from being a rubber replacement to be an element of multiple utilities such as adhesives, paintings, textile fibers, automotive components ...

This work will focus on a high-performance polyurethane coating for industrial use, so we will start from a product made by the EcopolTech company with hydrophobic, oleophobic, anti-graffiti and anti-dirt characteristics.

The main objective will be to provide the product with an improvement in the final aspect, to study the possible variations that derive from the substitution of raw materials and solvents.

Lastly, viability of the product's industrial scaling will be studied.

1. Introducció

1.1. Breu història¹⁻⁴

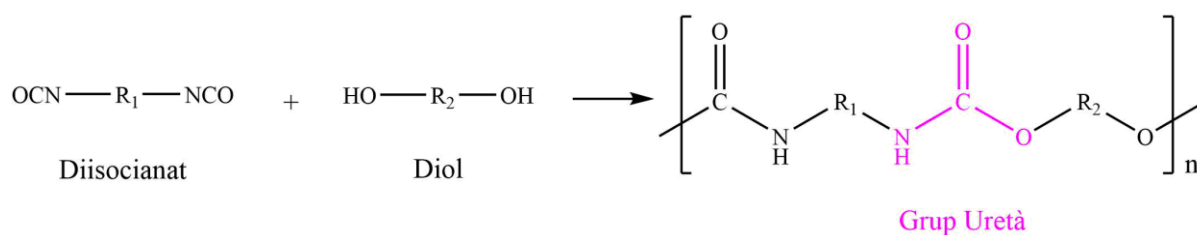
Els poliuretans van ser descoberts per primera vegada l'any 1937 per Otto Bayer i col·laboradors fent servir diisocianats alifàtics i glicols. Cap a finals dels anys 40 els poliuretans es van establir i consolidar en el mercat principalment com a elastòmers i materials escumats. El seu desenvolupament es va alentir a causa de l'esclat de la Segona Guerra Mundial, tot i que això no va ser un obstacle per a que el seu ús generalitzat fos en aquesta època, donat que s'utilitzava com a substitut del cautxú, una matèria cara i difícil d'obtenir.

També durant aquest temps es van desenvolupar altres aplicacions com a recobriments, acabats d'avió i teixits. Als anys 50 s'utilitzaven com a adhesius, escumes rígides i més endavant també com a escumes flexibles.

Avui en dia, aquesta indústria està molt diversificada, ja que aquest tipus de material és possible trobar-lo en tots els aspectes de la nostra vida quotidiana. Des d'adhesius, pintures, fibres tèxtils, embalatges, components d'automoció, recobriments en la indústria de la construcció, entre altres.

1.2. Reactivitat del grup isocianat^{1,5}

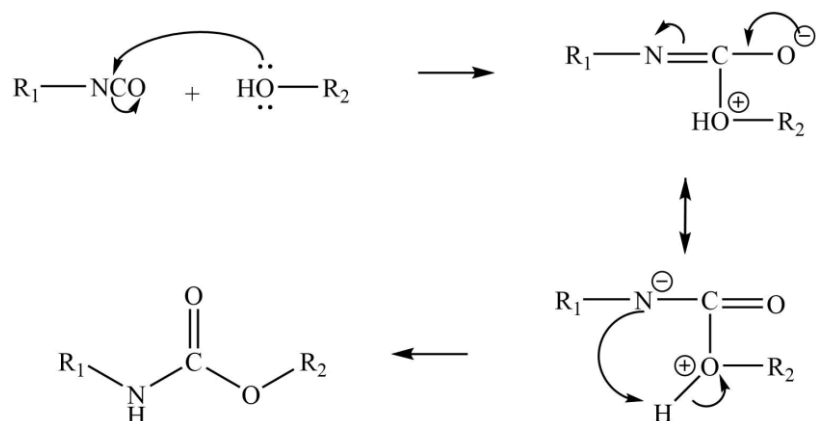
Els poliuretans són polímers on l'estructura de la cadena principal està composta per la repetició de grups uretà (Esquema A), mitjançant la reacció entre (poli)isocianats i poliols, en presència (o no) d'allargadors de cadena, catalitzadors i altres additius¹.



Esquema A Reacció entre un diisocianat i un diol, formació de poliuretà secundari. Extret de la referència 1

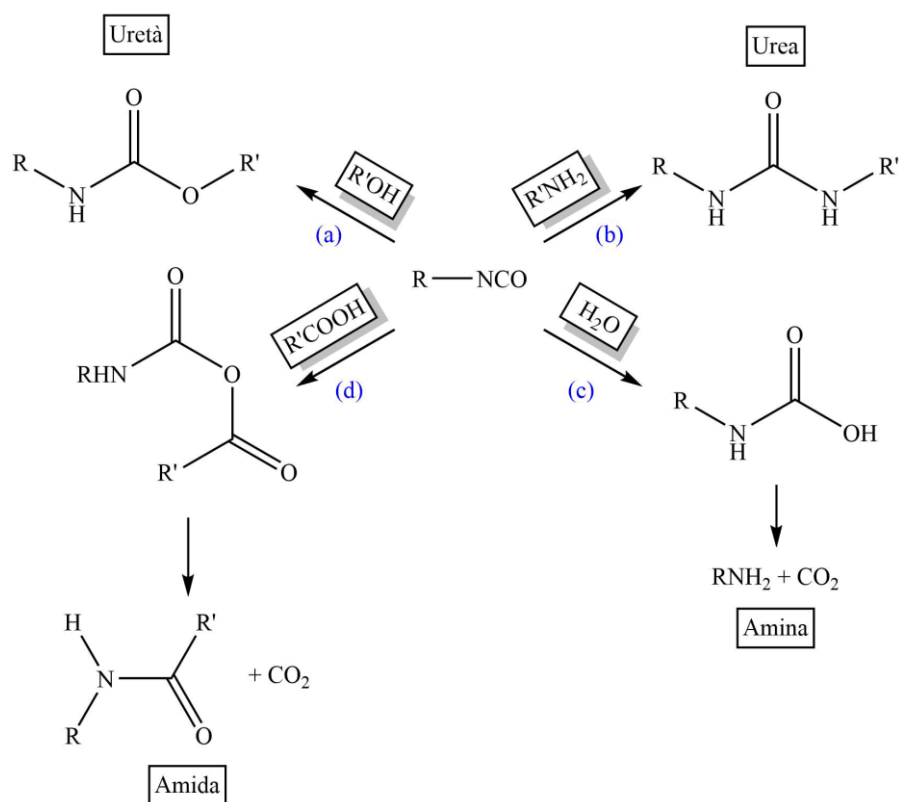
La seva estructura està formada per segments de cadena rígids i altres de flexibles, per la qual cosa ofereixen elevada resistència mecànica i a l'abrasió, així com duresa.

La reacció del grup isocianat, R-N=C=O, succeeix via addició sobre el doble enllaç C=N amb grups nucleòfils que contenen àtoms d'hidrogen actius, per donar productes d'addició. En l'Esquema B es pot veure el mecanisme de reacció entre un alcohol i un isocianat.



Esquema B Mecanisme reacció entre un isocianat i un alcohol. Extret de la referència 5.

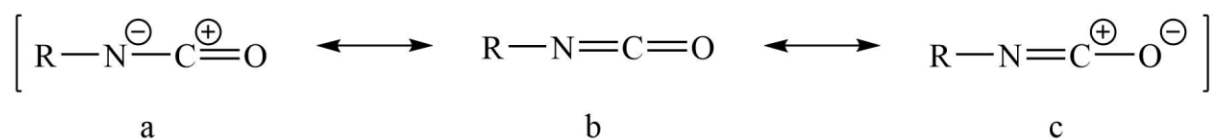
L'electronegativitat de l'oxigen i del nitrogen provoquen que l'àtom de carboni sigui fortament electròfil, i per tant sigui susceptible de reaccionar amb grups nucleòfils tals com l'aigua, alcohols, amines o àcids, tal com es pot veure en l'esquema següent (Esquema C).



Esquema C Reaccions d'addició primària d'isocianat amb (a) alcohol, (b) amina, (c) aigua i (d) àcid carboxílic. Extret de la referència 1.

Si el grup R del grup isocianat és un grup acceptor d'electrons, la reactivitat del grup isocianat augmenta, mentre que si R és un grup donador d'electrons, la reactivitat es veu reduïda. Un isocianat aromàtic és més reactiu que un isocianat alifàtic pel fet que la forma ressonant **a** en

l'Esquema D, pot deslocalitzar la càrrega a través de l'anell aromàtic. Gràcies a això, el N retira més densitat electrònica i fa augmentar el caràcter electròfil del C, augmentant així la seva reactivitat.



Esquema D Estructures ressonants del grup isocianat. Extret de la referència 1 i 5.

La reactivitat també es veu afectada per efectes estèrics, tant en el grup isocianat com en el grup nucleòfil que conté un hidrogen actiu, a major efecte estèric menor reactivitat del grup isocianat.

1.3. Dos mètodes per preparar poliuretans:

Cal destacar que es treballa sota atmosfera inert, en absència d'aigua, per evitar la reacció d'aquesta amb els grups d'isocianat. A més a més, es treballa per sota dels 100°C per evitar la formació d'al·lofanats.

- En una etapa^{2,5}

Amb aquest mètode, tots els reactius (poliol, isocianat, allargador de cadena, possibles additius) són afegits al reactor a la vegada. Des d'un inici tots els reactius estan en el medi de reacció alhora, de tal manera que l'isocianat pot reaccionar amb qualsevol component de la barreja. Depenent de les estructures i reactivitats de cada compost, l'isocianat reaccionarà preferentment amb uns i no amb els altres donant així reaccions competitives.

Els allargadors de cadena solen ser compostos de baix pes molecular, que contenen grups hidroxils primaris, amines alifàtiques primàries o secundàries, que tenen una elevada reactivitat, envers els grups isocianats, respecte dels altres compostos afegits prèviament. Això provoca la formació de segments durs amb llargada aleatòria, alguns més llargs que altres, que sense tenir un control ocasionen que l'estructura de la cadena final no estigui definida en aquest cas. Tant és així, que en l'estructura no es pot trobar només segments de poliuretà, sinó també grups èter i èster derivats dels poliols, grups urea, biurets, etc.

- En dues etapes^{2,5}

Aquest mètode, conegut també com el mètode del prepolímer, es duu a terme en diferents etapes. Primerament el poliol d'elevat pes molecular reacciona amb l'isocianat (generalment en excés), per formar un prepolímer amb grups NCO lliures terminals. La concentració de NCO lliures en el prepolímer, ens ve donada per la relació NCO:OH i un cop preparat, es fa

reaccionar, en la segona etapa, amb els allargadors de cadena compostos que tenen hidrògens actius en les seves estructures, com diols o diamines per exemple.

Aquesta segona etapa té per objectiu enllaçar les diferents cadenes d'alt pes molecular entre elles, i augmentar la mida dels segments rígids de poliuretà. Conèixer i controlar la relació molar NCO:OH dels reactius ajuda a controlar la mida de l'estructura final.

Aquest últim mètode és el que s'utilitza en el procés de síntesi d'aquest treball.

2. Objectius

L'objectiu d'aquest treball és estudiar i optimitzar la síntesi d'un recobriments de poliuretà en base solvent amb propietats hidrofòbiques, oleofòbiques, antigrafiti i antibrutícia. Aquest producte s'utilitza com a recobriments d'altres prestacions en el sector industrial de la construcció, per exemple com a recobriments de parets exteriors.

Es proposen diversos objectius a causa de les necessitats existents relacionades amb aquest producte.

- Millora de l'aspecte final del producte (coloració).
- Estudi i canvi del solvent del producte final. Amb aquest objectiu es duran a terme diferents proves per substituir el solvent actual per un de nou.
- Canvi d'una de les matèries primeres del procés de síntesi. Es vol intentar canviar un dels components principals del procés i per tant es vol realitzar un estudi de la viabilitat de fer-ho.
- Estudi de la reproductibilitat del procés de síntesi. Dintre d'aquest objectiu es plantejaran proves d'escalat del producte.

3. Procediment experimental

3.1. Procediment general de la reacció

Es duu a terme la síntesi d'un polímer de poliuretà format a partir d'un polifluorodiol i diisocianat. Els reactius de partença del producte inicial són els següents:

- Polifluorodiol (reactiu polimèric) (F-1)
- Diisocianat
- Solvent
- Diol (A-10)
- Aminosilà 1 (SIL-11)
- N-metil-2-pirrolidona (NMP) (D-20-A)
- Aminosilà 2 (SIL-10)

Per tal d'assolir els objectius proposats, són planificats diversos experiments, de tal manera que són identificats com:

- Utilització de 2 diisocianats: diisocianat 1 cicloalifàtic (I-01-A), diisocianat 2 alquilaromàtic (I-50).
- Utilització o no utilització de la NMP (D-20).
- Utilització de 2 solvents: solvent 1 volàtil apròtic polar, metiletilcetona (MEK) (D-17), solvent 2 no volàtil (D-61).

A continuació s'especifica el procediment general de tots els experiments realitzats, de tal manera que en el capítol 3.2 només s'especificaran les variacions dutes a terme, tant de material com de reactius.

Seguint el procediment facilitat per l'empresa Ecopoltech, en un reactor de vidre de 700 mL s'introdueixen els reactius en un ordre predeterminat per tal d'obtenir aproximadament 0.5 kg de producte. És necessària agitació mecànica constant i control de la temperatura mitjançant bany de silicona. En la Figura 1 s'observa un dibuix aproximat del muntatge real al laboratori.

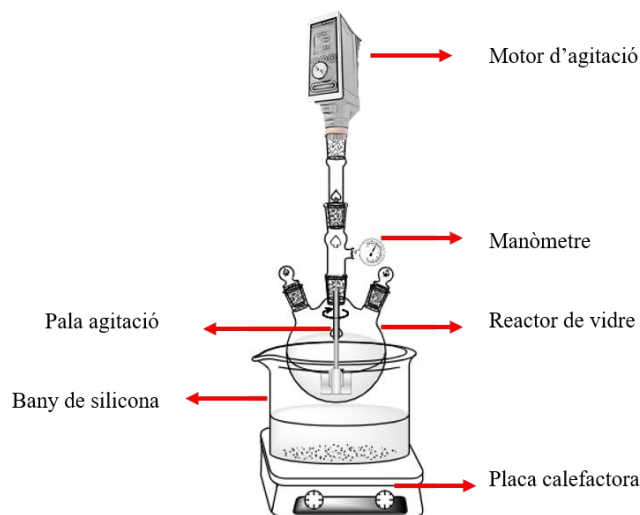


Figura 1 Representació esquemàtica aproximada del muntatge experimental

Donat la toxicitat dels isocianats, en l'etapa en que s'addiciona aquest reactiu es necessari l'ús de màscara integral de gasos. La resta d'equipaments de seguretat com bata, ulleres i guants s'han de fer servir durant tot el procés, en qualsevol experimentació que es realitzi.

El grup isocianat reacciona amb l'aigua tal i com s'ha vist anteriorment, és per això, que el polifluorodiol s'ha d'assecar prèviament a començar la reacció, sota buit utilitzant una bomba d'oli i amb temperatura. Seguidament es trenca el buit amb nitrogen per evitar possibles reaccions indesitjades amb la humitat de l'aire. Després s'addiciona el diol de baix pes molecular, que és l'encarregat d'allargar la cadena del polímer, juntament amb el diisocianat formant així el prepolímer.

Durant la formació del prepolímer es duu a terme control quantitatiu i qualitatiu de la reacció per controlar % de NCO que reacciona, ja que un percentatge controlat d'equivalents de NCO són els que després reaccionen amb els agents capadors i reticulants, els aminosilans.

Per dur a terme aquests controls és necessari establir la relació NCO:OH, és a dir, els equivalents que s'afegeixen diisocianat respecte dels equivalents totals que s'afegeixen d'alcohol. Aquesta relació es calcula seguint la següent fórmula:

$$\frac{[\text{NCO}]}{[\text{OH}]} = \frac{\text{eq diisocianat}}{\text{eq fluorodiol} + \text{eq diol}} \quad (1)$$

Aquest paràmetre, tret que s'indiqui el contrari, no és una variable a optimitzar i en tots els experiments duts a terme es manté la relació NCO: OH a (3:1).

La quantitat de solvent afegida és calcula per obtenir un % final de sòlids del 60 % en tots els casos. El solvent és addicionat i és descarregat el producte sintetitzat.

3.1.1. Control qualitatiu durant el procés de síntesi

Durant la formació del prepolímer, després de l'addició del diisocianat es duen a terme diversos anàlisis d'espectroscòpia d'infraroig, FT-IR (ATR), per veure i controlar el desenvolupament de la reacció, amb un espectrofotòmetre Thermo Scientific Nicolet iS10 equipat amb un cristall de diamant. En general a la vegada que s'agafa mostra per fer l'anàlisi qualitatiu es realitza a la vegada també l'anàlisi quantitatiu.

L'experiment consisteix a col·locar la mostra a analitzar en contacte amb el diamant i obtenir així l'espectre IR. Les principals bandes de vibració a observar són les que corresponen a l'aparició i desaparició de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ del grup l'uretà i $\nu(\text{C}=\text{O})$ del grup NCO del diisocianat respectivament, que segons la bibliografia consultada⁶ és entre 1705 i 1725 cm^{-1} i entre 2240 i 2280 cm^{-1} .

En la Figura 2 (marcat en negre) es pot veure com la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ del grup NCO, a 2254 cm^{-1} disminueix a mesura que avança la reacció.

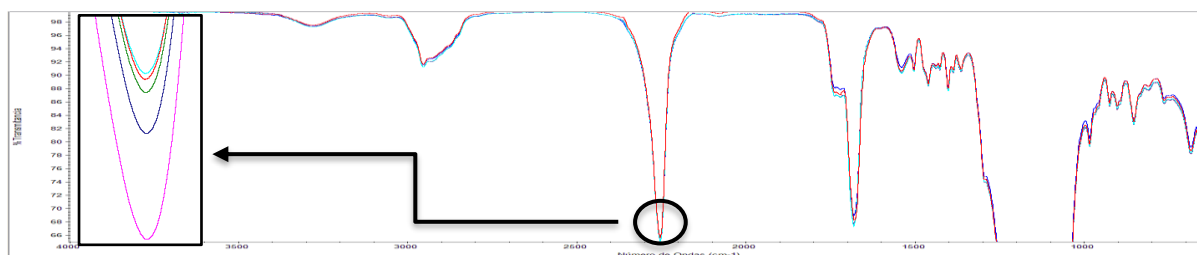


Figura 2 Espectre IR del control de l'evolució de la reacció durant la formació del prepolímer de l'experiment 10.

Aquest control també es produeix després de l'addició dels aminosilans, en aquest cas s'observa la disminució/desaparició de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ del diisocianat.

En la Figura 3 es veu aquesta disminució de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ del grup NCO a 2254 cm^{-1} , l'espectre blau cel és l'espectre durant l'última titració mentre que en vermell es veu la disminució després d'afegir els aminosilans.

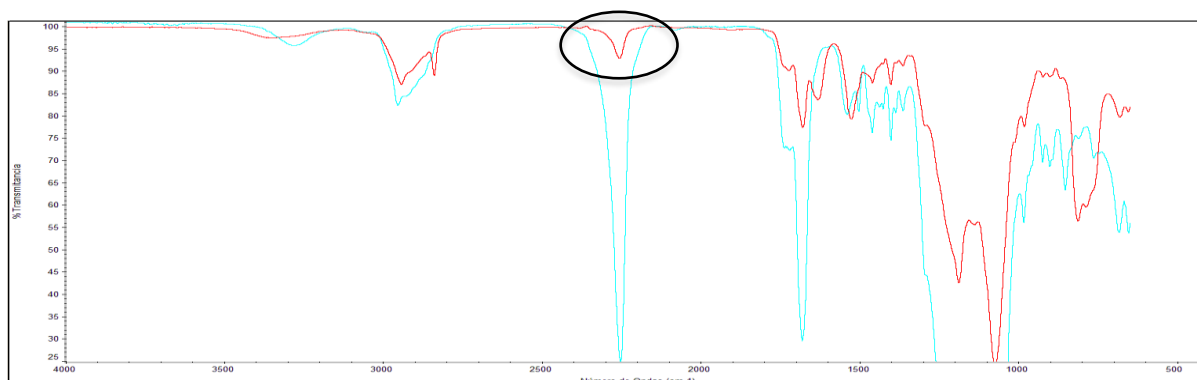
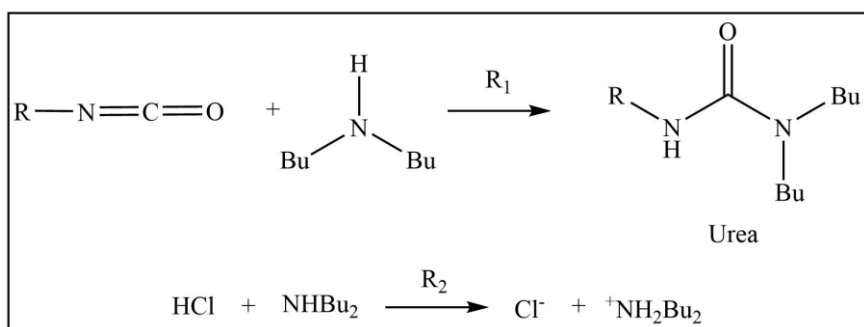


Figura 3 Espectre IR de l'experiment 10, espectre (blau) última titració realitzada (vermell) just després d'afegir l'aminosilà 1 al medi de reacció.

3.1.2. Control quantitatiu durant el procés de síntesi

Durant la reacció es duen a terme valoracions àcid-base amb un valorador automàtic TitroMatic 2S per tal de determinar el %NCO lliure (%NCO no reaccionat).

La mostra de prepolímer (entre 0.5 g i 1 g) es determina amb una quantitat coneguda de solució de n-dibutilamina (en excés) en toluè (10 mL) La n-dibutilamina reacciona amb el diisocianat lliure formant urea, i l'excés de l'amina que queda sense reaccionar es valora amb una solució estàndard d'àcid clorhídric (HCl) 1N en una reacció àcid-base Esquema E^{7,8}.



Esquema E Reacció entre (R₁) un grup isocianat i una amina alifàtica secundària n-dibutilamina formant urea (R₂) àcid clorhídric i una amina alifàtica secundària en una reacció àcid-base.

A través de l'eq (3.1.2) el titrador ens facilita el %NCO⁸:

$$\% \text{NCO} = \frac{42.02 \times (\text{B}-\text{S}) \times \text{N}}{1000 \times \text{W}} \times 100 \quad (2)$$

On:

- B és el volum invertit en fer la valoració del blanc, en mL
- S és el volum invertit en la valoració de la mostra, en mL.
- N és la concentració normal de l'agent valorant, en aquest cas HCl 1 N, meq/mL
- 42.02 és el pes equivalent del grup NCO, mg/meq
- 1000 és el canvi d'unitats de g a mg
- 100 conversió a percentatge.

3.2. Variacions del procediment general per tal d'assolir els objectius

3.2.1. Experiments per canviar l'aspecte final del producte (coloració)

Es fa la suposició que l'excés d'aminosilans no reaccionats en el producte final és el que dona la coloració vermella-marró fosc. Per tant, basant-se en això, diverses proves són programades amb diferent % final d'aminosilà.

▪ Exp. 1: Utilització d'un reactor de vidre de 700 mL. El procediment seguit per realitzar aquesta prova és el facilitat per l'empresa Ecopoltech com a producte inicial (sense modificacions) i amb el que seran comparats la resta d'experiments. En aquesta prova els aminosilans s'afegeixen amb un excés d'un 1% respecte de la quantitat estequiomètrica necessària tenint en compte els equivalents de NCO per reaccionar.

▪ Exp. 2: Utilització d'un reactor de vidre de 700 mL. Repetició de l'experiment 1 però es canvia la proporció dels aminosilans, de manera que són afegits en quantitats estequiomètriques respecte dels equivalents de NCO que queden en el prepolímer per reaccionar.

- Exp. 3: Utilització d'un reactor de vidre de 700 mL. Repetició de l'experiment 1 però en aquest cas els aminosilans són afegits amb un defecte estequiomètric d'un 7% respecte dels equivalents de NCO que queden en el prepolímer per reaccionar.

En la Taula I es mostra un resum dels reactius adicionats en cada experiment.

Taula I Resum dels reactius adicionats en els experiments 1, 2 i 3.

REACTIUS						
Experiments	Polifluorodiol	Diol	NMP	Diisocianat	Aminosilà 1 i 2	Solvent
1	✓	✓	✓	1 cicloalifàtic	✓	1 (MEK)
2	✓	✓	✓	1 cicloalifàtic	✓	1 (MEK)
3	✓	✓	✓	1 cicloalifàtic	✓	1 (MEK)

3.2.2. Experiments per canviar el solvent

Prèviament a escollir el solvent 2 com a possible candidat per dur a terme el canvi de solvent, es realitza un estudi d'estabilitat amb diferents solvents facilitats (i d'interès) per l'empresa Ecopoltech. Una de les mostres prèviament sintetitzades (Exp. 10), es dilueix del 60% en sòlids al 15% en sòlids amb cadascun dels següents solvents:

- DPM (D-42)
- Acetat d'etil (D-07)
- Galasolv 006 (D-71)
- Solvent 2 no volàtil (D-61)
- Acetat de metoxi-propanol (D-12)
- Metoxipropanol(D-15-A)

En l'apartat 4.1 es discuteix en detall el perquè el solvent 2 es escollit finalment com a solvent per a la realització de les proves. A continuació són detallats els experiments relacionats:

- Exp. 4: Utilització d'un reactor de vidre de 700 mL. Repetició de l'experiment 2 però canviant el solvent 1 pel solvent 2. Els aminosilans s'afegeixen en quantitats estequiomètriques.

- Exp. 5: Utilització d'un reactor de vidre de 700 mL. Es repeteix l'experiment 4, es mantenen quantitats estequiomètriques dels aminosilans, però s'elimina la NMP de la reacció.

En la Taula II es mostra un resum dels reactius adicionats en cada experiment.

Taula II Resum dels reactius adicionats en els experiments 4 i 5.

REACTIUS						
Experiments	Polifluorodiol	Diol	NMP	Diisocianat	Aminosilà 1 i 2	Solvent
4	✓	✓	✓	1 cicloalifàtic	✓	2 - no volàtil
5	✓	✓	✗	1 cicloalifàtic	✓	2 - no volàtil

3.2.3. Experiments per canviar una de les matèries primeres

- Exp. 6: Utilització d'un reactor de vidre de 700 mL. Es repeteix experiment 2 però es canvia el diisocianat 1 pel diisocianat 2. Es mantenen quantitats estequiomètriques dels aminosilans.

- Exp. 7: Utilització d'un reactor de vidre de 700 mL. Es repeteix l'experiment 6 i s'elimina la NMP de la reacció. Es baixa la concentració final dels aminosilans a 2.87:1.

En la Taula III es mostra un resum els reactius adicionats en cada experiment.

Taula III Resum dels reactius adicionats en els experiments 6 i 7.

REACTIUS						
Experiments	Polifluorodiol	Diol	NMP	Diisocianat	Aminosilà 1 i 2	Solvent
6	✓	✓	✓	2 alquil-aromàtic	✓	1 (MEK)
7	✓	✓	✗	2 alquil-aromàtic	✓	1 (MEK)

3.2.4. Experimentació per estudiar la reproductibilitat del procés de síntesi

- Exp. 8: Utilització d'un reactor de vidre de 2 L. Es repeteix experiment 4 però es canvia el reactor de 700 mL a 2 L, per tant es modifiquen quantitats per obtenir aproximadament 1.5 kg de producte i es manté la relació estequiomètrica dels aminosilans. Aquesta prova es duu a terme per estudiar la viabilitat d'escalar l'experiment 4.

- Exp. 9: Utilització d'un reactor de vidre de 2 L. Es repeteix experiment 2 però es canvia el reactor de 700 mL a 2 L, per tant es modifiquen quantitats per obtenir aproximadament 1.5 kg de producte i es manté la relació estequiomètrica dels aminosilans. Aquesta prova es duu a terme per estudiar la viabilitat d'escalar l'experiment 2.

- Exp. 10: Utilització d'un reactor de vidre de 10 L. Es repeteix experiment 9 canviant el reactor de 700 mL a 10 L, les quantitats de reactius s'ajusten per obtenir aproximadament 7.5 kg de producte. Aquesta prova es duu a terme per estudiar la viabilitat d'escalar l'experiment 9.

En la Taula IV es mostra un resum dels reactius adicionats en cada experiment.

Taula IV Resum dels reactius adicionats en els experiments 8, 9 i 10.

REACTIUS						
Experiments	Polifluorodiol	Diol	NMP	Diisocianat	Aminosilà 1 i 2	Solvent
8	✓	✓	✓	1 cicloalifàtic	✓	2 - no volàtil
9	✓	✓	✓	1 cicloalifàtic	✓	1 (MEK)
10	✓	✓	✓	1 cicloalifàtic	✓	1 (MEK)

3.3. Caracterització: Proves per avaluar les propietats

El producte inicial, sense modificacions en la seva síntesi, té propietats hidrofòbiques, oleofòbiques i antigrafiti i antibrutícia. Aquestes propietats és necessari avaluar-les en els productes sintetitzats per tal de comprovar que les possibles modificacions de síntesi no afecten el resultat final del producte.

De cada experiment realitzat es duu a terme una probeta sobre vidre de la següent manera:

En una placa de vidre de 20x25cm s'aboca aproximadament 1,5 mL de producte i amb ajut d'un aplicador, s'expandeix el producte de manera que s'obté una superfície uniforme.

A continuació es deixa assecat el solvent a temperatura ambient, realitzant controls del tack cada 1h, 3h, 7h, 24h fins que s'assequi completament. Això es fa per controlar el temps d'assecat del producte, ja que aquest pot ser utilitzat com a recobriments d'exteriors.

A les 24 h, un cop sec, es duu a terme un procés de curat amb un forn (Digitronic TFT), 1 h a 80 °C i 1 h a 120 °C.

Un cop s'ha dut a terme el procés de curat, la probeta està preparada per avaluar-ne les propietats:

3.3.1. Avaluació propietat antigrafiti

La propietat antigrafiti s'avalua utilitzant un retolador/marcador. Es pinta la superfície de la probeta i visualment s'examina el resultat.

3.3.2. Resistència al ratllat

Per avaluar la duresa del producte curat són necessaris llapis de diferent duresa. L'escala de duresa va de 9B (el més tou), passant per 8H, 7H...HB...7H, 8H, fins a 9H (el més dur). En aquest cas s'utilitzen els llapis HB (més tou), H, 3H i 4H (més dur). En un angle de 45° respecte a la superfície del producte, es realitzen 3 ratlles i s'analitza visualment si hi ha canvis visibles o no.

3.3.3. Resistència als solvents

Sobre la superfície de la probeta s'aplica acetona i isopropanol, per separat. Per tal que no s'evaporin ràpidament, les taques es tapen i es cobreixen amb un vas de precipitats, per tal que el temps de contacte entre el solvent i la superfície sigui més elevat.

3.3.4. Resistència a agents de tacat

Per tal de comprovar que la propietat antibrutícia es manté en les noves formulacions, es fan servir una sèrie d'agents de tacat: oli de motor, vi negre i cafè soluble amb sucre.

Damunt de la probeta s'apliquen els diferents agents, s'examinen i es netegen en un temps establert: 1 h, 3 h, 7 h i 24 h.

3.3.5. Estabilitat del producte - canvi en la coloració

S'avalua l'estabilitat del producte vers el temps per veure si hi ha canvis significatius en la coloració o en les propietats del producte un cop aplicat, o pel contrari, es manté estable.

El producte es descarrega en 4 pots diferents de 125 mL o 60 mL i cada pot està sotmès a diferents condicions. El pot 1 roman a temperatura ambient i exposat a la llum, el pot 2 roman a la nevera a una temperatura de 5 °C, el pot 3 roman exposat a la llum solar directa i per tant sota canvis de temperatura, per últim, el 4 pot roman a temperatura ambient i sense exposició a la llum (es tapa amb paper d'alumini).

3.3.6. Test d'hidrofòbia

Hidrofòbic vol dir que hi ha un manca d'afinitat en vers l'aigua. Una superfície és hidrofòbica quan l'angle de contacte estàtic de l'aigua, θ , és $>90^\circ$ i és hidròfila quan aquest angle és $<90^\circ$.

L'avaluació d'aquesta propietat és qualitativa, s'apliquen diferents gotes d'aigua sobre el producte i s'avalua la forma de la gota respecte del film.

3.3.7. Test d'oleofòbia

Es procedeix de la mateixa manera que amb l'oleofòbia, avaluació de la propietat qualitativament mirant l'angle de contacte que forma una gota d'oli respecte a la superfície de l'aplicació del producte.

3.3.8. Anàlisi d'una de les mostres per TGA.

Es duu a terme una anàlisi termogravimètrica (TGA) del comportament tèrmic d'una de les mostres sintetitzades en estat líquid i en estat sòlid (film). La mostra que s'analitza és l'exp. 3, que està al 60% en sòlids. L'estabilització de l'instrument és a 30 °C.

- Anàlisi del líquid: rampa d'escalfament a 10 °C/min de 30 °C a 550 °C sota atmosfera de N₂. La mostra líquida s'introdueix en una càpsula d'alumini hermètica amb la tapa foradada per evitar la sobrepressió.
- Anàlisi del sòlid (film): rampa d'escalfament a 10 °C/min de 30 °C a 600 °C sota atmosfera de N₂.

Equip d'anàlisi TGA 55, TA Instruments.

4. Resultats i discussió

En aquest apartat es recull tota la informació sobre els resultats obtinguts en la part experimental.

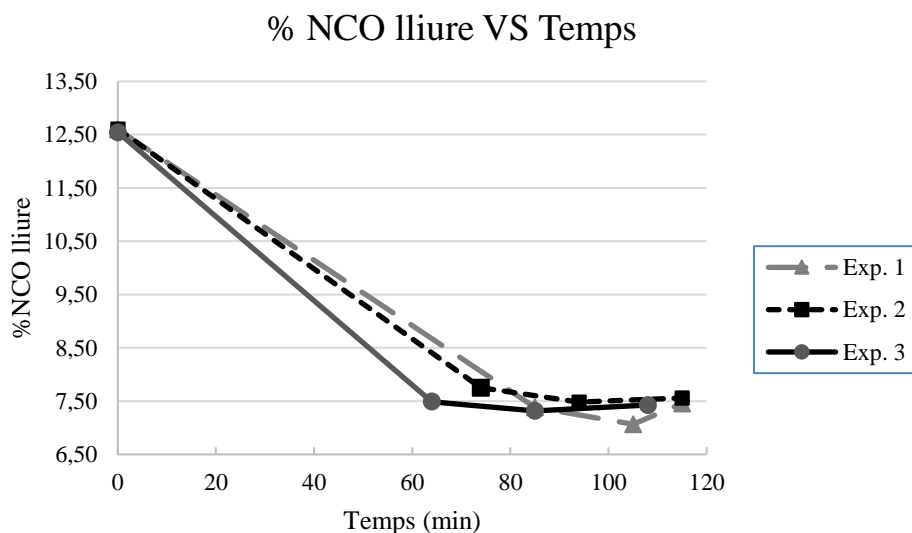
4.1. Resultats experimentals del procés de síntesi

En totes les experiències realitzades es duu a terme un control quantitatiu i qualitatiu de l'evolució de la reacció de formació del prepolímer.

4.1.1. Resultats canvi de l'aspecte final del producte

- **Control quantitatiu**

En el Gràfic 1 es pot veure la disminució del %NCO lliure (NCO no reaccionat) en front el temps. Aquesta etapa en tots tres experiments té una durada aproximada de dues hores. Una vegada s'arriba al %NCO desitjat, es continua amb la següent etapa d'addició dels aminosilans.



Gràfic 1 Evolució del %NCO durant la reacció de formació del prepolímer.

Els resultats numèrics de les titracions realitzades es troben a continuació (Taula V):

Taula V Temps de reacció i %NCO lliure de cada experiment.

Exp. 1		Exp. 2		Exp. 3	
T reacció (min)	% NCO lliure	T reacció (min)	% NCO lliure	T reacció (min)	% NCO lliure
0	12.598	0	12.607	0	12.546
85	7.384	74	7.751	64	7.487
105	7.066	94	7.481	85	7.316
115	7.457	115	7.562	108	7.424

- **Control qualitatiu**

Exp. 1

Cada vegada que s'agafa mostra per fer una titració es realitza una anàlisi IR. Això es igual per a tots els exp. fets d'aquí en endavant. En la Figura 4 es pot veure aquest control qualitatiu de disminució de la banda a 2255 cm^{-1} i l'augment a 1727 cm^{-1} . Aquest gràfic és igual per tots els experiments realitzats (amb una excepció), i per això s'utilitza aquest com a mostra i la resta en endavant només seran comentades les bandes de vibració del grup NCO i de l'uretà.

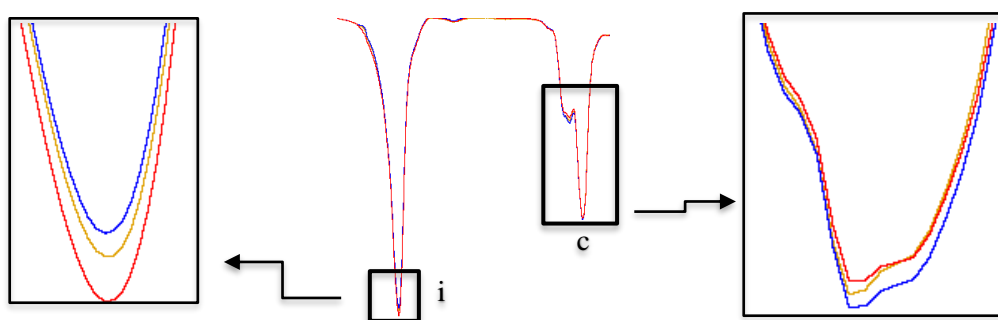


Figura 4 Control qualitatiu de la formació del prepolímer (exp. 1), (rectangle esquerra) disminució banda de $\nu(\text{C}=\text{O})$ asim.del grup NCO a 2255 cm^{-1} (rectangle dreta) augment banda de $\nu(\text{C}=\text{O})$ del grup uretà a 1727 cm^{-1} .

Un cop afegits els aminosilans i abans d'afegir el solvent, es realitza un anàlisi per IR per comprovar que tot %NCO ha reaccionat, veient la desaparició de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ del grup NCO a 2257 cm^{-1} , en aquest cas. Amb suport de la bibliografia⁶, es duu a terme una assignació de les bandes característiques del producte final en la Figura 5.

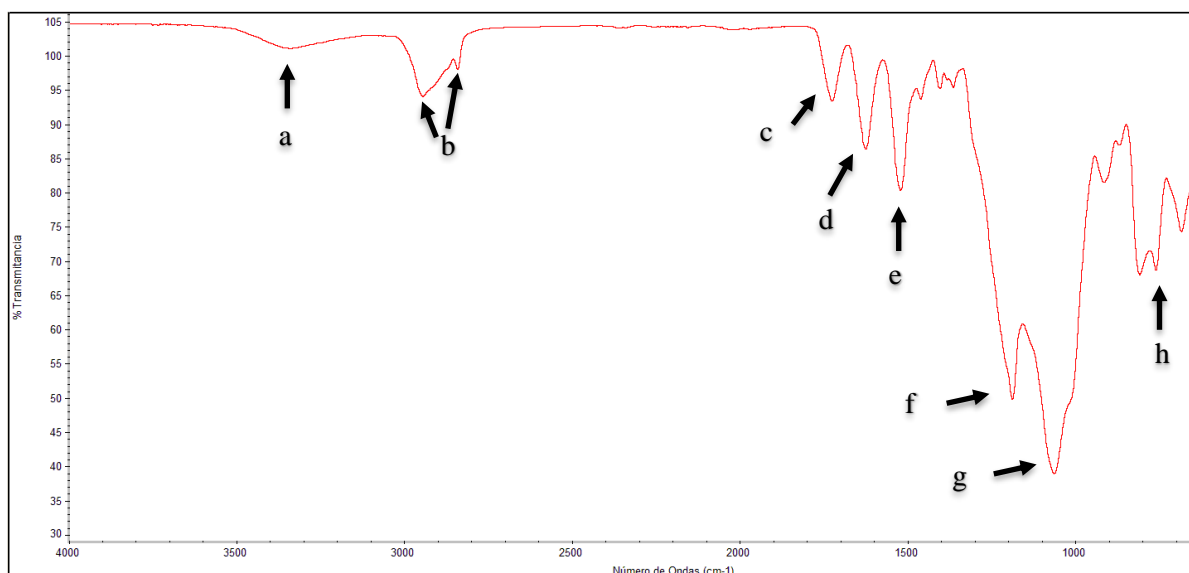


Figura 5 Espectre IR exp. 1, mostra sòlida després del procés de curació.

Si el grup uretà està inclòs en l'esquelet de la cadena del polímer les bandes de vibració característiques són aquelles que corresponen a un uretà secundari amb un enllaç N-H. Aquesta banda de $\nu(\text{N-H})$ del grup uretà es troba entre 3250 i 3340 cm^{-1} , aquest mateix enllaç però vibracions de flexió té el pic sobre 1520 i 1540 cm^{-1} .

Immediatament a la dreta dels 3000 cm^{-1} es troben les bandes de tensió(ν) de la cadena alifàtica $\nu(\text{C-H})$ del polímer entre 2840 i 2970 cm^{-1} , mentre que les bandes de flexió(σ) es poden trobar sobre 760 cm^{-1} .

En general la zona de l'espectre on està ubicat el grup carbonil és entre 1600 i 1800 cm^{-1} , per tant la banda de $\nu(\text{C=O})$ del grup uretà secundari es troba a 1705 - 1725 cm^{-1} . Entre 1630 i 1680 cm^{-1} està ubicada la banda de $\nu(\text{C=O})$ del grup urea, format durant l'addició dels aminosilans. Entre 1000 i 1200 cm^{-1} es poden trobar bandes de ν (asimètrica) de grups Si-O-Si, que el polímer pot formar quan retícula, i a la vegada també es troben ubicades en quasi la mateixa franja, 1000 - 1300 cm^{-1} , les bandes $\nu(\text{C-F})$ dels àtoms de fluor.

Un cop analitzades les bandes que es poden trobar, en la Taula VI hi ha assignades les bandes de l'exp.1.

Taula VI Assignacions de la Figura 4, exp. 1.

Etiqueta a l'espectre	Pic (cm^{-1})	Assignació
a	3341	$\nu(\text{N-H})$ grup uretà
b	2945-2840	$\nu(-\text{CH}_2-)$ simètric cadena alifàtica

c	1727	$\nu(\text{C}=\text{O})$ grup uretà
d	1626	$\nu(\text{C}=\text{O})$ grup urea
e	1524	$\sigma(\text{N}-\text{H})$ grup uretà
f	1189	$\nu(\text{C}-\text{F})$
g	1065	$\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ asimètric provinents de l'aminosilà
h	761	$\sigma(\text{C}-\text{H})$ en grups CH_2

El fluor és un element molt electronegatiu i amb un efecte inductiu atractor, forma enllaços C-F molt polars raó per la qual les bandes de tensió d'aquest tipus de compostos són molt intenses. La banda e degut a la seva forma i intensitat, finalment s'assigna com que pertany a la $\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ degut a que el silici és més pesat que el fluor i amb una electronegativitat molt més reduïda. Degut a això necessitarà més energia per poder vibrar, sortint així a longituds d'ona més baixes. En canvi el fluor al ser més lleuger, no necessita de tanta energia i sortirà a longituds d'ona més elevades.

Exp. 2 i 3

Igual que en l'exp. anterior, la banda de $\nu(\text{C}=\text{O})$ del grup NCO disminueix a mesura que avança la reacció, mentre que la de $\nu(\text{C}=\text{O})$ del grup uretà augmenta.

En la prova 2 s'obté una banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ del grup NCO a 2257 cm^{-1} i a 1726 cm^{-1} pel grup uretà.

En la prova 3 s'obté una banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ del grup NCO a 2254 cm^{-1} i a 1724 cm^{-1} pel grup uretà.

Després d'afegir els aminosilans la banda del grup NCO desapareix en totes dues proves. Es realitza una anàlisi IR sòlid de tots dos experiments, després de dur a terme el procés de curat.

Tal i com es pot veure en la Figura 6, l'espectre del producte final es quasi idèntic al de l'exp. 1, hi ha variacions mínimes en algunes de les bandes mentre que altres surten exactament al mateix nombre d'ona. Totes les assignacions realitzades serveixen com abans, tant pel exp. 2, on l'espectre amb les assignacions es troba en la Figura 6, com per l'exp. 3 on l'espectre i les bandes assignades es poden observar en la Figura 7.

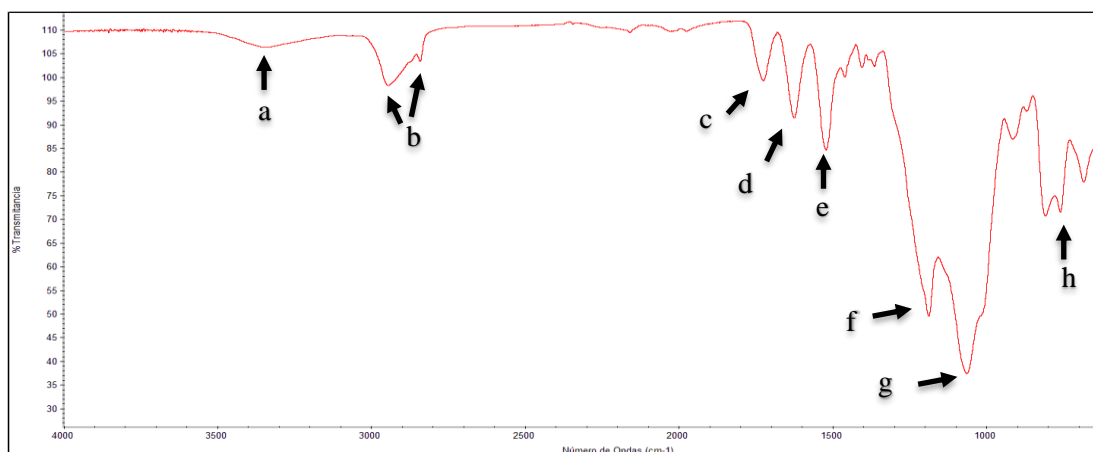


Figura 6 Espectre IR exp. 2, mostra sòlida. (a) $\nu(\text{N-H})3341 \text{ cm}^{-1}$ (b) $\nu(-\text{CH}_2-)$ sim. 2840 i 2945 cm^{-1} (c) $\nu(\text{C=O})1726 \text{ cm}^{-1}$ (d) $\nu(\text{C=O})$ grup urea 1626 cm^{-1} (e) $\sigma(\text{N-H}) 1522 \text{ cm}^{-1}$ (f) $\nu(\text{C-F}) 1189 \text{ cm}^{-1}$ (g) $\nu(\text{Si})$ asim.1065 cm^{-1} (h) $\sigma(\text{C-H}) 761 \text{ cm}^{-1}$.

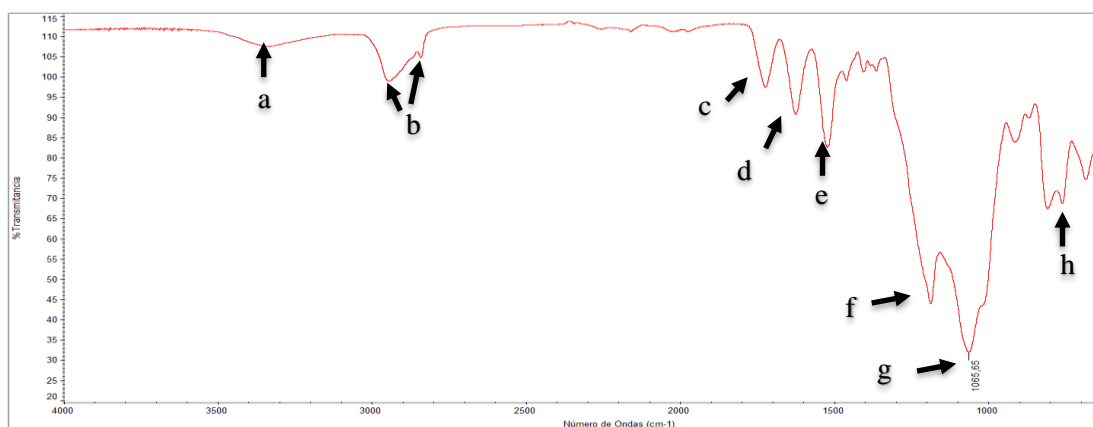


Figura 7 Espectre IR exp. 3, mostra sòlida. (a) $\nu(\text{N-H})3341 \text{ cm}^{-1}$ (b) $\nu(-\text{CH}_2-)$ sim. 2840 i 2946 cm^{-1} (c) $\nu(\text{C=O})1724 \text{ cm}^{-1}$ (d) $\nu(\text{C=O})$ grup urea 1626 cm^{-1} (e) $\sigma(\text{N-H}) 1524 \text{ cm}^{-1}$ (f) $\nu(\text{C-F}) 1188 \text{ cm}^{-1}$ (g) $\nu(\text{Si})$ asim.1065 cm^{-1} (h) $\sigma(\text{C-H}) 761 \text{ cm}^{-1}$.

4.1.2. Resultats canvi del solvent

Per escollir el solvent per dur a terme els experiments de canvis de solvent, es realitza un estudi d'estabilitat d'un dels productes sintetitzats diluït amb cadascun dels solvents proposats.

En la Imatge 1 i la Imatge 2 s'observa la formació d'un precipitat en el flascó contenidor, motiu pel qual aquest dos dissolvents queden descartats.

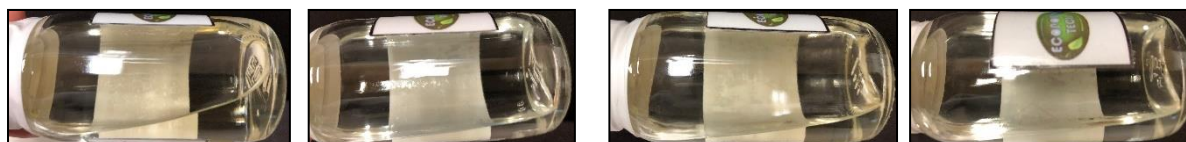


Imatge 1 Producte diluït al 15% en sòlids amb DPM.



Imatge 2 Producte diluït al 15% en sòlids amb acetat d'etil.

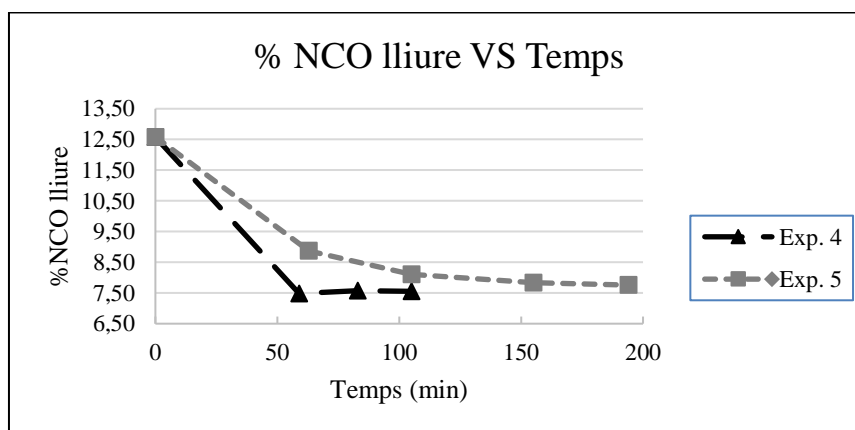
La resta de dissolvents provats visualment no s'observa cap canvi en el producte (Imatge 3), finalment per motius de puresa grau uretà i econòmics es decideix utilitzar el solvent 2 en les proves de síntesi.



Imatge 3 Productes diluïts al 15% en sòlids, d'esquerra a dreta amb: solvent 2, ac. Metoxipropanol, galasolv 006 i metoxipropanol.

- **Control quantitatiu**

El control quantitatiu mitjançant les titracions realitzat en aquests dos experiments, s'observa en el Gràfic 2, i les dades numèriques en la Taula VII.



Gràfic 2 Evolució del %NCO durant la reacció de formació del prepolímer.

Mentre que el temps de reacció de l'exp. 4 es manté similar als altres experiments, 1h 45 min, l'exp. 5 necessita més temps de reacció per arribar al %NCO desitjat, 3h i 14min.

Aquest retard s'associa a l'eliminació de la NMP del medi de reacció, ja que la resta de reactius s'incorporen en el mateix ordre i en la mateixa concentració que l'exp. anterior.

Taula VII Temps de reacció i %NCO lliure de cada experiment.

Exp. 4		Exp. 5	
T reacció (min)	% NCO lliure	T reacció (min)	% NCO lliure
0	12.575	0	12.581
59	7.483	63	8.870
83	7.570	105	8.108
105	7.554	155	7.836
-	-	194	7.758

Per saber exactament si és la NMP la variable que afecta al temps de reacció, o realment es tracta d'un altre problema. Es programa una prova per més endavant, però degut a la falta de temps finalment no es pot repetir altra vegada la prova.

- **Control qualitatiu**

Exp. 4

Les primeres etapes de la reacció són iguals que en els altres experiments. El procés es produeix amb normalitat, les bandes de carbonil del NCO disminueixen a la vegada que es va formant el prepolímer. Aquesta, després de l'addició dels aminosilans desapareix completament, com es d'esperar.

De la mateixa manera que en exp. anteriors, es fa una assignació de les bandes característiques del producte acabat. Aquesta vegada es realitza un anàlisi IR de la mostra en fase líquida després de l'addició dels aminosilans, abans d'afegir el solvent (Figura 8) per veure si hi ha diferències.

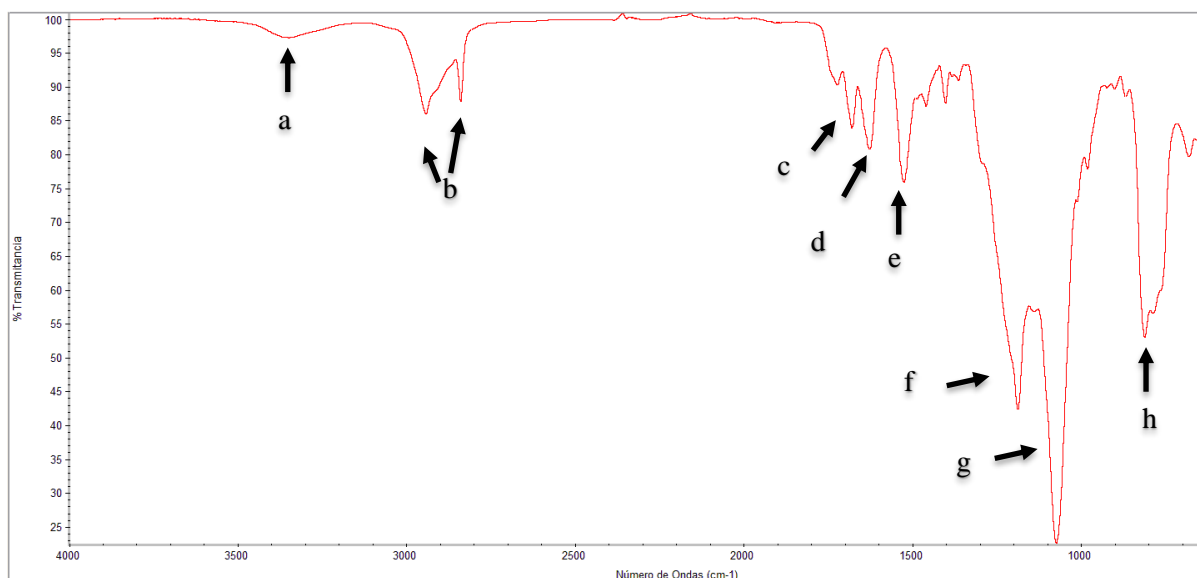


Figura 8 Espectre IR exp. 4, mostra líquida. (a) $\nu(\text{N-H})$ 3351 cm^{-1} (b) $\nu(-\text{CH}_2-)$ sim. 2840 i 2943 cm^{-1} (c) $\nu(\text{C=O})$ 1681 cm^{-1} (d) $\nu(\text{C=O})$ grup urea 1627 cm^{-1} (e) $\sigma(\text{N-H})$ 1526 cm^{-1} (f) $\nu(\text{C-F})$ 1189 cm^{-1} (g) $\nu(\text{Si})$ asim. 1072 cm^{-1} (h) $\sigma(\text{C-H})$ 813 cm^{-1} .

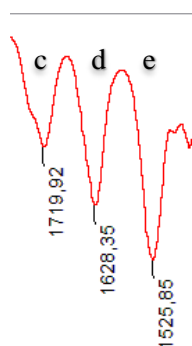


Figura 9 Ampliació de l'espectre IR de l'exp. 4, mostra sòlida després del procés de curat.

Respecte del film sòlid el pic c és el punt diferent a tenir en compte. L'espectre del film sòlid després del procés de curat (Figura 9), presenta les bandes de vibració en els mateixos nombres d'ona que altres productes, el pic c a 1719 cm^{-1} és comparable amb d'altres bandes de $\nu(\text{C=O})$ del grup uretà que surt entre 1705 i 1725 cm^{-1} . Per tant és pot dir, que els productes produïts prèviament en comparació amb aquesta nova variant, són comparables.

Exp. 5

En la Figura 10 la banda $\nu(\text{C=O})$ del grup NCO es troba a 2255 cm^{-1} (i) i els espectres IR confirmen les dades que s'obtenen mitjançant les titracions. De la titració 1 a la titració 3 hi ha una disminució de 4 punts en el %NCO lliure, mentre que a partir d'aquí disminueix molt lentament, cosa que s'observa amb els espectres, ja que la disminució de la intensitat en els últims anàlisis és mínim.

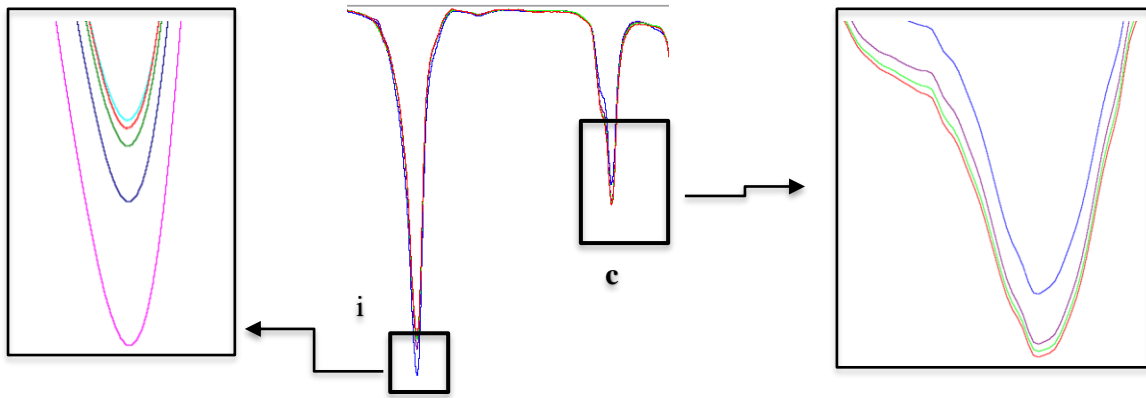


Figura 10 Espectre IR de l'experiment 5 de les 5 titracions realitzades durant la formació del prepolímer.

Per altra banda es pot observar a 1715 cm^{-1} la de $\nu(\text{C}=\text{O})$ de l'uretà (assenyalat en l'espectre com c), aquesta banda a mesura que avança la reacció va augmentant la seva intensitat.

4.1.3. Resultats canvi matèries primeres

Exp. 6

En la realització d'aquesta prova es duu a terme el canvi del diisocianat 1 alifàtic pel diisocianat 2 aromàtic. Per tal de mantenir el % NCO lliure del prepolímer, es rebaixa la relació NCO:OH de 3:1 a 2,87:1. En el moment d'afegir el nou diisocianat no s'observa cap canvi visible. Al afegir diisocianat, la mescla es torna de color blanc igual que passa en experiments anteriors, però al fer el control qualitatiu i quantitatiu es detecten diversos problemes.

Durant el procediment de la titració s'observa que el prepolímer no es dissol amb la solució de n-dibutilamina/toluè (Imatge 4 marcat en vermell les parts insolubles).



Imatge 4 Mostra de l'exp. 6 extreta per realitzar una titració on s'observa que no es soluble amb la n-dibutilamina.

Al veure que no és possible dur a terme el control quantitatiu mitjançant les titracions, s'intenta continuar fent només el control qualitatiu, i passar a la següent etapa quan la banda del grup NCO s'estabilitzi.

La banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ del grup NCO, ubicada a 2256 cm^{-1} no disminueix de manera constant tampoc, en cada nou anàlisi surt amb una menor o major intensitat, de tal manera, que no permet el control qualitatiu de la reacció. En la Figura 11 s'observa aquest fenomen.

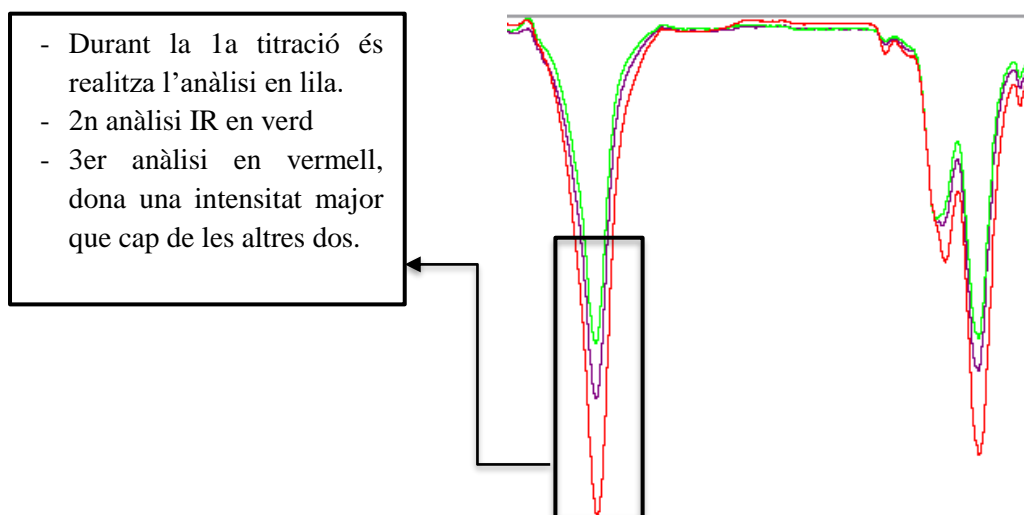


Figura 11 Espectre IR de l'exp. 6 durant la formació del prepolímer. Anàlisi durant: (lila) titració 1, (verd) titració 2, (vermell) titració 3.

Al no tenir cap control sobre la reacció, es decideix abandonar la prova.

Es creu que la problemàtica pot venir del fet que la NMP interfereixi en la reacció amb el nou isocianat, per tant, es decideix substituir la NMP pel solvent 1 (MEK) i repetir l'experiment anterior.

Exp. 7

L'inici de la reacció comença bé, la mescla es torna blanca en aquesta etapa (igual que en els exp. anteriors) i visualment no s'observa cap tipus d'inconvenient, però es repeteix el problema. S'extreu una mostra del reactor i s'aplica sobre vidre. Tot i que dintre del reactor la mescla sembla homogènia, es possible que en realitat no ho sigui, en la Imatge 5 s'observa aquest fenomen.



Imatge 5 Mostra de l'exp. 7 agafada del reactor i aplicada sobre vidre.



Imatge 6 Mostra de l'exp. 7 abans de netejar el reactor, diferenciació de dues fases, una taronja i l'altre blanquinosa.

El substituir la NMP no fa que la reacció es pugui acabar, de manera que l'enfoc canvia i es considera que el problema prové de la solubilitat en la formació del prepolímer. No es continua amb la reacció i es guarda una mostra del reactor en un vial per observar si hi ha canvis.

Al cap de 2-3 h s'observen dues fases ben diferenciades, tal com s'observa en la Imatge 6, confirmant així que hi ha un problema de solubilitat que dificulta la reacció.

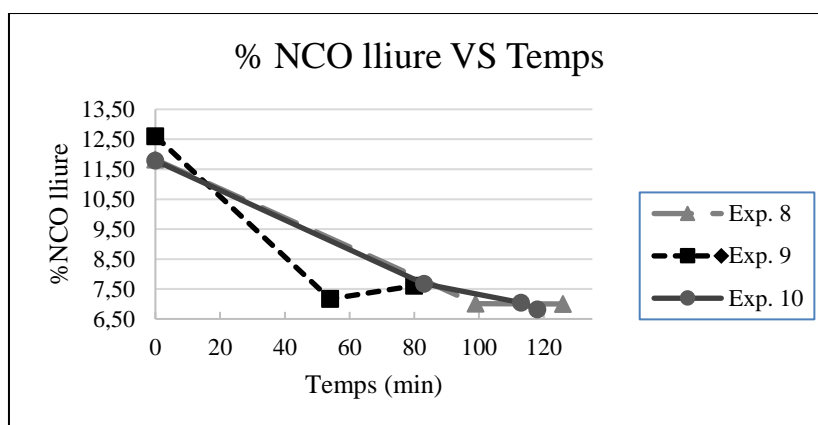
Es realitzen diverses proves de solubilitat en falcons de 50 mL dels diferents reactius per separat, per tal d'identificar el problema.

- Es prova el diisocianat 2 amb NMP, visualment no s'observa que siguin insolubles.
- A continuació se li afegeix la solució del titrador i tampoc s'observa cap canvi, per tant també serien solubles.

Donat que l'únic canvi realitzat és el reactiu diisocianat 2, i que els reactius polifluorodiol i diol en altres experiments no presenten dificultats, es resol que el problema ve en el moment en que es forma el prepolímer. El diisocianat en el medi de reacció sí és soluble, però en el moment de reaccionar i formar la cadena polimèrica es torna insoluble.

4.1.4. Resultats estudi de la reproductibilitat del procés

Aquests experiments comencen amb un %NCO lliure a $t=0$ s, per sota del percentatge utilitzat en casos anteriors, tal i com es pot veure en la Taula VIII i comparant amb la Taula VII per exemple, això es degut al canvi de reactor. Passem de reactors de 700 mL a reactors de 2 i 10 L on per tal d'ajustar les matèries primeres en l'escalat del producte, s'han de fer petites variacions en les concentracions finals de cada reactiu en el producte, La incidència en la reacció i d'aquí la importància, es que es probable que s'arribi al %NCO desitjat en temps inferior que en altres experiències (Gràfic 3).



Gràfic 3 Evolució del %NCO durant la reacció de formació del prepolímer.

Taula VIII Temps de reacció i %NCO lliure de cada experiment.

Exp. 8		Exp. 9		Exp. 10	
T reacció (min)	% NCO lliure	T reacció (min)	% NCO lliure	T reacció (min)	% NCO lliure
0	11.824	0	12.603	0	11.787
99	7.014	54	7.167	83	7.673
126	7.000	80	7.605	113	7.047
				118	6.816

En el cas de l'experiment 9 on només es van realitzar dues titracions, en el cas de la primera titració que dona un resultat tant baix i que 30 min després s'obtingués un resultat més acord al temps de reacció en el qual es trobava el procés, va ser ocasionat pel fet d'agafar massa mostra en el moment de fer la titració. També passa el mateix en la segona titració de l'exp. 10. En aquests casos, s'agafa el %NCO més baix que s'hagi obtingut, assegurant-se que hi haurà així prou %NCO per reaccionar en la següent etapa. Al ser la següent etapa l'addició dels aminosilans i haver de vigilar l'excés final d'aquest reactiu en el producte, sempre s'ha de recalculer abans d'afegir cap reactiu en funció dels equivalents de substàncies prèviament afegits, per evitar així excessos o defectes de reactius en el procés.

- **Control qualitatiu**

Exp. 8

Com tots els altres experiments, es duu a terme l'assignació de bandes un cop obtingut l'espectre, en aquest cas es torna a fer l'anàlisi de la mostra líquida.

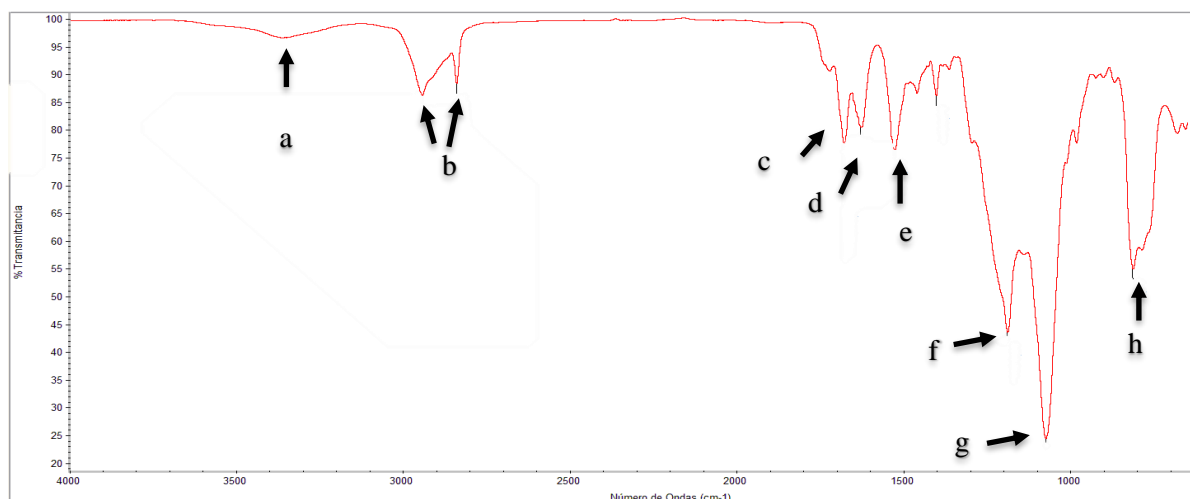


Figura 12 Espectre IR exp. 8, mostra líquida. (a) $\nu(\text{N-H})$ 3361 cm^{-1} (b) $\nu(-\text{CH}_2-)$ sim. 2840 i 2943 cm^{-1} (c) $\nu(\text{C=O})$ 1678 cm^{-1} (d) $\nu(\text{C=O})$ grup urea 1627 cm^{-1} (e) $\sigma(\text{N-H})$ 1529 cm^{-1} (f) $\nu(\text{C-F})$ 1189 cm^{-1} (g) $\nu(\text{Si})$ asim. 1074 cm^{-1} (h) $\sigma(\text{C-H})$ 813 cm^{-1} .

La diferència respecte dels experiments amb MEK com a solvent, és que la banda de tensió del carbonil del grup NCO no està tant ben definida, surt a nombres d'ona més baixos en realitzar l'anàlisi IR de la mostra líquida, quan tot just acaba la reacció, que més endavant. Motiu pel qual fa pensar que el polímer un cop afegit el solvent encara continua reaccionant.

Exp. 9 i 10

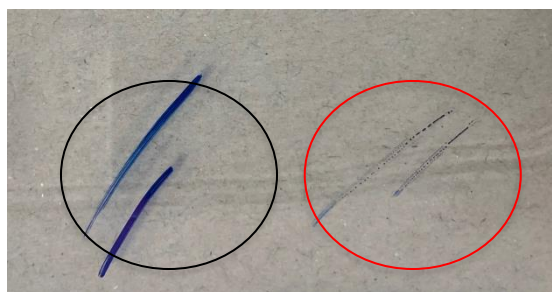
Les dues experiències restants es representen en la Taula IX amb les assignacions corresponents.

Taula IX Assignacions dels espectres dels exp. 9 i 10.

Etiqueta			
a	Exp. 9 Pic (cm^{-1})	Exp. 10 Pic (cm^{-1})	Assignació
l'espectre			
a	3345	3343	$\nu(\text{N-H})$ grup uretà
b	2945	2840-2943	$\nu(-\text{CH}_2-)$ simètric cadena alifàtica
c	1682	1681	$\nu(\text{C=O})$ grup uretà
d	1626	1633	$\nu(\text{C=O})$ grup urea
e	1538	1526	$\sigma(\text{N-H})$ grup uretà
f	1196	1189	$\nu(\text{C-F})$
g	1089	1076	$\nu(\text{Si-O-Si})$ asimètric provinents de l'aminosilà

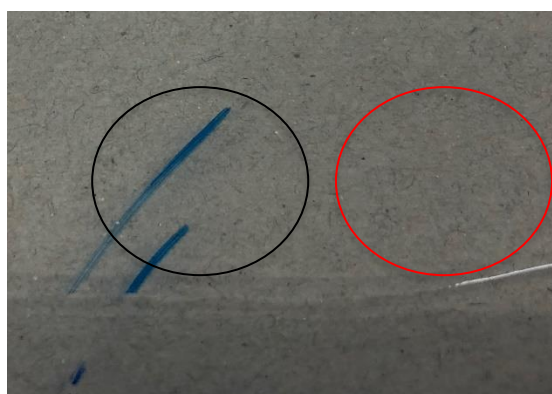
4.2. Resultats propietat antigrafiti

Per analitzar aquesta propietat s'utilitza la Imatge 7. La part senyalada en negre és una marca de retolador abans de fer el procés de curat mentre que la senyalada en vermell és una marca feta després d'aquest procés. D'aquesta manera s'observa com el producte es sensible de ésser pintat abans però no després.



Imatge 7 Exp. 4 aplicada sobre vidre

A la Imatge 8 s'observa com les marques assenyalades en negre no es netegen completament mentre que les assenyalades en vermell sí.



Imatge 8 Exp. 4 després de netejar amb acetona.

En la Taula X es troben resumits els resultats obtinguts al fer les marques amb retolador i després netejar-les en els diferents productes.

Taula X Resultat proves de resistència al grafiti abans i després del procés de curat.

Experiment	Pinta abans del curat?	Pinta després del curat?
Exp. 1	Si	No
Exp. 2	Si	No
Exp. 3	Si	No
Exp. 4	Si	No
Exp. 5	Si	No
Exp. 6	Si	No
Exp. 9.	Si	No
Exp. 10	Si	No

4.3. Resultats resistència al ratllat

Els resultats obtinguts de les proves realitzades per avaluar la resistència dels diferents experiments al ratllat s'observen en la Taula XI. Els productes sintetitzats són sensibles de ésser ratllats amb totes les dureses utilitzades excepte el llapis HB, el més tou.

Taula XI Resultat proves de resistència al ratllat després del procés de curat.

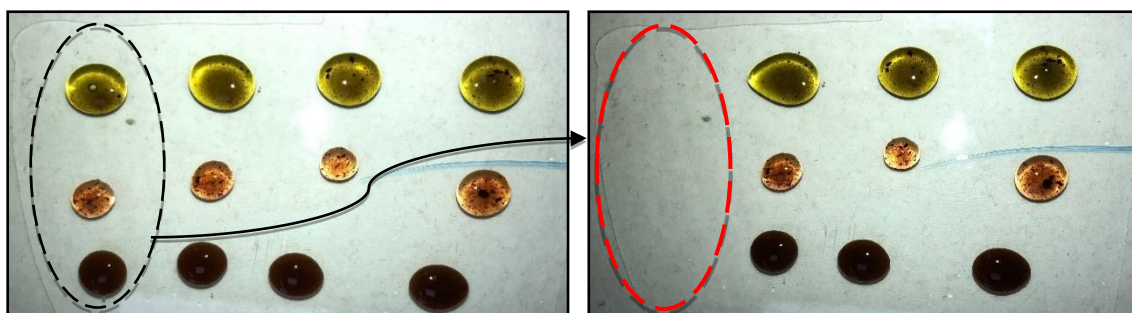
Experiment	Llapis HB	Llapis H	Llapis 3H	Llapis 4H
Exp. 1	No	Si	Si	Si
Exp. 2	No	Si	Si	Si
Exp. 3	No	Si	Si	Si
Exp. 4	No	Si	Si	Si
Exp. 5	No	Si	Si	Si
Exp. 6	No	Si	Si	Si
Exp. 9.	No	Si	Si	Si
Exp. 10	No	Si	Si	Si

4.4. Resultats propietats resistència als solvents

Els productes sintetitzats són resistents a l'acetona i l'isopropanol, no presenten canvis visibles en la superfície del producte.

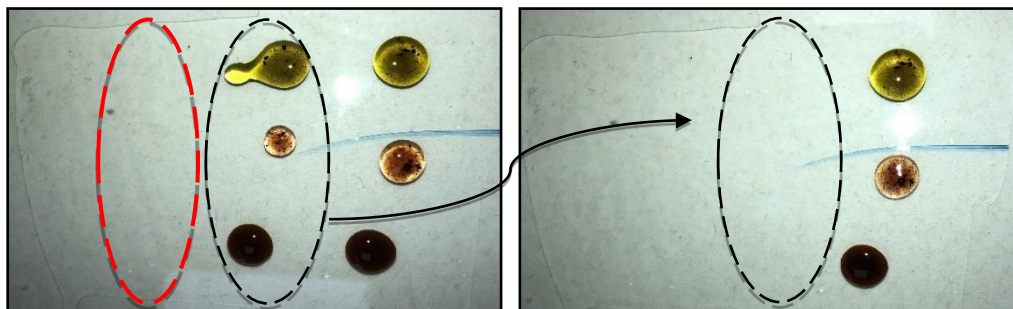
4.5. Resultats propietats agents de tacat

La capacitat del producte de resistir l'efecte de diferents agents de tacat s'observa en la Imatge 9. A l'esquerra de la fotografia es troba la situació inicial en la qual es fan servir tots els agents de tacat dels que es disposen, seguidament a l'aplicació, la primera taca de cada component es netejada. A temps 0h no s'observen canvis visibles en la superfície del producte, en la senyal vermella es veu com les taques desapareixen.



Imatge 9 Exp. 10, a l'esquerra inici de la prova de tacat, de dalt a baix oli de motor, vi negre i cafè soluble amb sucre. A la dreta neteja a temps 0 de les taques.

A la Imatge 10 a la part esquerra (marcat en vermell) 1h després es netegen les taques, mentre que a la part dreta (marcat en negre) les taques són netejades 3h després de la seva aplicació. En ambdós casos es pot observar que no es detecten canvis visibles en la superfície del producte.



Imatge 10 Exp. 10, a l'esquerra neteja de les taques 1h després de la seva aplicació (marca vermella). A la part dreta neteja 3h després de la seva aplicació. De dalt a baix oli de motor, vi negre i cafè soluble amb sucre.

Per finalitzar aquesta prova, després de 24 h es duu a terme la neteja de les últimes taques. En la Imatge 11 es pot observar com no es veuen canvis significatius en la superfície del producte. Supera la prova de resistència a aquest tipus d'agents.



Imatge 11 Exp. 10, neteja les últimes taques 24h després de la seva aplicació. De dalt a baix oli de motor, vi negre i cafè soluble amb sucre.

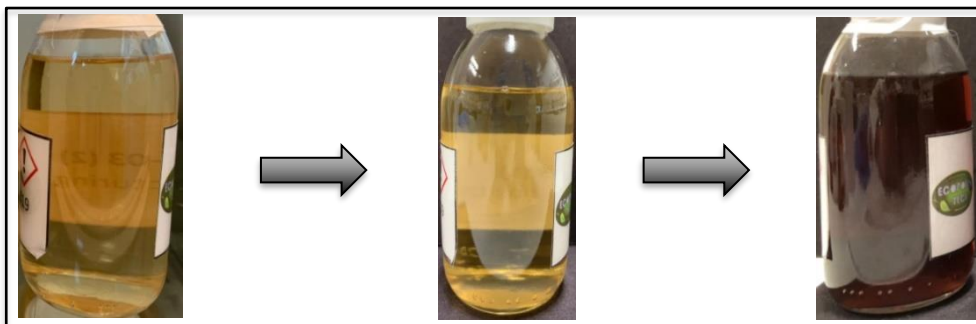
Cap dels diferents productes sintetitzats es veu afectat per cap dels agents de tacat. En els diferents períodes de temps en que es deixa la taca en contacte amb el material, cap provoca canvis significatius, ni necessita d'ésser netejat amb agents agressius.

4.6. Resultats estabilitats dels productes sintetitzats

L'evolució de la coloració final de les proves sintetitzades s'avalua visualment mitjançant fotografies per veure si hi ha canvis significatius. En cada comprovació del color realitzada, es comproven els 4 pots exposats a diferents condicions. Dintre de cada prova, en general el pot que es manté més estable és el que es troba a la nevera (5 °C) i a la foscor, el que es troba a la llum directa del sol es torna vermell abans que els demés.

▪ Exp. 1

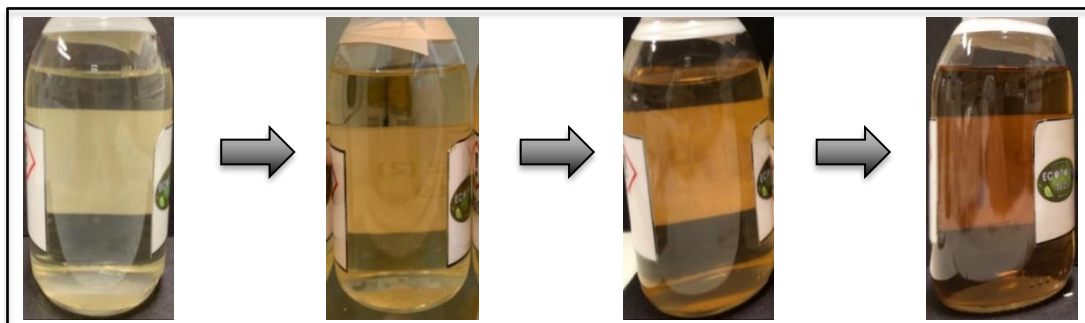
L'exp. 1 tal com s'observa en la Imatge 12, després de 15 dies encara manté la coloració groc pàl·lid transparent. Després de 39 dies agafa la coloració vermell-fosc intens.



Imatge 12 Exp. 1, d'esquerra a dreta evolució de la tonalitat a 1-15-39 dies des de la síntesi del producte.

- Exp. 2

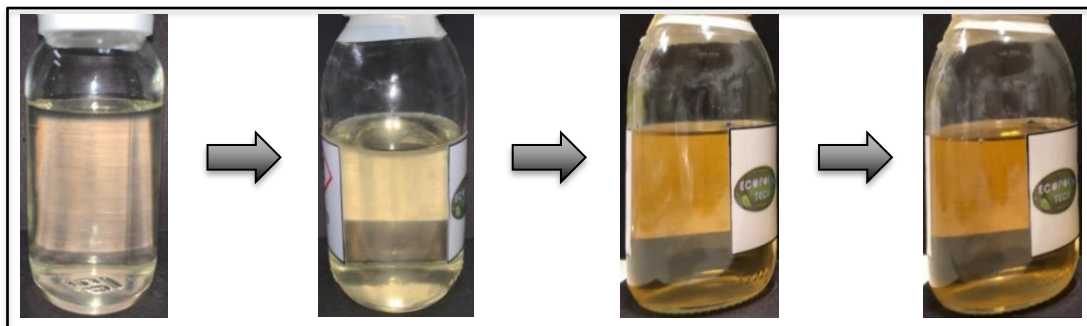
En la Imatge 13 als 4 dies la tonalitat del producte ja varia a una tonalitat groc més intens. Als 14 dies agafa una tonalitat vermella transparent mentre que als 43 dies ja té una tonalitat vermell-fosc intens, tot i que encara es transparent. En l'exp. anterior als 39 dies ja no es veu transparent la solució.



Imatge 13 Exp. 2, d'esquerra a dreta evolució de la tonalitat a 1-4-14-43 dies des de la síntesi del producte.

- Exp. 3

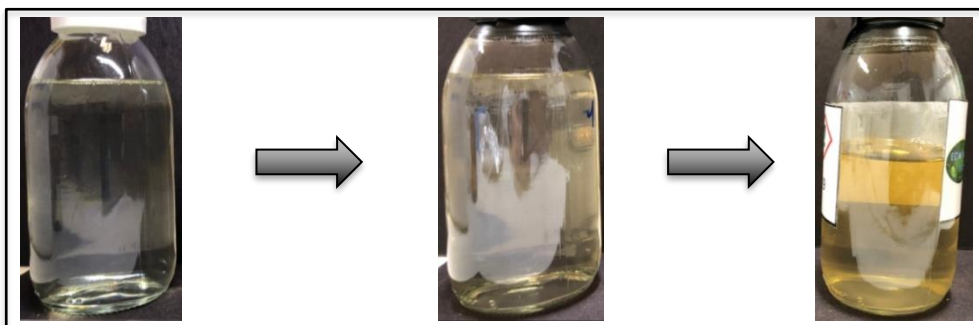
Fins als 29 dies després de la descàrrega del producte Imatge 14, no s'observa un canvi en la intensitat de la coloració en aquest experiment. Es passa del color transparent groc pàl·lid del començament, a un groc més intens i mantenint-se transparent. Dels 29 als 46 dies no s'observa un canvi significatiu i per tant l'estabilitat del producte es manté.



Imatge 14 Exp. 3, d'esquerra a dreta evolució de la tonalitat a 1-2-29-46 dies des de la síntesi del producte.

- Exp. 4

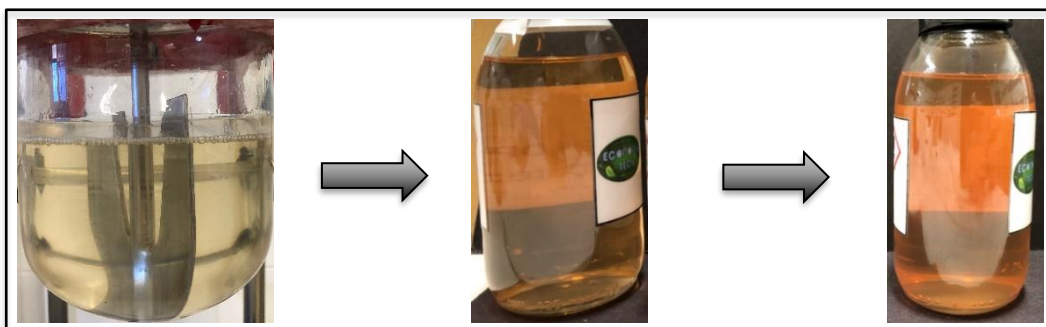
Aquesta prova 3 dies després de la seva síntesi manté la coloració groc pàl·lid transparent. 29 dies després agafa una tonalitat més intensa, però manté la coloració groga i l'estat transparent del producte.



Imatge 15 Exp. 4, d'esquerra a dreta evolució de la tonalitat a 1-3-29 dies des de la síntesi del producte.

- Exp. 5

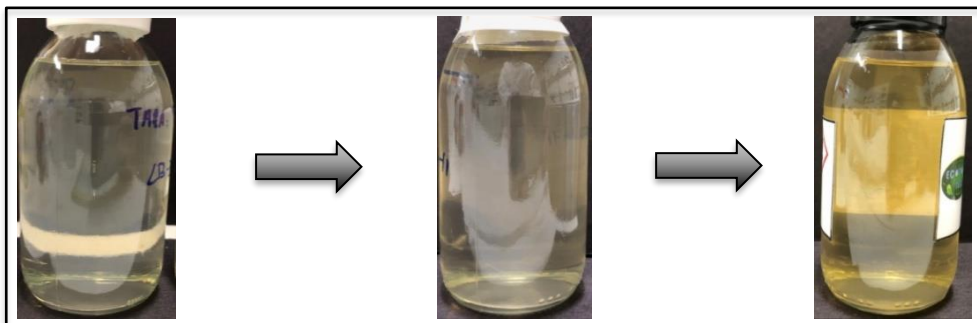
Aquesta prova té la coloració correcta un cop sintetitzat com es pot veure en la Imatge 16 en la fotografia de l'esquerra, tot i que 4 dies més tard ja té una coloració vermell transparent. L'estat entre els 4 dies i els 23 dies després de la descàrrega no es veu variat significativament.



Imatge 16 Exp. 5, d'esquerra a dreta evolució de la tonalitat a 1-4-23 dies des de la síntesi del producte.

- Exp. 8

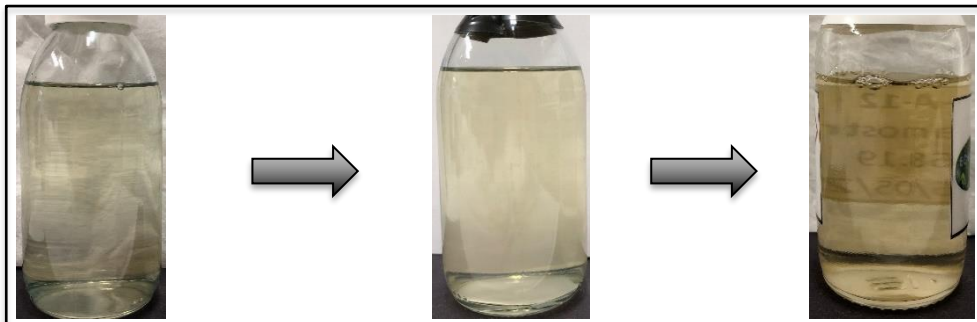
En la Imatge 17 es pot veure com 2 dies després de la descàrrega del producte no hi ha canvis significatius en l'aspecte final del producte. Aquesta transparència es manté fins a 21 dies després on es pot observar que únicament augmenta la intensitat de la coloració groga.



Imatge 17 Exp. 8, d'esquerra a dreta evolució de la tonalitat a 1-2-21 dies des de la síntesi del producte.

- Exp. 9

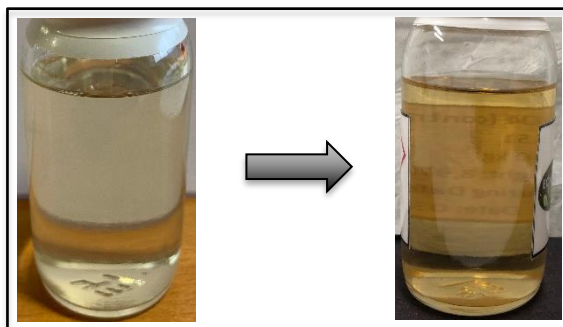
En el cas de l'exp. 9, fins 15 dies després de la descàrrega del producte no són observats canvis en la coloració de la mostra. En la Imatge 18 es pot observar com la coloració es manté al igual que la seva transparència.



Imatge 18 Exp. 9, d'esquerra a dreta evolució de la tonalitat a 1-2-15 dies des de la síntesi del producte.

▪ Exp. 10

Aquesta prova 56 dies després de la descàrrega del producte manté la coloració groga tot i que de manera més intensa, així com manté la seva transparència (Imatge 19).



Imatge 19 Exp. 10, a l'esquerra estat del producte el dia en que finalitza la síntesi, a la dreta 56 dies després.

Si es compara la coloració dels exp. 1, 2 i 3, a més de 40 dies de la fi de la síntesi, es podria donar com a bona la suposició que un excés en el producte final de la concentració d'aminosilans provoca a la llarga, la coloració vermell fosc. Si s'observa la fotografia realitzada a més de 40 dies dels tres experiments (Imatges 4.6.1, 4.6.2 i 4.6.3), es pot veure com la coloració vermella va disminuint i en el cas de l'exp. 3 fins i tot es manté la coloració groga, tot i que amb una tonalitat molt més intensa que al començament.

Per altra banda, la resta d'experiments es mantenen prou constants, tant l'exp. 4, 8 i 10 a més de 20 dies (en general) des de la fi de la síntesi, es mantenen grocs, tot i que amb més intensitat. En el cas de l'exp. 9 en 15 dies es manté igual que al començament.

I en el cas de l'exp. 5, aquesta coloració vermella en només 4 dies pot estar relacionada amb dues coses:

- Error humà durant la síntesi, ja que el producte final té un 0.12% d'excés d'aminosilans, i que aquest petit excés ja sigui suficient per donar aquesta coloració.
- En aquest experiment es volia provar de treure la NMP del procés de síntesi, fet que va ocasionar que el temps de reacció s'allargués fins a 3 h de l'habitual. És possible que aquesta durada més llarga en la reacció estigués indicant que hi havia algun tipus de problema en treure aquest reactiu, i que el procés de síntesi es veu afectat molt negativament en modificar això.

Juntament amb l'estabilitat del producte sota diferents condicions, s'aconsella fer servir pots opacs i temperatures baixes de conservació.

4.7. Resultats del test d'hidrofòbia

Aquesta prova s'avalua qualitativament a través de diverses fotografies. En la Imatge 20 es pot observar una gota d'aigua sobre el material de vidre a sobre del qual estan aplicats els diferents productes.



Imatge 20 Test hidrofòbia sobre el material sense cap aplicació (blanc).

Visualment es veu com l'angle que forma la superfície del vidre amb la gota és molt petit. A continuació s'avalua aquesta propietat en les diferents aplicacions, això s'observa en les Imatges 21 fins a 28.



Imatge 21 Prova hidrofòbia exp. 1.



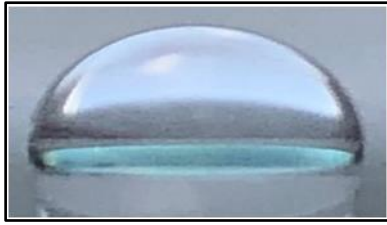
Imatge 22 Prova hidrofòbia exp. 2.



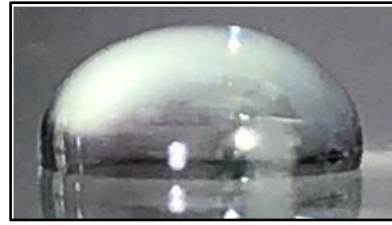
Imatge 23 Prova hidrofòbia exp. 3.



Imatge 24 Prova hidrofòbia exp. 4.



Imatge 25 Prova hidrofòbia exp. 5.



Imatge 26 Prova hidrofòbia exp. 8.



Imatge 27 Prova hidrofòbia exp. 9.



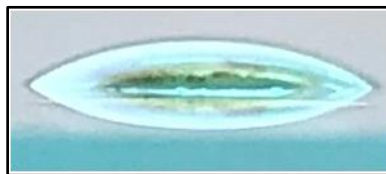
Imatge 28 Prova hidrofòbia exp. 10.

Dels 8 productes sintetitzats, tots presenten hidrofòbia ja que els angles de contacte que formen són $>90^\circ$.

L'exp. 2, 9 i 10 (Imatge 22, 27 i 28 respectivament), són els que presenten visualment angles de contacte més petits respecte la superfície del vidre. Mentre que l'exp. 1 i 5 (Imatge 21 i 25 respectivament) són els que presenten més amplada de l'angle.

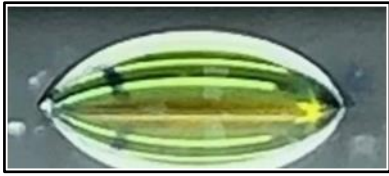
4.8. Resultats del test oleofòbia

De la mateixa manera que en l'apartat 4.7, aquesta propietat s'avalua qualitativament a través de diferents fotografies. En la Imatge 29 s'observa una gota d'oli sobre el material de vidre a sobre del qual estan aplicats els productes i es pot veure com és un material molt poc oleòfob, donat que l'angle de contacte és molt proper a 0 i es confon amb el reflex sobre el vidre.

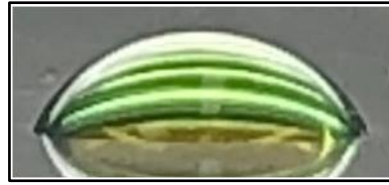


Imatge 29 Prova oleofòbia sobre el material sense cap aplicació (blanc)

En les Imatge 30 fins a 37 es pot percebre com els experiments duts a terme no presenten oleofòbia, ja que l'angle de contacte no supera en cap cas els 90° . Tot i això, és clar que li confereix al material propietats oleòfobes donat la gran diferència entre el vidre sense cap classe de producte aplicat (Imatge 29) i qualsevol de les imatges posteriors d'aquest apartat.



Imatge 30 Prova oleofòbia exp. 1.



Imatge 31 Prova oleofòbia exp. 2.



Imatge 32 Prova oleofòbia exp. 3.



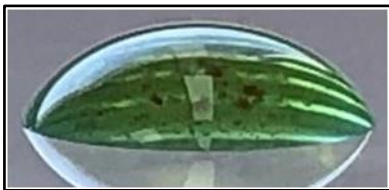
Imatge 33 Prova oleofòbia exp. 4.



Imatge 34 Prova oleofòbia exp. 5.



Imatge 35 Prova oleofòbia exp. 8.



Imatge 36 Prova oleofòbia exp. 9.



Imatge 37 Prova oleofòbia exp. 10.

Per comparativa l'exp. 1 (Imatge 30) es el que té un angle de contacte més baix, seguit molt de prop per l'exp. 8 (Imatge 35).

4.9. Resultats del TGA

L'anàlisi per TGA de l'exp. 3 (mostra líquida) es mostra en la Figura 13, la línia blava correspon a la pèrdua del pes a mesura que avança la temperatura. Comentar que aquesta pèrdua comença en un 97.3% en comptes del 100% degut a que la mostra està al 60% en sòlids amb un solvent molt volàtil (MEK), que s'evapora molt ràpidament.

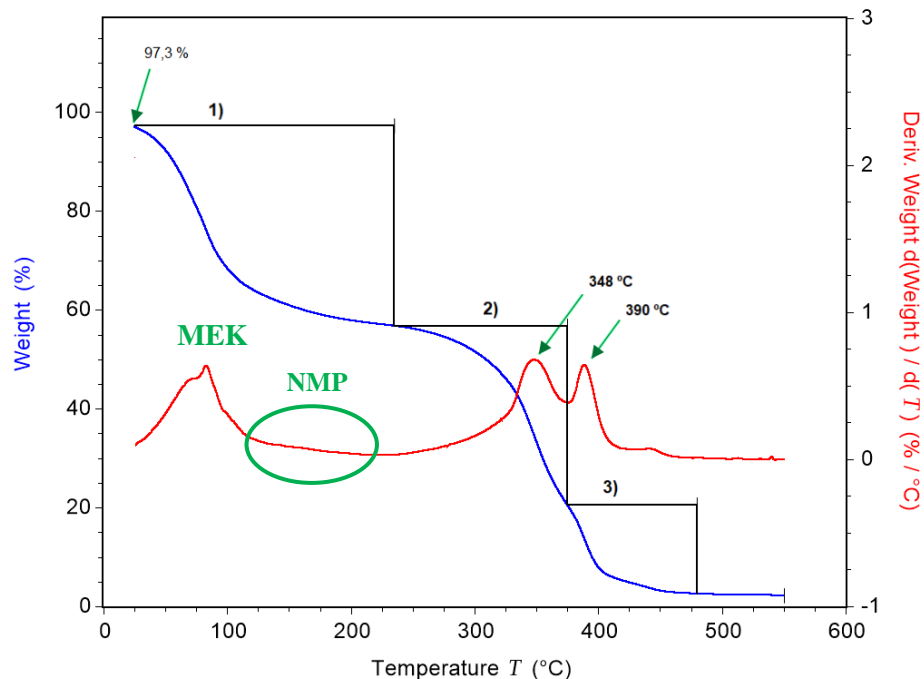


Figura 13 Corba TGA que mostra la pèrdua de pes (%) amb la temperatura (blau) i la seva derivada (vermell) de l'exp.3 mostra líquida.

Hi ha tres etapes de degradació indicades en negre. S'ha de tenir en compte que al estar la mostra en estat líquid i aplicar-hi temperatura, a la vegada que es produeix la degradació del polímer, en part també es duu a terme el procés d'entrecruament gràcies a la temperatura.

- L'etapa 1) correspon a l'evaporació dels dissolvents, el primer pic correspon a l'evaporació de la MEK sobre els 60-70 °C, mentre que entre 150 i 200 °C s'evapora la NMP (ambdós solvents marcats en verd). En aquesta etapa es produeix una pèrdua de pes del 40.53%. Tenint en compte que la mostra està a un 60% en sòlids, el pes que es perd en aquesta etapa concorda. A més a més, de manera aproximada tots dos solvents arriben a la velocitat màxima de degradació al voltant del seu punt d'ebullició.

Les següents dues etapes de degradació corresponen a la descomposició tèrmica de les cadenes de polímer i presenten temperatures màximes de descomposició de 348 i 390 °C.

- En l'etapa 2) es produeix una pèrdua de pes del 36.46%, que s'associa amb la degradació de segments polimèrics de poliuretà i segments polimèrics que provenen del poliòl (sense fluor).
- En l'etapa 3) es produeix una pèrdua del 18.05% que s'associa a segments polimèrics que contenen el silici i segments polimèrics que provenen del polifluorodiòl.

Queda un residu d'un 2.26%.

Taula XII Dades de l'anàlisi TGA exp. 3 en líquid.

Etapas		Tmàx de degradació (°C)	Pèrdua de pes (%)
1) Dissolvents	MEK	60-70	40.53
	NMP	150-200	
2)		348	36.46
3)		390	18.05

A continuació són analitzats els resultats del TGA del mateix exp. 3 (sòlid, film). En aquest cas, la mostra ha patit un procés de curat, per tant el film a analitzar és una mostra d'un compost termoestable, on s'han produït una sèrie de reaccions químiques d'entrecruament. El silici forma enllaços inorgànics amb l'entrecruament, que seran més difícils de degradar, i per tant necessitaran més temperatura.

En la Figura 14 s'observa que el film també consta de tres etapes de degradació.

- En l'etapa 1) la velocitat màxima de degradació és de 275 °C, tot i que fins als 200 °C la mostra només perd un 3% del seu pes inicial. En aquesta etapa es descomposen segments polimèrics que provenen del polioliol (sense fluor) i possiblement restes de NMP, degut a que durant el procés de curat no s'arriba a la seva temperatura d'ebullició, i és d'esperar llavors, que encara hi quedi part. En acabar aquesta etapa es perd un 23.10% de pes.

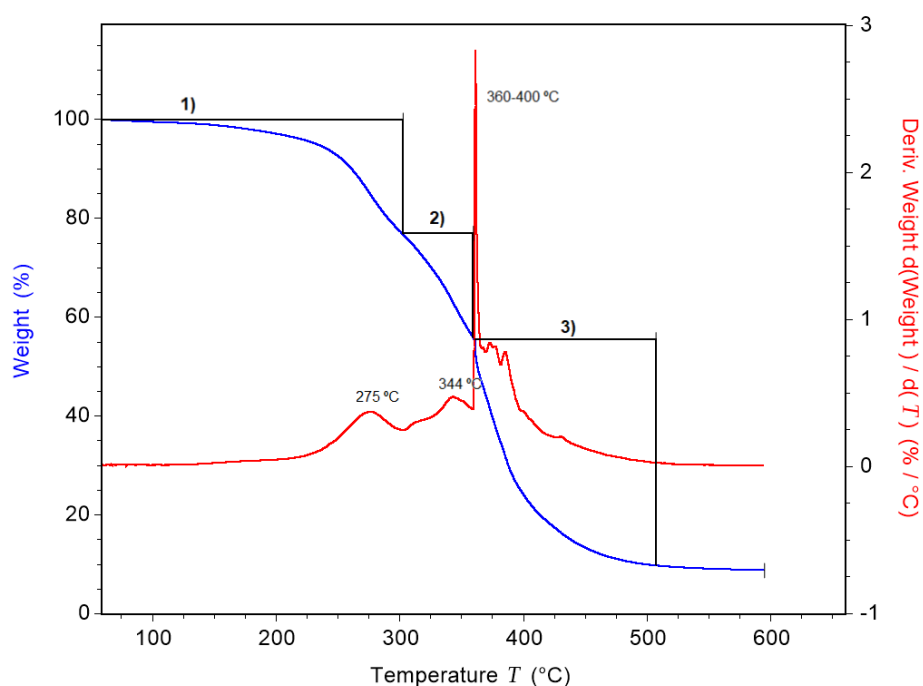


Figura 14 Corba TGA que mostra la pèrdua de pes (%) amb la temperatura (blau) i la seva derivada (vermell) de l'exp. 3 mostra sòlida (film).

- L'etapa 2) succeeix a una temperatura entre els 300 i 360 °C amb una pèrdua total de 21.15% en pes, amb una $T_{m\grave{a}x}$ de 344 °C. Aquesta degradació s'associa a segments polimèrics que contenen grups d'uretà. Aquesta temperatura concordaria amb la $T_{m\grave{a}x}$ en l'anàlisi de TGA de la mostra líquida.
- A l'etapa 3) succeeix entre 360 i 500 °C, s'observa una $T_{m\grave{a}x}$ de 360 °C que representa una pèrdua del 45.78% en pes. Degut a l'entrecreuament de la mostra, aquesta etapa s'associa a segments polimèrics que provenen del polifluorodiòl i segments polimèrics que provenen dels aminosilans. A diferència de la mostra líquida, els segments provinents del polifluorodiòl ara degraden a una temperatura més elevada. De la mateixa manera els segments que contenen silici en aquesta mostra també degraden a una temperatura més elevada que en la mostra líquida. Això s'associa a l'efecte que produeix en la mostra el procés de curat.

Finalment queda un residu d'un 8.76% de la mostra.

Taula XIII Dades de l'anàlisi TGA exp.3 en sòlid (film).

Ètapes	$T_{m\grave{a}x}$ de degradació (°C)	Pèrdua de pes (%)
1)	275	23.10
2)	320/ 344	21.15
3)	360-400	46.99

5. CONCLUSIONS

A través dels diferents experiments proposats s'assoleix l'objectiu que el producte no canviï la seva coloració a les poques hores d'ésser sintetitzat. Es confirma que la concentració d'aminosilans no reaccionats en el producte final afecta a la coloració d'aquest. Segons els resultats experimentals, un excés d'entre un 0.1 i 0.15% en el producte final és suficient per a que en poques hores (o pocs dies) agafi una tonalitat vermella.

Tot i així, s'ha de fer notar que la tonalitat final no afecta a les propietats del film, és a dir, els experiments en que es va produir una addició en excés dels aminosilans i van patir un canvi en la coloració de groc pàl·lid a vermell, van mantenir les propietats. L'avaluació a través dels test de les propietats van donar resultats positius, no van minvar les seves propietats hidròfobes ni oleòfobes, de la mateixa manera que les propietats antigrafiti es van mantenir.

La importància en que el producte sigui estable en el temps és per qüestions purament comercials, ja que, no mantenir aquesta estabilitat de cara a la venda d'un producte no genera confiança, i per això era una problemàtica a solucionar.

Amb els diferents test realitzats per avaluar les propietats, es comprova que canviar el solvent no només es possible a nivell de síntesi, sinó que les propietats també es van mantenir respecte del producte inicial en base solvent MEK. Per tant, a partir d'ara aquest polímer es pot sintetitzar tant en base solvent MEK com en base solvent 2 no volàtil.

No han estat afortunades les proves realitzades per canviar les matèries primeres. En el canvi del diisocianat 1 alifàtic al diisocianat 2 aromàtic no ha passat el mateix que en el cas dels solvents, no s'han obtingut resultats positius. Per manca de temps no és possible continuar amb aquesta investigació, però aquest estudi hauria d'ampliar-se i fer més proves per tal d'intentar aconseguir que el canvi fos profitós.

S'arriben a plantejar diferents propostes per tal de resoldre la problemàtica, com per exemple realitzar una prova rebaixant la relació NCO:OH 1:1 per veure si rebaixant la concentració del nou diisocianat permet la formació completa del prepolímer i poder continuar amb la reacció. Una altra prova podria ser fer servir els dos diisocianats que s'estudien en aquest treball, utilitzant el primer diisocianat per formar el prepolímer quasi en la seva totalitat, i afegir per últim el segon diisocianat en una concentració molt més baixa, que no afectés a la solubilitat del prepolímer i que li conferís noves propietats al polímer.

L'escalat industrial d'aquest producte a partir d'ara també es podrà realitzar. Tots dos productes, tant el polímer en base solvent MEK com el nou producte amb l'altre solvent

estudiat, passen amb èxit l'escalat de treballar amb un reactor de vidre de 700 mL a treballar amb un reactor de vidre de 2 L.

L'escalat de 700mL a 10 L només s'ha pogut realitzar amb el producte en base solvent MEK. Per falta de matèries primeres es va decidir no realitzar aquesta prova, que necessitava de grans quantitats, per poder seguir estudiant en petit altres vies.

En tots els experiments realitzats en aquest treball, durant l'última etapa d'addició dels aminosilans s'observa que el producte s'escuma, es va plantejar utilitzar un antiescumant i estudiar-ne la seva optimització, però per problemes en l'enviament de l'antiescumant requerit, (no va arribar fins a l'última setmana de l'estada a l'empresa), aquestes proves no es van poder materialitzar. Per tant aquesta variable queda pendent d'estudi encara.

De tota manera, en cap de les proves fetes això va suposar un obstacle de cara a la realització de l'experiment, ni tant sols en la prova d'escalat a 10 L.

Tenint en compte que això succeeix en l'última etapa del procés, en tots els casos sempre es va deixar prou espai en el reactor per tal de que no suposés un problema, i després de l'addició del solvent i deixant reposar, en poc temps el producte ja es podia descarregar.

Si en un futur es volgués escalar la síntesi a reactors més grans, això seria una variable a considerar i a optimitzar per poder aprofitar tot l'espai del reactor, i sintetitzar així més producte.

En definitiva, podem concloure que el producte manté les seves propietats encara que hi hagi una variació en la coloració, que el producte suporta eficaçment la substitució del solvent inicial per un de menys volàtil i que es possible realitzar un escalat en la producció del producte inicial fins a 10 L per al solvent MEK.

Per altra banda, els resultats obtinguts en la substitució de les matèries primeres no han siguts els desitjats.

Amb tot això, podem concloure que en termes generals els resultats obtinguts han sigut satisfactoris

The objective is achieved: the product does not change its coloration within the few hours of being synthesized. It is confirmed that the concentration of not reacted aminosilane in the final product affects the coloration of this one. According to experimental results, an excess of between 0.1 and 0.15% in the final product is enough for in a few hours to get a red hue.

However, it should be noted that the final tone does not affect the properties of the film, that is, the experiments in which there was an addition in an excess of aminosilane and suffered a change in the coloration of pale yellow to red, they kept the properties. The evaluation through the properties test gave positive results, they did not reduce their hydrophobic properties or oleophobic, in the same way that the antigraphite properties remained.

The importance of the stability in time of the product it's for purely commercial reasons, since, not maintaining this stability for the sale of a product does not generate confidence, and that is why it was a problem to solve.

With the different tests carried out to evaluate the properties, it is found that changing the solvent is not only possible at the synthesis level, but also the properties remained with respect to the initial product in MEK solvent base. Therefore, from now on this polymer can be synthesized both in MEK solvent base and 2 non-volatile solvent bases.

The tests performed to change raw materials have not been fortunate. The exchange of diisocyanate 1 aliphatic to diisocyanate 2 aromatic has not been the same as in the case of solvents, no positive results have been obtained. Due to lack of time it is not possible to continue with this research, but this study should expand and do more evidence to get the change to be profitable.

Different options will be proposed to resolve the problem, such as performing a test by lowering the NCO: OH 1:1 to see if lowering the concentration of the new diisocyanate allows the complete formation of the prepolymer and to continue with the reaction. Another test could be to use the two diisocyanate studied in this work, using the first diisocyanate to form the prepolymer almost in its entirety, and finally add the second diisocyanate in a much lower concentration, which does not affect to the solubility of the prepolymer and to give it new properties to the polymer.

The industrial scaling of this product from now on can also be done. Both products successfully pass the scaling of working with a 700 mL glass reactor to work with a 2 L and only the product in MEK solvent base can be scaled to 10 L glass reactor.

In all the experiments realized in this work, during the last stage of addition of the aminosilane it is observed that the product foam, considered to use an antifoaming and study his optimization, but for problems in the shipment of the antifoaming required, (it did not arrive until the last week of the stay in the company), these tests could not materialize. Therefore, this variable is still pending of study.

Anyway, in none of the tests made this foam was a barrier to the realization of the experiment, not even in the scale test to 10 L.

Considering that this happens in the last stage of the process, in all cases we always left enough space in the glass reactor so that it would not suppose a problem, and after the addition of the solvent and letting stand, in a short time the product was already unloaded.

If in the future we want to scale the synthesis to larger reactors, this would be a variable to consider and optimize to take advantage of the whole reactor space, and to synthesize more products.

In short, we can conclude that the product maintains its properties although there is a variation in the coloration, the product effectively supports the substitution of the initial solvent by a less volatile and that it is possible to make an initial product production up to 10 L for MEK solvent. On the other hand, the results obtained in the substitution of raw materials have not been desired.

With all this, we conclude that in general terms the obtained results were satisfactory

6. REFERÈNCIES

- (1) Sharmin, E.; Zafar, F. Polyurethane: An Introduction; 2012.
- (2) Król, P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. *Prog. Mater. Sci.* **2007**, 52 (6), 919-948.
- (3) Essays. Polyurethane Dispersion Coating v Solvent Based Polyurethane <https://www.ukessays.com/services/example-essays/chemistry/polyurethane-solvent-waterborne.php?vref=1#citethis> (accessed juny 6, 2019).
- (4) Asociación Europea de Productores de Diisocianatos y Polioles, I. Polyurethanes. Historia <http://www.polyurethanes.org/es/que-es/historia> (accessed juny 6, 2019).
- (5) Vilar, W. D. *Química e tecnologia dos poliuretanos*, 3^a.; Vilar Consultoria: Rio de Janeiro, 2004;Chapter 1.2.
- (6) Smith, B. C. *Infrared spectral interpretation : a systematic approach*; CRC Press: Boca Raton [etc.] ;, 1999;pp 31-40,125-30,160,198-190.
- (7) Stagg, H. E. A method for the determination of isocyanates. *Analyst* **1946**, 71 (849), 557-559.
- (8) ASTM, S. T. M. Standard Test Methods for Polyurethane Raw Materials: Determination of the Isocyanate Content of Aromatic Isocyanates. *Annu. B. ASTM Stand.* **2014**.
- (9) Law, K. Y. Definitions for hydrophilicity, hydrophobicity, and superhydrophobicity: Getting the basics right. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5 (4), 686-688.