

Tutor/s

Dr. Gerard Lligadas Puig

*Departament de Química
Analítica i Química Orgànica*

Dr. Andrés FalcetoPalacín

Ecopol Tech S.L.

Sra. Berta Solé Porta

EcopolTech S.L



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Study and modification of new water-based and NMP-free polymeric specialties



Pablo Bravo Serradilla

2017/2018

Agradecer a Josep Roca, Andrés Falceto y todos los compañeros de Ecopol Tech, toda la ayuda recibida durante la realización de este proyecto. Agradecer también a todos los compañeros que me han acompañado durante los diferentes años de la carrera. Y finalizar agradeciendo a mi familia, que me ha apoyado durante todo momento.

CONTENIDOS

SUMMARY	7
RESUMEN	9
1. INTRODUCCIÓN	11
1.1. Conceptos generales de las dispersiones de poliuretano	11
1.2. Métodos de síntesis	12
1.3. Reactividad	13
2. OBJETIVOS	17
3. PROPIEDADES DE LAS DISPERSIONES DE POLIURETANO	19
3.1. Hidrofóbica	19
3.2. Oleofóbica	20
3.3. Resistencia a la abrasión	20
3.4. Ignífuga	20
4. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	23
4.1. Montaje experimental	23
4.2. Cálculos experimentales	24
4.3. Procedimiento de síntesis general	25
4.4. Polímero CCR-01-052	25
- Polímero CCR-01-052D	26
- Polímero CCR-01-052SD	27
- Polímero CCR-01-052-2315	27
4.5. Caracterización y propiedades	28
5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	33
5.1. Polímero CCR-01-052	33
5.2. Polímero CCR-01-052D	34
5.3. Polímero CCR-01-052SD	35
5.4. Polímero CCR-01-052-2315	36
6. CONCLUSIONES	39
7. BIBLIOGRAFÍA	41

SUMMARY

This project is the result of co-operation with Ecopol Tech S.L. industry together with the Faculty of Chemistry at Universitat Rovira i Virgili. In the coating division of the company Ecopol Tech S.L., several polymers of fatty chains, cationic in nature and with external cross linking agents incorporated in the chain, have been developed. This product is used as a surface coating in which an improvement in properties is desired, such as hydrophobic and oleophobic.

This work is divided into two parts. In the first part, the synthesis reaction of a cationic polyurethane dispersion has been studied. The second part of this work deals with the modification of the polymers to add or improve the present properties.

Once the products are synthesized, they will be characterized using different techniques and the properties and characteristics obtained will be evaluated by making applications, comparing the results obtained between the initial product and its modifications.

RESUMEN

Este proyecto es el resultado del trabajo conjunto entre la empresa Ecopol Tech S.L. junto a la Facultad de Química de la Universitat Rovira i Virgili. En la división de recubrimientos de la empresa EcopolTech S.L. se ha desarrollado un polímero de cadenas grasas, de naturaleza catiónica y con agentes reticulantes externos incorporados en la cadena. Este producto se utiliza como recubrimiento de superficies en las que se quiere conseguir una mejora de propiedades, como hidrofobia y oleofobia.

El trabajo se divide en dos partes, una primera donde se estudiará la reacción de síntesis de una dispersión de poliuretano de carácter catiónico, y una segunda donde se modificará la síntesis para añadir o mejorar las propiedades presentes.

Una vez sintetizados los productos se caracterizarán utilizando diferentes técnicas y se evaluarán las propiedades y características obtenidas realizando aplicaciones y comparando los resultados obtenidos entre el producto inicial y sus modificaciones.

1. INTRODUCCIÓN

Los poliuretanos son un grupo de materiales poliméricos diferentes a la gran mayoría de plásticos. Pueden ser incorporados en una gran cantidad de objetos para darles diferentes propiedades. El descubrimiento del prototipo de poliuretano data del 1937 cuando Otto Bayer sintetizó un polímero utilizando isocianato y aminas, dando lugar a enlaces poliurea. Más tarde observó que cambiando las aminas por polioles, las propiedades del polímero mejoraban.

1.1. Conceptos generales de las dispersiones de poliuretano

Los poliuretanos se sintetizan mediante la reacción de poliadición entre un diisocianato y un poliol formando repeticiones de enlaces uretano a los que se les puede añadir diversos aditivos para modificar sus propiedades. Las dispersiones de poliuretano están formadas por pequeñas partículas de polímero de poliuretano en un medio, ya sea en base solvente o agua. Los componentes presentes son los siguientes:

- Isocianatos: para formar el enlace uretano es necesaria la presencia de una molécula que contenga un grupo isocianato, la reactividad del cual es clave para la formación de este enlace.

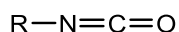


Figura 1.1. Grupo isocianato.

- Polioles: los polioles también son esenciales para la formación del enlace poliuretano y son moléculas que contienen diversos grupos hidroxilo. Normalmente los polioles contienen de dos a ocho grupos hidroxilo y tienen un peso molecular que puede ir desde 200 hasta 8000. Y a pesar de que el isocianato es completamente necesario para la formación del enlace uretano, son los polioles los que determinan la mayor parte de las propiedades que tendrá el polímero.



Figura 1.2. Grupo hidroxilo.

- A parte de estas dos materias primas, en la síntesis de poliuretanos se utilizan otro tipo de reactivos para controlar la reacción, modificar las condiciones de la misma y para finalizar o modificar el producto final. Estos complementos se conocen como aditivos y pueden servir para catalizar la reacción, inhibirla,

alargar la cadena, facilitar la unión entre cadenas y añadir propiedades al polímero entre otras.

- Catalizadores: los más comunes son aminas terciarias y sales organometálicas de plomo, estaño o mercurio.
- Extensores de cadena: son moléculas de bajo peso molecular, que se emplean para enlazar los prepolímeros durante la síntesis de poliuretanos, incrementando de esta forma el tamaño de los segmentos rígidos.
- Reticulante: es un componente que forma un enlace que une una cadena de polímero con otra. Pueden ser enlaces covalentes o iónicos.
- Surfactante: molécula que reduce el trabajo que se requiere para incrementar el área interfacial, permite la reducción del tamaño de partícula y controlar la estructura y una mejora en la estabilidad de la dispersión.

La relación entre la estructura y las propiedades de los polímeros de poliuretano los convierten en un material con una gran cantidad de aplicaciones en diferentes campos. Estas propiedades específicas de los poliuretanos, tanto físicas como mecánicas o químicas, hacen que puedan ser incorporados en una gran cantidad de procesos.

- Disolvente/agua: medio continuo de la dispersión.

1.2. Métodos de síntesis

Los métodos para preparar una dispersión de poliuretano se podrían dividir en dos: el método de la acetona y el método del prepolímero.

En el primer caso, se mezclan al mismo tiempo en el reactor el isocianato, el polioli, el extensor de cadena y los aditivos. De esta forma, el isocianato puede reaccionar con cualquier otro componente presente en el sistema. Esto provoca que se produzcan varias reacciones a la vez y en distinto grado debido a las diferentes reactividades de las moléculas. Los compuestos con reactividades más altas serían los glicoles con grupos hidroxilos primarios y las diaminas que se usan como alargadores de cadena, lo que provocaría que reaccionaran antes con el isocianato que el polioli de peso molecular elevado. Debido a esto, durante la reacción se generan polímeros de diferentes tamaños lo que hace imposible controlar la longitud del polímero, obteniéndose dominios muy dispersos.

El segundo método, conocido como el método del prepolímero, consiste en hacer la reacción en dos etapas. En una primera, se sintetiza el prepolímero haciendo reaccionar el isocianato con el polioli de elevado peso molecular. De esta forma, cuando ha reaccionado todo el polioli, queda una concentración controlada de isocianato en el reactor. En la segunda etapa de la reacción se hace reaccionar una

parte de esta cantidad de isocianato con la molécula alargadora de cadena para darle al polímero el tamaño que interese. Una vez se ha conseguido que el prepolímero tenga el tamaño correcto aproximado, se añade el agente capador para reaccionar con el isocianato restante y finalizar el polímero. Este método de sintetizar el polímero da lugar a la formación de segmentos duros de tamaño relativamente pequeño y uniforme. Con esta forma de síntesis se consigue un tamaño de los bloques de polímero obtenido más regular, lo que le da a la dispersión unas mejores propiedades.

Cabe destacar, que aunque el segundo método tiene ciertas ventajas respecto al primero, durante la realización de este trabajo se ha utilizado una mezcla de los dos métodos, lo que ha permitido aprovecharse de las ventajas de cada uno de ellos para la obtención de polímeros con las adecuadas características.

1.3. Reactividad

Observando la estructura electrónica del grupo isocianato se deduce fácilmente que la densidad de carga sobre el carbono es muy pequeña y podemos obtener cuatro formas resonantes:

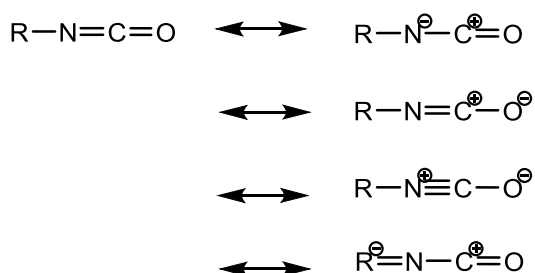


Figura 1.3.1. Formas resonantes del grupo isocianato.

Las formas más importantes para estudiar la reactividad son la primera, la segunda y la cuarta, siendo la tercera la menos importante porque es la que tiene mayor densidad electrónica en el carbono.

Si se trata de un isocianato alifático tanto la primera como la segunda forma serán las más importantes porque la deficiencia electrónica en el carbono facilita el ataque nucleófilo. En cambio, si el isocianato es aromático la cuarta estructura será la más importante porque la carga del nitrógeno estará deslocalizada en el anillo retirando más densidad electrónica del carbono haciendo que sea más reactivo. Por tanto, los isocianatos aromáticos serán más reactivos que los alifáticos.

- Reacción del isocianato con los polioles

En la reacción del isocianato con el poliol se produce el ataque nucleófilo del grupo hidroxilo al carbono formando un carbamato. Esta reacción es exotérmica y, si la

temperatura a la que se lleva a cabo la reacción es muy elevada, reversible dando lugar al isocianato y el poliál de partida.

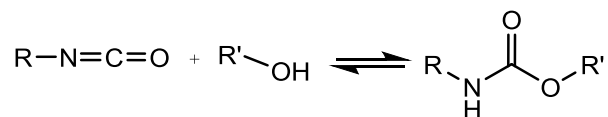


Figura 1.3.2. Esquema de la reacción de un grupo isocianato con un grupo polirol.

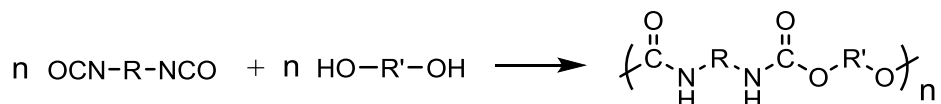


Figura 1.3.3. Esquema de la reacción donde se tiene en cuenta la funcionalidad ($f=2$) de los reactivos de partida.

Para la formación del polímero los reactivos deberán tener al menos dos grupos funcionales por molécula (figura 1.3.3). Si los dos reactivos están di-funcionalizados el polímero resultante será lineal.

- Reacción del isocianato con el agua

El isocianato reacciona con el agua formando ácido carbámico, que descompone dando lugar a una amina y dióxido de carbono en forma de gas. La amina obtenida reacciona con el isocianato presente en el medio para dar lugar a enlaces urea (figura 1.3.4). Estas moléculas con enlaces urea, a temperaturas bajas descomponen formando otra vez la amina y el dióxido de carbono.

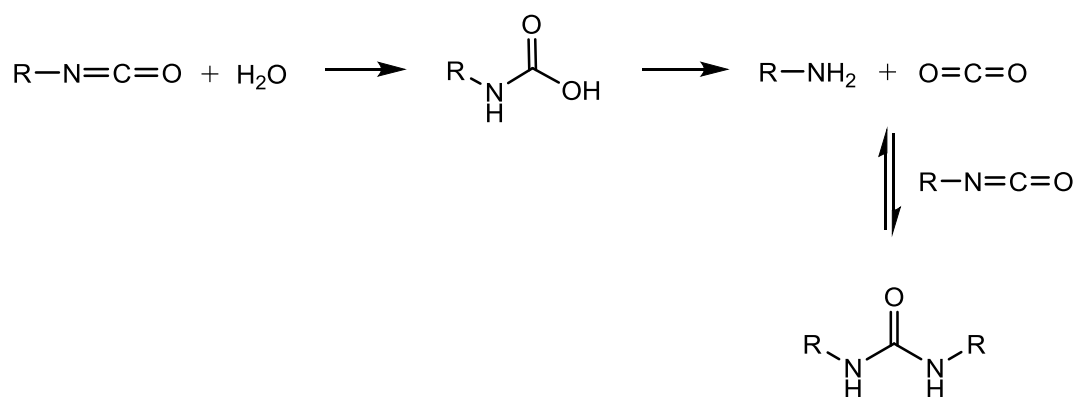


Figura 1.3.4. Reacciones entre el isocianato y el agua y la amina.

Esta reacción se puede dar de forma secundaria durante la formación del prepolímero si hay humedad presente en el medio, haciendo que se formen enlaces urea en lugar de uretano. Esto le dará una serie de propiedades no deseadas al prepolímero. En cambio, una vez que se ha llevado a cabo la emulsión y el polímero está en forma de

dispersión, la reacción es deseada porque los enlaces urea le conferirán un cierto grado de reticulación al polímero que se transformará en una mayor resistencia una vez aplicado.

2. OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo consiste el estudio de la síntesis de una dispersión de poliuretano de carácter catiónico y en la realización de modificaciones para mejorarlo. Cabe destacar que, medioambientalmente, es un producto totalmente aceptado sin cadenas fluoradas y libre de NMP.

La primera parte del trabajo consiste en la optimización de la síntesis y el escalado a planta piloto de esta dispersión de poliuretano. En las nanodispersiones el escalado no depende tan directamente de la agitación, a diferencia de las microdispersiones, pero hay que tener en cuenta factores como la temperatura y los tiempos de reacción, así como la homogeneidad de la muestra.

La segunda parte de este estudio consiste en la modificación del polímero con la que se intenta conseguir una mejora en las propiedades de hidrofobia y oleofobia, y de las propiedades de resistencia a la abrasión. Esto se conseguirá mediante el aumento de enlaces uretano en las cadenas de polímero y la introducción de partes silicónicas durante el proceso de síntesis. El reto está en conseguir una dispersión del polímero en base acuosa estable, con un aumento en la hidrofobia del mismo.

Finalmente, para comprobar si se ha conseguido llevar a cabo las mejoras en el producto inicial, se realizarán diversas pruebas con las cuales se evaluarán una serie de propiedades y características en los productos modificados y se compararán con las del producto inicial y optimizado.

3. PROPIEDADES DE LAS DISPERSIONES DE POLIURETANO

Como se ha comentado anteriormente, las dispersiones de poliuretano son muy utilizadas en un gran número de aplicaciones debido a la cantidad de propiedades útiles que presentan. En función de los grupos funcionales que incorporen los polioles en su cadena y los aditivos utilizados durante la síntesis, estas dispersiones tendrán unas propiedades u otras. Este trabajo se centrará en optimizar y mejorar las propiedades de hidrofobia, oleofobia y resistencia a la abrasión y a disolventes químicos.

3.1. Hidrofóbica

Hablamos hidrofobia como propiedad mecánica cuando se observa que una sustancia presenta repelencia al agua. Esto no se debe a una repulsión entre la sustancia y el agua, sino a una falta de atracción. La interacción se observa en el ángulo de contacto, que hace referencia al ángulo que forma una sustancia al entrar en contacto con una superficie sólida. En función de las diferentes interacciones entre estas dos sustancias, el valor de este ángulo variará y se podrá evaluar la hidrofobia de la sustancia. Si el ángulo se encuentra entre 0° y 90°, la fase líquida se extenderá completamente en la fase sólida y hablaremos de una superficie hidrófila, mientras que si el ángulo es mayor que 90° la superficie será hidrófoba.

En algunas sustancias, el ángulo de contacto puede superar los 150° y llegar incluso a 180°. En estos casos, consideraremos que la sustancia presenta superhidrofobia y no llegará a mojar la superficie, por tanto, no se extenderá sobre ella.

- Ecuación de Young

Para cuantificar el ángulo de contacto entre la fase líquida y la fase sólida en la que se encuentra, se utiliza la ecuación de Young. El ángulo de contacto se describió teóricamente en el estudio del equilibrio termodinámico de las tres fases: la líquida, la sólida y la fase gas. En el caso de la fase vapor se tiene el equilibrio entre la atmósfera y la fase vapor de la sustancia. Considerando que las tres fases tienen un potencial químico similar, para calcular el ángulo habrá que tener en cuenta las energías interfaciales. Por tanto, si definimos la energía interfacial entre la fase sólida y la líquida como γ_{SL} , la energía entre fase sólida y fase gas como γ_{SG} y la energía interfacial entre la fase líquida y la fase gas como γ_{LG} , obtenemos la siguiente ecuación en la que θ_c representa el ángulo de contacto:

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \cdot \cos\theta_c = 0 \quad (3.1.1)$$

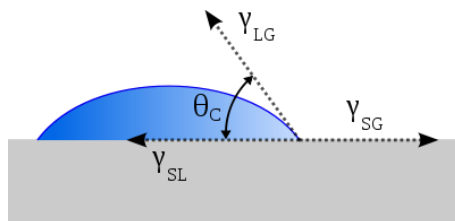


Figura 3.1.1. Representación gráfica de la ecuación de Young.

3.2. Oleofóbica

Como en el caso de la hidrofobia, describe la interacción de entre una sustancia oleaginoso y una superficie. La energía superficial es fundamental para determinar cómo el aceite interacciona con las superficies, y modificándola se puede obtener mejoras en estas interacciones. La oleofobia es más difícil de conseguir que la hidrofobia: el agua tiene una tensión superficial de aproximadamente 73 mN m^{-1} a temperatura ambiente, mientras que los aceites suelen presentar tensiones superficiales de alrededor de 20 mN m^{-1} , dependiendo del aceite. Para presentar oleofobia, una superficie debe tener una tensión superficial menor de 20 mN m^{-1} .

A pesar de que se podría considerar como lo opuesto a la hidrofobia, las superficies oleóforas también suelen ser hidróforas y se podría considerar que todas las superficies oleofóbicas son hidrofóbicas.

Esta propiedad puede conferir a la superficie propiedades antigrafiti o de autolimpieza.

3.3. Resistencia a la abrasión

La resistencia a la abrasión es otra de las propiedades importantes que tiene que presentar un recubrimiento de poliuretano como el que se va a optimizar. La resistencia a la abrasión es una propiedad que está estrechamente atada al concepto de dureza. Entendemos como dureza la resistencia que tiene un material a ser rayado por otra sustancia de diferente material. Teniendo en cuenta que la abrasión es el desgaste producido por un desgaste debido a una acción mecánica externa, podemos deducir que a más duro sea el compuesto polimérico también será más resistente a la abrasión.

3.4. Ignífuga

Se considera como un material ignífugo aquel que tiene unas propiedades que le hacen resistente al calor y al fuego. En el caso de los poliuretanos desarrollados en EcopolTech S.L., esta propiedad viene intrínseca gracias a las características de la

cadena polimérica. Esto es debido a que el poliuretano al aplicarle calor no prende, sino que, llegado a una cierta temperatura que normalmente suele ser elevada, descompone.

Para adquirir características hidrofóbicas y oleofóbicas en una dispersión de poliuretano, es necesario añadir componentes específicos en las cadenas de prepolímero que presenten estas propiedades. En este trabajo se han incluido componentes con cadenas grasas y siliconas, que mejorarán dichas propiedades. En general, las dispersiones de poliuretano (PUDs) presentan bajas resistencias al agua, hidrofilia en superficie y poca dureza. Estas propiedades pueden mejorarse generando mezclas de componentes en los segmentos blandos de las cadenas poliméricas. La posibilidad de combinar las ventajas de los polisiloxanos, p.e., y los poliuretanos (PU) ha llamado la atención durante mucho tiempo en investigación. Se espera que estos “híbridos” tengan mejores propiedades de hidrofobia y oleofobia, y una mejora en las propiedades de resistencia a la abrasión.

4. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

En las siguientes secciones se va a explicar el montaje experimental, los cálculos necesarios y los procedimientos de síntesis y caracterización llevados a cabo durante el desarrollo y la optimización de la síntesis de las diferentes dispersiones de poliuretano estudiadas en este trabajo.

4.1. Montaje experimental

La experimentación se llevó a cabo en un montaje similar al esquema representado a continuación:

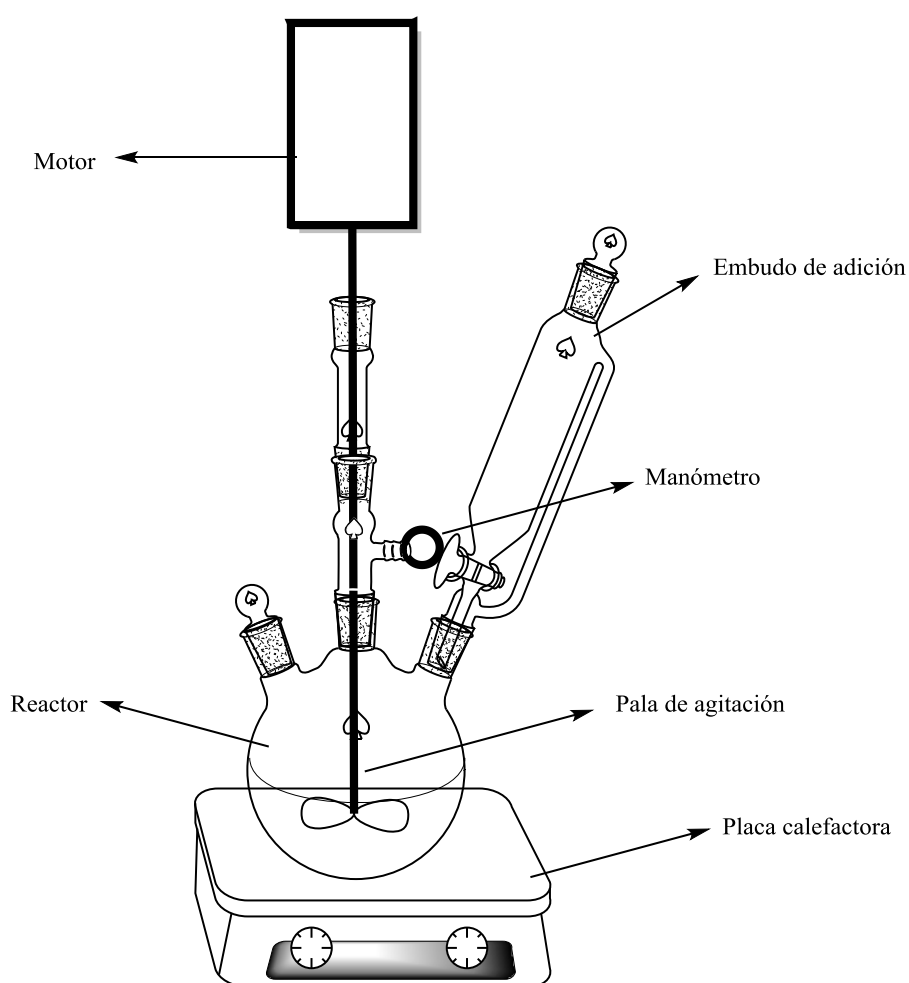


Figura 4.1.1. Partes de las que consta un montaje de reacción: **a.** Reactor: recipiente de vidrio en el que se llevará a cabo la reacción. Se complementa con una tapa de cuatro bocas, una corona y una junta de goma para poder sellarlo. **b.** Placa calefactora: se utiliza para regular la temperatura del baño de parafina usado para calentar el reactor. **c.** Pala de agitación: en forma de ancla para mezclar los reactivos. **d.** Motor: mueve la pala y sirve para controlar la velocidad de agitación durante las síntesis. **e.** Embudo de adición: utilizado para añadir los reactivos durante el transcurso de la reacción. **f.** Manómetro: para controlar la presión dentro del reactor.

4.2. Cálculos experimentales

Es necesario llevar a cabo ciertos cálculos estequiométricos antes de proceder con la reacción de formación del polímero. Para realizar los cálculos experimentales hay que tener en cuenta que en química de polímeros se trabaja utilizando equivalentes en lugar de moles. Con los equivalentes se relaciona la funcionalidad de la molécula, que es la cantidad de puntos reactivos presentes, con la masa molecular de la misma:

$$Eq = \frac{MW_{molécula}}{f_{molécula}} \quad (4.2.1)$$

Para calcular la cantidad de los equivalentes de isocianato o polioliol hay que tener en cuenta la relación entre equivalentes de los mismos, ya que en función de esta relación el polímero sintetizado tendrá unas propiedades u otras. Para el polioliol, la masa molecular media se calcula a partir del número de hidroxilos, #OH, que es un valor determinado experimentalmente y expresado en miligramos de hidróxido de potasio por gramo de muestra ($\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$). El método analítico más extendido para determinar el número de hidroxilo (#OH) es la reacción de los grupos hidroxilo terminales con compuestos orgánicos (anhídrido acético). El ácido acético resultante se neutraliza con una cantidad equimolar de hidróxido de potasio. Los moles de KOH son iguales a los moles totales de grupos OH, $1 \text{ mol KOH} = 56100 \text{ mg KOH}$. El número de hidroxilos puede calcularse de la siguiente manera:

$$\#OH = \frac{f_{poliol} \cdot 56.1}{MW_{poliol}} \cdot 1000 \quad (4.2.2)$$

Donde f es la funcionalidad media y MW es la masa molecular media de la molécula de polioliol. Conocido el #OH y conocida la funcionalidad de la molécula, el cálculo de los equivalentes es directo:

$$Eq_{poliol} = \frac{MW_{poliol}}{f_{poliol}} \quad (4.2.3)$$

Además, la relación $[NCO]/[OH]$ se define mediante la siguiente expresión:

$$\frac{[NCO]}{[OH]} = \frac{Eq_{isocianato}}{Eq_{poliol}} \quad (4.2.4)$$

Por último, también debemos considerar el cálculo de la cantidad de disolvente necesario para dispersar el polímero, en otras palabras, la cantidad de sólidos presente en el producto:

$$\% \text{ solidos} = \frac{masatotal}{(masatotal - masasolvente)} \cdot 100 \quad (4.2.5)$$

Para el caso particular de los productos desarrollados en este trabajo, este parámetro será del 30%.

4.3. Procedimiento de síntesis general

Las dispersiones de poliuretano sintetizadas durante este estudio se realizaron siguiendo el mismo procedimiento, variando la relación entre reactivos y añadiendo otros componentes en las cadenas de prepolímero para conferir al recubrimiento las propiedades deseadas. Las características del método experimental y los aspectos a tener en cuenta se describen a continuación:

- Primero, es importante asegurarse que ninguno de los reactivos utilizados tiene agua o humedad, para evitar reacciones no deseadas. Por ello, se lleva a cabo un primer paso de secado al vacío y con temperatura.
- Los reactivos se mezclan en el orden correcto y en las proporciones adecuadas, que se indican en el procedimiento experimental descrito por EcopolTech S.L., con agitación mecánica y un baño de temperatura.



Figura 4.3.1. Reactor con la dispersión sintetizada

- El proceso se controla mediante diferentes pruebas y análisis durante la reacción:
 - Titraciones: valoración de la muestra de prepolímero para saber el %NCO que queda por reaccionar. El valor experimental (%NCO_{exp}) se compara con el teórico (%NCO_t, ecuación 4.3.2) para conocer el grado de reticulación del prepolímero.
- Las expresiones de las variables anteriores se exponen a continuación:

$$\% NCO_o = \frac{(Eq_{isocianato}) \cdot 4201}{m_{isocianato} + m_{diol}} \quad (4.3.1)$$

$$\% NCO_t = \frac{(Eq_{isocianato} + Eq_{diol}) \cdot 4201}{m_{isocianato} + m_{diol}} \quad (4.3.2)$$

$$\% \text{reticulaci3n} = \frac{\%NCO_{\text{te3}} - \%NCO_{\text{exp}}}{\%NCO_{\text{exp}}} \times 100 \quad (4.3.3)$$

donde $m_{\text{isocianato/diol}}$ es la masa de isocianato y/o poliol a1adida al reactor, $E_{\text{isocianato/diol}}$ son los equivalentes de isocianato y/o poliol a1adidos al reactor. Como se deduce f1cilmente de la expresi3n anterior, si tenemos una reticulaci3n negativa el prepol3mero no se ha terminado de formar y un valor de reticulaci3n positivo indica que el prepol3mero est1 formado y hemos sobrepasado el valor de NCO te3rico. La situaci3n ideal ser3a un valor de reticulaci3n de cero.

- Espectroscop3a infraroja (IR): utilizando las bandas de NCO ($2250\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$) y de uretano ($1650\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$), podemos conocer c3mo se desarrolla la reacci3n.

En el siguiente IR podemos ver la superposici3n de cuatro espectros realizados en diferentes etapas de la reacci3n, durante la formaci3n del prepol3mero.

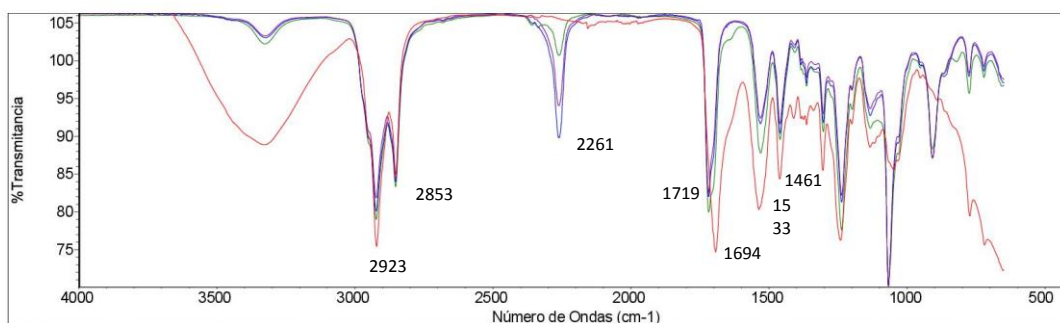


Figura 4.3.2. Espectros IR durante la síntesis del prepol3mero.

Se puede comprobar la obtenci3n de un poliuretano observando la banda entre $1690\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$, propia del enlace uretano, y la evoluci3n de la banda de NCO a medida que va avanzando la reacci3n.

4.4. Pol3mero CCR-01-052

A continuaci3n, se enumera una lista de los componentes que forman el compuesto inicial optimizado, sobre el que se har1n modificaciones:

- Poliol de cadenas grasas
- Isocianato alif1tico

- Aditivos y reticulantes incorporados en la cadena
- Medio de dispersión acuoso

En la tabla 4.4.1 se muestran los valores de NCO resultantes de las titulaciones realizadas para el control de formación del prepolímero.

Titulación	%NCO
1	5,899
2	4,747
3	4,341
4	4,220

Tabla 4.4.1. Valores de NCO resultantes de las titulaciones, durante la formación del prepolímero del producto CCR-01-052.

A partir de los valores anteriores se puede calcular el %reticulación utilizando la ecuación 4.3.3, obteniendo un valor de 1,231%.

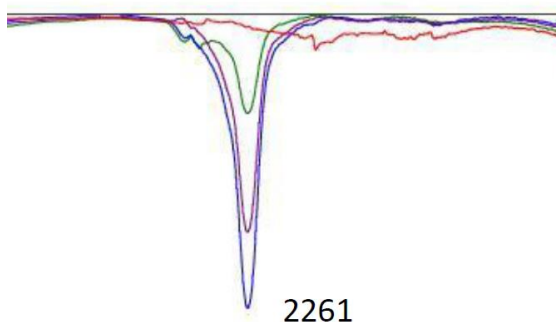


Figura 4.4.1. Superposición de la banda de NCO correspondiente a diferentes tiempos de reacción durante la formación del prepolímero del producto CCR-01-052.

En la figura 4.4.1 se muestran los diferentes espectros de IR recogidos durante la formación del prepolímero del producto CCR-01-052. El espectro representado de color azul, representa el prepolímero formado. Podemos comprobar cómo la banda que pertenece al NCO libre presente en el reactor aparece a 2261 cm^{-1} . En el segundo espectro, representado de color morado, observamos como la banda de NCO disminuye debido a la adición del ionómero que consume parte de este NCO. Por último, el espectro rojo, que indica el final de la reacción y que da paso a poder destilar el disolvente y en el que se comprueba que todo el NCO se ha consumido.

- Polímero CCR-01-052D

La siguiente prueba en el laboratorio consistió en aumentar la dureza del prepolímero variando la relación NCO/OH a una proporción de 1,8:1. El objetivo era

conseguir que el recubrimiento fuera más resistente a la abrasión. Los controles de %NCO en esta experimentación fueron los siguientes:

Titulación	%NCO
1	8,102
2	7,749
3	7,246
4	6,938

Tabla 4.4.2. Valores de NCO resultantes de las titulaciones, durante la formación del prepolímero del producto CCR-01-052D.

A partir de los valores anteriores se puede calcular el %reticulación utilizando la ecuación 4.3.3, obteniendo un valor de 1,065%.

- Polímero CCR-01-052SD

En esta experimentación se aumentó todavía más la relación NCO/OH hasta llegar a una proporción de 3:1. El objetivo de esta prueba fue que el recubrimiento sintetizado ganara aún más dureza y que tuviera una mejora en las propiedades respecto la versión anterior. Los controles por titulación de esta prueba fueron los siguientes:

Titulación	%NCO
1	14,866
2	14,259
3	13,987
4	13,660

Tabla 4.4.3. Valores de NCO resultantes de las titulaciones, durante la formación del prepolímero del producto CCR-01-052SD.

A partir de los valores anteriores se puede calcular el %reticulación utilizando la ecuación 4.3.3, obteniendo un valor de 1,591%.

- Polímero CCR-01-052-2315

Con el objetivo de darle carácter hidrofóbico al recubrimiento, en la síntesis del prepolímero se añadió un reactivo de siloxano en el reactor al inicio de la reacción y aumentando la relación NCO/OH a 1,5:1. A continuación se enumera una lista de los componentes que forman el compuesto inicial optimizado, sobre el que se harán modificaciones:

- Polioli de cadenas tipo polisiloxano
- Isocianato alifático
- Aditivos y reticulantes incorporados en la cadena
- Medio de dispersión acuoso

El control del %NCO por titulaciones en este caso fue:

Titulación	%NCO
1	5,293
2	4,851
3	4,636
4	4,567
5	4,369

Tabla 4.4.4. Valores de NCO resultantes de las titulaciones, durante la formación del prepolímero del producto CCR-01-052-2315.

A partir de los valores anteriores se puede calcular el %reticulación utilizando la ecuación 4.3.3, obteniendo un valor de 2,391%.

4.5. Caracterización y propiedades

Una vez sintetizados los polímeros necesitamos saber las características y propiedades de los productos obtenidos. Esto servirá para conocer si la dispersión de poliuretano se puede utilizar en un tipo de aplicaciones o en otras. Para ello se realizarán una serie de pruebas en las que se determinarán:

- Estabilidad: la dispersión tiene que ser estable a lo largo del tiempo. Para evaluar esta propiedad, se observará si durante un periodo grande de tiempo el polímero precipita o no.
- Color: se evalúa de forma visual. Las dispersiones sintetizadas tienen un tamaño de partícula inferior a 1 μ m, lo que le da un ligero tono azulado.
- Tamaño de partícula: para determinar el tamaño de partícula de la dispersión se utiliza la técnica de dispersión dinámica de luz, DLS por las siglas en inglés. Esta técnica consiste en irradiar la dispersión donde se encuentran las partículas en suspensión para obtener una distribución del tamaño de las partículas. Para realizar las mediciones, se hace una dilución de la muestra pesando 0,5 g y diluyéndolos en 30 g de agua desionizada. La cubeta usada para las medidas está hecha de cuarzo de 1 cm.



Figura 4.5.1. Aparato DLS para medir el tamaño de partícula.

- pH: para medir el pH se utiliza un pH-metro. Esta prueba se realiza con el objetivo de comprobar que la dispersión obtenida es catiónica o aniónica.
- % en sólidos: como se ha comentado anteriormente, el % en sólidos es la cantidad de polímero que se encuentra dispersado en el solvente utilizado. Para determinarlo, se pesa 1g de muestra aproximadamente en una capsula de aluminio previamente tarada. Después se introducen las capsulas con la muestra en la estufa a 120°C durante una hora, entonces se vuelven a pesar y se calcula el tanto por ciento por diferencia.



Figura 4.5.2. Izquierda: antes de introducir las dispersiones en la estufa. Derecha: después de introducir las dispersiones en la estufa, todos los componentes volátiles se han evaporado.

Para evaluar las propiedades de las dispersiones se realizarán aplicaciones en una superficie de vidrio con un aplicador de 0,4 mm de grosor. Estas aplicaciones, se curaron durante 24h al aire libre y 1 hora en la estufa a 80°C.



Figura 4.5.3. Aplicador cuadrangular de recubrimientos y superficie de vidrio donde se aplica.

- Resistencia a la abrasión: para comprobar la dureza del recubrimiento se ralla la aplicación utilizando lápices de grafito de diferentes durezas. En este caso se usan dos durezas distintas: B y 2H.
- Hidrofobia: para conocer la hidrofobia del recubrimiento se aplica, con una pipeta Pasteur, una gota de agua y se evalúa visualmente la forma de la gota y el ángulo que forma.
- Oleofobia: de la misma forma que en la prueba de hidrofobia, se aplica una gota de aceite de girasol al recubrimiento y se evalúa la forma y el ángulo formado.
- Resistencia al agua: se aplican unas gotas de agua sobre el recubrimiento y se frota suavemente con un papel absorbente. Se evalúa visualmente si el recubrimiento se daña con la fricción.
- Resistencia a disolventes: en esta prueba se aplican dos tipos de disolventes: acetona y isopropanol. El procedimiento es el mismo que en la prueba de resistencia al agua. De esta forma también se evalúa si el recubrimiento ha quedado dañado al eliminar el disolvente con un papel absorbente.

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este apartado se discutirán con detalle los resultados obtenidos en las pruebas mencionadas anteriormente. Estos resultados se expresarán de forma individual para cada polímero y se compararán con el polímero inicial, CCR-01-052.

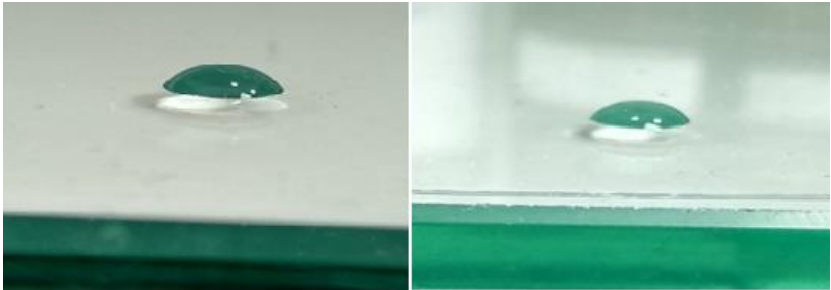


Figura 5.1.1. Dispersiones sintetizadas.

5.1. Polímero CCR-01-052

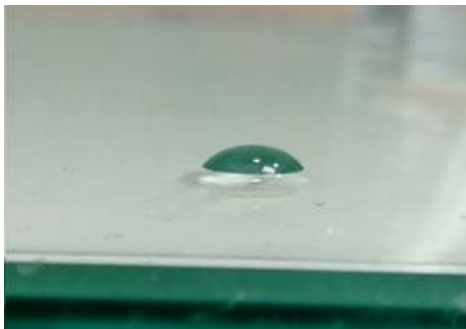
El polímero inicial, es una dispersión polimérica alifática, con cadenas grasas y agentes reticulantes incorporados en la cadena. Presenta carácter hidrofóbico utilizado para aplicaciones en recubrimientos, tanto en el ámbito textil como en el de la construcción. Los detalles de los resultados obtenidos de las propiedades y las características se detallan en la siguiente tabla.

Estabilidad	La dispersión sintetizada es estable, no precipita y el color no se degrada a lo largo del tiempo.		
Color	Color blanco con tono azulado.		
Tamaño de partícula	Z-Average (d.nm): 118,9 Size (d.n... Peak 1: 147,2 Peak 2: 49,39 % Intensity: 89,0 11,0		
pH	4,41		
% en sólidos	27,9%		
Resistencia a la abrasión	Ligeramente rallado por el lápiz HB No se ve afectado por el lápiz B		

Hidrofobia	En la parte izquierda de la imagen la gota de agua aplicada directamente sobre el cristal, mientras que en la derecha está aplicada sobre el recubrimiento. A simple vista no se ven diferencias significativas, pero sabemos que este recubrimiento para textil y cuero si presenta propiedades de repelencia al agua. 
Oleofobia	El recubrimiento no presenta oleofobia
Resistencia al agua	El recubrimiento no se ve afectado cuando se le aplica unas gotas de agua y se frota.
Resistencia a disolventes	El recubrimiento presenta desgaste al aplicar y frotar ambos disolventes.

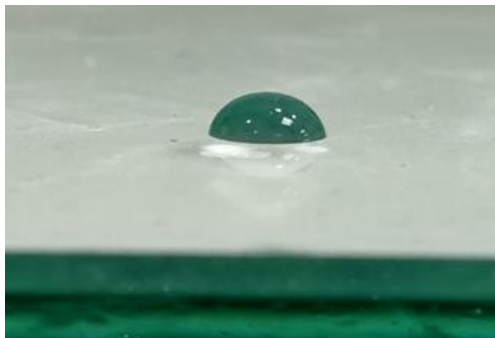
5.2. Polímero CCR-01-052D

En esta dispersión se aumentó la relación de NCO/OH con el objetivo de aumentar la dureza del recubrimiento y observar si las propiedades de resistencia ya presentes en el recubrimiento anterior mejoraban.

Estabilidad	La dispersión sintetizada es estable, no precipita y el color no se degrada a lo largo del tiempo		
Color	Color blanco con tono azulado		
Tamaño de partícula	Z-Average (d.nm): 201,0	Peak 1: 283,7 Peak 2: 66,54	Size (d.n...) % Intensity: 84,9 15,1
pH	4,85		
% en sólidos	30,3%		
Resistencia a la abrasión	Rallado de forma casi imperceptible por el lápiz 2HB No se ve afectado por el lápiz B Las propiedades de resistencia a la abrasión han mejorado, tal y como esperábamos.		
Hidrofobia	No se observan diferencias significativas a simple vista si lo comparamos con el polímero anterior. 		
Oleofobia	El recubrimiento no presenta oleofobia		
Resistencia al agua	El recubrimiento no se ve afectado cuando se le aplica unas gotas de agua y se frota.		
Resistencia a disolventes	El recubrimiento presenta desgaste al aplicar y frotar ambos disolventes, pero en menor medida que el recubrimiento anterior.		

5.3. Polímero CCR-01-052SD

Al comprobar que aumentando la relación de NCO/OH, se siguió aumentando dicha relación con tal de seguir mejorando las propiedades de resistencia y hacer un recubrimiento más duro, apto para superficies rígidas.

Estabilidad	La dispersión sintetizada es estable, no precipita y el color no se degrada a lo largo del tiempo.		
Color	Se observa que esta dispersión es transparente y presenta un color amarillo con tonos azulados.		
Tamaño de partícula	Z-Average (d.nm): 35,71	Peak 1: 75,83 Peak 2: 10,75	Size (d.nm): % Intensity: 79,6 20,4
pH	5,16		
% en sólidos	28,8%		
Resistencia a la abrasión	No se ve afectado por el lápiz 2HB No se ve afectado por el lápiz B Las propiedades de resistencia a la abrasión han sido mejoradas notablemente respecto de los polímeros anteriores.		
Hidrofobia	Observamos que este recubrimiento presenta un elevado grado de hidrofobia. Además, se observa una diferencia significativa respecto a los anteriores. 		
Oleofobia	El recubrimiento no presenta oleofobia		
Resistencia al agua	El recubrimiento no se ve afectado cuando se le aplica unas gotas de agua y se frota.		
Resistencia a disolventes	Se observa poco desgaste en la aplicación de ambos disolventes.		

5.4. Polímero CCR-01-052-2315

En la síntesis de esta dispersión se incorporó un reactivo de siloxano. El objetivo de esta reacción era mantener las propiedades ya conseguidas con el producto optimizado y intentar conferirle más hidrofobia y oleofobia.

Estabilidad	La dispersión sintetizada es estable, no precipita y el color no se degrada a lo largo del tiempo		
Color	Color blanco con tono azulado		
Tamaño de partícula	Z-Average (d.nm): 234,6	Peak 1: 469,8 Peak 2: 152,3	Size (d.nm): % Intensity: 55,5 44,5
pH	4,67		
% en sólidos	30,5%		
Resistencia a la abrasión	Ligeramente rallado por el lápiz HB No se ve afectado por el lápiz B		
Hidrofobia	Este recubrimiento también presenta un elevado grado de hidrofobia y es comparable al CCR-01-052SD. 		
Oleofobia	Presenta un mínimo grado de oleofobia		
Resistencia al agua	El recubrimiento no se ve afectado cuando se le aplica unas gotas de agua y se frota.		
Resistencia a disolventes	El recubrimiento se afectado de igual manera que el polímero optimizado.		

6. CONCLUSIONES

El objetivo de este trabajo ha consistido en el estudio de la síntesis de una dispersión de poliuretano catiónica con propiedades de hidrofobia e oleofobia y el desarrollo de mejoras sobre la misma.

Con la síntesis del polímero inicial, el objetivo era conseguir una dispersión de poliuretano que pudiera ser aplicada en forma de recubrimiento sobre superficies duras, textil y cuero y que tuviera unas ciertas propiedades de hidrofobia e oleofobia. Por tanto, después de la realización de la parte experimental y las aplicaciones, podemos concluir que el producto se ha conseguido sintetizar correctamente a pesar de que no presenta la totalidad de las propiedades deseadas.

En la segunda parte del proyecto el objetivo fue mejorar las propiedades obtenidas en la síntesis del polímero inicial manteniendo sus características. En primer lugar, se modificó la relación de NCO/OH para comprobar si aumentando la dureza también aumentaba la hidrofobia. Observando el apartado de discusión de resultados, podemos llegar a la conclusión de que al incrementar la relación de NCO/OH la dispersión mejora las propiedades de hidrofobia iniciales. Sin embargo, con esta modificación no se ha conseguido obtener propiedades de oleofobia.

La segunda modificación llevada a cabo, fue incorporar en la cadena un reactivo de siloxano, que ya presenta hidrofobia, e intentar obtener propiedades de oleofobia. En la aplicación de esta dispersión observamos cierto grado de oleofobia, por lo que podemos concluir que la incorporación de este reactivo ha sido efectiva para obtener hidrofobia. A pesar de que el grado de oleofobia era pequeño, esto sirve de referencia para seguir estudiando la forma de obtener esta propiedad en las dispersiones de poliuretano.

7. BIBLIOGRAFIA

- Launderable textile sizing having stain resistance and soil release. United States Patent. Patent No.: US 4,624,889 Date: Nov. 25, 1986.
- Aqueous water-repellent coatings. United States Patent. Patent No.: US 4,681,910 Date: Jul.21,1987.
- Water and oil repellants. European Patent Application. EP 0 383 310 A2 Date: 22.08.1990.
- Aqueous finishing agent and process for a soft hand, water and oil repellent treatment for fibrous material: perfluoro-aliphatic agent, polyethylene and modified hydrogen-alkyl –polysiloxane. United States Patent. Patent No.: US 5,047,065. Date: Sep. 10, 1991.
- Water and oil repellent polyurethane film. International Patent Application. Pub No.: WO 97/36951 Date: Oct. 9, 1997.
- Water-dispersible water-and-oil repellent composition. European Patent Application. Pub No.: EP 1 088 873 A1 Date: Apr. 4, 2001.
- Water and oil repellent aqueous composition. United States Patent. Patent No.: US 7,446,145 B2 Date: Nov. 4, 2008.
- Water/oil repellent agent and water/oil repellent composition. United States Patent. Patent No.: US 8,754,183 B2 Date: Jun. 17, 2014.

