

AYUDA PARA ESTUDIOS DE MÁSTER OFICIAL E INICIACIÓN A LA INVESTIGACIÓN

Autora: Maria Echarri Giacchi

2021-2022

TÍTULO:

Adición de sílices en dispersión para mejorar las propiedades adhesivas de dispersiones acuosas de poliuretano

Dirigido por: Prof. José Miguel Martín Martínez.

Alicante, junio de 2022.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado gracias a la ayuda recibida para estudios de Máster e iniciación a la investigación por el programa propio del Vicerrectorado de Investigación para el fomento de la I+D+i en la Universidad de Alicante 2021.

INTRODUCCIÓN

Los adhesivos de poliuretano pueden ser en base solvente, 100% sólidos o en base agua. Los adhesivos de poliuretano en base solvente son eficientes en un amplio abanico de aplicaciones, como en la industria textil, calzado, atuendos deportivos, etc., pero contienen componentes orgánicos volátiles (VOCs) nocivos, por lo que, en los últimos años, se están sustituyendo por adhesivos de poliuretano en base agua [1].

Al contrario que los adhesivos en base solvente, los adhesivos de base acuosa presentan una reducida toxicidad, inflamabilidad y polución ambiental. Estos adhesivos son una alternativa realista a los adhesivos en base solvente, ya que muestran excelentes propiedades y tienen un amplio campo de aplicaciones, como, por ejemplo, en las industrias del mueble, automoción y textil [2]. En los últimos años, los adhesivos de poliuretano en dispersión acuosa han ido ganando relevancia como alternativa a los adhesivos en base solvente [2]. Sin embargo, los adhesivos de poliuretano en base agua presentan limitaciones en cuanto a adherencia, resistencia al agua, baja viscosidad, resistencia mecánica y resistencia térmica, lo que limita su uso y aplicaciones [1].

Para soslayar estas limitaciones, en los últimos años se han propuesto diferentes alternativas, siendo la adición de sílice una de ellas, ya que las sílices presentan una interesante química superficial rica en grupos silanoles capaz de interactuar con una matriz polimérica [3].

En este trabajo de investigación se ha llevado a cabo un estudio del estado del arte en el ámbito de adición de sílices a dispersiones acuosas de poliuretano. En este contexto, se ha encontrado que el mayor inconveniente del uso de partículas de sílice es la dispersión poco efectiva en el seno de las dispersiones de poliuretano, formando aglomerados que inhiben su efectividad [4]. Por lo tanto, se han desarrollado diferentes métodos para la obtención de compuestos poliuretano en base agua y nanosílice. Entre ellos, se encuentra el método sol-gel, la polimerización in-situ, el mezclado físico y la adición de sílice como extendedor de cadena.

En cuanto al método de mezclado físico [6-15], Yang y colaboradores [6] investigaron la adición de nanosílice coloidal (0-50 % en peso) de 25 nm de tamaño de 13 partícula a dispersiones acuosas de poliuretano mediante agitación, obteniendo pequeños aglomerados de sílice. Sin embargo, se mejoraron notablemente las propiedades mecánicas y la estabilidad térmica. En otro estudio [13], se obtuvo un material compuesto poliuretano en base agua/sílice empleando sílice extraída de ceniza de cáscara de arroz modificada con cloruro de polidialildimetilamonio (PDDA) (0-5 % en peso) mediante agitación. Debido a las interacciones electrostáticas y enlaces de

hidrógeno que se formaban, para concentraciones de sílice menores del 1.5 % en peso se consiguieron emulsiones homogéneas. Aunque se obtuvieron mejoras en las propiedades térmicas, las propiedades mecánicas empeoraron debido a la sedimentación de las partículas de sílice. De la misma manera, Torre y colaboradores [12], estudiaron la influencia del tipo de sílice y el método de mezclado para conseguir materiales híbridos poliuretano/nanosílice, utilizando nanosílice hidrofílica (7 nm, 1 % en peso), sílice calcinada y sílice hidrófoba que se mezclaron a alta velocidad de cizalla (Dispermat LC30, 15000 rpm, 20 min) y mediante alta energía de sonicación. Se concluyó que el tipo de sílice afectaba en gran medida a su capacidad de dispersión y el método de mezclado con alta energía de sonicación proporcionaba mejores propiedades, debido a la reducción del tamaño de los aglomerados de nanosílice. No obstante, concluyeron que el método de mezclado con alta energía de sonicación no era apto para todos los tipos de nanosílice. También, el grupo de Serkis [14] preparó materiales compuestos de poliuretano en base agua/nanosílice por mezclado físico, usando dos tipos de sílices coloidales aniónicas de diferente tamaño y naturaleza química, variando su cantidad (5, 32 y 50 % en peso). Observaron que la sílice de menor tamaño de partícula (12 nm) proporcionaba mejores propiedades.

Por otro lado, en la búsqueda bibliográfica realizada, se han encontrado pocos precedentes bibliográficos sobre la adición de nanosílice para mejorar las propiedades de adherencia de adhesivos de poliuretano en base agua [1, 16-20]. Por un lado, Cackić y colaboradores [17] sintetizaron dispersiones híbridas de poliuretano y sílice (APTES, 0.5- 2.0 wt%) mediante el método sol-gel, empleando polioles de aceite de ricino reciclado, y estudiaron las propiedades de adherencia mediante el método de corte con enrejado (cross-cut), sin encontrar mejoras sustanciales en la adherencia, debido probablemente a una insuficiente interacción entre la nanosílice y el poliuretano. Por otro lado, el grupo de Jia-Hu [1] sintetizó dispersiones acuosas de poliuretano modificadas con nanosílice (1-3 % en peso) mediante polimerización in situ y evaluaron las propiedades de adherencia mediante ensayos de pelado en T y resistencia a la cizalla. Las propiedades de adherencia mejoraron cuando el contenido en nanosílice era menor de 2 % en peso, obteniendo fuerzas de pelado en T de 4.7 kN/m y fuerzas de cizalla de 45.7 MPa. La mejora de la adherencia se explicó por la creación de enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de la sílice y los grupos uretano. En otro estudio [21], se sintetizaron dispersiones híbridas de poliuretano sintetizado con un poliól de poliéster reciclado y nanosílices coloidales hidrofílicas (7 nm, 0.5-1.0 % en peso) mediante agitación vigorosa (1000-1300 rpm) y se realizaron marginalmente ensayos de corte con enrejado, obteniendo buenas propiedades adhesivas.

Por lo tanto, en este trabajo se ha propuesto la adición de diferentes cantidades de dispersiones acuosas de sílice de distinta composición y estructura a una dispersión acuosa de poliuretano, caracterizando sus propiedades estructurales, térmicas, superficiales y adhesivas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se ha seleccionado una dispersión acuosa de poliuretano aniónico comercial Dispercoll® U56 (Covestro, Leverkusen, Alemania) y se le ha adicionado diferentes cantidades (0.1-3 % en peso) de una dispersión acuosa de nanosílice comercial (LUDOX® AM - Grace, Columbia, EE. UU.) de tamaño de partícula nominal de 12 nm. Se ha realizado un mezclado físico utilizando el agitador Heidolph RZR 2020 (Heidolph, Schwabach, Alemania) y un mezclador de tipo ancla a 200 rpm (Figura 1).

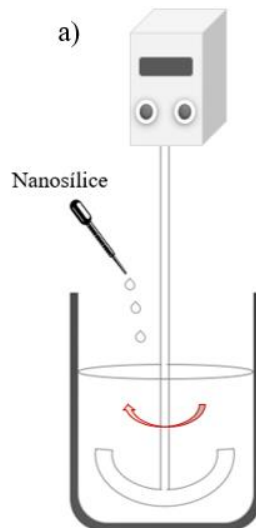


Figura 1. Esquema del sistema experimental utilizado en el mezclado de la dispersión acuosa de poliuretano y de nanosílice con un agitador de tipo ancla.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Caracterización de las dispersiones de poliuretano con y sin nanosílice.

Según la Tabla 1, el pH de la dispersión de poliuretano es 7.9 y no varía prácticamente al adicionar entre 0.1, 0.5 y 1 % en peso de nanosílice, pero aumenta ligeramente al añadir 3 % en peso de nanosílice. Sin embargo, el potencial Z de la dispersión de poliuretano aumenta al añadir diferentes cantidades de nanosílice. El valor de potencial Z de la dispersión de nanosílice es más negativo (-87 mV) que la del poliuretano (-57

mV), y los valores de potencial Z de las mezclas de poliuretano con nanosílice son intermedios entre ambos.

Por otro lado, la tensión superficial de la dispersión de poliuretano es 49.3 mN/m y la adición de diferente cantidad de nanosílice aumenta la tensión superficial hasta 52.8 mN/m en el caso de la adición de 1 y 3 % en peso de nanosílice, ya que la nanosílice tiene una tensión superficial alta (63 mN/m), debido probablemente a la existencia de grupos iónicos en su superficie.

Tabla 1. Algunas características de la nanosílice coloidal y de las dispersiones de poliuretano con y sin nanosílice.

	pH	Potencial Z (mV)	Tensión superficial (mN/m)
PU	7.9	-57	49.3
nanosílice	9.2	-87	62.9
PU+SiH(0.1)	8.0	-63	49.9
PU+SiH(0.5)	8.0	-65	50.7
PU+SiH(1)	7.9	-68	52.8
PU+SiH(3)	8.3	-64	52.8

Además, se puede destacar que las dispersiones de poliuretano con y sin nanosílice muestran un comportamiento reológico no-Newtoniano (pseudoplástico), ya que la viscosidad Brookfield disminuye al aumentar la cantidad de nanosílice añadida. En este sentido, la adición de nanosílice genera una disminución de la viscosidad Brookfield del poliuretano (Figura 2) y una disminución del índice de pseudoplasticidad (Figura 3). Este descenso es más notorio cuando se añade un 3 % de peso en nanosílice, algo no deseado ya que podría dificultar su adecuada aplicación en las superficies.

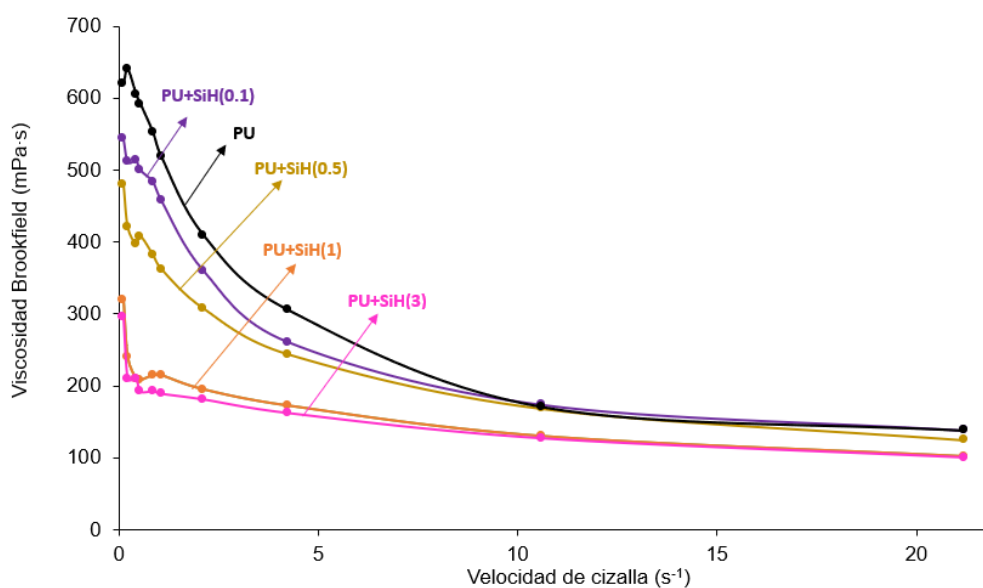


Figura 2. Variación de la viscosidad Brookfield de las dispersiones de poliuretano con y sin nanosílice en función de la velocidad de cizalla.

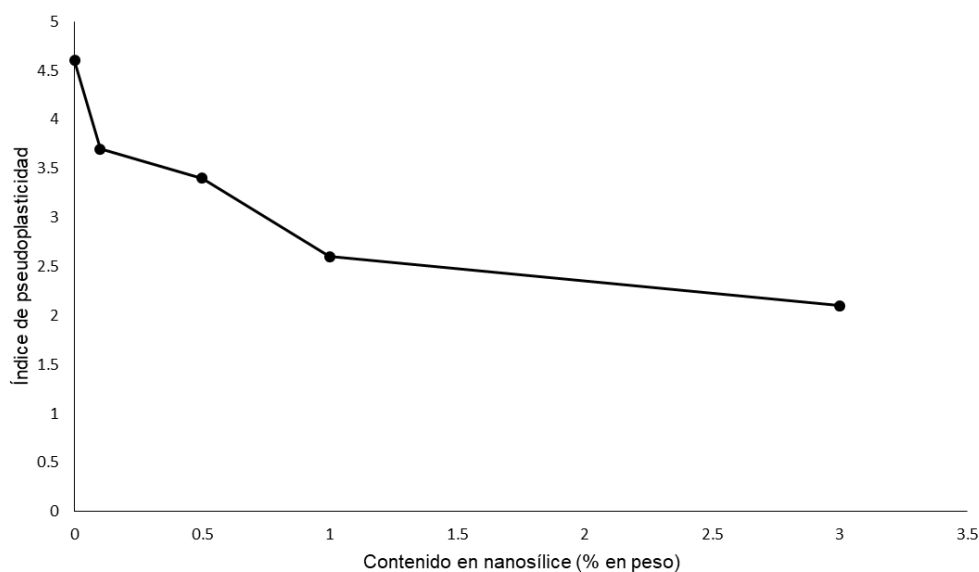


Figura 3. Variación del índice de pseudoplasticidad de las dispersiones de poliuretano con y sin nanosílice en función del contenido en nanosílice.

2. Caracterización de las películas sólidas de poliuretano con y sin nanosílice.

La composición química de las películas sólidas de poliuretano se ha caracterizado mediante espectroscopia IR-ATR. La mayoría de las bandas de los espectros IR-ATR (Figura 4) corresponden al poliuretano, observándose las bandas de absorción de los segmentos duros (tensión de los grupos N-H a $3350\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$; tensión C-N y flexión N-H a 1531 cm^{-1} ; tensión de grupos C=O de uretano a 1729 cm^{-1} ; tensión asimétrica de enlaces N-CO-O; tensión simétrica de enlaces N-CO-O; deformación COO de grupos uretano a 736 cm^{-1}) y de los segmentos blandos (tensión C-H a 2950 cm^{-1} y 2870 cm^{-1} ; flexión asimétrica de enlaces C-H en grupos CH_3 a 1464 cm^{-1} ; flexión de enlaces C-H en grupos CH_2CO a 1420 cm^{-1} ; tensión de C-O-C a 1068 cm^{-1} y 962 cm^{-1} ; tensión de enlaces C-O-C a 1238 cm^{-1} y 1170 cm^{-1} de poliéster-poliol; flexión asimétrica de enlaces C-H en grupos CH_3 a 1370 cm^{-1}) [22, 23].

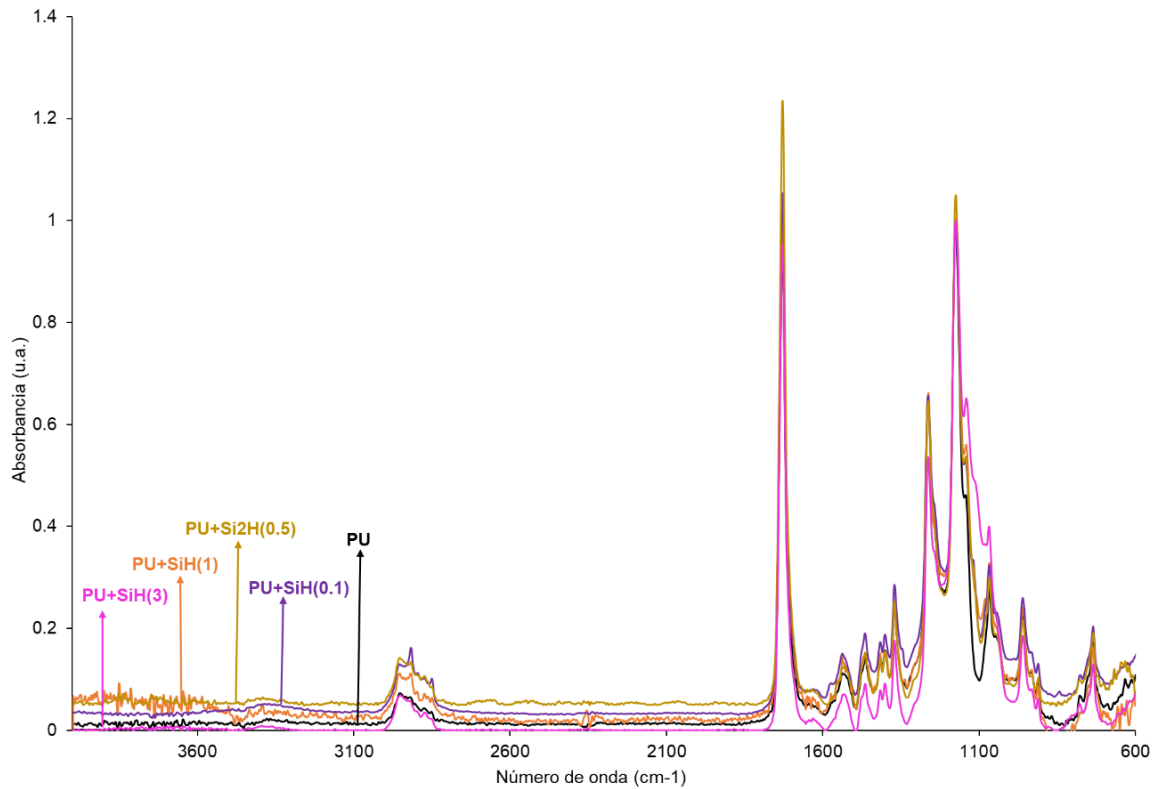


Figura 4. Espectros IR-ATR de las películas de poliuretano con y sin nanosílice.

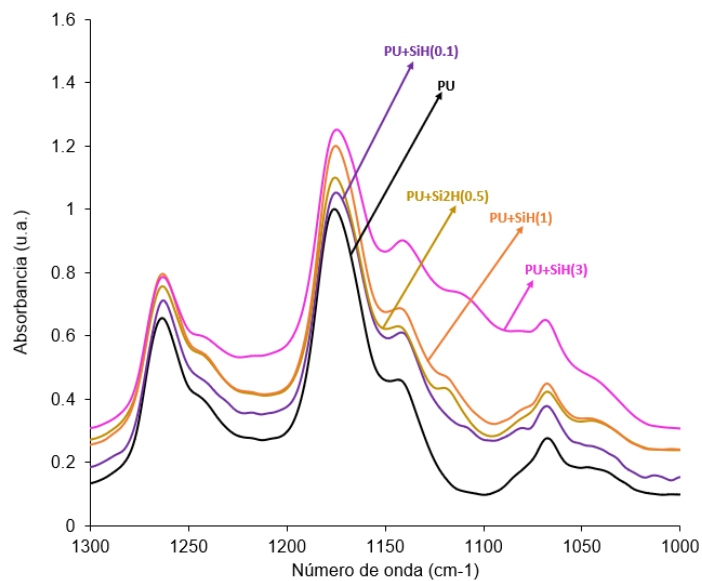


Figura 5. Espectros IR-ATR de las películas de poliuretano con y sin nanosílice. Zona de 1000 a 1300 cm^{-1} .

Los espectros IR-ATR de los poliuretanos que contienen nanosílice muestran cambios en las intensidades de las bandas a 1238 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} y 1068 cm^{-1} de los segmentos blandos (Figura 5), mostrando mayores cambios al aumentar la cantidad de nanosílice. Por lo tanto, se puede deducir que la nanosílice se está intercalando entre los segmentos blandos del poliuretano.

Los cambios estructurales en el poliuretano producido por la adición de nanosílice se pueden evidenciar mediante DSC. Tras permitir la lenta reorganización de las cadenas de poliuretano se realizó un segundo barrido de calentamiento que se muestra en la Figura 6 y los valores de los eventos térmicos se incluyen en la Tabla 2. Todos los poliuretanos presentan la transición vítrea de los segmentos blandos a baja temperatura (-47 °C a -51 °C) y la transición vítrea de los segmentos duros aparece a 236-237 °C, no variando significativamente al adicionar diferentes cantidades de nanosílice. Por otra parte, las curvas DSC muestran la fusión de los segmentos blandos a 41-43 °C y 48-52 °C, donde se observan pequeños cambios en la muestra PU+SiH(3) respecto al poliuretano, donde la segunda contribución a la fusión se da a mayores temperaturas. Adicionalmente, las curvas DSC de todas las muestras excepto PU+SiH(3) muestran una cristalización fría de los segmentos blandos alrededor de -21 °C. Esto podría atribuirse a que en PU+SiH(3) exista una gran cantidad de nanosílice en el sistema, alejando así las cadenas de los segmentos blandos e impidiendo su reorganización.

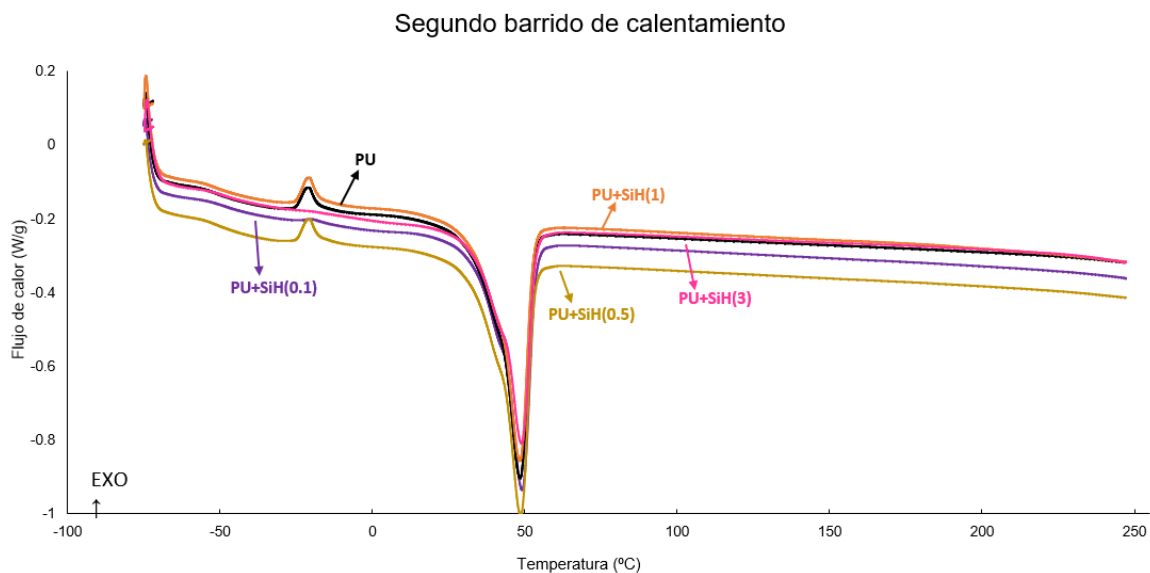


Figura 6. Curva DSC del segundo barrido de calentamiento de las películas de poliuretano con y sin nanosílice.

Tabla 2. Datos obtenidos de las curvas DSC del segundo barrido de calentamiento de las películas de poliuretano con y sin nanosílice.

	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_c (°C)	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (J/g)
PU	-50	237	-21	41	11	48	29
PU+SiH(0.1)	-47	236	-19	41	10	48	28
PU+SiH(0.5)	-50	237	-21	41	11	47	29
PU+SiH(1)	-51	236	-21	41	11	48	28
PU+SiH(3)	-49	236	-	43	14	52	29

Por otro lado, las propiedades térmicas de los poliuretanos se relacionan con la intercalación de nanosílice entre sus cadenas y se han analizado mediante experimentos de TGA. La variación del peso frente a la temperatura de los poliuretanos se muestra en la Figura 7 donde se observa que la adición de nanosílice desplaza la curva a temperaturas mayores, que se puede observar mejor con los datos de la Tabla 3. Mientras que los valores de $T_{5\%}$ y $T_{50\%}$ son similares en PU y PU+SiH(1), aumentan en gran medida en las demás muestras, donde se destaca PU+SiH(3), que muestra unas propiedades térmicas destacablemente mejoradas respecto al poliuretano.

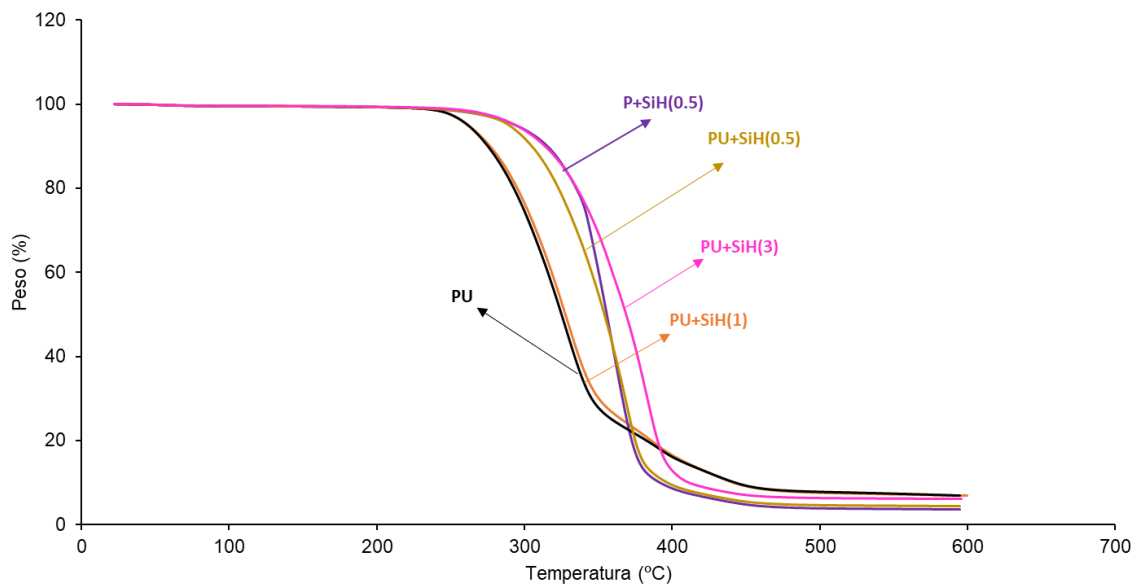


Figura 7. Variación de la pérdida de peso con la temperatura de las películas de poliuretano con y sin nanosílice.

Tabla 3. Valores de temperaturas a las que se pierde el 5 % en peso ($T_{5\%}$) y 50 % en peso ($T_{50\%}$) en las películas de poliuretano con y sin nanosílice.

	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)
PU	262	325
PU+SiH(0.1)	294	355
PU+SiH(0.5)	295	356
PU+SiH(1)	262	328
PU+SiH(3)	295	368

3. Propiedades de adherencia de las dispersiones de poliuretano.

Las propiedades de adherencia de las dispersiones de poliuretano con y sin nanosílice se han evaluado mediante ensayos de cizalla a solape simple de uniones a acero inoxidable tras 72 horas desde la realización de las uniones.

Las fuerzas de cizalla y los tipos de fallo obtenidos se muestran en la Tabla 4. La unión realizada con PU muestra una fuerza de cizalla de 776 kPa y un fallo mixto de cohesión

del adhesivo y fallo de adhesión (Figura 8). Al añadir nanosílice, el tipo de fallo de las uniones no varía respecto al de las realizadas con PU, sin embargo, la fuerza de cizalla parece disminuir al añadir nanosílice, excepto en las uniones realizadas con PU+SiH(1) que muestran una fuerza de cizalla (630 kPa) algo mayor.

Los resultados de adherencia de uniones acero inoxidable/dispersión de poliuretano no concuerdan con los obtenidos en otros estudios realizados en uniones a otros sustratos [1, 18], en los que la adición de nanosílice durante la síntesis del poliuretano mejoraba la adherencia final.

Tabla 4. Valores de fuerza de cizalla de uniones acero inoxidable/dispersión de poliuretano/acero inoxidable.

Poliuretano	Fuerza de cizalla-72 h (kPa)	Fallo 72-h
PU	776 ± 4	CA+A
PU+SiH(0.1)	480 ± 20	CA+A
PU+SiH(0.5)	440 ± 10	CA+A
PU+SiH(1)	630 ± 7	CA+A
PU+SiH(3)	469 ± 9	CA+A

Tipo de fallo: CA: Fallo de cohesión del adhesivo; A: Fallo de adhesión.

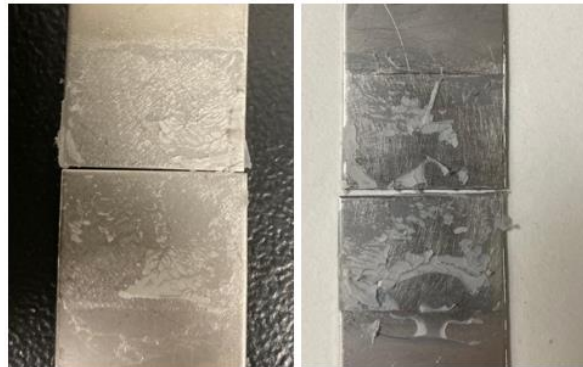


Figura 8. Imágenes representativas del fallo en las uniones adhesivas en ensayos de cizalla a solape simple.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]: G. Jia-Hu, L. Yu-Cun, C. Tao, J. Su-Ming, M. Hui, Q. Ning, H. Wei-Ming. RSC Advances 2015; 5(56): 44990-44997.
- [2]: J.M. Martín-Martínez. Adhesivos: Volumen I. Universidad de Alicante, Alicante. 2001. Capítulo 5: Adhesivos de poliuretano.
- [3]: S. Mallakpour, M. Naghdi. Progress in Materials Science 2018; 97: 409-447.
- [4]: Y. Chen, Z. Peng, L. X. Kong, M. F. Huang, P. W. Li. Polymer Engineering & Science 2008; 48(9): 1674-1677.
- [5]: C. A. Heck, J. H. Z. dos Santos, C. R. Wolf. Journal of Sol-Gel Science and Technology 2017; 81(2): 505-513.

- [6]: C. H. Yang, F. J. Liu, Y. P. Liu, W. T. Liao. *Journal of Colloid and Interface Science* 2006; 302(1): 123-132
- [7]: J. J. Chen, C. F. Zhu, H. T. Deng, Z. N. Qin, Y. Q. Bai. *Journal of Polymer Research* 2009; 16(4): 375-380.
- [8]: W. Fan, W. Du, Z. Li, N. Dan, J. Huang. *Progress in Organic Coatings* 2015; 86: 125-133.
- [9]: S. M Cakić, I. S. Ristić, M. Milena, D. T. Stojiljković, B. Jaroslava. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2016; 70: 329-341.
- [10]: P. J. Peruzzo, P. S. Anbinder, F. M. Pardini, O. R. Pardini, T. S. Plivelic, J. I. Amalvy. *Materials Today Communications* 2016; 6: 81-91.
- [11]: M. Špírková, J. Pavličević, Y. Aguilar Costumbre, J. Hodan, S. Krejčíková, L. Brožová. *Composites* 2020; 41(10): 4031-4042.
- [12]: L. M. Chiacchiarelli, I. Puri, D. Puglia, J. M. Kenny, L. Torre. *Colloid and Polymer Science* 2013; 291(12): 2745-2753.
- [13]: K. Boonsong, C. Khaokong. *Journal of Polymer Research* 2022; 29(2): 1-17.
- [14]: M. Serkis, M. Špírková, J. Hodan, J. Kredatusová. *Progress in Organic Coatings* 2016; 101: 342-349.
- [15]: W. C. Lin, C. H. Yang, T. L Wang, Y. T Shieh, W. J. Chen. *Express Polymer Letters* 2012; 6(1): 2-13.
- [16]: C. A. Heck, J. H. Z. dos Santos, C. R. Wolf. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2015; 58: 13-20.
- [17]: S. M. Cakić, M. D. Valcic, I. S. Ristic, T. Radusin, M. J. Cvetinovic, J. Budinski-Simendić. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2019; 90, 22-31.
- [18]: C. A. Heck, J. H. Z. dos Santos, C. R. Wolf. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2017; 81(2): 505-513.
- [19]: L. Zhang, H. Zhang, J. Guo. *Industrial & engineering chemistry research* 2012; 51(25): 8434-8441.
- [20]: H. Fu, C. Yan, W. Zhou, H. Huang. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2014; 20(4): 1623-1632.
- [21]: S. M Cakić, I. S. Ristić, M. Milena, D. T. Stojiljković, B. Jaroslava. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2016; 70: 329-341.
- [22]: I. A. Rahman, V. Padavettan. *Journal of Nanomaterials* 2012; 132424: 1-15.
- [23]: J. Vega-Baudrit, S. M. Carballo, J. M. Martín-Martínez. *Thermoplastic-composite materials* 2012; 12-24.