

DESARROLLO DE ESPUMAS POLIURETANICAS CON NANOPLATA OBTENIDO POR REDUCCIÓN QUIMICA IN-SITU VIA DISPERSION ULTRASONICA

Guzmán Duxtan, A.¹; Briceño Flores, W.², Arana Olivari, L.³

RESUMEN

En este trabajo se realizó la dispersión de un precursor de las nanopartículas de plata de tipo carboxilato de plata en un poliol de polieter-triol, seguida de la reducción de la plata vía ultrasonido y polimerización del poliol polieter-triol con un isoforon diisocianato y 1,4-butanodiol como extensor de cadena; bajo temperatura y agitación adecuadas, la reacción es catalizada por un compuesto organometalico dibutil laurato de estaño y activada por la adición de agua desionizada. El poliuretano sólido formado presenta en su estructura de átomos de nanoplata dispersos, adquiriendo propiedades bactericidas y un color dorado brillante.

Palabras clave: Poliuretano, ultrasonido, nanopartículas, plata

DEVELOPMENT OF POLYURETHANE FOAMS FILLED WITH NANOSILVER BY IN-SITU CHEMICAL REDUCTION VIA ULTRASONIC DISPERSION

ABSTRACT

In this paper, the dispersion of a precursor of the silver nanoparticles of silver carboxylate a polyether polyol triol, followed by reduction of silver polymerization via ultrasound and polyether polyol triol with isophorone diisocyanate and 1,4-butanediol as chain extender, under appropriate temperature and agitation, the reaction is catalyzed by an organometallic compound dibutyl tin laurate and activated by the addition of deionized water. The solid formed polyurethane has in its structure dispersed nanosilver atoms, acquiring bactericidal properties and bright gold

Keywords: Polyurethane, ultrasound, nanoparticles, silver

I. INTRODUCCIÓN

En 1937 el Dr. Otto Bayer y su equipo de colaboradores en busca de nuevos polímeros desarrollan a nivel de laboratorio el poliuretano, pasado algunos años el poliuretano obtiene una gran impetración en la segunda guerra mundial y desde entonces se le ha dado uso como espumas flexibles y rígidas, sellantes criogénicos, recubrimientos resistentes a la abrasión, adhesivos, entre otros^{[1][2]}.

Hoy en día los diversos estudios han llevado al descubrimiento de nuevos materiales a través de la nanociencia y la

nanotecnología, la repercusión de los nanocompuestos en el mercado y la comunidad científica debido a las propiedades únicas, han llevado al estudio de nuevas formas de preparación y disgregación de las nanopartículas en la respectiva matriz polimérica, siendo de interés la formación in-situ de las partículas de refuerzo; es decir que el medio de formación o solvente de las nanopartículas es un precursor líquido de la matriz, esto es una ventaja ya que proporciona una dispersión homogénea, caso contrario a la dispersión en hojuelas de polímeros fundidos, la cual presenta una dispersión de las nanopartículas menos

1. Laboratorio de Química Cuántica y Nuevos Materiales. D.A. Físicoquímica, FQIQ, UNMSM. aldo.guzman@unmsm.edu.pe
2. Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas. UNFV. eduardobricefl@gmail.com
3. Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas. UNFV.luisasromarana@hotmail.com

eficaz debido a la oxidación térmica de las nanopartículas metálicas y costosa por las altas temperaturas, siendo posible sólo en polímeros termoplásticos. Los nanocompuestos que contienen nanopartículas de plata presentan gran aplicación en el campo de la salud y bienestar debido a las propiedades bactericidas, específicamente.^[13]

Los nanocompuestos de poliuretano/plata presentan aplicación en la industria inmobiliaria, de la construcción, textil, automovilística, alimentaria, etc. caben destacar las aplicaciones tecnológicas, debido a las propiedades electroquímicas que presenta, genera la posibilidad de usarse como sensores, y gracias a las propiedades ópticas tienen aplicación para utilizarse como dispositivos electroluminiscentes.^[14]

Las espumas de poliuretano son polímeros que se obtienen a través de la reacción de policondensación entre diisocianatos alifáticos o aromáticos y polioles tipo poliéter o poliéster^{[9][12]}, en los cuales también interviene un extendedor de cadena y un catalizador. Los elastómeros de poliuretanos tienen una estructura de dos fases en el cual los segmentos rígidos se encuentran en una matriz de segmentos flexibles, generalmente los segmentos rígidos se deben a los diisocianatos y los extensores de cadena mientras que los sectores flexibles se deben a los polioles.^[9]

Entre los principales diisocianatos usados tenemos: el Isoforon diisocianato (IPDI),

Metilendifenil-4,4'-Diisocianato(MDI), toluendiisocianato(TDI),

p-fenilendiisocianato (PFDI), hexametildiisocianato(HDI), tetrametilendiisocianato(H₁₂MDI), entre otros.^{[11][9][20][12]}

Entre los principales polioles usados tenemos el óxido de polietileno (PEO), óxido de polipropileno (PPO), óxido de politetrametileno, (PTMO), policaprolactona, polietilenglicol (PEG), como también los trioles Arcol F-3040, ArcolPoliol 31-28, ArcolPoliol LG-56, ArcolPoliol LG-650, ArcolPoliol LHT-42, ArcolPoliol LHT-112, ArcolPoliolLHT-240, polioliol

de poliéster FL-60.^{[9][10][11][12][18][20]} Los catalizadores más usados son el dibutil dodecanoato de estaño conocido también como dibutil laurato de estaño (DBTL), (octoato de estaño tetrametilbutildiamina (TMBDA), 1,4-diazo-2,2,2,-bicyclooctano (DABCO) principalmente.^{[10][11][18][20]}

Entre los extendedores de cadena más utilizados tenemos 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, etilenglicol (EG), etilendiamina (EDA), 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano.^{[9][11][20]}

A diferencia de trabajos anteriores en el cual se aplican nanopartículas obtenidas previamente a la formación del nanocompuesto, la síntesis in-situ realizada dentro de la matriz polimérica nos permite asegurar que la nanoplata mantiene sus propiedades bactericidas-antifúngicas al estabilizarse morfológicamente dentro de la red polimérica evitando la aglomeración de las nanopartículas en el transcurso del tiempo, asegurando así sus propiedades bactericidas.

Es conocido el efecto bactericida-antifúngicas de la plata^[13], sin embargo el mecanismo el efecto de la plata aún sigue en investigación, se ha reportado que la plata interactúa fuertemente con los grupos tiol de las enzimas, causando la inhibición enzimática, lo cual dificulta diversas funciones vitales de los microorganismos, también neutraliza la adherencia de los virus a la membrana celular, dificultando su alojamiento en las células huésped.^[13]

En este trabajo se sintetiza una espuma de poliuretano bactericida con nanoplata mediante el proceso de reducción química in-situ vía ultrasonido, el cual es caracterizado mediante los métodos espectroscópicos de FTIR-ATR, FRX y UV-VIS.

Como se describe en la publicación de Jovanovic et al.^[1] La formación del complejo PVP/Ag se debe a la reducción del ion Ag⁺ por los radicales libres presentes en el PVP, en solución acuosa, el mecanismo propuesto por Kaczmarek et al.^[4] también reporta que la fotooxidación del PVP se produce en solución acuosa, acelerada mediante sales

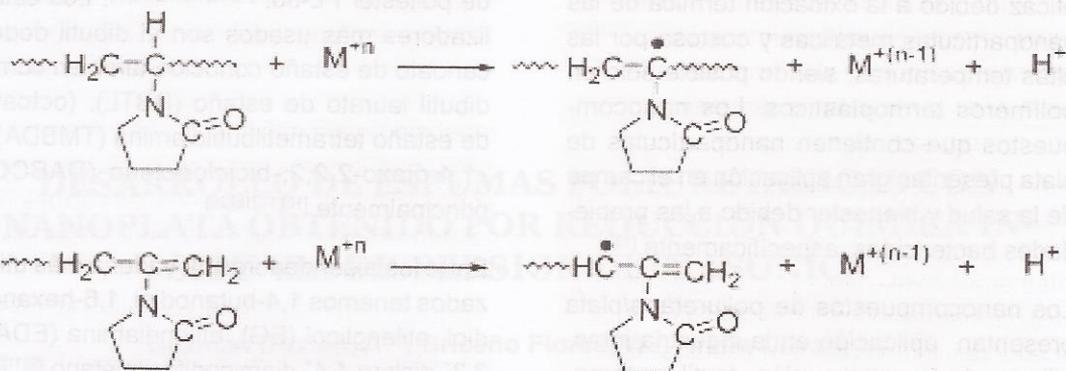


Figura 1. Formación de la plata metálica mediante reducción de ion plata con PVP.

metálicas, las cuales se reducen durante el proceso.

En otras publicaciones se sugirió que la mayoría de los radicales formados (cerca del 70%) se encontraban en la cadena principal, y que el resto (entre el 30%) se encuentran en el grupo metileno adyacente al nitrógeno del anillo pirrolidínico, según las publicaciones de Rosiak et al., 1990^{[7][6]}; y RosiakyOlejniczak, 1993^{[5][6]}.

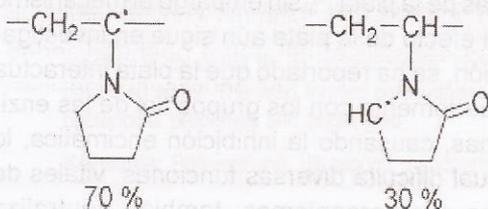


Figura 2. Macrorradicales de PVP.

Según la publicación de Carotenuto G. et al.^[2] Se logró la formación de clusters y nanopartículas de plata mediante la reducción con polivinilpirrolidona (PVP) en una disolución de etilenglicol, la cual reduce la plata y el PVP actúa como agente protector de las nanopartículas de plata, evitando que se aglomere, y pierda sus propiedades bactericidas.

Según la publicación de Hoppe c. et al.^[3], se caracterizaron nanopartículas de oro y plata con PVP, con un tamaño de partícula promedio de 18.8nm

II. PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

Se utilizaron los reactivos tipo Poliol de polieter triol Arcol F-3040, polivinilpirrolidona (PVP), acetato de plata (I) anhidro, 1,4-butanodiol, Dibutililaurato de estaño (DBTL), diisocianato de isoforona (IPDI), agua desionizada.

Preparación estequiometrica del poliuretano:

Para la síntesis de poliuretano se procedió a calcular una relación equivalente-gramo, mediante la siguiente formulación:

$$\frac{\frac{W_{NCO}}{PE_{NCO}}}{\frac{W_{Poliol}}{PE_{Poliol}} + \frac{W_{Ext}}{PE_{Ext}}}$$

Siendo:

W_x = peso en gramos

PE_x = Peso equivalente

La relación presenta un exceso de diisocianato, este exceso mencionado reacciona con el agua formando aminas primarias y CO_2 siendo este último un agente espumante^[1]

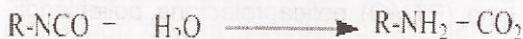


Figura 3: Formación de CO_2

Preparación estequiométrica de las nanopartículas de plata:

Se procede a calcular una relación Equivalente-gramo mediante la siguiente formulación:

Siendo:

$$\frac{\frac{W_{PVP}}{PE_{PVP}}}{\frac{W_{CH_3COOAg}}{PE_{CH_3COOAg}}}$$

W_x = peso en gramos

PE_x = Peso equivalente

Preparación del cluster PVP-Ag^o:

En este experimento el complejo PVP-Ag^o fue sintetizado mediante la reducción de acetato de plata (1) utilizando PVP como agente reductor, éstos reactantes fueron dispersados y llevados a reacción en una matriz de polioliol de polietertriol Arcol F-3040, mediante ultrasonificación y agitación mecánica, a temperaturas en un rango de 40 a 60°C, controlada por el tiempo entre los pulsos de las vibraciones emitidas por el equipo de ultrasonido.

Preparación del complejo Poliuretano/plata

Siguiendo el método descrito por Vega-Baudrit, en primer lugar se adicionó 1,4-butanodiol a una matriz de polioliol, la cual fue sometida a agitación mecánica y a temperaturas entre 60 y 70°C durante todo el proceso; después se adicionó una mezcla homogénea del catalizador de dibutillaurato de estaño y de IPDI calentada a 80°C durante asegurando de este modo la activación del catalizador; se adicionó agua con un spray a la mezcla y se detuvo la agitación mecánica tras el aumento de la viscosidad que va acompañado de la presencia de una exoterma que llega a los 87°C en un promedio de 4 a 6 segundos. Se obtuvo una espuma poliuretánica de color rojizo metálico

Caracterización Estructural

Espectroscopia FTIR: Esta técnica está basada en la excitación de los niveles de energía vibracionales de las moléculas mediante radiación electromagnética, las transiciones se producen entre estados cuánticos correspondientes a dos diferentes energías internas ΔE entre los estados, está relacionado con la frecuencia de la radiación emitida o absorbida por la relación cuántica $\Delta E = hv$.^[11]

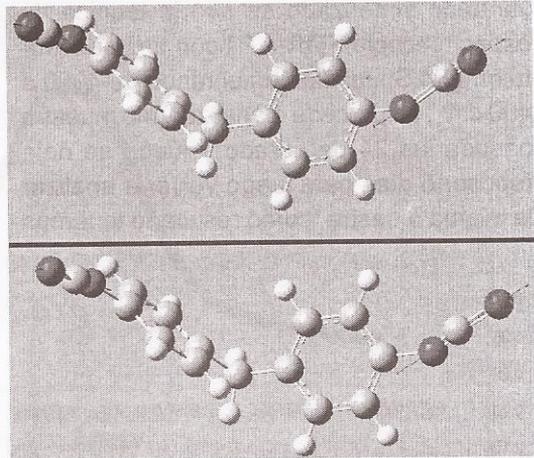


Figura 4: Vibración molecular del grupo funcional NCO de un MDI

El espectro IR nos brindara información de los enlaces formados durante la polimerización en el tiempo de curado.

Espectroscopia UV-VIS: La espectroscopia por absorción molecular en la región UV-VIS se basa en la medición de transmitancia o de la absorbancia de soluciones que están en celdas transparentes que tienen una longitud definida, normalmente la concentración de un analito absorbente se relaciona en forma lineal con la absorbancia según la ley de Lamber-Beer^[21]. El espectro UV-VIS nos brindara la banda característica de la presencia de la nanoplata.

Espectroscopia FRX: El principio de Fluorescencia de rayos X ocurre cuando el estado atómico excitado decae al llenarse la vacancia por un electrón de una capa

más externa y se libera una como un fotón de rayos X, cuya probabilidad de ocurrencia se representa mediante la producción de fluorescencia. La fluorescencia de rayos X se dedica al estudio identificando y caracterizando las líneas fluorescentes.^[22] Las bandas de FRX nos brindaran la presencia de la plata dentro de la matriz polimérica.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

Para la caracterización estructural del poliuretano sintetizado se usó la técnica de espectroscopia FTIR-ATR con un espectrofotómetro Shimadzu, en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} , se procede a analizar una muestra pasada las 24 de curado y luego se deja reposar 5 días para luego volver a analizar la misma muestra, como resultado tenemos

que podemos observar en es el espectro infrarrojo es la disminución de la banda en 1677.85 cm^{-1} y el aumento de la banda de 1699.47 cm^{-1} . También se puede observar claramente como los residuos de NCO los cuales emiten una banda en 2267.7 cm^{-1} van desapareciendo en el transcurso del tiempo.
[9][11][15][20]

La presencia de las nanopartículas de plata se caracterizó mediante la técnica UV-Vis mediante un espectrofotómetro Génesis UV-Vis de la marca Thermo, en el espectro podemos observar un pico a 439nm; sólo los metales con los electrones de conducción libre (básicamente, Au, Ag, Cu, y los metales alcalinos) poseen resonancias de plasmones en el espectro visible, que dan coloides de intensos colores diferentes. La figura. 9

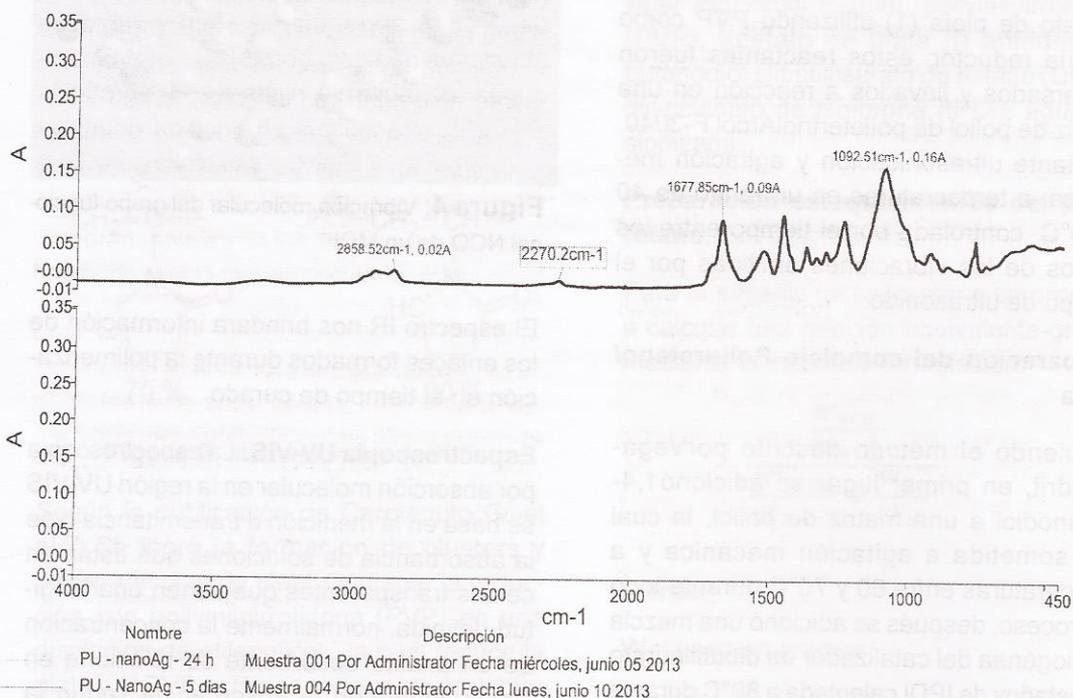


Figura N°5: Espectro FTIR del PU-nanoAg en 24 horas y después de 5 días

que las bandas que se encuentran entre 2804.5 - 3010.4 cm^{-1} , pertenecientes a los enlaces C-H adquiere mayor absorbancia al transcurrir el tiempo.

También podemos observar el incremento de absorbancia en las bandas comprendidas entre 3200 - 3450 cm^{-1} el cual es característicos de los enlaces N-H. Otro detalle

muestra el espectro UV-Vis de los coloides de nanopartículas de plata en diferentes etapas de la reacción, con la máxima absorción característica alrededor de 410nm^[23].

El banda de absorción se intensifica con el tiempo de reacción mayor, lo que indica un aumento en el contenido de partículas. Como puede verse en la figura, el coloide

de plata muestra una banda característica de absorción fuerte y estrecho en 439 nm, que pueden ser asignados a la absorción de resonancia de plasmón superficial de las nanopartículas de plata pura con tamaño del efecto.

Una importante propiedad de algunos coloides de nanopartículas es la resonancia de plasmones superficiales (SPR), la frecuencia

con que los electrones de conducción oscilan y se dispersan-absorben el incidente de las ondas electromagnéticas.

En la caracterización por FRX se usó un equipo 123-SDD X-Ray Spectrometer de AMPTEK. En el cual se observan las líneas características intensas correspondiente a la Ag en KL_2 21.99030 (28.65%) KL_3 22.1629 (54.112%), así mismo se pueden observar las bandas para Ca, Cl, Fe, Ni, Cu, Zn

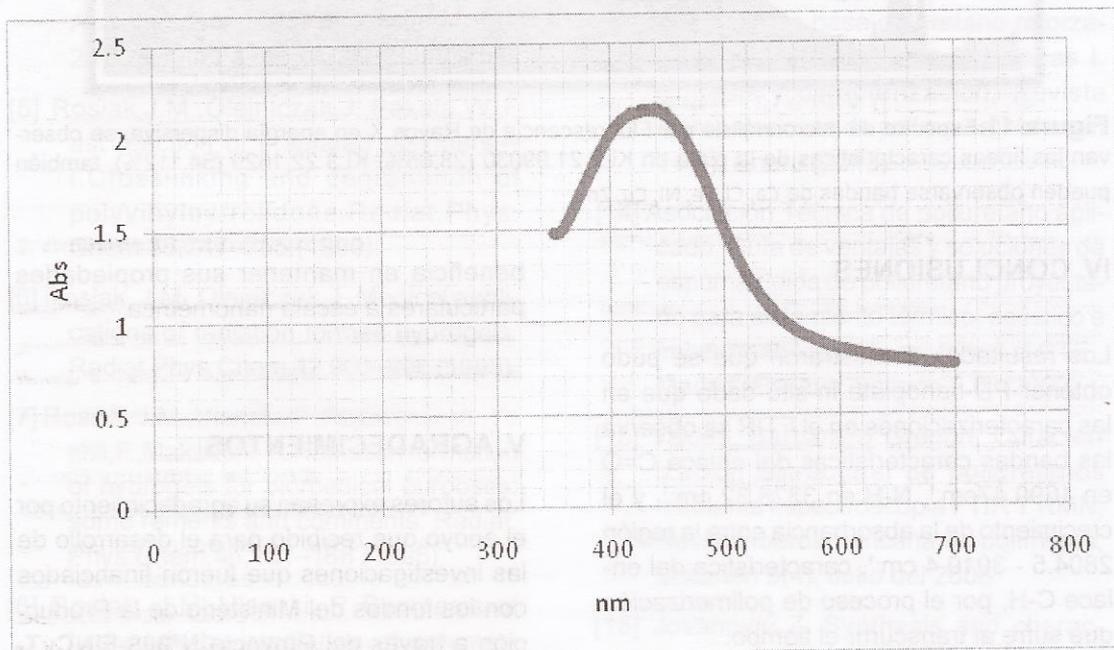


Figura 9. Espectro UV-VIS característico de la nanoplata

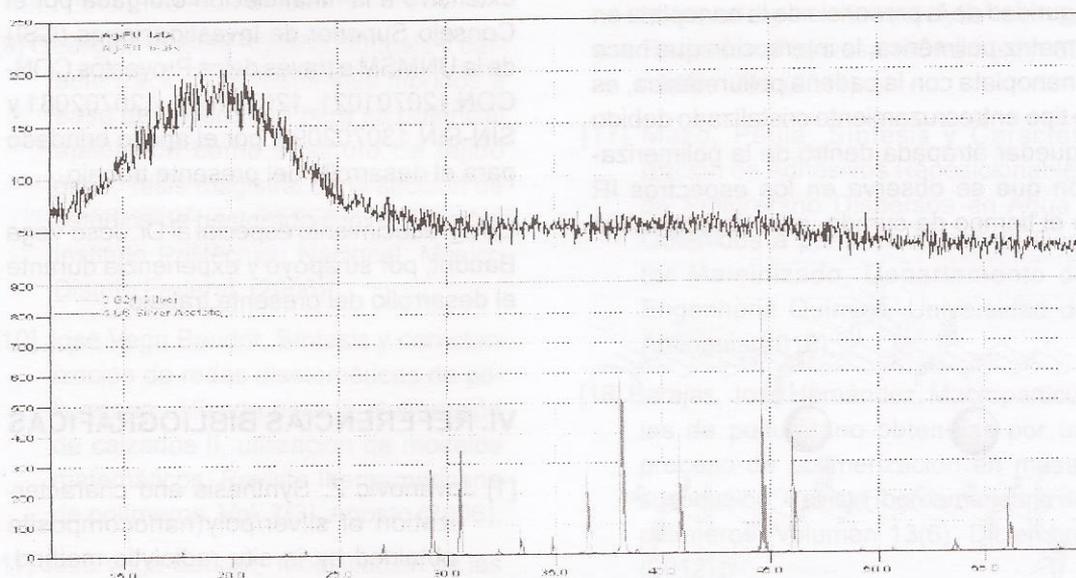


Figura 10. Difractograma de Rayos X de la matriz PU experimental de naturaleza amorfa con respecto a los difractogramas de Ag y acetato de plata.

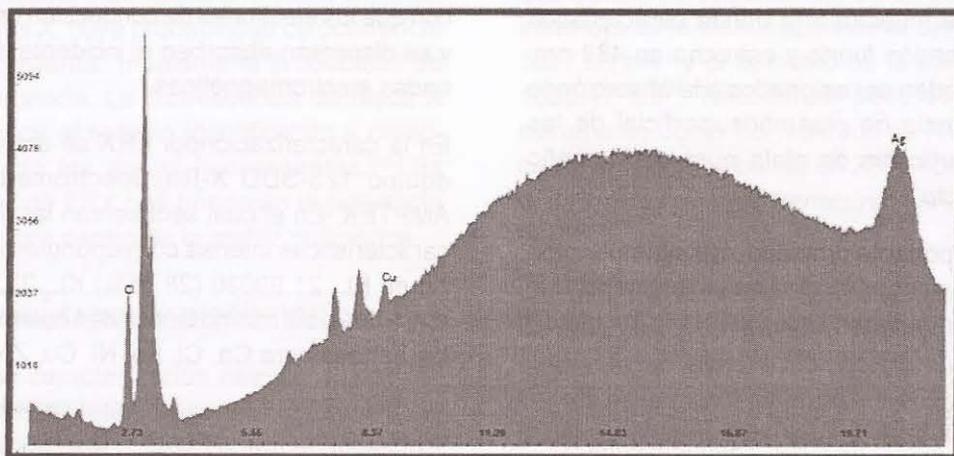


Figura 11. Espectro de microanálisis por Fluorescencia de Rayos X en energía dispersiva, se observan las líneas características de la plata en KL2 21.99030 (28.65%) KL3 22.1629 (54.112%), también pueden observarse bandas de Ca, Cl, Fe, Ni, Cu, Zn .

IV. CONCLUSIONES

Los resultados demostraron que se pudo obtener PU-nanoplatina in-situ dado que en las caracterizaciones en el FTIR se observa las bandas características del enlace C=O en 1699.47cm^{-1} , N-H en 3328.32cm^{-1} , y el crecimiento de la absorbancia entre la región $2804.5 - 3010.4\text{cm}^{-1}$, característica del enlace C-H, por el proceso de polimerización que sufre al transcurrir el tiempo.

La caracterización en UV y FRX nos da la seguridad de la presencia de la nanoplatina en la matriz polimérica, la interacción que hace la nanoplatina con la cadena poliuretánica, es de tipo entrecruzamiento cristalizado debido a quedar atrapada dentro de la polimerización que se observa en los espectros IR en el tiempo de curado, esta característica

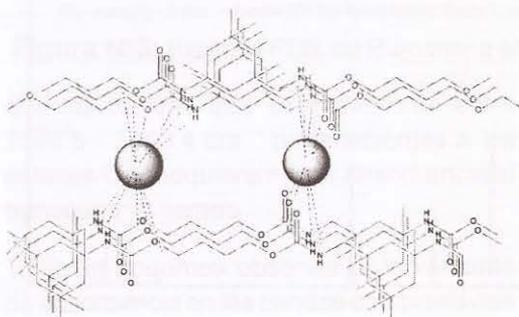


Figura 12. Esquema de interacción PU-nanoAg

beneficia en mantener sus propiedades particulares a escala nanométrica.

V. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento por el apoyo que recibido para el desarrollo de las investigaciones que fueron financiados con los fondos del Ministerio de la Producción a través del Proyecto **Nº009-FINCYT-PIBAP-2008**. Además, agradecimiento extensivo a la financiación otorgada por el Consejo Superior de Investigaciones (CSI) de la UNMSM a través de los Proyectos CONCON 120701021, 120701031, 120702081 y SIN-SIN 130702095; por el apoyo brindado para el desarrollo del presente trabajo.

Un agradecimiento especial al Dr. José Vega Baudrit, por su apoyo y experiencia durante el desarrollo del presente trabajo.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Jovanovic Z. Synthesis and characterization of silver/poly(nanocomposite) obtained by in situ radiolytic method. *Radiation Physics and Chemistry* 80, 1208–1215 (2011).

- [2] Carotenuto G. Preparation and characterization of nano-sized Ag/PVP composites for optical applications *European Physical Journal B* 16, 11-17 (2000)
- [3] Hoppe C. One-Step Synthesis of Gold and Silver Hydrosols Using Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a Reducing Agent. *Langmuir* 22, 7027-7034 (2006).
- [4] Kaczmarek H.; Kaminska, A.; Swiatek, M.; Rabek, J. F. *Angew. Makromol. Chem. Appl. Macromol. Chem. Phys.* 109, 261-262 (1998).
- [5] Rosiak, J.M., Olejniczak, J., Pekala, W., Fast reaction of irradiated polymers— I. Crosslinking and degradation of polyvinylpyrrolidone. *Radiat. Phys. Chem.* 36, 747–755. (1990).
- [6] Rosiak, J.M., Olejniczak, J., Medical applications of radiation formed hydrogels. *Radiat. Phys. Chem.* 42, 903–906 (1993).
- [7] Rosiak, J.M., Ulanski, P., Pajewski, L.A., Yoshii, F., Makuuchi, K. Radiation formation of hydrogels for biomedical purposes: some remarks and comments. *Radiat. Phys. Chem.* 46, 161–168 (1995).
- [8] Rosiak, J.M., Ulanski, P., Synthesis of hydrogels by irradiation of polymer in aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.* 55, 139–151 (1999).
- [9] Georgina Casida Rosano, Síntesis y caracterización de materiales híbridos a base de poliuretano para su potencial aplicación como sustituto de tejido óseo, Tesis magistral de la sección de estudios de postgrado e investigación, Instituto Politécnico Nacional, México Distrito Federal, (2006).
- [10] José Vega Baudrit, Síntesis y caracterización de redes elastoméricas de poliuretano utilizado para la elaboración de calzados II, utilización de modelos matemáticos. *Revista Iberoamericana de polímeros*, Vol. 7(3), Agosto (2006).
- [11] José Vega Baudrit, Modificación de las propiedades de adhesivos de poliuretano por adición de nanosilices con diferente polaridad superficial, tesis doctoral del Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, España, (2005).
- [12] Francisca Arán Aís, Síntesis y caracterización de poliuretanos termoplásticos que contienen resinas de colofonia y su aplicación, Tesis doctoral de la Universidad de Alicante, España, (2000).
- [13] Anayansi Estrada Monje, Síntesis de materiales a base de uretano reforzados con nanopartículas metálicas I. Síntesis y caracterización, *Revista Iberoamericana de polímeros*, Volumen 14(1), Enero (2013).
- [14] Asociación Técnica de poliuretano aplicado, Guía de ventajas y soluciones de espuma rígida de poliuretano proyectado para aislamiento térmico, acústico e impermeabilización, conforme al CTE., Madrid, España, versión 2.0, (2009).
- [15] Valdés, Bárbara S Gregorí, Caracterización estructural de poliuretanos mediante espectroscopia FTIR Y RMN, *Revista Iberoamericana de polímeros*, Volumen 9(4), Julio del 2008.
- [16] Jovanovic Z. Synthesis and characterization of silver/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogel nanocomposite obtained by in situ radiolytic method. *Radiation Physics and Chemistry* 80, 1208–1215 (2011).
- [17] Mazo, Paula, Síntesis y Caracterización de Adhesivos Reposicionables de Poliuretano Dispersos en Agua, Obtenidos a partir de Aceite de Castor Maleinizado, Departamento de Engenharia Química, Universidad de Antioquia (2010).
- [18] Barajas, José Hernández, Macropartículas de poliuretano obtenidas por un proceso de polimerización en masa-suspensión, *Revista Iberoamericana de polímeros*, Volumen 13(6), Diciembre (2012).
- [19] Aguilar, Alvarado, Uso alternativo de la melaza de azúcar residual para la sín-

tesis de espuma rígidas de poliuretano (erp) de uso industrial, Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ) 22(2) 1001-107 (2007).

[20] Jessica Donate, Nuevos materiales híbridos de poliuretano termoplástico y nanocargas inorgánicas. Propiedades reológicas, térmicas y de adhesión, Tesis doctoral de la Universidad de Alicante, España(2012).

[21] Douglas A. Skoog, Principios de Análisis Instrumental, CengageLearning, sexta edición, (2008).

[22] María Cecilia Valentinuzzi, Análisis por Fluorescencia de Rayos X: Implementación de guías de Haces en Reflexión Total, tesis de la Universidad Nacional de Cordoba, (2008).

[23] Jorge Morales, Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata por la ruta sol-gel a partir de nitrato de plata, revista de la sociedad química del Perú, v.75 n.2 Lima abr./jun. (2009)