



Universidad del País Vasco  
Euskal Herriko Unibertsitatea

KIMIKA FAKULTATEA  
FACULTAD DE QUÍMICA

Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Facultad de Química/Kimika Fakultatea

*Grado en Química*

TRABAJO FIN DE GRADO

SÍNTESIS DE POLIURETANOS EN BASE ACUOSA MODIFICADOS CON CASEÍNA  
CON PROPIEDADES IGNÍFUGAS

**Autor:** Xabier Cabido Legaristi

**Dirigido por:** Lourdes Irusta Maritxalar

Alba González Vives

San Sebastián, Junio de 2020

GIPUZKOAKO CAMPUSA  
CAMPUS DE GIPUZKOA  
P<sup>o</sup>. Manuel de Lardizabal, 3  
20018 DONOSTIA-SAN SEBASTIAN  
GIPUZKOA



## RESUMEN

El presente trabajo se centra en el desarrollo de dispersiones acuosas de poliuretano que contengan componentes de origen renovable y que presenten, además de su función primaria (recubrimiento), otras funciones como por ejemplo propiedades ignífugas, para lo cual se ha usado hecho de un retardante a la llama natural, la caseína.

La síntesis de las dispersiones de poliuretano ha sido llevada a cabo mediante el proceso de acetona. La estrategia utilizada ha sido la introducción de la caseína en la etapa de la inversión de fase. El seguimiento de la reacción de polimerización se ha realizado mediante FTIR y la caracterización estructural del polímero mediante FTIR y <sup>1</sup>H-RMN.

Las propiedades estudiadas de las dispersiones finales de poliuretano han sido el tamaño de partícula, mediante Dispersión Dinámica de Luz (DLS), y la estabilidad. Asimismo, se ha realizado el estudio de las propiedades térmicas de las películas de poliuretano mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA).

Los resultados obtenidos han mostrado que la introducción de la caseína tiene influencia sobre la estabilidad de las dispersiones de poliuretano. A su vez, respecto a las propiedades térmicas, la estabilidad térmica se ha visto mejorada y la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) no ha resultado ser alterada por la presencia de caseína.

## ABSTRACT

The present work focuses on the development of aqueous dispersions of polyurethane containing components of renewable origin and which have, in addition to their primary function (coating), other functions such as fire-retardant properties, for which a natural flame retardant that is casein has been used.

The synthesis of polyurethane dispersions has been carried out through the acetone process. The strategy analyzed has been the introduction of casein at the stage of phase-inversion. The polymerization reaction has been monitored using FTIR and the structural characterization of the polymer by FTIR and <sup>1</sup>H-RMN.

The properties studied of final polyurethane dispersions have been particle size, using Dynamic Light Scattering (DLS), and the stability.

The results have shown that the introduction of casein has an influence on the stability of polyurethane dispersions. In turn, with respect to thermal properties, thermal stability has been improved and the glass transition temperature (T<sub>g</sub>) has not been altered by the presence of casein.







# ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN .....	1
1.1	Polímeros y actualidad .....	1
1.2	Poliuretanos.....	3
1.2.1	Introducción .....	3
1.2.2	Síntesis de poliuretanos.....	4
1.2.3	Poliuretanos segmentados.....	6
1.2.4	Poliuretanos en base acuosa .....	7
2	INFLAMABILIDAD DE POLÍMEROS.....	9
2.1	Introducción.....	9
2.2	Ensayos de resistencia al fuego.....	10
2.2.1	Límite de oxígeno (LOI).....	10
2.2.2	Ensayos UL-94.....	11
2.2.3	Ensayo con el cono calorimétrico.....	12
2.3	Retardantes de llama y sostenibilidad .....	14
2.4	Estudio bibliográfico de la caseína como retardante de llama .....	15
2.4.1	Poliácido láctico .....	15
2.4.2	Recubrimientos acrílicos .....	19
2.5	Poliuretanos ignífugos.....	23
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	25
3.1	Técnicas Instrumentales.....	25
3.1.1	Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR).....	25
3.1.2	Resonancia Magnética Nuclear de Protón ( <sup>1</sup> H-RMN) .....	25
3.1.3	Dispersión Dinámica de Luz (DLS).....	25
3.1.4	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	26
3.1.5	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	26

3.1.6	Determinación del grado de acidez empleando un pHmetro.....	26
3.2	Síntesis.....	26
3.2.1	Reactivos.....	26
3.2.2	Formulaciones.....	32
3.2.3	Síntesis del poliuretano.....	33
3.2.4	Preparación de las dispersiones acuosas de caseína.....	36
3.2.5	Proceso de dispersión del polímero en agua.....	37
3.2.6	Preparación de las películas de poliuretano.....	39
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	40
4.1	Caracterización estructural del polímero.....	40
4.2	Caracterización de las dispersiones.....	43
4.3	Caracterización térmica de las películas.....	46
4.3.1	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	46
4.3.2	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	47
5	COVID-19 E INCIDENCIAS.....	50
6	CONCLUSIONES.....	52
7	BIBLIOGRAFÍA.....	54
8	ABREVIATURAS.....	56
9	APÉNDICE.....	57
9.1	Caracterización de los reactivos.....	57

# 1 INTRODUCCIÓN

## 1.1 Polímeros y actualidad

Después de la Segunda Guerra Mundial, el gran desarrollo de los materiales poliméricos ha contribuido en gran medida a que su aplicación y su uso haya ido creciendo, mejorando así el nivel de vida de las personas. Desde 1950 y con el paso de los años, la producción global de plásticos ha mostrado un aumento progresivo [1], tal como se puede observar en la figura 1.1. Hoy en día, esta industria supone un gran impacto en la economía mundial, siendo muchas las empresas que operan en este sector generando grandes volúmenes de negocio. Se estima que para el año 2050 la producción a nivel mundial supere las 500 millones de toneladas debido a su bajo coste, durabilidad, seguridad y procesabilidad [2].

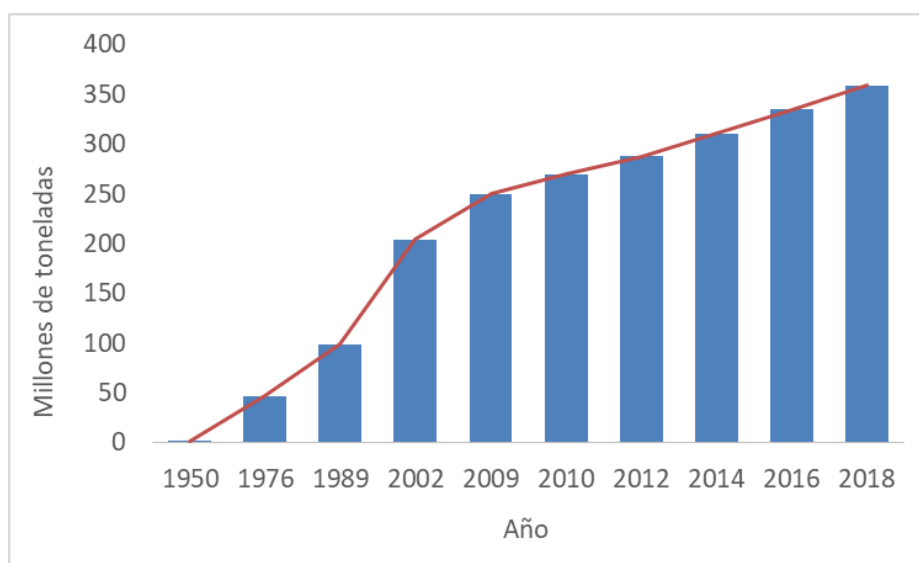


Figura 1.1. Evolución del consumo global plásticos (1950-2018). Fuente: Plastics Europe.

Las características de estos materiales los han hecho idóneos para impulsar el desarrollo de nuevos productos que puedan contribuir significativamente a la transformación de la sociedad. La diversidad y versatilidad que esta industria de polímeros supone, ha hecho posible la obtención de diferentes tipos de productos con diversas aplicaciones en diferentes sectores. La figura 1.2 refleja la demanda de materiales poliméricos por sectores en Europa para el año 2018, siendo el sector de envase y embalaje el que más demanda presenta [1].

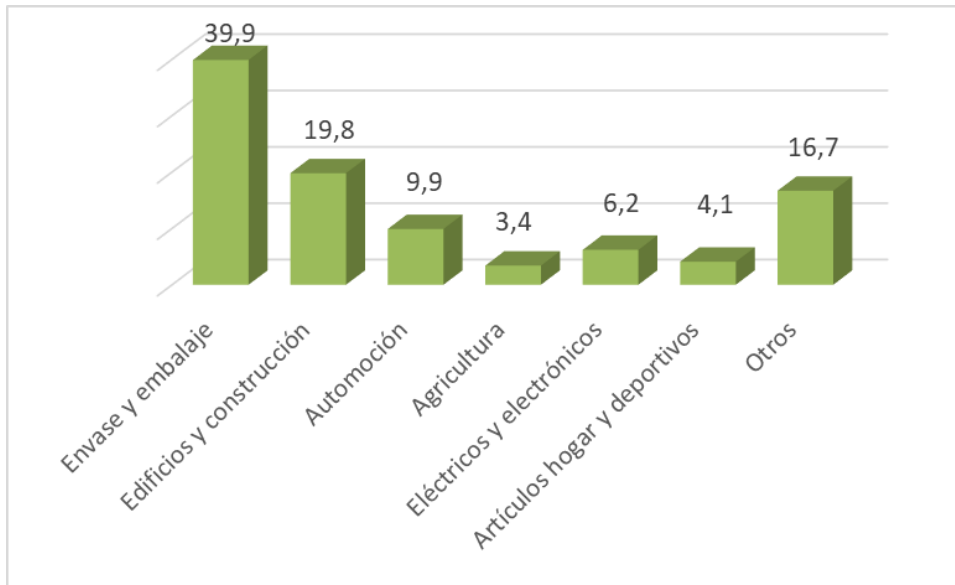


Figura 1.2. Demanda de materiales poliméricos (porcentaje) por sectores en Europa en 2018.

Fuente: Plastics Europe.

La familia de los polímeros está compuesta por una gran variedad de materiales pensados para satisfacer las muy diversas necesidades de miles de productos finales. Los poliuretanos constituyen una de las familias más importantes debido a sus propiedades singulares, lo cual ha generado un gran interés por parte de la industria hacia este tipo de materiales. Dentro de la demanda de polímeros en Europa [1], los poliuretanos representan una parte considerable del consumo total (figura 1.3).

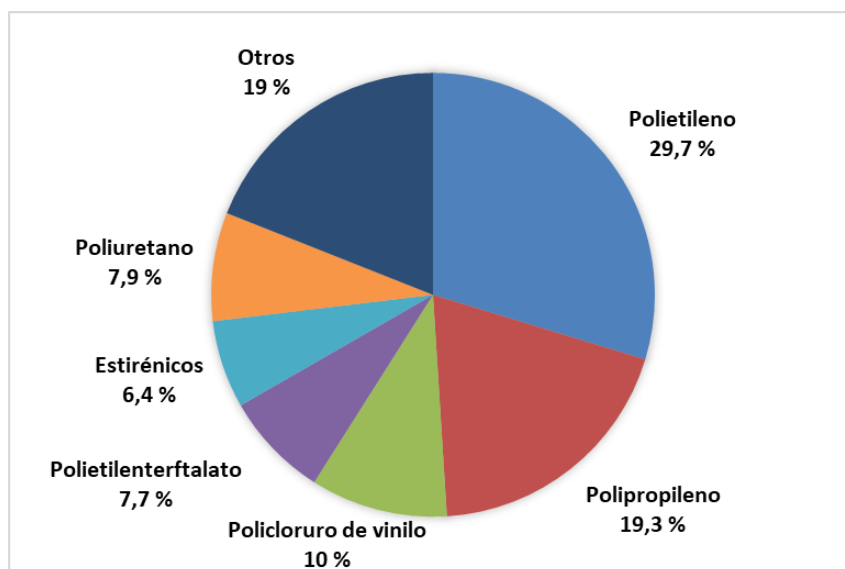


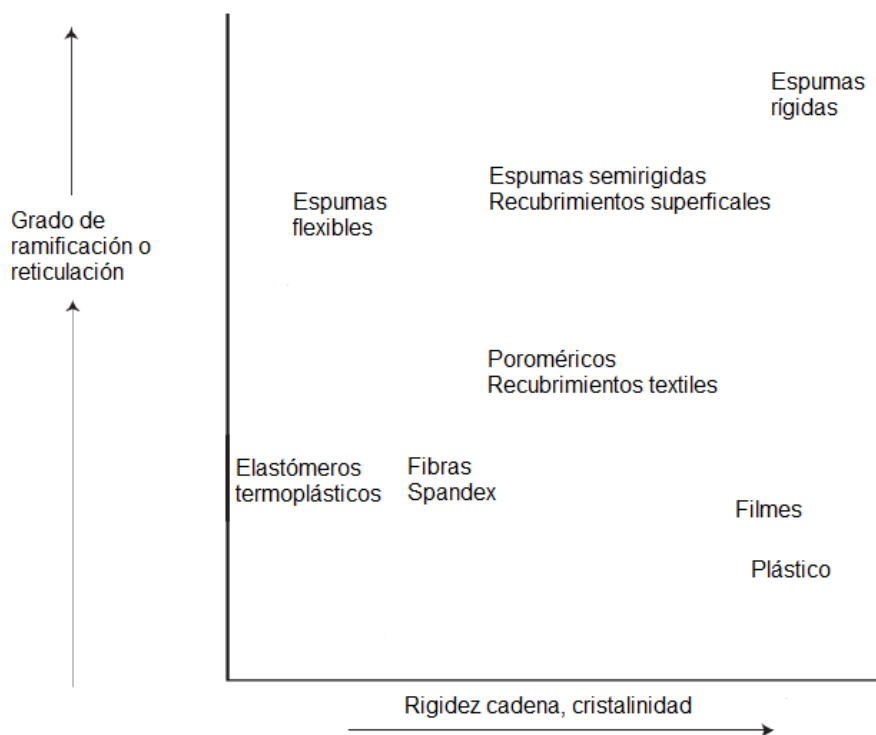
Figura 1.3. Demanda de polímeros en Europa en 2018. Fuente: Plastics Europe.

## 1.2 Poliuretanos

### 1.2.1 Introducción

Desde que Otto Bayer sintetizó el primer poliuretano en 1937 mediante la reacción de diisocianatos con glicoles se ha fomentado el desarrollo de éstos debido a sus propiedades particulares, ya que pueden obtenerse materiales de diversas características según su la composición y morfología de los mismos [3].

Los poliuretanos se definen como aquellos polímeros que contienen el grupo uretano (-NH-CO-O-) en la cadena principal del polímero. No obstante, los polímeros tecnológicamente útiles de este tipo no presentan únicamente el grupo uretano, sino que contienen otros grupos en la cadena polimérica tales como éster, éter, amida y urea. Las propiedades de los materiales pueden ser modificadas dependiendo de la naturaleza de los reactivos así como sus proporciones. Esto hace que se puedan obtener distintos tipos de materiales de diferentes estructuras y propiedades tales como adhesivos, recubrimientos, espumas flexibles o rígidas, y elastómeros (figura 1.4) [4].



**Figura 1.4.** Relación entre la estructura y las propiedades de los poliuretanos. Fuente: Szycher, M. Szycher's Handbook of Polyurethanes; 2nd ed.; CRC Press: New York, 2013.

Debido a la amplia gama de composiciones posibles, los poliuretanos han adquirido gran interés comercial y han encontrado un uso extensivo en numerosas aplicaciones. La figura 1.5 recoge algunas aplicaciones así como sectores de uso de los distintos tipos de poliuretanos [4,5].

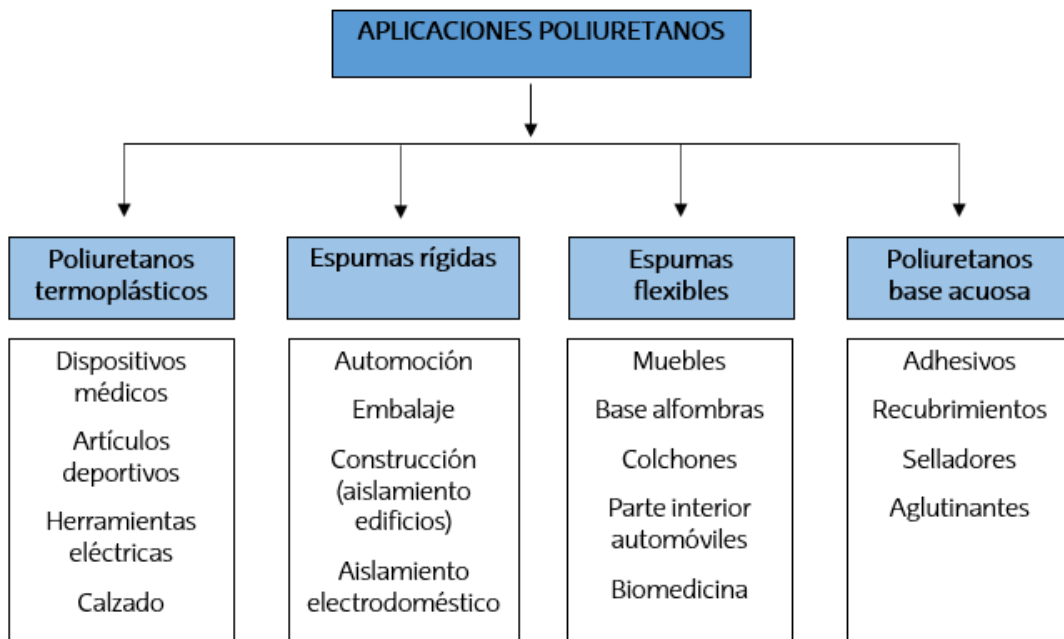


Figura 1.5. Aplicaciones generales de los poliuretanos.

### 1.2.2 Síntesis de poliuretanos

La industria moderna de los poliuretanos está basada en la química de los isocianatos. El grupo isocianato posee una alta reactividad y es capaz de reaccionar con diversos grupos que contienen hidrógenos activos. Esta reactividad es debida a la polarización del grupo por tener dos heteroátomos con alta electronegatividad, lo que provoca una deslocalización de los electrones hacia el nitrógeno y el oxígeno [6], tal y como se muestra en la figura 1.6.

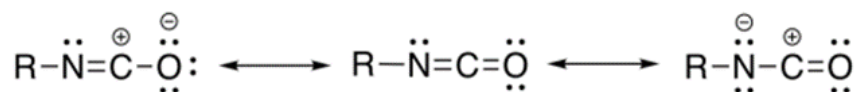


Figura 1.6. Estructuras resonantes del grupo isocianato.



La vía principal usada que conduce a la formación del grupo uretano es la reacción entre el grupo isocianato con un polioli (figura 1.7), en la cual no se genera subproducto alguno.

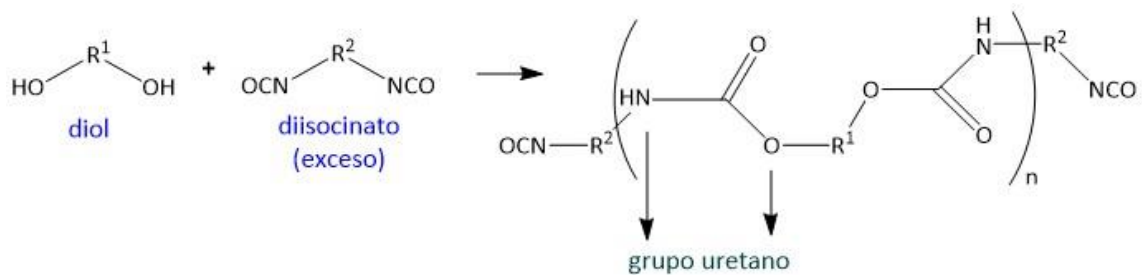


Figura 1.7. Reacción de formación del grupo uretano.

La reacción tiene lugar mediante una polimerización en etapas. Esta consiste en una serie de reacciones consecutivas entre distintos grupos funcionales para dar lugar al polímero. El crecimiento del peso molecular es muy lento en comparación a la polimerización en cadena, produciéndose un aumento rápido del peso molecular al final de la reacción debido a la unión de cadenas grandes. Para que se produzca este tipo de polimerización el monómero ha de ser bifuncional, es decir, ha de tener al menos dos grupos reactivos en la molécula para obtener polímeros lineales. A su vez, para la obtención de polímeros reticulados la funcionalidad tiene que ser mayor que 2. La diferente naturaleza de los reactivos permite obtener distintos tipos de poliuretanos tanto lineales como reticulados.

Como se ha comentado, el isocianato posee en general una alta reactividad frente a otros grupos. Entre las reacciones posibles encontramos con el agua, aminas y ácidos, entre otros [4], dando lugar a diferentes productos (figura 1.8).

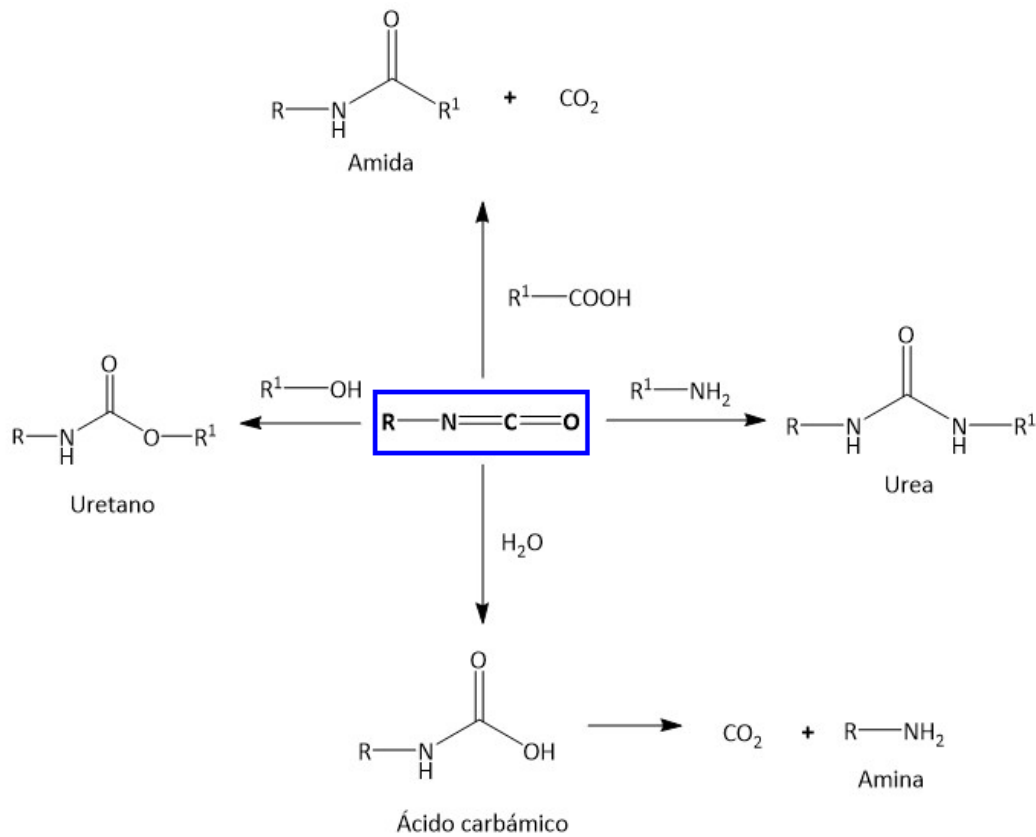


Figura 1.8. Reacciones posibles del grupo isocianato.

### 1.2.3 Poliuretanos segmentados

Los poliuretanos segmentados son copolímeros de bloque formados por segmentos blandos, también denominados flexibles, y segmentos duros o rígidos. Estos segmentos suelen ser, habitualmente, termodinámicamente inmiscibles, por lo que se suele dar una separación en microfases, proporcionando propiedades únicas a estos materiales. Los poliuretanos elastoméricos pertenecen a este grupo.

La síntesis de poliuretanos segmentados se realiza con tres componentes [4]:

- a) Diisocianato alifático o aromático.
- b) Macrodióles tales como poliésteres o poliéteres.
- c) Extendedor de cadena (diol o diamina de bajo peso molecular).

Los segmentos rígidos están formados por el diisocianato y el extendedor de cadena. Estos tienen una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) por encima de la temperatura ambiente y normalmente tienen una morfología semicristalina. No obstante, los segmentos blandos o flexibles, que suelen tener una morfología amorfa, están formados por macrodioles con un peso molecular comprendido entre 650 y 2000 g/mol y tienen una temperatura de transición vítrea por debajo de la temperatura ambiente [6,7]. La figura 1.9 muestra la estructura de un poliuretano segmentado.

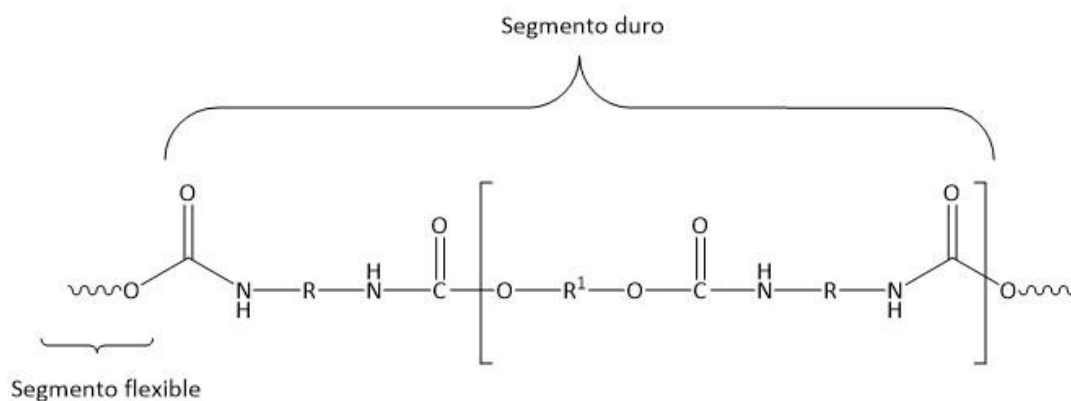


Figura 1.9. Estructura general de un poliuretano segmentado.

Los segmentos flexibles aportan elasticidad, recuperación elástica y una alta elongación a rotura. A su vez, los segmentos duros o rígidos proporcionan rigidez, un alto punto de fusión, resistencia a la abrasión y resistencia a la tracción. Estas características del segmento rígido están influenciadas por la naturaleza de los reactivos así como por la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos uretano de las distintas cadenas [6-8].

#### 1.2.4 Poliuretanos en base acuosa

En la industria la síntesis de poliuretanos ha sido llevada a cabo mediante el empleo de disolventes orgánicos. No obstante, los poliuretanos basados en este tipo de disolventes están cada vez más restringidos y regulados por parte de las organizaciones gubernamentales para el cuidado del medioambiente. La cantidad de compuestos orgánicos volátiles (COV o VOC) lanzados a la atmósfera está siendo limitada mediante estrictas legislaciones. Ante esta situación, se ha visto obligado al desarrollo de nuevos productos respetuosos con el medioambiente, donde los productos basados en agua han ganado gran interés.

Los poliuretanos en base acuosa son materiales que presentan excelentes propiedades tales como adhesión a varios sustratos, flexibilidad, resistencia a agentes químicos y a la abrasión [4]. Por ello, se utilizan cada vez más en recubrimientos y adhesivos para madera y automóviles así como para diversos sustratos flexibles como textiles, cuero, caucho y papel [9]. Actualmente, están reemplazando a los poliuretanos en base disolvente debido a que son respetuosos con el medio ambiente, presentan mejores propiedades y por razones económicas, como puede ser el precio de los disolventes.

Los poliuretanos en base acuosa no se pueden obtener por los métodos convencionales de síntesis como la polimerización por emulsión y suspensión debido a la gran reactividad del grupo isocianato con el agua [9]. Por ello, se han desarrollado diversos procesos para obtener estas dispersiones de poliuretano. Uno de los más populares es el proceso de la acetona que consta de tres etapas (figura 1.10).

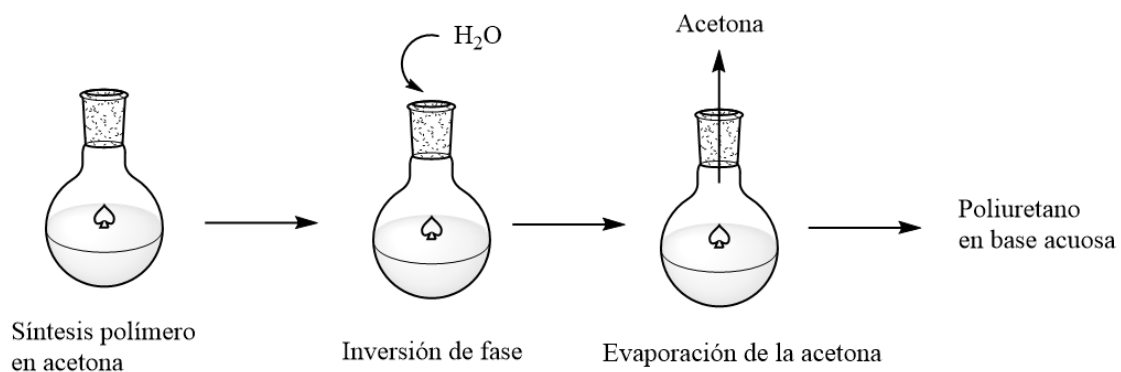


Figura 1.10. Esquema ilustrativo de la síntesis de poliuretanos en base acuosa mediante el proceso de acetona.

En primer lugar, se realiza la síntesis del poliuretano en acetona incorporando grupos hidrofílicos que actúan como emulsificantes internos, los cuales favorecen la posterior dispersión en agua. Los emulsificantes elegidos suelen ser dioles con grupos iónicos (carboxilatos, sulfonatos o sales de amonio cuaternarias) o grupos no iónicos como el poli(óxido de etileno) [10].

Posteriormente, se añade agua a la disolución de manera controlada lo que provoca la precipitación del poliuretano. Esta etapa es conocida como inversión de fase.

Finalmente, la acetona se evapora obteniendo así la dispersión final libre de compuestos orgánicos volátiles o con bajo contenido de la misma.

## 2 INFLAMABILIDAD DE POLÍMEROS

### 2.1 Introducción

Junto con las numerosas ventajas que los materiales poliméricos sintéticos proporcionan a la sociedad en la vida cotidiana, existe una desventaja obvia relacionada con la alta inflamabilidad de muchos polímeros sintéticos. Esto puede influir en las aplicaciones, especialmente en aquellos campos donde existe el riesgo de incendio. Algunos polímeros como el policloruro de vinilo (PVC) sin plastificar o las resinas fenólicas no arden o lo hacen con dificultad, mientras que otros, como las poliolefinas alifáticas, el poliestireno (PS) o los poliuretanos poseen una resistencia al fuego muy deficiente. Para mejorar esta propiedad se hace uso de los denominados agentes ignífugos o retardantes de llama, pudiendo reducir peligros y contribuir significativamente a salvar vidas y recursos.

Los agentes ignífugos pueden actuar en la fase vapor o en la fase sólida a través de un mecanismo físico o químico [11]. De este modo, interfieren en el proceso de combustión o crean una nueva reacción que genere menos calor. Los mecanismos por los que pueden actuar son:

1. Interfiriendo químicamente con el mecanismo de propagación de la combustión.
2. Limitando la cantidad de aire disponible para la combustión mediante la generación de gases no combustibles.
3. Sufriendo una reacción endotérmica, una descomposición o un cambio de estado, con la consiguiente absorción de calor.
4. Formando un revestimiento impermeable y resistente al fuego, impidiendo el acceso del oxígeno al polímero.

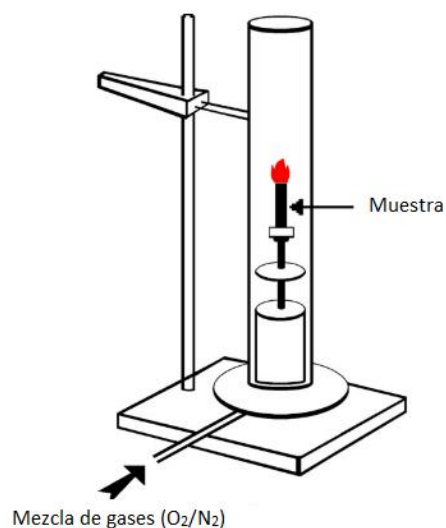
A su vez, los agentes ignífugos pueden dividirse en dos clases [12]:

- **Reactivos:** estos se introducen generalmente en el polímero durante la síntesis o en un proceso posterior a la reacción. De esta manera, los retardantes de llama quedan integrados dentro de la cadena.
- **Aditivos:** son compuestos que se suelen añadir durante el procesado y que no reaccionan con el polímero en esta etapa. Suelen reaccionar con el polímero a temperaturas más altas, al comienzo de la combustión. Por lo general son cargas inorgánicas, compuestos orgánicos e incluso macromoléculas.

## 2.2 Ensayos de resistencia al fuego

### 2.2.1 Límite de oxígeno (LOI)

El ensayo de límite de oxígeno (LOI) es un método estandarizado que sirve para evaluar la inflamabilidad de los materiales. El valor del LOI (*Limited Oxygen Index*) se define como la concentración mínima de oxígeno necesaria en una mezcla de nitrógeno y oxígeno para mantener la combustión de una muestra sujeta verticalmente [11]. La figura 2.1 muestra un esquema del montaje para la medición de LOI.

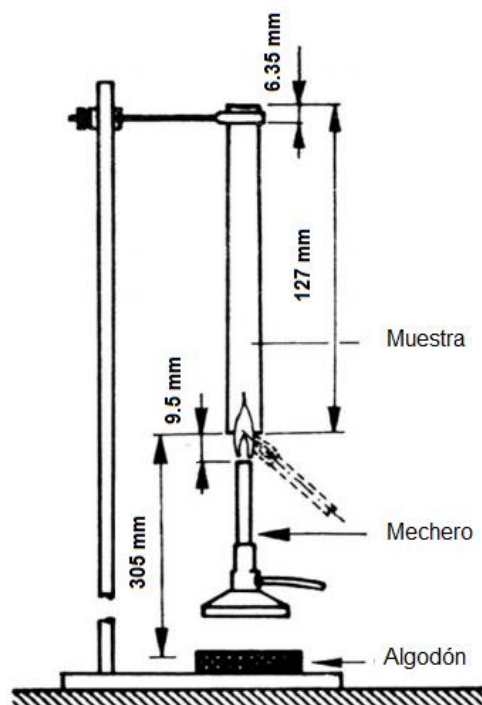


**Figura 2.1.** Montaje experimental para medición LOI. Fuente: New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. R Reports* 2009, 63, 100–125.

El aire contiene un 21 % de O<sub>2</sub>. Así, se ha establecido una escala donde los materiales con un LOI inferior a 21 son combustibles y los que tienen un LOI superior a 21 se consideran autoextinguibles, por lo tanto, los valores de LOI más altos representan una mejor resistencia al fuego. Actualmente, existen otros ensayos más sofisticados para estudiar la inflamabilidad pero, aun así, este sigue siendo un método ampliamente utilizado en la industria del plástico, destacando su relevancia en el control de calidad de productos [12].

### 2.2.2 Ensayos UL-94

El conjunto de pruebas UL-94 han sido diseñadas para evaluar la inflamabilidad y la seguridad contra incendios de los materiales utilizados en dispositivos y electrodomésticos, principalmente [11]. En términos de práctica y uso, la prueba más utilizada es UL-94 V, la cual mide la inflamabilidad y la propagación de la llama de materiales colocados verticalmente y que están expuestos a una llama pequeña [12]. La figura 2.2 muestra un esquema del montaje del ensayo.



**Figura 2.2.** Esquema del dispositivo de medición UL-94V. Fuente: Flame retardancy of silicone-based materials. *Polym. Degrad. Stab.* 2009, 94, 465–495.

El ensayo UL-94 V clasifica los materiales en función de su capacidad de autoextinción. El ensayo para llamas pequeñas (50 W) viene estandarizado por las normas IEC 60695-11-10, las cuales establecen las condiciones del ensayo [11].

Al material se le aplica una llama de 10 segundos. Tras la aplicación de esos 10 segundos la llama se retira y se anota el tiempo de combustión del material ( $t_1$ ). Después de la extinción, se vuelve a aplicar otros 10 segundos de llama a la muestra y se anota el tiempo de combustión ( $t_2$ ) junto con el tiempo de post-incandescencia ( $t_3$ ) (tiempo requerido para que el brillo del fuego desaparezca). Durante el ensayo se coloca un algodón debajo de la muestra con el fin de detectar las gotas provenientes del material. Si empiezan a caer gotas el mechero debe inclinarse a través de un ángulo máximo de 45 °. La norma dicta que el ensayo ha de realizarse para 5 muestras y a cada muestra se le aplica dos veces la llama. En función de estos resultados los materiales se clasifican como V0, V1 o V2 [12]. La tabla 2.1 recoge los criterios usados para clasificarlos. Así, los materiales que presentan mejor comportamiento al fuego son los de clasificación V0, seguidos por los de V1 y V2.

Tabla 2.1. Criterios de clasificación de materiales del ensayo UL-94 V.

	V0	V1	V2
Tiempo de combustión para una muestra ( $t_1$ y $t_2$ )	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
Tiempo total de combustión para 5 muestras	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
Suma del tiempo de la segunda combustión y tiempo post-incandescencia ( $t_2+t_3$ )	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s
Goteo muestra	No	No	Sí

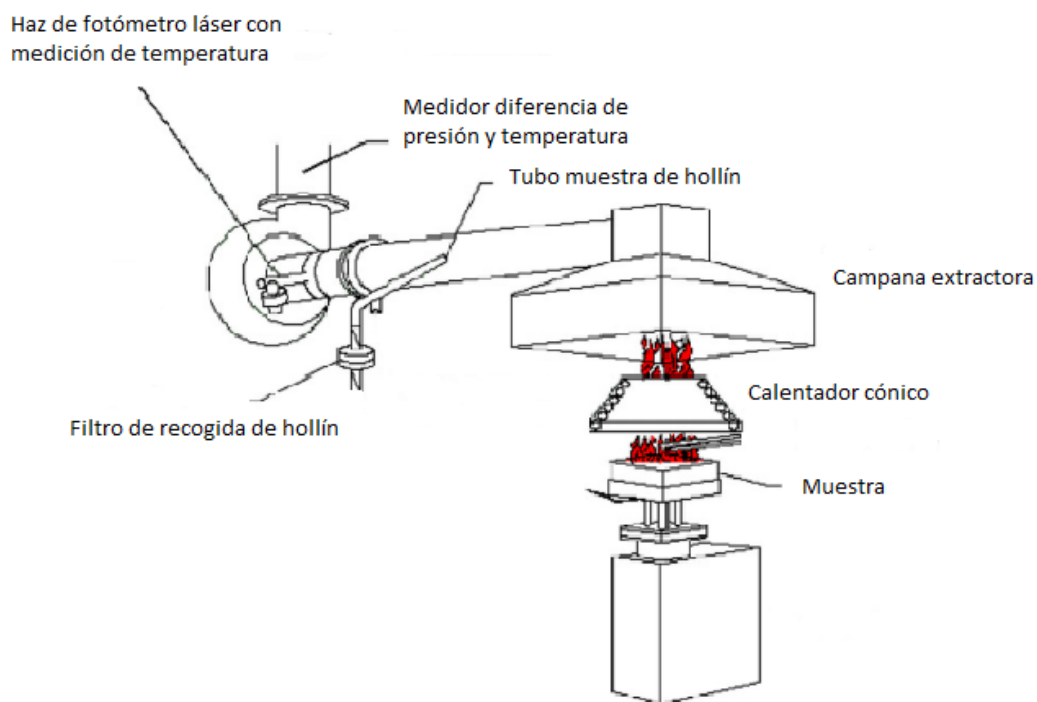
### 2.2.3 Ensayo con el cono calorimétrico

El ensayo de cono calorimétrico es un método que se usa ampliamente para examinar el rendimiento de los polímeros ignífugos y, actualmente, es uno de los métodos más avanzados para evaluar el comportamiento al fuego de los materiales [11].

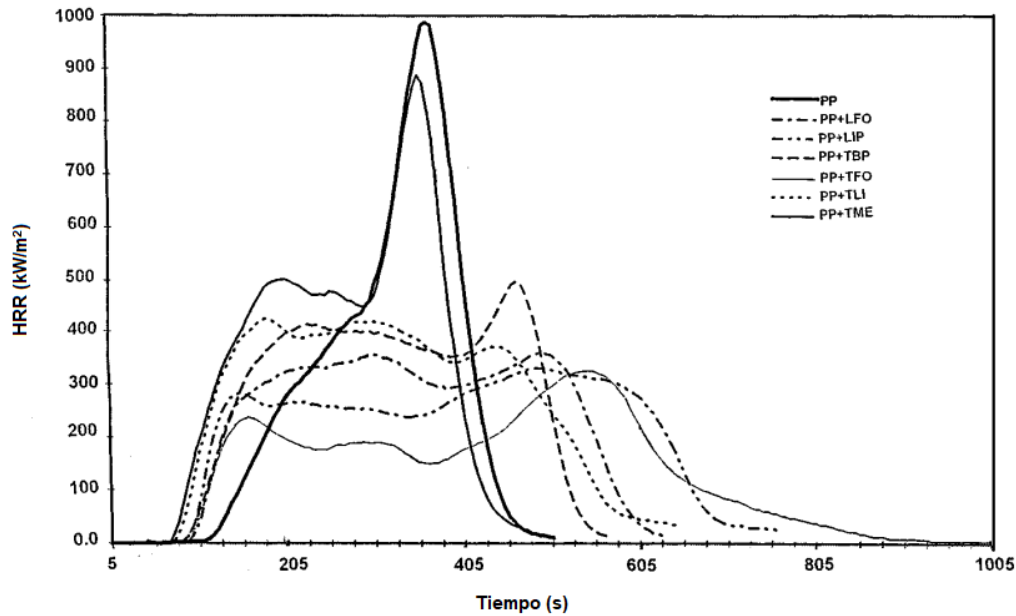


La figura 2.3 ilustra un esquema del montaje de un cono calorimétrico. El principio del mismo se basa en la medición de la disminución de oxígeno en los gases de combustión de una muestra que está sometida a una fuente de calor. Mediante un calentador cónico se irradia la muestra desde arriba con una intensidad similar a la que se experimenta en una situación de incendio (25-75 kW/m<sup>2</sup>) [11]. La combustión del material se desencadena por una chispa eléctrica y los gases de combustión producidos son capturados por medio de un sistema de conductos. El flujo de gas, la densidad de humo y las concentraciones de O<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub> son medidos en el conducto de escape [12].

Las mediciones del flujo de gas y la concentración de oxígeno se utilizan para calcular la cantidad de calor liberado por unidad de tiempo y área de superficie. Este valor se conoce como tasa de liberación de calor (HRR) y se expresa en kW/m<sup>2</sup>. El valor máximo de HRR (pHRR o HRRmax), generalmente, se suele tener en cuenta a la hora de evaluar las propiedades ignífugas del material. La integración de la curva HRR frente al tiempo (figura 2.4) da el calor total liberado (THR). Además, el ensayo permite evaluar el tiempo de ignición (TTI), pérdida de masa durante la combustión, el tiempo de combustión o extinción, humo total liberado y cantidad de CO y CO<sub>2</sub> [12].



**Figura 2.3.** Equipo cono calorimétrico. Fuente: New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. R Reports* 2009, 63, 100–125.



**Figura 2.4.** Curva HRR frente al tiempo para el polipropileno puro y con distintos retardantes de llama. Fuente: Application of cone calorimeter for the assessment of class of flame retardants for polypropylene. *Fire Mater.* 1998, 22, 15–18.

Relacionado con esta técnica, cabe destacar el ensayo de Microcono Calorimétrico (MCC), el cual es un método rápido y eficaz que se emplea para evaluar el comportamiento al fuego de los materiales utilizando cantidades pequeñas de muestra (5-10 mg) [2]. La muestra se piroliza en atmósfera inerte dando lugar a gases combustibles. Posteriormente, estos gases son oxidados a alta temperatura dando lugar a la llama. El calor de combustión de los gases es calculado mediante la medición del oxígeno consumido. Los datos que se obtienen son el calor total liberado (HRR, kJ/g), la tasa de liberación de calor máxima (pHRR, W/g) y la capacidad de liberación de calor (HRC, J/g K) [13].

### 2.3 Retardantes de llama y sostenibilidad

Entre los retardantes de llama usados, los basados en compuestos halogenados, como el pentabromodifenil éter y el decabromodifenil éter [14], han dominado la industria debido a su alta eficacia y bajo coste. No obstante, en las últimas décadas se han realizado distintos trabajos con el fin de desarrollar materiales ignífugos sin compuestos halogenados debido a que producen grandes cantidades de humo y gases altamente tóxicos, dañando la salud humana y el medio ambiente [2].

Dentro de la búsqueda de nuevos retardantes de llama ambientalmente sostenibles, los compuestos basados en fósforo se presentan como una alternativa viable debido a la alta eficacia ignífuga y baja producción de gases tóxicos y humo [2]. A su vez, se ha comenzado a evaluar la efectividad de distintas biomacromoléculas (proteínas de suero, caseína, hidrofobinas, ácido desoxirribonucleico, almidón y celulosa) como retardantes de llama [15,16].

La caseína es la principal proteína de la leche (80%) y se obtiene como un coproducto durante la producción de leche descremada [17]. Esta proteína ha resultado ser objeto de estudio dentro del área de la nanociencia y biomedicina, mostrando resultados prometedores [15]. Ante la búsqueda de innovación y sostenibilidad en los retardantes de llama, la caseína se presenta como una alternativa interesante. Las macromoléculas de la caseína se pueden considerar como poliaminoácidos con varios grupos fosfato en su estructura que se descomponen de manera similar a la sal de polifosfato de amonio (un retardante a la llama convencional). Además, su uso puede ser una solución atractiva para la valorización de la industria láctea mediante la utilización de sus subproductos/residuos [17], generándose un mercado entorno a estos. La efectividad de la caseína como retardante ha sido probada en poliácido láctico [16], algodón [14,17,18] y recubrimientos acrílicos [19].

## **2.4 Estudio bibliográfico de la caseína como retardante de llama**

### **2.4.1 Poliácido láctico**

El poliácido láctico (PLA) es un material biodegradable que ha llamado cada vez más la atención debido a su excelente compatibilidad biológica, propiedades mecánicas y alta transparencia. Recientemente, científicos de la Universidad de Tecnología Química de Beijing han publicado un estudio en el cual han añadido caseína al PLA con el fin de aumentar su resistencia al fuego [16].

La introducción de la caseína ha supuesto un deterioro de las propiedades mecánicas. Los valores de resistencia a la tracción y alargamiento a rotura han mostrado una disminución a medida que aumenta el porcentaje de caseína (tabla 2.2). Mediante el estudio por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de la muestra con un 20 % de

caseína, se ha concluido que la reducción de las propiedades mecánicas es debida a la inmiscibilidad de la caseína con la matriz de PLA.

**Tabla 2.2.** Formulaciones y propiedades mecánicas de las diferentes muestras.

Muestra	PLA (%)	Caseína (%)	Resistencia a tracción (MPa)	Alargamiento a rotura (%)
PLA	100	0	61.0 ± 3.1	3.3 ± 0.2
PLA-5 caseína	95	5	54.7 ± 2.7 (↓10.3 %)	2.9 ± 0.2 (↓12.1 %)
PLA-10 caseína	90	10	49.7 ± 2.2 (↓18.5 %)	2.6 ± 0.2 (↓21.2 %)
PLA-15 caseína	85	15	44.5 ± 2.1 (↓27.1 %)	2.2 ± 0.2 (↓33.3 %)
PLA-20 caseína	80	20	41.3 ± 2.1 (↓32.3 %)	1.9 ± 0.2 (↓42.4 %)

Fuente: The preparation of fully bio-based flame retardant poly(lactic acid) composites containing casein. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018, 135, 1–9.

Para evaluar la efectividad como retardante de llama se han realizado los ensayos LOI, UL-94 V y cono calorimétrico.

Los resultados obtenidos en los ensayos LOI y UL-94 V (tabla 2.3) muestran que la introducción de la caseína ha mejorado la resistencia al fuego del PLA. El valor del LOI ha aumentado de un 20% (PLA sin caseína) a un 32.2 % (PLA- 20 caseína). Para el ensayo UL-94 V la muestra de PLA puro no se ha podido clasificar dentro de los criterios establecidos por el método. Para las demás muestras, la resistencia al fuego se ha visto mejorada, donde se ha obtenido la clasificación de V0 para las muestras de PLA con un 15 y 20 % de caseína y V2 para los que contienen 5 y 10 %.

**Tabla 2.3.** Resultados de los ensayos LOI y UL-94 V.

Muestra	LOI (%)	UL-94V
PLA	20.0 ± 0.3	-
PLA-5 caseína	24.5 ± 0.2	V2
PLA-10 caseína	29.0 ± 0.3	V2
PLA-15 caseína	31.5 ± 0.3	V0
PLA-20 caseína	32.2 ± 0.4	V0

Fuente: The preparation of fully bio-based flame retardant poly(lactic acid) composites containing casein. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018, 135, 1–9.

El ensayo de cono calorimétrico se ha realizado para las muestra de PLA puro y con un 15 y 20 % de caseína. Los valores obtenidos se recogen en la tabla 2.4.

Tabla 2.4. Datos de combustión (flujo de calor aplicado: 50 kW/m<sup>2</sup>) para las distintas muestras.

Muestra	pHRR (kW/m <sup>2</sup> )	THR (MJ/m <sup>2</sup> )	TTI (s)	Residuo (%)
PLA	779 ± 39	99.2 ± 5	37.2 ± 2	0.0
PLA-15 caseína	649 ± 32	75.9 ± 4	32.2 ± 2	3.4
PLA-20 caseína	639 ± 32	76.7 ± 4	29.2 ± 2	4.3

Fuente: The preparation of fully bio-based flame retardant poly(lactic acid) composites containing casein. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 1–9.

El valor máximo de HRR (pHRR) se ha visto reducido en cierta medida al incorporar caseína. Para la muestra de PLA puro se ha obtenido un valor de 779 kW/m<sup>2</sup> y para las muestras con 15 y 20 % de caseína 649 kW/m<sup>2</sup> y 639 kW/m<sup>2</sup>, respectivamente. La diferencia entre los valores para los distintos porcentajes de caseína no es significativo. Esta misma tendencia se observa para los valores de THR (véase tabla 2.4).

El valor de tiempo de ignición (TTI) del PLA puro ha disminuido con la introducción de la caseína. Por lo tanto, se ha deducido que la adición de la caseína acelera la descomposición inicial del PLA. Respecto al porcentaje de residuo de carbón, éste ha aumentado a un 3.4 % (PLA-15 caseína) y 4.3 % (PLA-20 caseína).

La estabilidad térmica de la caseína y de las muestras se ha analizado mediante un análisis termogravimétrico (TGA), tanto en atmósfera de N<sub>2</sub> como de aire. El rango de temperatura ha sido desde temperatura ambiente hasta 700 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La figura 2.5 ilustra las curvas obtenidas y la tabla 2.5 los residuos de carbón a 700 °C.

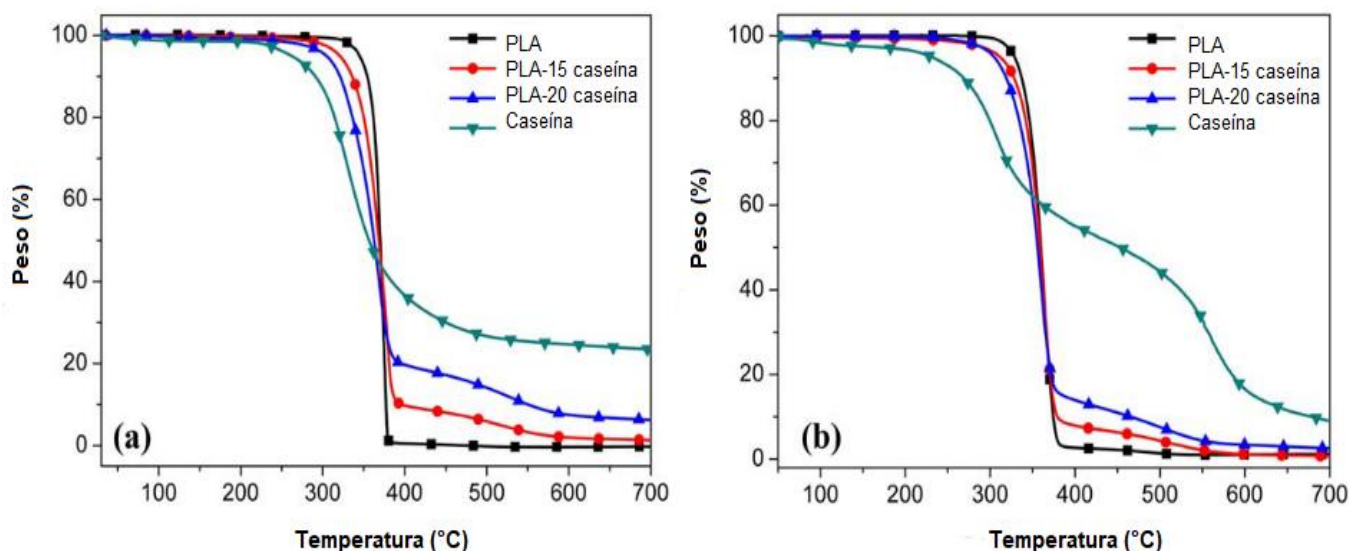


Figura 2.5. Curvas de TGA de la caseína, PLA y PLA-caseína bajo (a) N<sub>2</sub> y (b) atmósfera de aire. Fuente: The preparation of fully bio-based flame retardant poly(lactic acid) composites containing casein. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018, 135, 1–9.

Tabla 2.5. Residuo carbón a 700 °C.

Atmósfera	PLA (%)	Caseína (%)	PLA-15 caseína (%)	PLA-20 caseína (%)
N <sub>2</sub>	0.0	23.4	2.0	6.3
Aire	0.0	8.8	0.8	3.1

Fuente: The preparation of fully bio-based flame retardant poly(lactic acid) composites containing casein. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018, 135, 1–9.

La caseína, bajo atmósfera inerte, presenta dos procesos de degradación y un 23.4 % de residuo. Bajo atmósfera de aire también presenta dos procesos de degradación, pero en este caso, el residuo ha sido de un 8.8 % debido a la presencia de oxígeno.

Para los compuestos de PLA y PLA-caseína, se puede observar en la figura 2.5 (a) que, bajo atmósfera de nitrógeno, el PLA puro presenta una única etapa de degradación en el rango de 300 a 400 °C y además, no deja residuos de carbón a 700 °C. No obstante, para las muestras de PLA-caseína hay presentes dos etapas de degradación. Las temperaturas de degradación iniciales son menores en los compuestos con caseína

(335.9 °C PLA-15 y 321.0 °C para PLA-20) que para el PLA puro (354.3 °C). Por lo tanto, se ha concluido que la presencia de caseína acelera la descomposición inicial del PLA.

Los compuestos de caseína PLA muestran una mejor estabilidad térmica que la muestra de PLA puro después de los 380 °C, lo que indica que se puede formar una estructura más estable en este rango de temperatura. Además, los compuestos de PLA con caseína muestran residuos mucho más altos que la muestra pura de PLA, lo que sugiere una estabilidad térmica mucho mejor a altas temperatura. Además, se puede ver que los procesos de degradación de los compuestos de PLA y PLA-caseína en N<sub>2</sub> y atmósfera de aire son similares.

#### 2.4.2 Recubrimientos acrílicos

El copolímero de etileno y vinil acetato (EVA) es un material con gran importancia que se usa en diversas aplicaciones tales como adhesivos termofusibles, cables eléctricos y dispositivos biomédicos. Desafortunadamente, estos copolímeros son altamente inflamables, lo cual limita su campo de aplicación [19].

Para la protección contra el fuego de los copolímeros de EVA, recientemente se ha publicado un trabajo [19] en el cual han diseñado recubrimientos ignífugos basados en una formulación acrílica, curable por UV, con diferentes biomacromoléculas, entre ellas la caseína. Las propiedades térmicas del recubrimiento han sido estudiadas por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA). A su vez, se ha hecho el ensayo de cono calorimétrico a las placas de EVA recubiertas.

La mezcla curable por UV ha sido preparada con un resina acrílica comercial (bisfenol-A-etoxilato-diacrilato, EB150) a la que se le ha añadido un 4 % en peso de fotoiniciador radical 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona. Posteriormente, la caseína ha sido añadida mediante agitación mecánica. La tabla 2.6 muestra la composición de las distintas formulaciones preparadas.

Tabla 2.6. Composición (% en peso) de las diferentes muestras de los sistemas curables por UV.

Muestra	EB150 (%)	Caseína (%)
EB150	100	0
EB150CAS10	90	10
EB150CAS15	85	15

Fuente: UV-curable acrylic coatings containing biomacromolecules: A new fire retardant strategy for ethylene-vinyl acetate copolymers. *Prog. Org. Coatings*. 2019, 127, 330–337.

La estabilidad térmica de las muestras ha sido estudiada mediante análisis termogravimétrico, tanto en atmósfera de N<sub>2</sub> y de aire. El rango de temperatura ha sido de 50 a 700 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La tabla 2.7 recoge los resultados obtenidos y la figura 2.6 muestra las curvas de TGA.

Bajo atmósfera inerte, la muestra que no contiene caseína presenta una sola etapa de degradación que se inicia a una temperatura de 390 °C. Con la presencia de caseína, el inicio de la degradación de la muestra tiene lugar a una temperatura menor. Esto queda plasmado en los valores obtenidos de T<sub>5%</sub> (temperatura a la que se da una pérdida de peso del 5 %), los cuales disminuyen a medida que aumenta el porcentaje de caseína. Esto se ha atribuido a la menor estabilidad de las biomacromoléculas, que comienzan a descomponerse a una temperatura más baja en comparación con el polímero puro. Este fenómeno se ha señalado como relevante a la hora de entender el comportamiento del retardante de llama. Tras la exposición de una llama o flujo de calor, las biomacromoléculas tienen que degradarse antes de la degradación del sistema de polímero. Al hacerlo, se favorece la formación de un residuo de carbón que es capaz de actuar como una capa protectora cuando el polímero es expuesto a una llama o flujo de calor. Debido a ello, el residuo a 700 °C aumenta al aumentar el porcentaje de caseína.

Bajo atmósfera de aire, se producen dos procesos de degradación. Nuevamente, se observa el mismo comportamiento en las muestras que contienen caseína. El proceso de degradación se da antes, tal y como reflejan los valores de T<sub>5%</sub>.



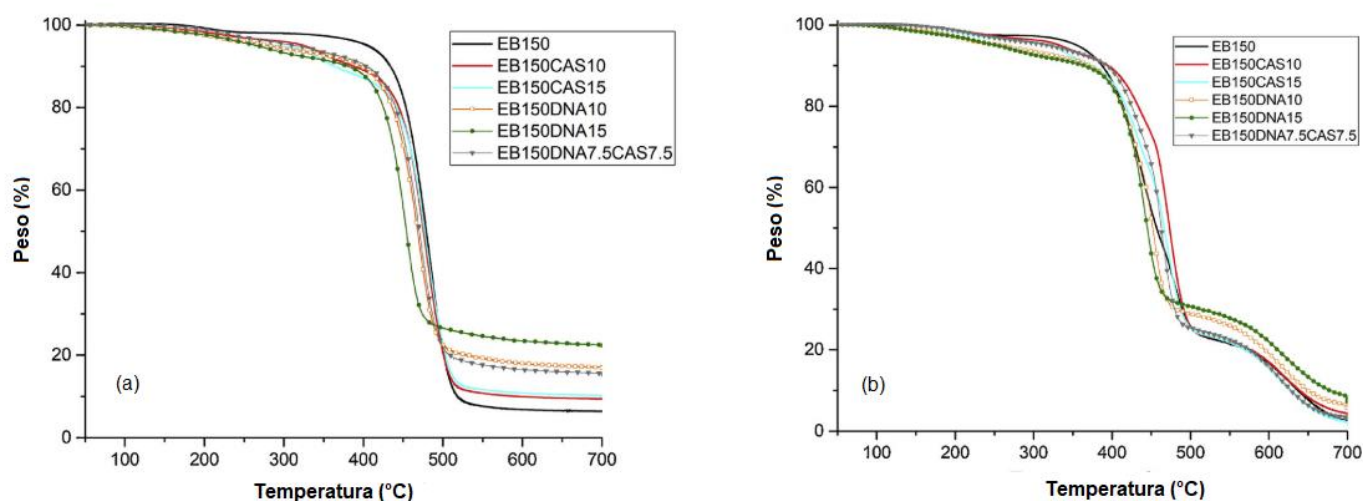


Figura 2.6. Curvas de TGA de las diferentes muestras bajo atmósfera de (a) N<sub>2</sub> y (b) aire. Fuente: UV-curable acrylic coatings containing biomacromolecules: A new fire retardant strategy for ethylene-vinyl acetate copolymers. *Prog. Org. Coatings*. 2019, 127, 330–337.

Tabla 2.7. Resultados TGA para las diferentes muestras.

Atmósfera: N <sub>2</sub>		
Muestra	T <sub>5%</sub> (°C)	Residuo a 700 °C (%)
EB150	392	6.4
EB150CAS10	309	9.4
EB150CAS15	267	10.1

Atmósfera: aire		
Muestra	T <sub>5%</sub> (°C)	Residuo a 700 °C (%)
EB150	342	2.6
EB150CAS10	320	4.3
EB150CAS15	244	5.2

Fuente: UV-curable acrylic coatings containing biomacromolecules: A new fire retardant strategy for ethylene-vinyl acetate copolymers. *Prog. Org. Coatings*. 2019, 127, 330–337.

Respecto a los resultados obtenidos en calorimetría diferencial de barrido (DSC), estos han mostrado que la adición de caseína no modifica la Tg.

Por último, se ha realizado el ensayo de cono calorimétrico a las placas de EVA con el recubrimiento. Los resultados obtenidos quedan recogidos en la tabla 2.8.

**Tabla 2.8.** Datos de combustión (flujo de calor aplicado: 35 kW/m<sup>2</sup>) de las placas de EVA recubiertas con los diferentes recubrimientos.

Muestra	TTI (s)	HRR (kW/m <sup>2</sup> )	pHRR (kW/m <sup>2</sup> )	Tiempo para pHRR (s)	THR (MJ/m <sup>2</sup> )	Residuo (%)
EVA + EB150	70	466.1	1366	222	112	0.2
EVA+ EB150CAS10	67	493.4	1262	236	129	0.3
EVA + EB150CAS15	69	490.5	984	235	113	0.4

Fuente: UV-curable acrylic coatings containing biomacromolecules: A new fire retardant strategy for ethylene-vinyl acetate copolymers. *Prog. Org. Coatings*. 2019, 127, 330–337.

La presencia de caseína en los recubrimientos no ha afectado significativamente a los valores del tiempo de ignición (TTI) y calor total liberado (THR) del copolímero EVA. Respecto a la tasa de calor liberado (HRR), ha sido mayor para los copolímeros EVA que están recubiertos con los recubrimientos que contienen caseína. Además, destacar que no hay diferencias notorias para valores obtenidos para los recubrimientos con un 10 y 15 % de caseína. No obstante, el valor máximo de HRR (pHRR) sí se ha visto reducido. Para el recubrimiento que no contiene caseína el valor ha sido de 1366 kW/m<sup>2</sup> y para los que contienen 1262 (10 % caseína) y 948 (15% caseína) kW/m<sup>2</sup>. En este caso, sí que se observa diferencia en los diferentes porcentajes de caseína añadidos. El tiempo para llegar al valor de pHRR también se ha visto aumentado, pero no ha habido diferencias para los valores obtenidos para los distintos recubrimientos con caseína.

## 2.5 Poliuretanos ignífugos

Como se ha indicado anteriormente, los poliuretanos poseen una baja resistencia al fuego y por ello se busca la mejora de sus propiedades ignífugas. Esto es esencial para aplicaciones como alambres y cables, muebles tapizados y colchones, revestimientos interiores de aeronaves, etc [11]. Para mejorar esta resistencia al fuego se hacen uso de retardantes de llama reactivos y aditivos.

Entre los retardantes aditivos se pueden encontrar: hidróxidos y óxidos inorgánicos (óxido de antimonio, dihidróxido de magnesio), carbonatos (carbonato de potasio, carbonato de calcio), compuestos inorgánicos con boro (ácido bórico, borato de zinc), compuestos basados en halógenos (óxido de decabromodifenilo, pentabromotolueno) y compuestos inorgánicos que contienen fósforo (polifosfatos de amonio, fosfato de melamina) [11].

Respecto a los reactivos, los compuestos que contienen fósforo son ampliamente utilizados. Además, estos compuestos contienen grupos funcionales reactivos capaces de reaccionar con la cadena polimérica. De este modo, el retardante queda integrado dentro de la cadena. Por ejemplo, se han utilizado polioles que contienen fósforo como los bisfosfonatos de etilenglicol y el bifosfato de etilenglicol [11].

Como ya se ha comentado anteriormente, los compuestos que contienen fósforo se presentan como una alternativa interesante para aumentar la resistencia al fuego de los poliuretanos, así como de otros materiales. La razón de ello radica en su eficacia y carácter sostenible. La figura 2.7 muestra algunos compuestos fosforados en forma de dioles reactivos, diaminas, diácidos y tipos no saturados que se utilizan para mejorar la resistencia de los poliuretanos [11].

Los poliuretanos en base acuosa tienen una gran importancia dentro del mercado. Una de las aplicaciones más comunes de estos es la de su uso como recubrimiento para madera, cuero y tela, siendo estos materiales combustibles [2]. Ante esto, la demanda de poliuretanos en base acuosa ignífugos ha aumentado.

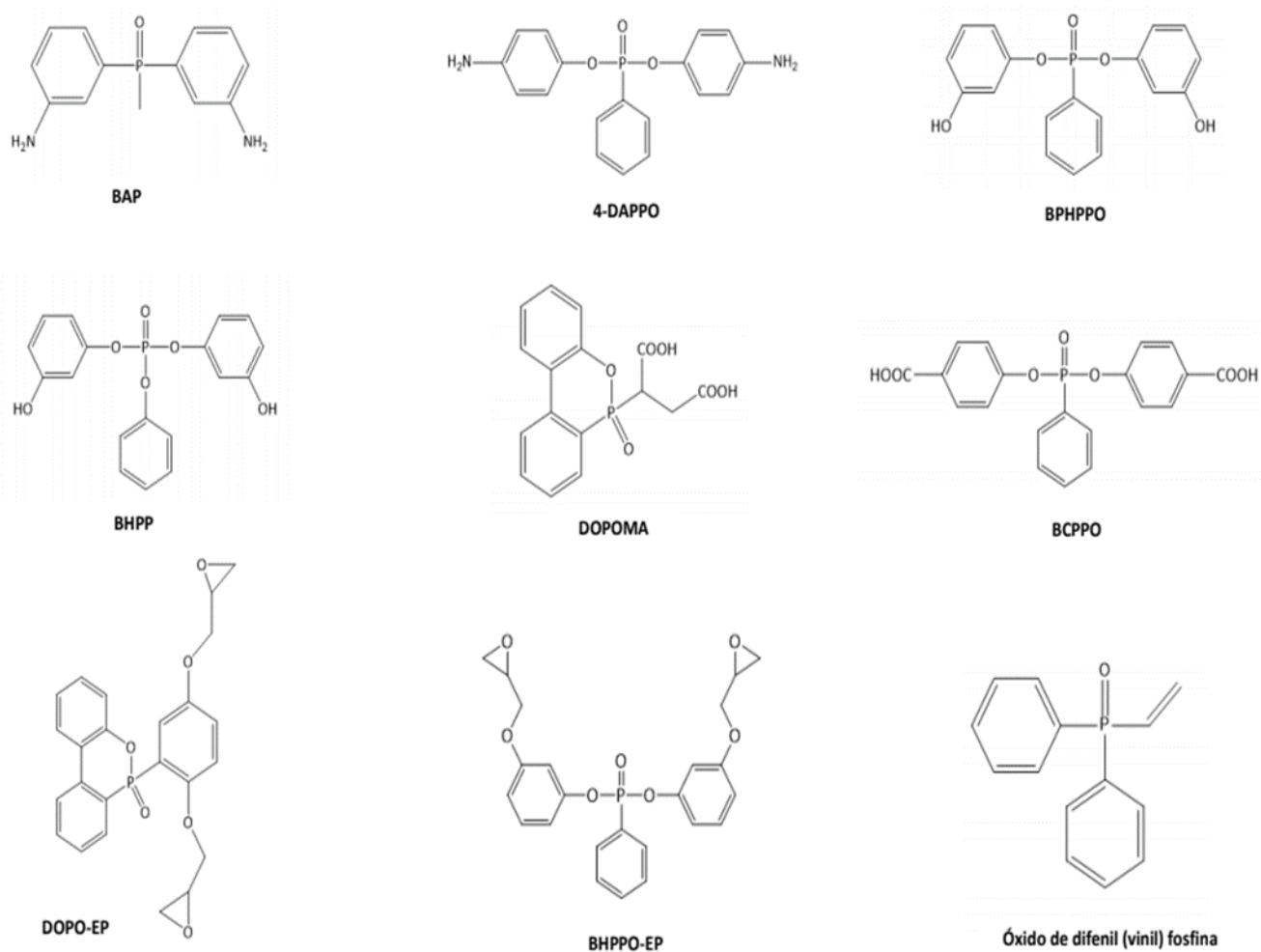


Figura 2.7. Compuestos fosforados usados como retardante de llama.

Dentro de la búsqueda de sostenibilidad en los retardantes de llama que se ha venido discutiendo, el uso de biomacromoléculas ha abierto una nueva línea de investigación. Concretamente, se ha analizado diferentes estudios realizados a la caseína. En el campo de los poliuretanos, hay un trabajo que incorpora caseína a una dispersión de poliuretano en base acuosa [20], pero su efectividad como retardante a la llama no ha sido probada.

En un intento de aumentar la sostenibilidad, la propuesta de este trabajo se basa en sintetizar poliuretanos en base acuosa similares a los analizados en otro trabajo [2], pero modificados con caseína con el fin de impartirle resistencia al fuego a los mismos.

Las dispersiones de poliuretano se sintetizarán mediante el proceso de acetona. En lo que respecta a la introducción de la caseína en las dispersiones de poliuretano, la

estrategia que se va a analizar es la de su incorporación en el proceso de la inversión de fase. Para ello, se prepararán dispersiones acuosas de caseína. Las propiedades fundamentales que se van a estudiar de las dispersiones finales de poliuretano van a ser la estabilidad y el tamaño de partícula.

### **3 PARTE EXPERIMENTAL**

En este capítulo se describe el proceso de síntesis de las dispersiones de poliuretano así como la preparación de las dispersiones acuosas de caseína. A su vez, se describen las técnicas instrumentales empleadas y los parámetros de trabajo.

#### **3.1 Técnicas Instrumentales**

##### **3.1.1 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)**

La técnica de FTIR ha sido empleada para la caracterización de los reactivos, el poliuretano y para el seguimiento la cinética de la reacción. Las muestras han sido analizadas con el equipo Nicolet 6700 mediante reflexión, usando el accesorio de ATR (GOLDEN GATE Mk II con cristal de diamante), a una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  a diez barridos.

##### **3.1.2 Resonancia Magnética Nuclear de Protón ( $^1\text{H}$ -RMN)**

Se ha llevado a cabo la caracterización de los reactivos y el poliuretano mediante  $^1\text{H}$ -RMN líquida usando el equipo Bruker 300 MHz. El disolvente utilizado ha sido cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) [Sigma Aldrich, 99.9 %], excepto para el DMPA y el poliuretano funcionalizado, para los cuales se ha hecho uso de acetona deuterada (Acetona- $\text{d}_6$ ) [Sigma Aldrich, 99.9 %].

##### **3.1.3 Dispersión Dinámica de Luz (DLS)**

El tamaño de partícula de las dispersiones se ha medido con el equipo Brookhaven Instruments 90 Plus Particle Size Analyzer. Para la medición se han usado cubetas de poliestireno de 4.5 mL. Las disoluciones para llevar a cabo la medición han de ser muy diluidas, por lo que se extraído una gota de la dispersión y se ha diluido con agua destilada, cuyas características quedan recogidas en el apartado de reactivos (apartado 3.2.1), hasta enrasar la cubeta.

### 3.1.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Mediante esta técnica es posible el estudio de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusión ( $T_m$ ), la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) así como las energías involucradas en cada proceso. Para ello, se ha hecho uso del equipo DSC Q2000 de TA Instruments. Los parámetros de trabajo han resultado ser:

- Primer calentamiento: de  $-80$  a  $150$  °C a una velocidad de  $10$  °C/min, realizando una isoterma de 1 minuto a  $150$  °C.
- Enfriamiento: de  $150$  a  $-80$  °C a una velocidad de  $10$  °C/min, realizando una isoterma de 1 minuto a  $-80$  °C.
- Segundo calentamiento: mismas condiciones que el primero.

### 3.1.5 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Mediante la TGA se ha llevado a cabo los estudios de la estabilidad térmica de las películas de poliuretano. El equipo utilizado ha sido el TA Instruments Q500 y se ha añadido unos 11-17 mg de muestra. El programa de calentamiento ha sido el mismo para todas las muestras: de  $40$  a  $800$  °C a una velocidad de  $10$  °C/min. Se ha realizado bajo atmósfera inerte de nitrógeno.

### 3.1.6 Determinación del grado de acidez empleando un pHmetro

El pH de las dispersiones ha sido medido mediante el pHmetro Crison Basic 20, previamente calibrado con una disolución tampón a  $\text{pH}=7$  y  $\text{pH}=4$ .

## 3.2 Síntesis

### 3.2.1 Reactivos

#### a) Diisocianato de Isoforona (IPDI)

El diisocianato usado ha sido el IPDI (figura 3.1). Se trata de un diisocianato cíclico alifático bifuncional con dos grupos isocianato, uno secundario y otro primario. El grupo secundario es más reactivo que el primario debido a los factores estéricos de este último. Además, destacar que el monómero de partida se trata de una mezcla de isómeros cis y trans, siendo 72 % cis [21].

Los isocianatos suelen ser compuestos tóxicos. No obstante, la baja volatilidad del IPDI hace que sea más seguro de manejar que otros isocianatos [4].

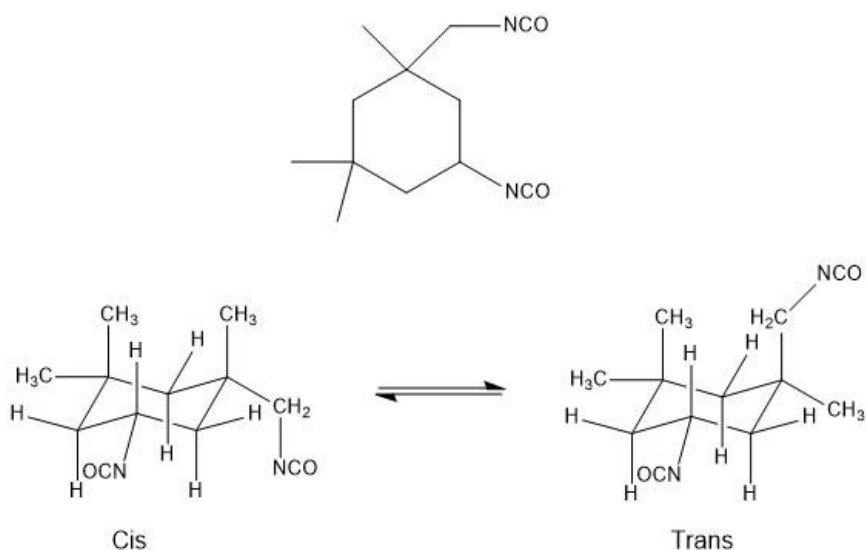


Figura 3.1. Estructura química del IPDI y sus isómeros correspondientes.

El reactivo, con una pureza del 98 %, ha sido suministrado por Sigma Aldrich.

b) Poli(tetrametilen éter glicol) (PTMEG)

El macrodiol usado ha sido del tipo poliéter. Concretamente, se ha utilizado el poli(tetrametilen éter glicol) o también conocido como politetrahidrofurano (PTMEG), La estructura química se muestra en la figura 3.2.

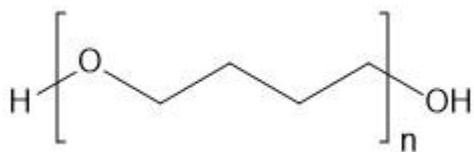


Figura 3.2. Estructura química del PTMEG.

El reactivo ha sido proporcionado por Sigma Aldrich, con un peso molecular en número de 650 g/mol y una densidad de 0.978 g/mL a 25 °C.

c) Aceite de ricino (CO)

En la síntesis de poliuretanos los polioles basados en aceite vegetales están adquiriendo importancia como alternativa a las materias primas no renovables. La razón de ello radica en sus precios competitivos y su carácter sostenible [22].

Para la síntesis del poliuretano se ha usado el aceite de ricino (figura 3.3), siendo este un triglicérido del ácido rinoleico. Este permite mejorar la hidrofobicidad del sistema de poliuretano en base acuosa debido a las largas cadenas de ácidos grasos no polares [2].

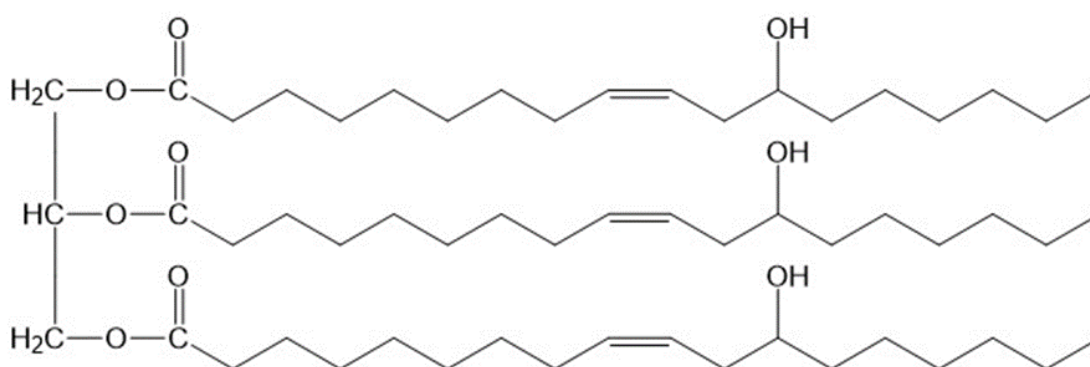


Figura 3.3. Estructura química del aceite de ricino.

El producto ha sido suministrado por la empresa Sigma Aldrich con una densidad de 0.961 g/mL a 25 °C.

d) Ácido 2,2-(hidroximetil propiónico) (DMPA)

Debido a la insolubilidad de los poliuretanos en agua, estos han de ser modificados para la obtención de dispersiones estables. Por ello, se ha añadido un surfactante aniónico interno (DMPA) (figura 3.4) que actúa como extendedor de cadena a la vez que permite incorporar grupos ácidos en la estructura del polímero.

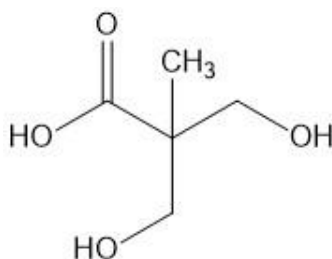


Figura 3.4. Estructura química del DMPA.



La molécula consta de dos grupos hidroxilos primarios capaces de reaccionar con el isocianato de manera que la molécula queda introducida en la cadena. La reacción del isocianato con los grupos hidroxilo está favorecida en comparación con el grupo ácido, debido a que está unido a un carbono cuaternario.

El producto ha sido suministrado por Sigma Aldrich con una pureza del 98 % y peso molecular de 134.13 g/mol.

e) Trietilamina (TEA)

Para la obtención de dispersiones estables en medio acuoso hay que neutralizar los grupos ácidos incorporados en la cadena polimérica. Para ello, se ha hecho uso de una amina terciaria, la trietilamina (TEA). Al no poseer hidrógenos activos la TEA no reacciona con el isocianato. La figura 2.5 muestra la estructura de la TEA.

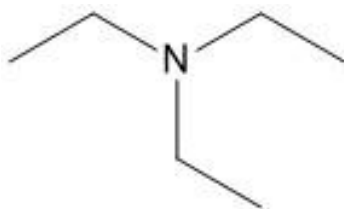


Figura 3.5. Estructura química de la TEA.

El producto ha sido proporcionado por Sigma Aldrich con una pureza del 99 %, densidad de 0.726 g/mL a 25 °C y con peso molecular de 101.19 g/mol.

f) 1,4-Butanodiol (BDO)

Como extendedor de cadena se ha empleado un diol de bajo peso molecular, concretamente el 1,4-Butanodiol (BDO) (figura 3.6).



Figura 3.6. Estructura química del BDO.

El producto ha sido suministrado por Sigma Aldrich con una pureza del 99 %, peso molecular de 90.12 g/mol y densidad de 1.017 g/mL a 25 °C.

g) (3-aminopropil)trietoxisilano (APTES)

La mayoría de los poliuretanos comerciales en base acuosa son termoplásticos lineales. Las propiedades mecánicas y la resistencia a los disolventes de estos sistemas son inferiores que las de los poliuretanos reticulados [23]. Con el fin de mejorar las propiedades del poliuretano, en este trabajo se ha hecho uso de un compuesto de alcoxisilano, el (3-aminopropil)trietoxisilano (APTES). Su estructura química queda reflejada en la figura 3.7.

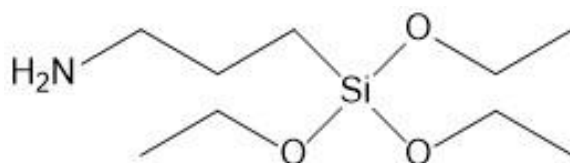


Figura 3.7. Estructura química del APTES.

Las dispersiones de poliuretano silanizado, generalmente, contienen grupos terminales condensables. Durante la evaporación del agua, estos grupos pueden experimentar reacciones de reticulación para formar una red unida de siloxano estable, lo que resulta en una mejora de las propiedades mecánicas. Además, la estabilidad térmica y resistencia al fuego se ven mejoradas [23].

El reactivo ha sido proporcionado por Sigma Aldrich con una pureza del 99 %, peso molecular de 221.37 g/mol y una densidad de 0.946 g/mL a 25 °C.

h) Dilaurato de dibutil estaño (DBTDL)

Con el fin de acelerar la reacción se ha hecho uso de un catalizador. Los compuestos usados para catalizar la formación del grupo uretano son las aminas terciarias y los compuestos organometálicos basados en bismuto, circonio, magnesio, hierro o estaño. Los compuestos basados en estaño destacan por tener una buena efectividad catalítica

[6]. El catalizador utilizado ha sido el dilaurato de dibutil estaño (DBTDL), cuya estructura se muestra en la figura 3.8.

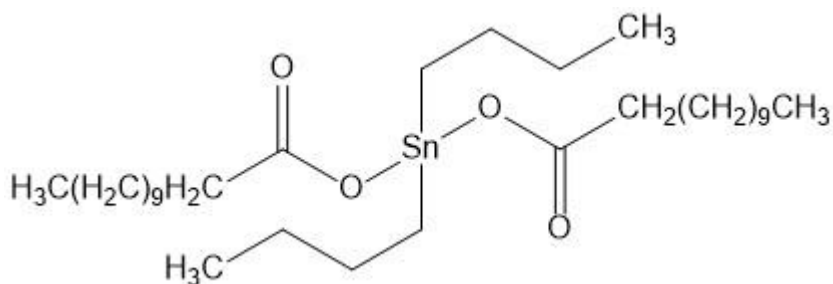


Figura 3.8. Estructura química del DBTDL.

El reactivo ha sido proporcionado por Sigma Aldrich con una pureza del 95 %, peso molecular de 631.56 g/mol y una densidad de 1.066 g/mL a 25 °C.

i) Caseína

La caseína ha sido utilizada con el objetivo de aumentar la resistencia al fuego del poliuretano. Se ha usado caseína de leche de bovina, la cual ha sido suministrada por Sigma Aldrich.

j) Acetona

La síntesis del polímero ha sido llevada a cabo mediante el proceso de acetona. Por lo tanto, el disolvente utilizado ha sido la acetona. El producto ha sido suministrado por Sigma Aldrich siendo éste para HPLC y con una pureza  $\geq 99.8$  %.

k) Agua

El agua se ha usado en el proceso de inversión de fase para obtener las dispersiones acuosas de poliuretano. A su vez, se ha utilizado para preparar las dispersiones de caseína.

Se ha hecho uso de agua desmineralizada desionizada con una conductividad  $< 1 \mu\text{S}/\text{cm}$  y una resistividad de 1.000.000 Ohmios  $\cdot\text{cm}$ . El producto ha sido proporcionado por Quimibacter S.L.

l) Ácido clorhídrico

El ácido clorhídrico ha sido usado para disminuir el pH de las dispersiones acuosas de caseína. El producto ha sido suministrado por Panreac ApplyChem con una pureza del 37 %.

### 3.2.2 Formulaciones

El trabajo se ha centrado principalmente en la obtención de un solo tipo de formulación polimérica base (PU1) y en estudiar la introducción de distintos porcentajes de caseína en la etapa de la inversión de fase para esta formulación. No obstante, debido a problemas en la estabilidad de las dispersiones, aspecto que se trata con mayor profundidad en la sección de resultados, se ha hecho una modificación de la formulación.

La primera formulación (PU1) contiene el (3-aminopropil)trietoxisilano (APTES). El uso de este compuesto, tal como se ha comentado anteriormente, permite que se den reacciones de reticulación para formar una red de siloxano, lo cual se traduce en una mejora de las propiedades del poliuretano.

En la segunda formulación sintetizada (PU2) se ha eliminado el APTES y los moles correspondiente al APTES han sido añadidos al extendedor de cadena (BDO). La tabla 3.1 recoge la cantidad de reactivos usado para las distintas formulaciones.

Tabla 3.1. Formulaciones de los diferentes poliuretanos sintetizados.

Formulación	IPDI/g (mol)	PTMEG/g (mol)	Aceite ricino/g (mol)	DMPA/g (mol)	TEA/g (mol)	BDO/g (mol)	APTES/g (mol)
PU1	30 (0.135)	33.3 (0.051)	9.1 (0.01)	3.9 (0.029)	3.9 (0.038)	1.8 (0.02)	9.1 (0.041)
PU2	30 (0.135)	33.3 (0.051)	9.1 (0.01)	3.9 (0.029)	3.9 (0.038)	9.2 (0.102)	-

### 3.2.3 Síntesis del poliuretano

La síntesis del poliuretano en base acuosa se ha realizado mediante el proceso de acetona, el cual ha sido descrito anteriormente.

Se ha hecho uso de un reactor encamisado de 250 mL equipado con un agitador mecánico (IKA Eurostar 20), condensador y entrada de nitrógeno. Para controlar la temperatura de la reacción se ha utilizado un baño de agua (equipo Thermo Haake AC 200). La figura 3.9 ilustra el esquema del montaje.

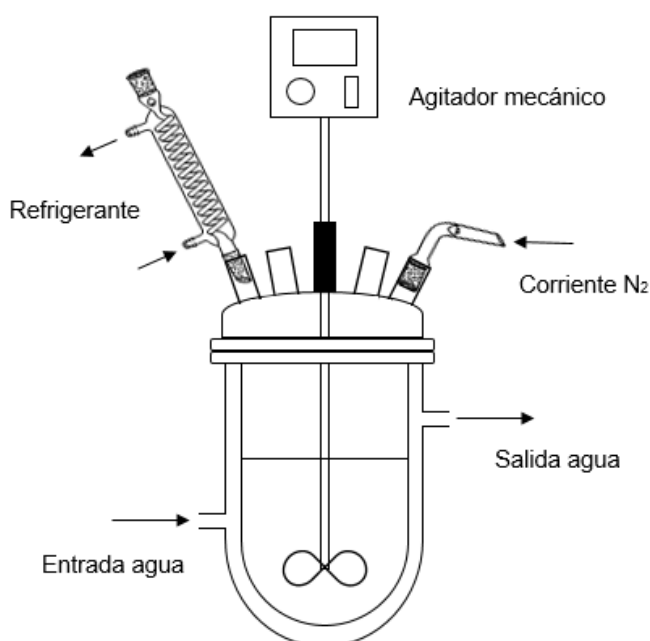


Figura 3.9. Esquema del montaje utilizado para la síntesis del poliuretano.

Inicialmente, la cantidad correspondiente de aceite de ricino, PTMEG, DMPA, TEA y acetona se han añadido al reactor. Previamente, el PTMEG ha sido secado en una estufa a 60 °C durante 15 horas. A medida que los reactivos se van disolviendo en acetona con una agitación de 200 rpm, se va elevando la temperatura a 56 °C. Una vez alcanzada la temperatura y homogenizada la disolución, se añade el IPDI y el catalizador (DBTDL). Es a partir de este momento cuando se considera que la reacción ha empezado ( $t_0$ ).

El transcurso de la reacción ha sido seguida mediante FTIR. Se ha ido observando la evolución de la banda de tensión del grupo isocianato (alrededor de 2260  $\text{cm}^{-1}$ ) en

función de la banda de tensión de los grupos C-H ( $3000\text{ cm}^{-1}$ ), la cual no varía en el tiempo. A medida que avanza la reacción la banda del grupo isocianato va disminuyendo.

Se ha tomado la muestra al añadir el IPDI y el DBTDL y luego, cada 15 minutos. Se ha dejado transcurrir la reacción hasta que se ha observado que la intensidad de la banda del grupo isocianato no varía, para lo cual suele pasar 1 hora de reacción aproximadamente. Así, se obtiene el prepolímero con grupos isocianato terminales.

Posteriormente, se ha añadido el extendedor de cadena (BDO) y la reacción se ha dejado durante 4 horas a  $56\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En este caso, se ha ido tomando muestras cada hora. Tras las 4 horas, se ha disminuido la temperatura de la reacción a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se ha añadido el APTES. La reacción se ha dejado que siga durante 1 hora, tomándose muestras a los 30 minutos y a la hora, obteniendo así el poliuretano funcionalizado en acetona. Destacar que durante la toma de espectros infrarrojo las muestras se han dejado secar durante 15 minutos con el fin de eliminar la acetona, en los casos que se ha observado que todavía había acetona, se ha procedido a secar las muestras con una pistola de calor (Varitemp Heat Gun PH-2200).

La figura 3.10 ilustra el esquema para obtener el poliuretano funcionalizado (PU1) en acetona. A su vez, la figura 3.11 muestra los espectros obtenidos al inicio de la reacción, tras 1 hora de añadir el butanodiol y al final de la reacción. Se observa que la absorbancia de la banda de tensión del isocianato disminuye a medida que avanza la reacción mientras que van apareciendo las bandas correspondientes al grupo uretano siendo las más notorias la banda de tensión del enlace N-H ( $3300\text{ cm}^{-1}$ ), banda amida II correspondiente a la deformación en el plano del enlace N-H ( $1550\text{ cm}^{-1}$ ) y la tensión del enlace C=O ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ), también conocida como banda amida I.

La síntesis descrita anteriormente corresponde a la de la formulación PU1. Para el caso de la formulación PU2 el procedimiento es el mismo. No obstante, se elimina la última etapa correspondiente a la adición del APTES. En este caso, se da por finalizada la reacción cuando se observa que la banda del grupo isocianato no varía, obteniendo así un poliuretano lineal con grupos isocianato terminales.

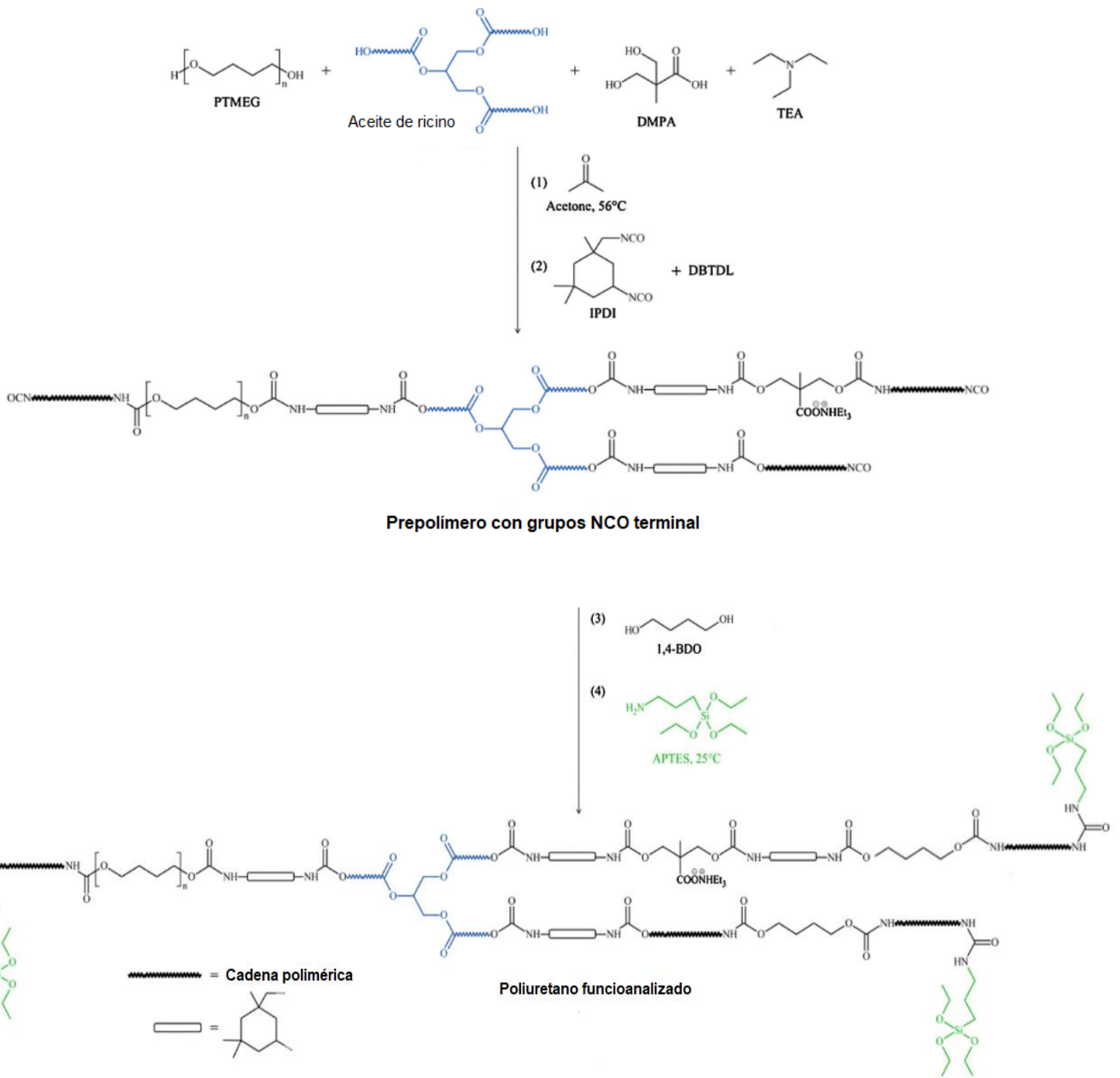


Figura 3.10. Esquema de la síntesis del poliuretano funcionalizado. Fuente: Synthesis and comprehensive study on industrially relevant flame retardant waterborne polyurethanes based on phosphorus chemistry. *Prog. Org. Coatings*. 2019, 131, 397–406.

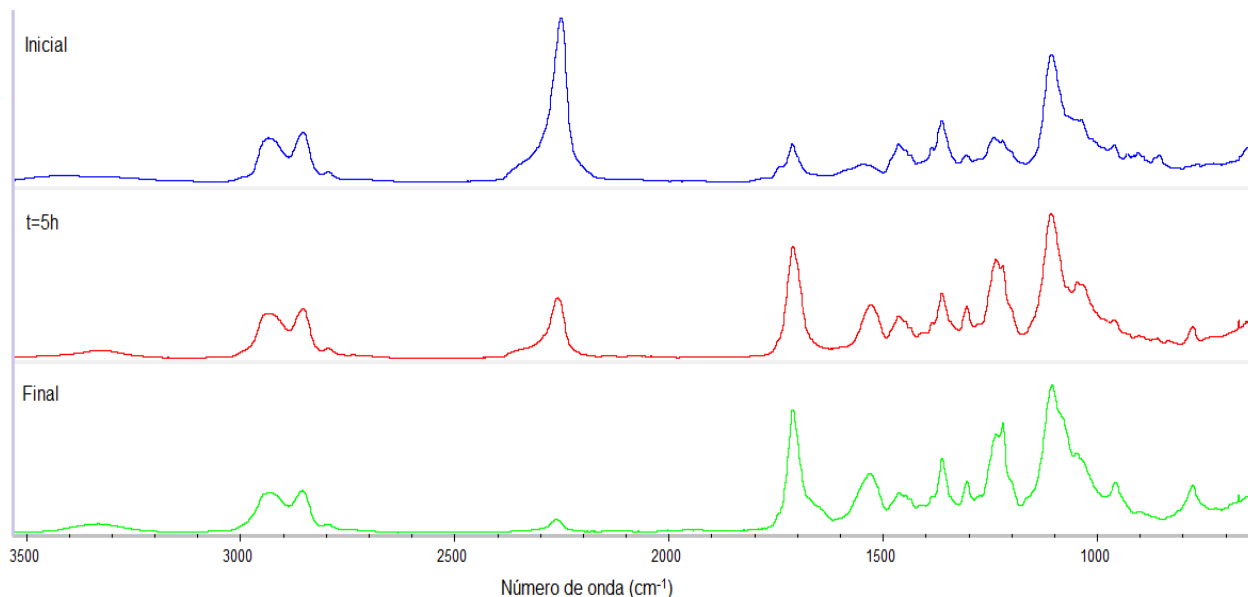


Figura 3.11. Espectros FTIR del seguimiento de la reacción de la formulación PU1.

### 3.2.4 Preparación de las dispersiones acuosas de caseína

La estrategia propuesta para introducir la caseína es en la etapa de la inversión de fase. Para ello, se han preparado dispersiones acuosas de caseína a pH básico.

En un matraz de 250 mL se han dispersado 26 gramos de caseína en 230 gramos de agua, a la cual se le ha añadido 3.9 gramos de TEA. La dispersión ha sido calentada con agitación durante 2 horas a 60 °C. Para ello, se ha hecho uso de una placa calefactora (IKA RCT basic), un baño de aceite, un refrigerante y un termopar para controlar la temperatura (IKA ETS-D5). La figura 3.12 refleja el esquema del montaje.

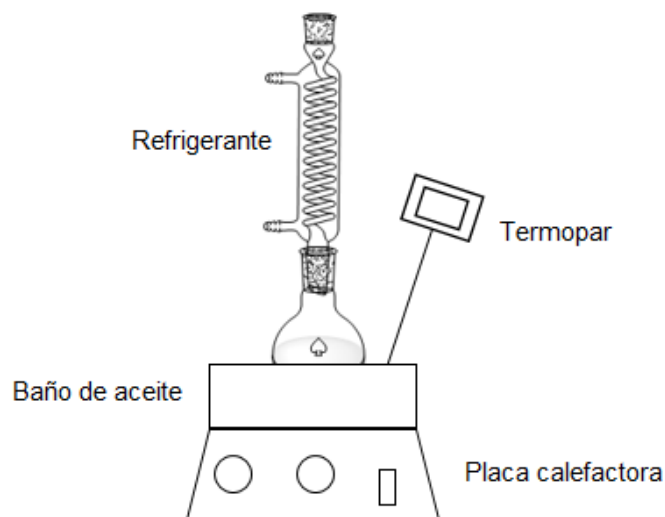


Figura 3.12. Esquema del montaje para la preparación de las dispersiones de caseína.



La dispersión resultante contiene un 10 % en peso de caseína. Las dispersiones con menor porcentaje de caseína se han preparado mediante dilución de la del 10 %. Para medir el porcentaje en sólidos de las dispersiones se ha cogido aproximadamente 1 gramo de la misma y se ha depositado sobre una cápsula de papel de aluminio. Se ha metido en la estufa (VACIOTEM-T) a 100 °C y se ha mantenido hasta obtener un peso constante. Posteriormente, se han realizado los cálculos pertinentes para determinar el porcentaje en sólidos.

La cantidad de caseína que se ha añadido ha sido de un 2, 5 y 7 % respecto al porcentaje final de sólidos. Para ello, haciendo los cálculos pertinentes, se han preparado las diferentes dispersiones de tal manera que, al añadir estas en la inversión de fase, el porcentaje de caseína respecto a la cantidad total de sólidos sea las indicadas anteriormente. Tal y como se ha comentado, se han presentado problemas en estabilidad de las dispersiones de poliuretano final. Debido a ello, una de las alternativas estudiadas ha sido disminuir el pH de las dispersiones de caseína a pH neutro, para lo cual se ha hecho uso de HCl 0.1 M.

### **3.2.5 Proceso de dispersión del polímero en agua**

Una vez obtenido el polímero se ha procedido a realizar la inversión de fase para obtener las dispersiones deseadas. Para poder hacer la inversión de fase las condiciones han de ser de tener un 60 % de polímero y un 40 % de acetona. Por ello, en primer lugar se ha medido el porcentaje en sólidos del polímero. Para ello, se han depositado aproximadamente 0.5 gramos de muestra en una cápsula y se ha secado en una estufa (VACIOTEM-T) a 80 °C hasta obtener un peso constante. De este modo, si ha habido una evaporación de acetona, se ha ajustado la cantidad de esta a las condiciones anteriormente descritas.

La inversión de fase ha sido llevada a cabo a temperatura ambiente y con una agitación de 450 rpm en el reactor encamisado de 250 mL usado para la síntesis del polímero. El polímero obtenido en la primera etapa se ha dividido en tres partes equivalentes, con el fin de poder hacer tres inversiones y así realizar un mayor número de experimentos con el producto obtenido. Se ha añadido el polímero al reactor y la cantidad

correspondiente de agua o de la dispersión de caseína ha sido añadida con una bomba de adición (Lab Pump Jr RHSV) con un caudal de 3 mL/min (figura 3.13).

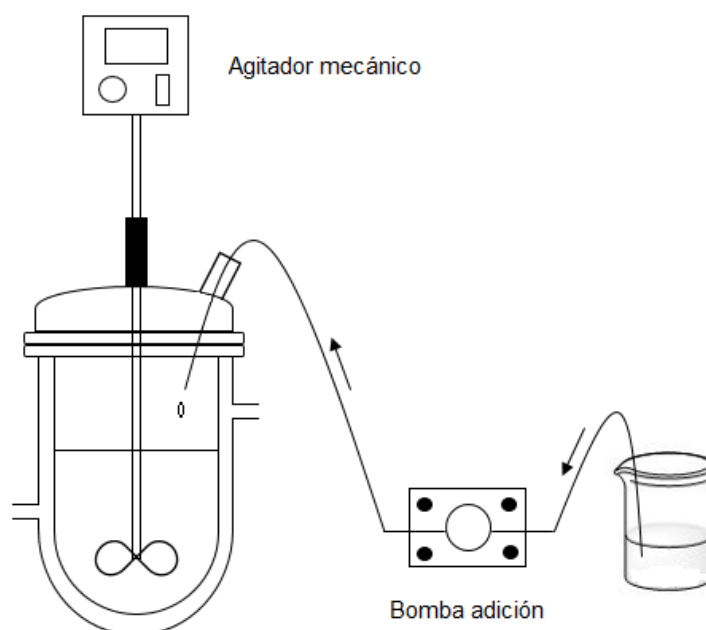


Figura 3.13. Representación del montaje utilizado para llevar a cabo la inversión de fase.

Una vez finalizada la adición, se ha eliminado la acetona mediante destilación a vacío. Se ha utilizado un rotavapor IKA Labortechnik RV 06-ML unido a una bomba de vacío IKA LVS 105 T-ef. Las condiciones de destilación han sido de una presión de 100 mBar, temperatura ambiente y un tiempo de 1 hora. El porcentaje en sólidos ha sido medido cogiendo 1 gramo de la dispersión. Depositado en una cápsula, se ha metido en la estufa (VACIOTEM-T) a 100 °C hasta pesada constante. La tabla 3.2 recoge las diferentes dispersiones preparadas, así como los porcentajes de poliuretano en la dispersión y la relación entre el poliuretano y la caseína.

Tabla 3.2. Composición de las dispersiones preparadas.

Muestra	% sólidos en dispersión		% sólidos total
	% poliuretano	% caseína	Relación poliuretano:caseína
PU1-0 caseína	30	0	100:0
PU1-2 caseína	30	0.6	98:2
PU1-5 caseína	30	1.6	95:5
PU1-7 caseína	30	2.3	93:7
PU2-2 caseína	30	0.6	98:2

### 3.2.6 Preparación de las películas de poliuretano

Las películas de poliuretano han sido preparadas por casting sobre una placa de teflón a temperatura ambiente. Únicamente, se han preparado las películas correspondientes a la formulación PU1 con los diferentes porcentajes de caseína.

Durante la evaporación del agua, la formación del recubrimiento tiene lugar mediante la condensación de los grupos terminales de silanol para formar una red estable de siloxano. La figura 3.14 muestra un esquema de la formación de la red de siloxano.

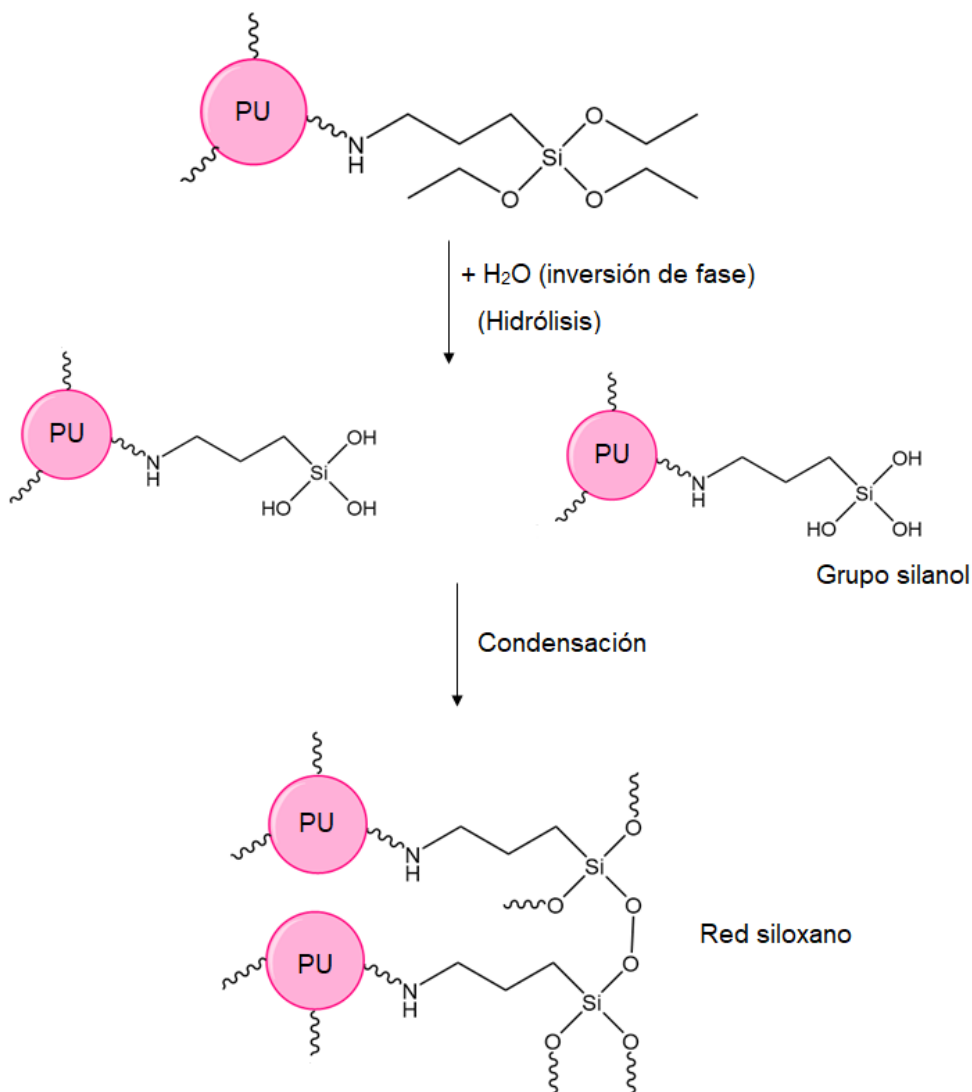


Figura 3.14. Esquema ilustrativo de la formación de la red de siloxano.

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos en los distintos experimentos así como en las técnicas de caracterización. Asimismo, tiene lugar una discusión de los resultados.

### 4.1 Caracterización estructural del polímero

Para caracterizar estructuralmente el poliuretano se ha hecho uso de las técnicas de FTIR y <sup>1</sup>H-RMN.

La figura 4.1 muestra el espectro infrarrojo del polímero PU1 en acetona. Asimismo, la asignación de las bandas del espectro queda recogida en la tabla 4.1.

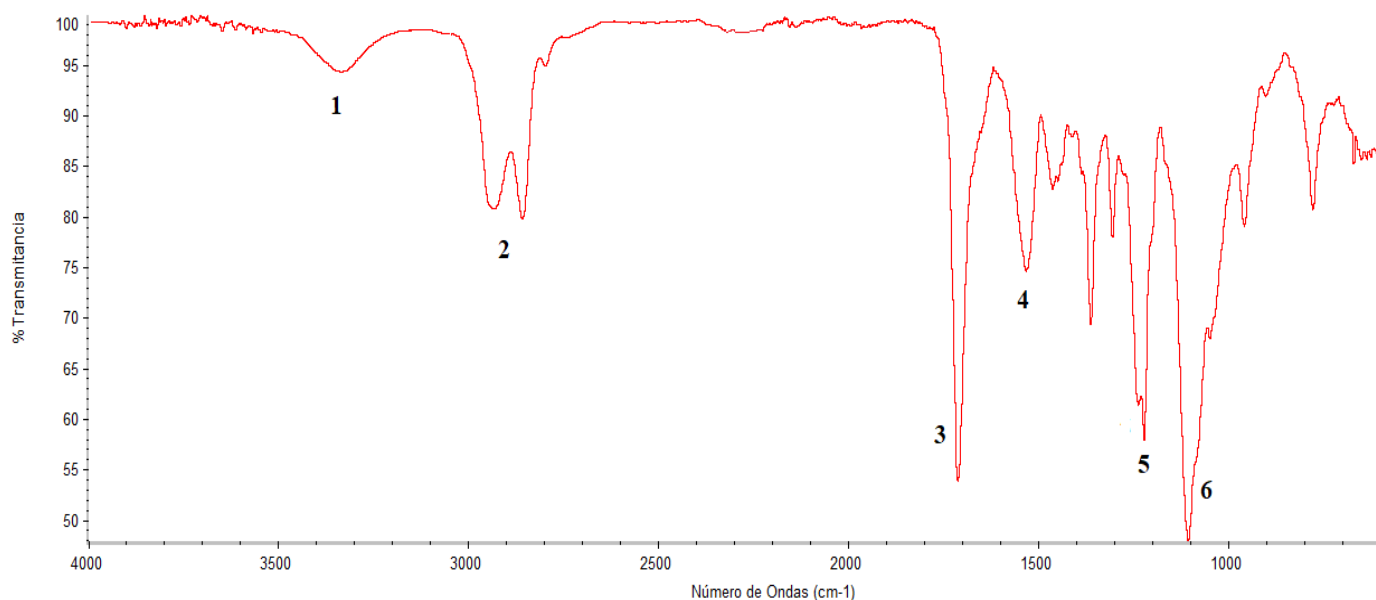


Figura 4.1. Espectro FTIR del poliuretano PU1.

Tabla 4.1. Asignación bandas principales del polímero PU1.

Banda	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibración
1	3300	Tensión N-H
2	< 3000	Tensión C-H
3	1700	Tensión C=O (Amida I)
4	1550	Deformación N-H en el plano (Amida II)
5	1220	Tensión C-O
6	1100	Tensión C-O-C asimétrica (éter alifático)

La figura 4.2 muestra el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN obtenido para el polímero PU1 en acetona.

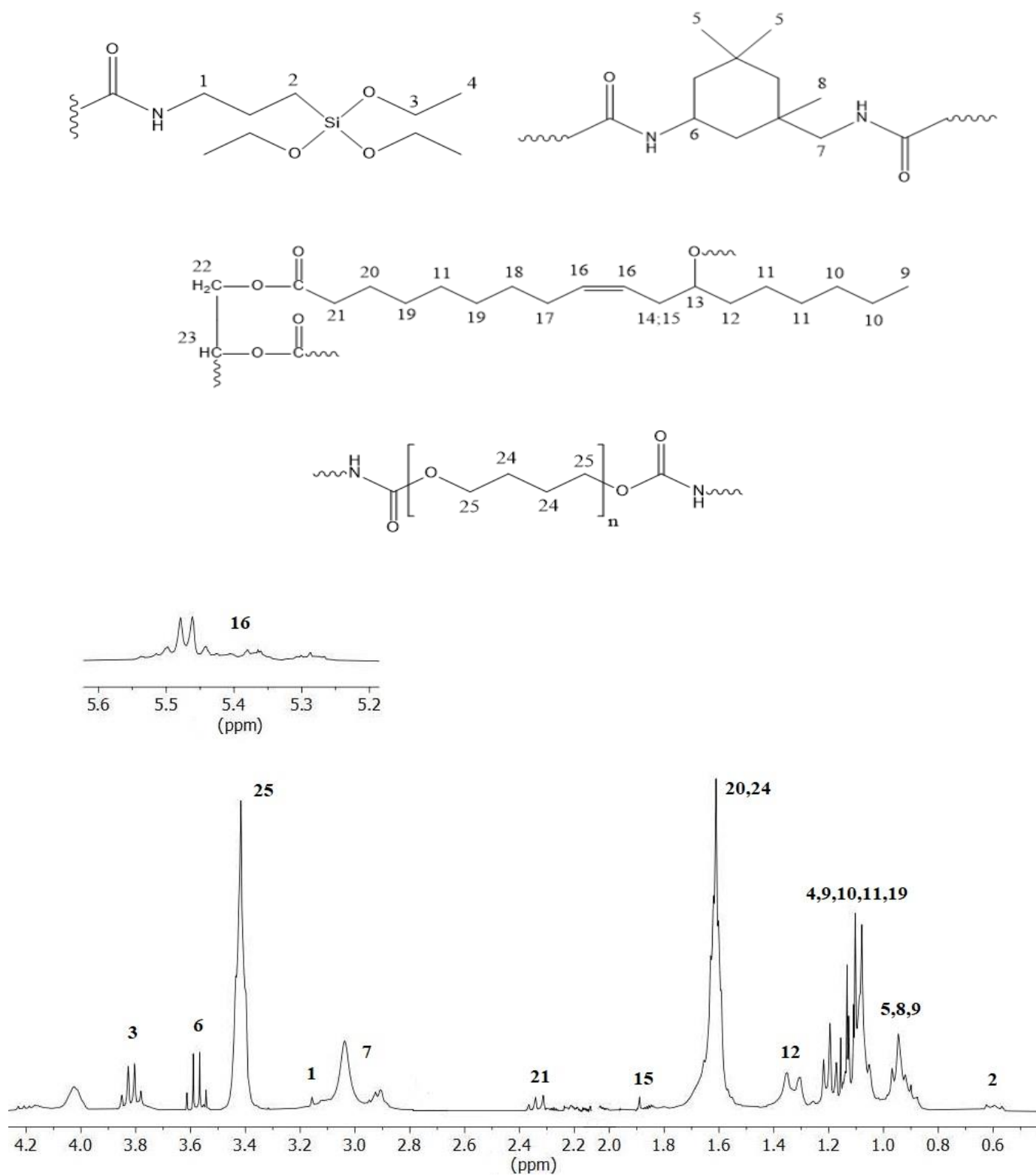


Figura 4.2. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN del polímero PU1.

La presencia de APTES se ha podido confirmar, principalmente, por las señales de 0.6 ppm y 3.8 ppm que corresponden a los protones de los grupos metilenos unidos al átomo de silicio ( $\text{Si-CH}_2$ ) y a los protones de los metilenos del grupo etoxisilano ( $\text{Si-O-CH}_2\text{-CH}_3$ ), respectivamente. Asimismo, la señal a 3.15 ppm, la cual se atribuye a los protones de los metilenos unidos al grupo urea ( $\text{NHCONH-CH}_2$ ), ha permitido afirmar la formación del enlace entre el poliuretano y el compuesto de silano.

En lo que respecta al aceite de ricino, las señales a 1.1-1.2, 2.3 y el rango de 5.3-5.5 ppm corresponden a los protones de los grupos metileno en la cadena del ácido graso, unidos al grupo éster ( $\text{O-CO-CH}_2$ ) y los unidos al doble enlace carbono-carbono ( $\text{C=C-H}$ ), respectivamente.

Estas señales presentadas anteriormente han resultado ser las de más interés a la hora de caracterizar el polímero.

El polímero PU2 no contiene el APTES. La diferencia entre el polímero PU1 y PU2 queda bien reflejada en el espectro  $^1\text{H-RMN}$ . Tal y como se puede ver en la figura 4.3, el espectro tiene las mismas señales pero aquellas correspondientes al APTES, marcadas con flechas, no están presentes.

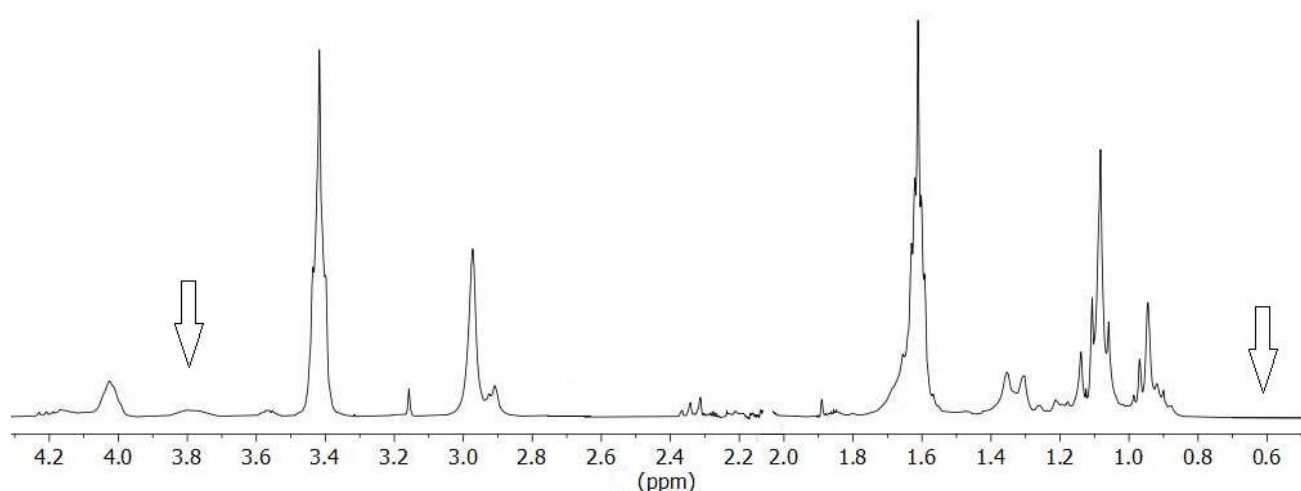


Figura 4.3. Espectro  $^1\text{H-RMN}$  del polímero PU2.

Asimismo, se ha procedido a realizar la caracterización de las diferentes películas de poliuretano preparadas mediante FTIR (figura 4.4) con el fin de detectar variaciones en los espectros con distintos porcentajes de caseína.

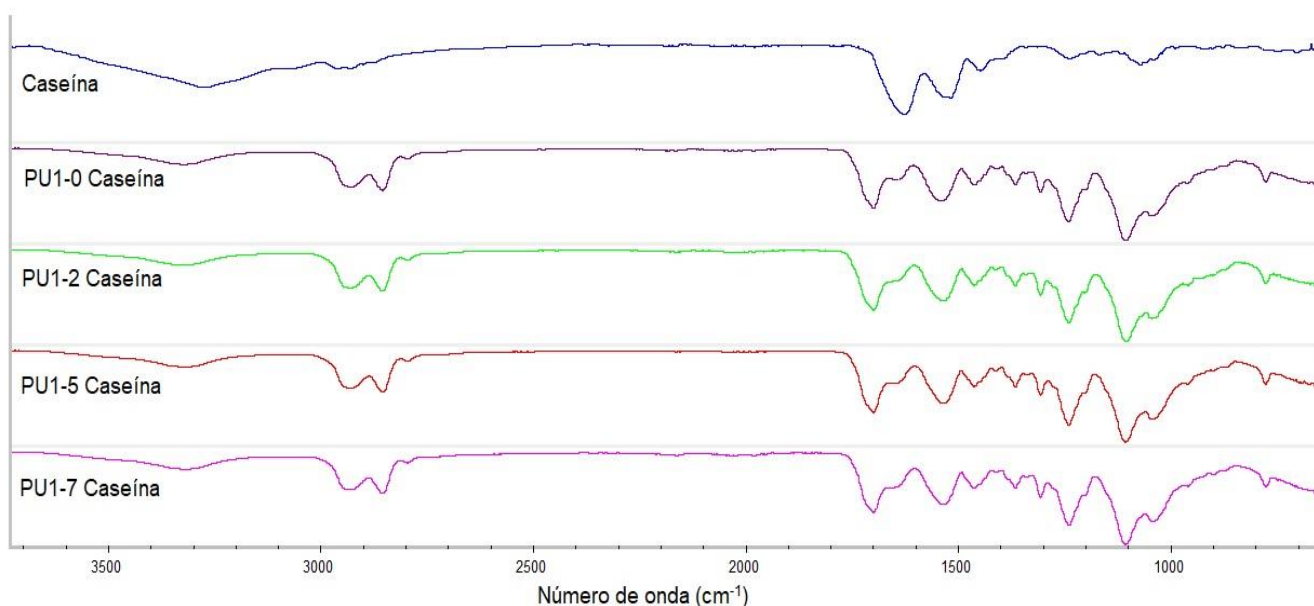


Figura 4.4. Espectros FTIR de la caseína y las películas de poliuretano con distintos porcentajes de caseína.

Tal y como se observa, no hay diferencia en los espectros de las diferentes películas. Una de las razones de no observar bandas atribuidas a la caseína podría residir en el hecho de que los espectros han sido realizados mediante ATR. El haz de luz incide sobre la superficie, obteniéndose una información más superficial en vez de información de la estructura interna. Por lo tanto, la caseína podría no encontrarse en la superficie de la muestra.

Además, destacar que las bandas asociadas a la caseína están solapadas con las del poliuretano, por lo tanto, asociar una única banda a la de la caseína para poder comparar las diferentes muestras resulta dificultoso.

## 4.2 Caracterización de las dispersiones

Tal y como se ha comentado en los objetivos del trabajo, en lo que respecta a las propiedades de las dispersiones, fundamentalmente se ha procedido a estudiar el

tamaño de partícula y la estabilidad de las dispersiones. La tabla 4.2 recoge los resultados obtenidos de las distintas dispersiones preparadas.

Tabla 4.2. Resultados experimentales de las dispersiones preparadas.

Formulación	Muestra	pH dispersión caseína	Tamaño partícula inicial (nm)	% sólidos dispersión	Estabilidad
PU1	PU1-0 caseína	-	108.5 ± 0.8	30	Estable
	PU1-2 caseína	12	140.1 ± 0.7	26	Producto gelificado
		7	41.4 ± 0.2	29	Producto gelificado
	PU1-5 caseína	12	-	-	Producto gelificado
		7	213.2 ± 0.9	34	Producto gelificado
	PU1-7 caseína	7	102.5 ± 0.3	26	Producto gelificado
PU2	PU2-2 caseína	7	60.9 ± 0.1	33	Producto gelificado

La estabilidad de las dispersiones de poliuretano con caseína ha resultado ser el principal problema durante la realización del proyecto. Debido a ello, ha sido necesario el estudio de nuevas estrategias para dar solución al problema.

En primer lugar, se ha realizado la inversión de fase simplemente con agua, con el fin de obtener una dispersión sin caseína para, posteriormente, poder hacer estudios comparativos con aquellas dispersiones que si contienen. En este caso, no se ha presentado ningún problema en la estabilidad del producto final.

La estrategia inicial que se ha planteado para la introducción de caseína en la formulación PU1 ha sido la de introducirla en la etapa de la inversión de fase mediante una dispersión a pH básico. Durante el proceso de la adición de la dispersión no ha habido ninguna dificultad. Los porcentajes de caseína, respecto al porcentaje total de sólidos, que estaban previstos estudiar eran del 2, 5 y 10 %. Durante la evaporación de la acetona se ha podido observar que el producto ha ido adquiriendo una viscosidad elevada. Así, la dispersión final ha presentado una viscosidad elevada haciendo dificultosa la manipulación del producto para poder caracterizarlo, siendo en ocasiones imposible, por ejemplo, para las medidas del pH. Se piensa que esta elevada viscosidad



puede provenir de alguna interacción física entre el poliuretano y la caseína. Debido a esta tendencia observada para las dispersiones que contenían 2 y 5 % de caseína, para futuros experimentos, se decidió no hacer estudios con 10 % de caseína y, en lugar de ello, hacerlo del 7 %.

En lo que respecta a la estabilidad de los productos, para ambos casos se ha visto que han gelificado pasados pocos días (3 aproximadamente). La razón de ello podría radicar en que la reacción de reticulación para formar la red de siloxano se vea catalizada por un pH excesivamente básico de la dispersión final, lo cual conlleva a la gelificación del producto. Por ello, la siguiente estrategia analizada ha sido la de disminuir el pH de las dispersiones de caseína a pH neutro. A su vez, se ha procedido a realizar la síntesis del poliuretano sin el APTES (formulación PU2) con el fin de saber si el problema proviene de la reticulación de los grupos silanol. En este caso, también se ha realizado la inversión de fase con la dispersión de caseína a pH neutro.

Los ensayos realizados de la adición de la dispersión a caseína a pH neutro de la formulación PU1 han mostrado el mismo comportamiento que con pH básico, obteniendo productos muy viscosos que gelifican a los días. En este caso, una vez obtenidos los productos y antes de que se gelificasen, se ha procedido a hacer película sobre un disco de teflón para ver si era posible que la formasen, siendo esta posible.

Respecto a la formulación PU2, nuevamente, ha seguido la misma tendencia que los casos anteriores. Estos nuevos resultados hacen pensar que el causante del problema puede ser la interacción del poliuretano con la caseína.

El tamaño de partícula obtenido para las diferentes dispersiones varía significativamente entre ellas, siendo bastante grande para algunos casos. Las condiciones de dispersión tienen una influencia significativa en el tamaño de partícula que se obtiene. Así, factores como el contenido de poliuretano en acetona, la temperatura de inversión de la fase, la afinidad hacia el agua del disolvente utilizado para la síntesis del poliuretano, la concentración de emulsificante o el grado de neutralización afectan al tamaño de partícula [9]. La estabilidad de las dispersiones también está relacionada con el tamaño de partícula, un exceso de tamaño de estas

puede provocar la precipitación del polímero. Por lo tanto, se puede pensar que el gran tamaño de partícula y las interacciones físicas entre la caseína y el poliuretano, den lugar a la gelificación del producto.

### 4.3 Caracterización térmica de las películas

#### 4.3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La caracterización térmica de las películas preparadas ha sido llevada a cabo mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Esta técnica ha permitido estudiar el efecto de la introducción de la caseína sobre la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).

La figura 4.5 muestra los termogramas correspondientes al segundo barrido de las diferentes muestras.

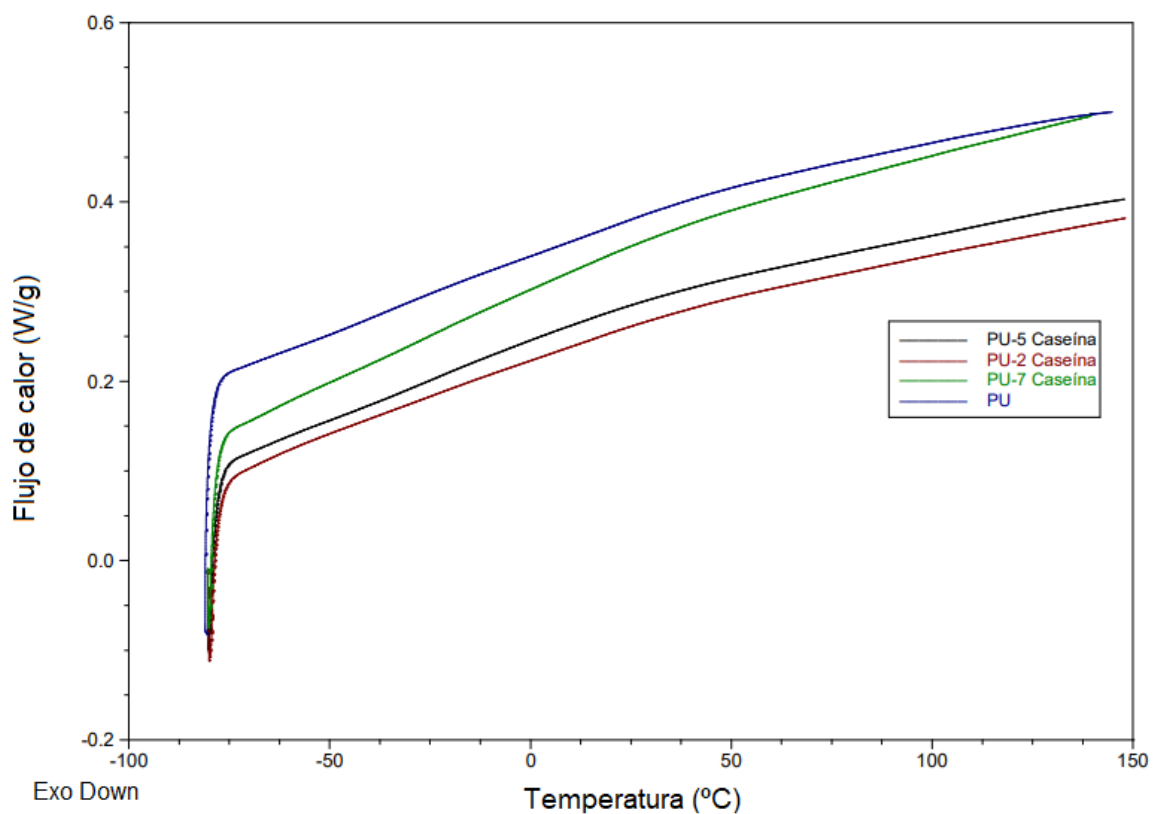


Figura 4.5. Termogramas correspondientes al segundo barrido del poliuretano puro y con distintos porcentajes de caseína.

Se pueden observar unos termogramas donde la Tg no está bien definida y resulta complicada de asignar. Destacar que, en una primera aproximación, se ha supuesto que en todos los casos la Tg está entorno a los 10-20 °C, correspondiente al segmento rígido de la cadena polimérica. Por lo tanto, la introducción de la caseína parece que no modifica la Tg. Este mismo comportamiento se ha observado en la revisión bibliográfica, concretamente, en el caso de los recubrimientos acrílicos (apartado 2.4.2).

#### 4.3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de las muestras, bajo atmósfera inerte, ha sido estudiada mediante TGA. Las figuras 4.6 y 4.7 muestran las curvas de TGA y DTG de las muestras de poliuretano con caseína, respectivamente. La curva DTG corresponde a la primera derivada de la curva de TGA, representando la variación del peso con la temperatura.

La tabla 4.3 recoge los resultados obtenidos. Destacar que sólo se han podido realizar las muestras de poliuretano con caseína debido a problemas con el equipo.

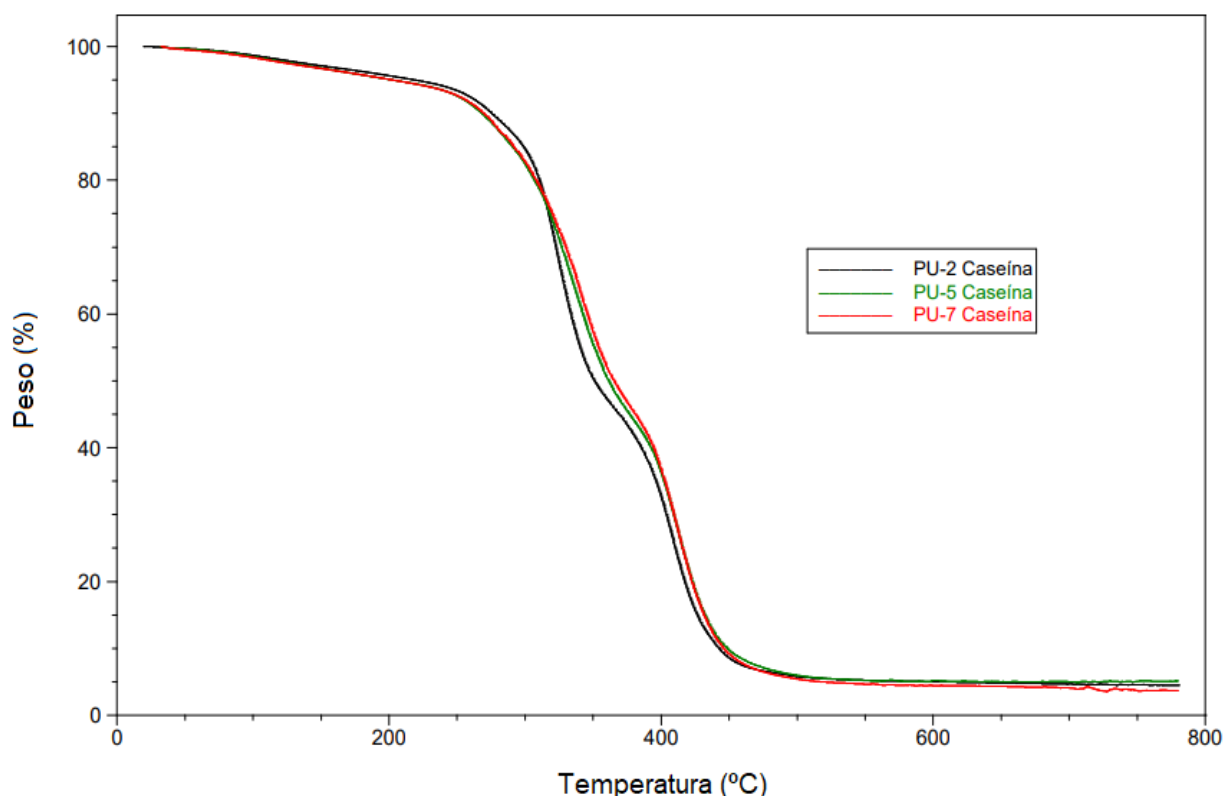


Figura 4.6. Curvas de TGA de las muestras de poliuretano con caseína.

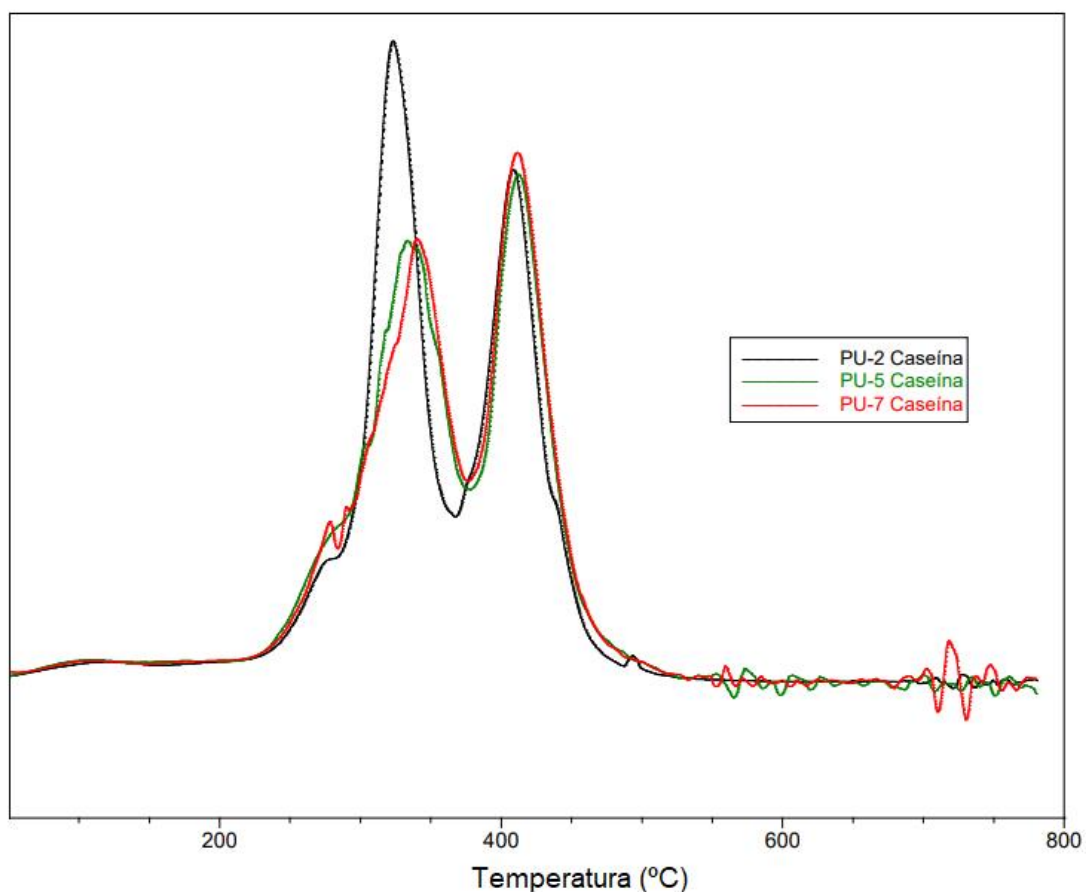


Figura 4.7. Curvas DTG de las muestras de poliuretano con caseína.

Tabla 4.3. Resultados del TGA de las muestras de poliuretano con caseína.

Muestra	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>50%</sub> (°C)	T <sub>75%</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)		Residuo a 700 °C (%)
				Primera etapa	Segunda etapa	
PU-2 Caseína	219	351	410	323	409	4.67
PU-5 Caseína	202	361	416	333	413	5.00
PU-7 Caseína	203	365	416	340	412	4.06

En las curvas de TGA obtenidas se puede observar que hay presentes dos etapas de degradación. La primera de ellas, en el rango de 250-350 °C, se podría atribuir a la descomposición de los enlaces uretano y urea, dando lugar a la formación de productos

como isocianato y alcohol, amina y olefina primaria o secundaria, y dióxido de carbono [11].

A su vez, la segunda etapa de degradación, en el rango de 350-500 °C, se podría asociar a la descomposición de los segmentos flexibles [2], en este caso, al aceite de ricino y el poliéter.

Respecto a la influencia de la caseína, el inicio de la degradación del poliuretano tiene lugar a una temperatura menor a medida que aumenta el porcentaje de caseína. Esto queda plasmado en los valores obtenidos de  $T_{5\%}$ , los cuales disminuyen a medida que aumenta el porcentaje de caseína. No obstante, para el caso del 5 y 7 % de caseína estos valores no difieren significativamente. Este mismo comportamiento se ha presentado para los compuestos de PLA con caseína y los recubrimientos acrílicos, tal y como se ha comentado en el apartado de la revisión bibliográfica (apartado 2.4.1 y 2.4.2).

En lo que respecta a los valores de temperatura a la cual la velocidad de degradación es máxima ( $T_{máx}$ ), se puede ver que a medida que aumenta el porcentaje de caseína el valor aumenta, por lo tanto, se podría concluir que hay una mejora de la estabilidad térmica. Este comportamiento queda bien reflejado en las curvas de DTG. A su vez, esta tendencia de mejora de la estabilidad térmica se puede apreciar en los valores  $T_{50\%}$  y  $T_{75\%}$ , los cuales aumentan al aumentar el porcentaje de caseína. Destacar que la diferencia entre las muestras con un 5 y 7 % de caseína no son significativas.

Los valores de los residuos a 700 °C han mostrado una tendencia anómala. Los porcentajes de residuos han aumentado del caso del poliuretano con el 5 % de caseína respecto al del que contiene el 2 % de caseína, pero, en el caso del 7 % se ha visto disminuido. Extrapolando los resultados obtenidos para el caso del PLA y recubrimientos acrílicos, era de esperar un aumento del porcentaje de residuos a medida que aumentaba el porcentaje de caseína. Para intentar justificar este comportamiento, hubiera sido interesante haber podido tener las curvas de TGA del poliuretano puro y la caseína, para poder realizar un estudio más exhaustivo y a partir de ello poder llegar a formular una hipótesis.

## 5 COVID-19 E INCIDENCIAS

El desarrollo del presente trabajo se ha visto afectado como consecuencia de la entrada en vigor de la declaración del estado de alarma, debido a la pandemia generada por la COVID-19. Ante esto, se ha visto obligado al cese de la actividad investigadora entorno al proyecto. El siguiente apartado tiene como fin comentar aquellos ensayos así como nuevos experimentos que no han podido ser realizados.

Tal y como se ha comentado, una de las posibles razones que puede afectar a la estabilidad de las dispersiones es que el pH básico de las dispersiones final catalice la reacción de reticulación de los grupos silanol para formar la red de siloxano. Siguiendo este razonamiento, una de las estrategias que estaba prevista estudiar era la de usar una relación molar de 1:1 para la TEA y DMPA. En las formulaciones sintetizadas se ha trabajado con un exceso de TEA.

Por otro lado, en lo que respecta a la caracterización térmica de las películas preparadas, únicamente se ha podido realizar el estudio por Calorimetría Diferencial de Barrido y parte de las muestras por Análisis Termogravimétrico.

Los termogramas obtenidos por DSC no han permitido definir un rango para la Tg. Por ello, estaba previsto realizar otros DSC pero a una mayor velocidad de calentamiento, con el fin de poder visualizar mejor la Tg. Además, se iba a proceder a hacer un análisis térmico dinamo-mecánico (DMTA) para ver si se podría determinar con mayor claridad la Tg.

En lo que respecta al Análisis Termogravimétrico, debido a un problema con el equipo solo se han podido realizar a varias muestras. Una vez solucionado el problema se iban a realizar las muestras restantes.

En cuanto al retardante de llama, para determinar si este forma parte de la estructura del poliuretano (retardante a llama reactivo) o no (aditivo), se iba a proceder a hacer el estudio por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y por extracción a microondas de las películas preparadas.

Por último, no se ha podido realizar ningún ensayo de resistencia al fuego de las muestras, propiedad que estaba prevista evaluar mediante los ensayos LOI y UL-94V.

## 6 CONCLUSIONES

El capítulo siguiente recoge las conclusiones generales del proyecto.

- La síntesis del polímero funcionalizado en acetona ha resultado ser exitosa. Asimismo, las técnicas de caracterización han permitido realizar un seguimiento de la reacción de síntesis del polímero y realizar su elucidación estructural.
- La estabilidad de las dispersiones de poliuretano se ha visto gravemente influenciada por la introducción de la caseína, tanto en pH básico y neutro, obteniendo un producto con un tiempo de aplicación muy limitado, factor claramente negativo a la hora de establecer la utilidad del producto final.
- La introducción de la caseína no ha supuesto una modificación de la Tg, siguiendo el mismo comportamiento de los compuestos revisados en la bibliografía.
- La presencia de caseína acelera la descomposición inicial del poliuretano, siendo esta mayor a medida que aumenta el porcentaje de caseína. A su vez, la estabilidad térmica se ha visto mejorada con la presencia de caseína.



## CONCLUSIONS

The next chapter contains the overall conclusions of the project.

- The synthesis of the functionalized polymer in acetone has proved successful. In addition, characterization techniques have allowed to track the polymer's synthesis reaction and perform its structural elucidation.
- The stability of polyurethane dispersions has been severely influenced by the introduction of casein, both in basic and neutral pH, obtaining a product with a very limited application time, clearly negative factor to establish the usefulness of the final product.
- The introduction of casein did not lead to a modification of Tg, following the same behavior of the compounds reviewed in the literature.
- The presence of casein accelerates the initial decomposition of polyurethane, this being greater as the percentage of casein increases. In turn, thermal stability has been improved with the presence of casein.

## 7 BIBLIOGRAFÍA

1. Plastics Europe Available online: <https://www.plasticseurope.org/es> (accessed on Apr 1, 2020).
2. Tabatabaee, F.; Khorasani, M.; Ebrahimi, M.; González, A.; Irusta, L.; Sardon, H. Synthesis and comprehensive study on industrially relevant flame retardant waterborne polyurethanes based on phosphorus chemistry. *Prog. Org. Coatings* **2019**, *131*, 397–406.
3. Saunders, K.. *Organic Polymer Chemistry*; 2nd ed.; Chapman and Hall: New York, 1988; p.358; ISBN :978-94-0 10-7031-7.
4. Szycher, M. *Szycher's Handbook of Polyurethanes*; 2nd ed.; CRC Press: New York, 2013; p.5, 7, 9-11, 348, 418; ISBN 978-1-4398-3958-4.
5. Sonnenschein, M.F. *Polyurethanes: Science, Technology, Markets and Trends*; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, 2015; p.238, 259, 299; ISBN 978-1-118-73783-5.
6. Delebecq, E.; Pascault, J.P.; Boutevin, B.; Ganachaud, F. On the versatility of urethane/urea bonds: Reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 80–118.
7. Nanclares, J.; Petrovic, Z.S.; Javni, I.; Ionescu, M.; Jaramillo, F. Segmented polyurethane elastomers by nonisocyanate route. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 7–14.
8. Hepburn, C. Trends in polyurethane elastomer technology. *Iran. J. Polym. Sci. Technol.* **1992**, *1*, 84–110.
9. Sardon, H.; Irusta, L.; Fernández-Berridi, M.J.; Luna, J.; Lansalot, M.; Bourgeat-Lami, E. Waterborne polyurethane dispersions obtained by the acetone process: A study of colloidal features. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120*, 2054–2062.
10. Barni, A.; Levi, M. Aqueous polyurethane dispersions: A comparative study of polymerization processes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 716–723.
11. Chattopadhyay, D.K.; Webster, D.C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 1068–1133.
12. Laoutid, F.; Bonnaud, L.; Alexandre, M.; Lopez-Cuesta, J.M.; Dubois, P. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2009**, *63*, 100–125.

13. Lyon, R.E.; Walters, R.N. Pyrolysis combustion flow calorimetry. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, *71*, 27–46.
14. Alongi, J.; Carletto, R.A.; Bosco, F.; Carosio, F.; Di Blasio, A.; Cuttica, F.; Antonucci, V.; Giordano, M.; Malucelli, G. Caseins and hydrophobins as novel green flame retardants for cotton fabrics. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *99*, 111–117.
15. Malucelli, G.; Bosco, F.; Alongi, J.; Carosio, F.; Di Blasio, A.; Mollea, C.; Cuttica, F.; Casale, A. Biomacromolecules as novel green flame retardant systems for textiles: An overview. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 46024–46039.
16. Zhang, S.; Jin, X.; Gu, X.; Chen, C.; Li, H.; Zhang, Z.; Sun, J. The preparation of fully bio-based flame retardant poly(lactic acid) composites containing casein. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 1–9.
17. Faheem, S.; Baheti, V.; Nahid, N.; Tunak, M.; Wiener, J.; Militky, J. Flame Retardancy, Physiological Comfort and Durability of Casein Treated Cotton Fabrics. *Fibers Polym.* **2019**, *20*, 1011–1020.
18. Carosio, F.; Di Blasio, A.; Cuttica, F.; Alongi, J.; Malucelli, G. Flame retardancy of polyester and polyester-cotton blends treated with caseins. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 3917–3923.
19. Malucelli, G.; Barbalini, M. UV-curable acrylic coatings containing biomacromolecules: A new fire retardant strategy for ethylene-vinyl acetate copolymers. *Prog. Org. Coatings* **2019**, *127*, 330–337.
20. Wang, N.; Zhang, L.; Lu, Y. Effect of the particle size in dispersions on the properties of waterborne polyurethane/casein composites. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 3336–3342.
21. Rochery, M.; Vroman, I.; Lam, T.M. Kinetic model for the reaction of IPDA and macrodiols: Study on the relative reactivity of isocyanate groups. *J. Macromol. Sci. - Pure Appl. Chem.* **2000**, *37 A*, 259–275.
22. Mutlu, H.; Meier, M.A.R. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112*, 10–30.
23. Sardon, H.; Irusta, L.; Fernández-Berridi, M.J.; Lansalot, M.; Bourgeat-Lami, E. Synthesis of room temperature self-curable waterborne hybrid polyurethanes functionalized with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES). *Polymer.* **2010**, *51*, 5051–5057.

## 8 ABREVIATURAS

**IPDI:** Diisocianato de Isoforona

**PTMEG:** Poli(tetrametilen éter glicol)

**CO:** Aceite de Ricino

**DMPA:** Ácido 2,2-(hidroximetil propiónico)

**TEA:** Trietilamina

**BDO:** 1,4-Butanodiol

**APTES:** (3-aminopropil)trietoxisilano

**DBTDL:** Dilaurato de dibutil estaño

**FTIR:** Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier

**<sup>1</sup>H-RMN:** Resonancia Magnética Nuclear de Protón

**DLS:** Dispersión Dinámica de Luz

**DSC:** Calorimetría Diferencial de Barrido

**TGA:** Análisis Termogravimétrico

**LOI:** Índice Límite de Oxígeno

**MCC:** Microcono Calorimétrico

**Tg:** Temperatura de transición vítrea

**Tm:** Temperatura de fusión

**HRR:** Tasa de liberación de calor

**pHRR:** Tasa liberación de calor máxima

**THR:** Calor total liberado

**TTI:** Tiempo de ignición

**PLA:** Poliácido láctico

**PVC:** Policloruro de vinilo

**EVA:** etileno-vinil acetato

**COV:** Compuestos orgánicos volátiles

## 9 APÉNDICE

### 9.1 Caracterización de los reactivos

#### Ácido 2,2-bis(hidroximetil)propionico (DMPA)

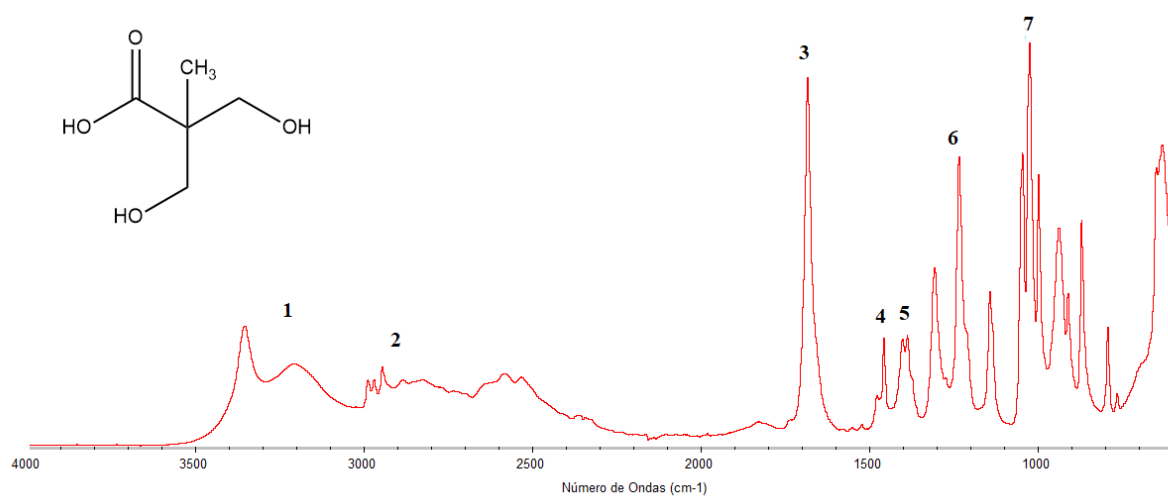


Figura 9.1. Espectro FTIR del DMPA.

Tabla 9.1. Asignación bandas FTIR del DMPA.

Banda	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibración
1	3400	Tensión O-H
2	< 3000	Tensión C-H
3	1700	Tensión C=O
4	1450	Deformación CH <sub>2</sub> simétrica (tijera) Deformación OH en el plano
5	1375	Deformación CH <sub>3</sub> simétrica (paraguas)
6	1250	Tensión/deformación COOH
7	1050	Tensión C-O (alcohol primario)

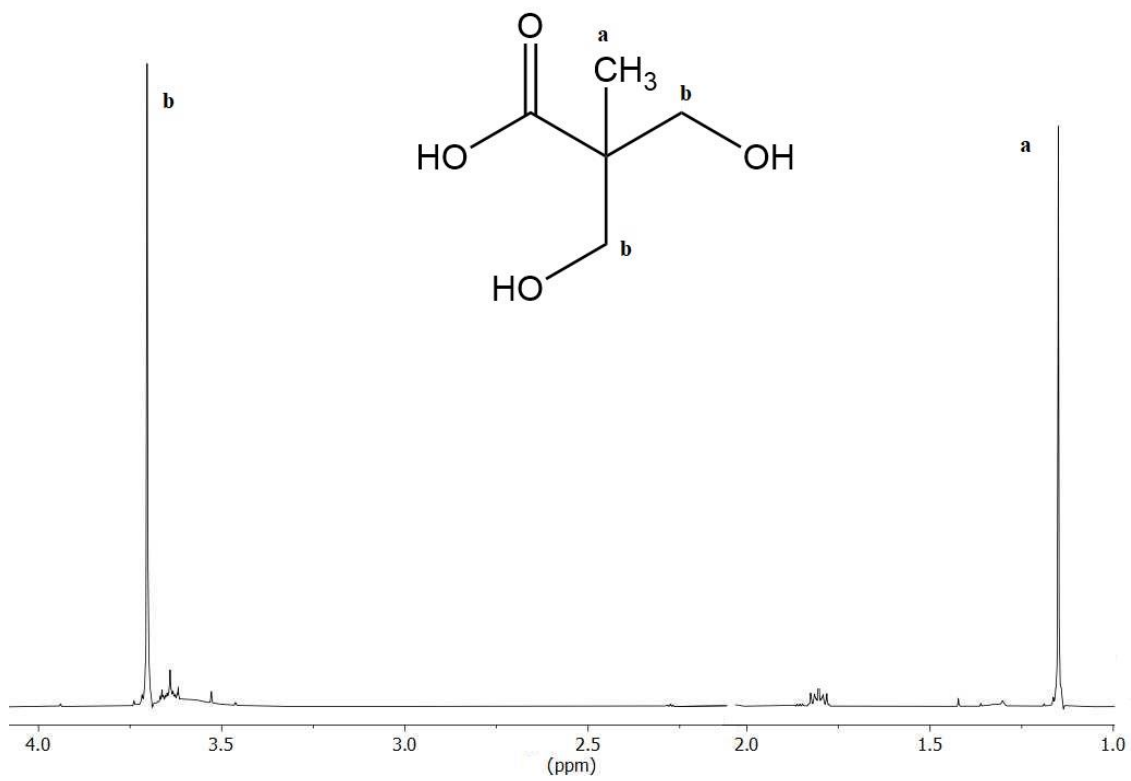


Figura 9.2. Espectro <sup>1</sup>H-RMN del DMPA.

### Diisocianato de Isoforona (IPDI)

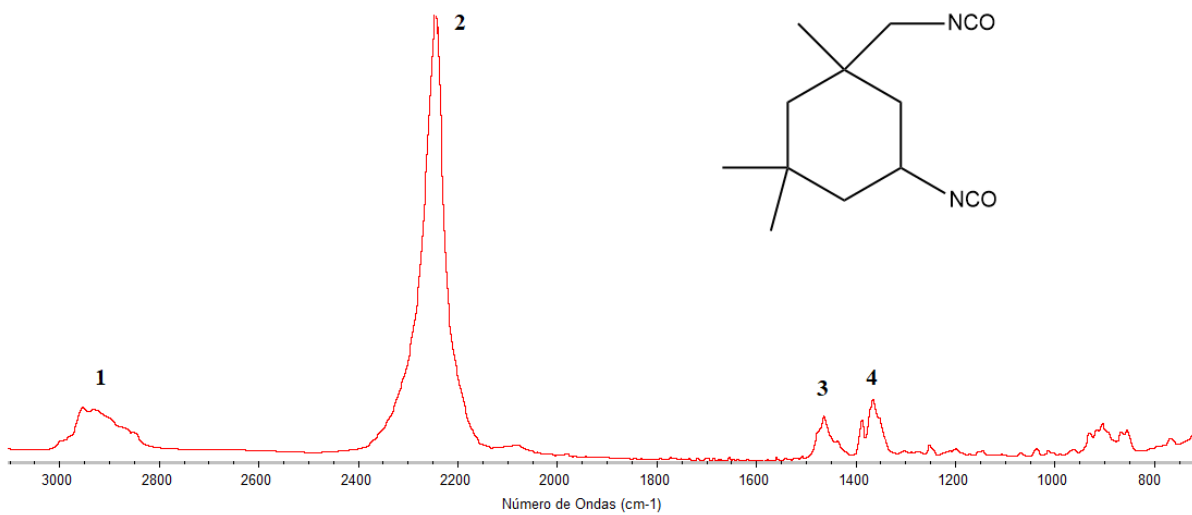


Figura 9.3. Espectro FTIR del IPDI.

Tabla 9.2. Asignación bandas FTIR del IPDI.

Banda	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibración
1	< 3000	Tensión C-H
2	2230	Tensión N=C=O
3	1475	Deformación CH <sub>2</sub> simétrica (tijera) Deformación CH <sub>3</sub> asimétrica
4	1375	Deformación CH <sub>3</sub> simétrica (paraguas)

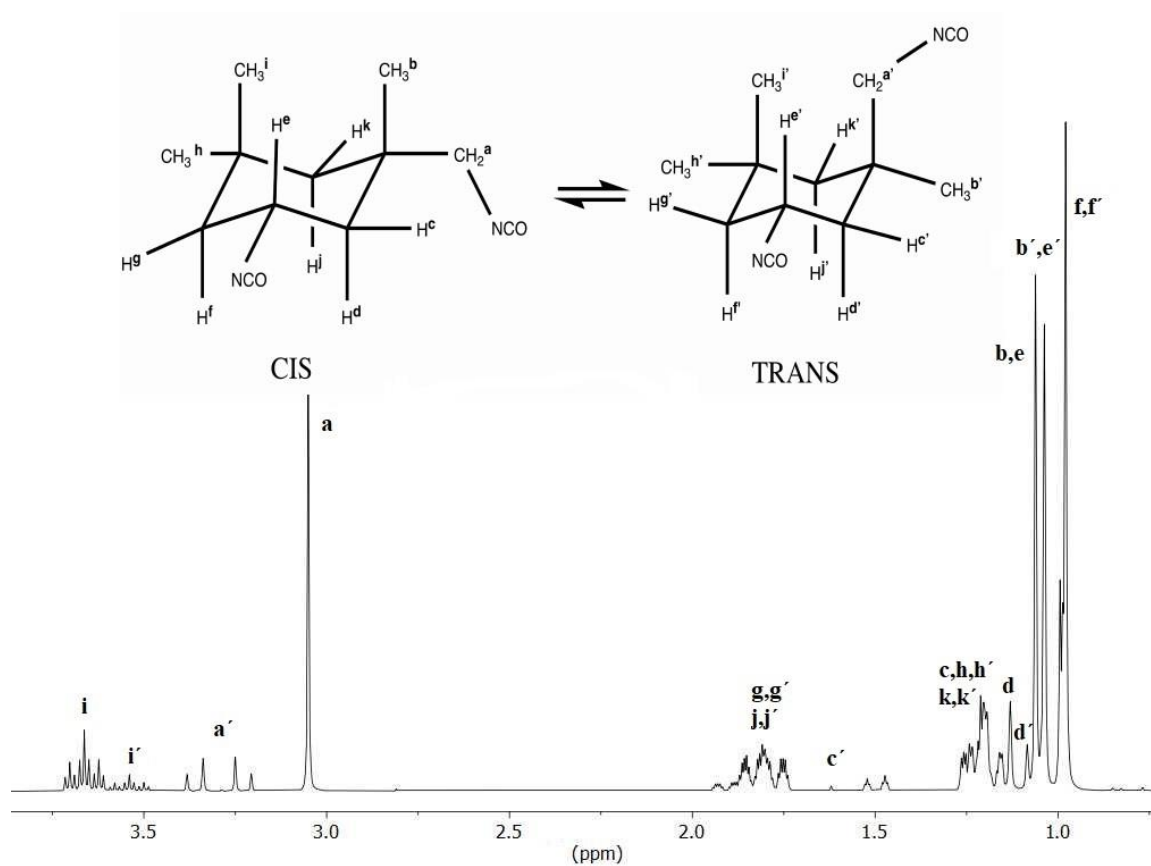


Figura 9.4. Espectro <sup>1</sup>H-RMN del IPDI.

## Trietilamina (TEA)

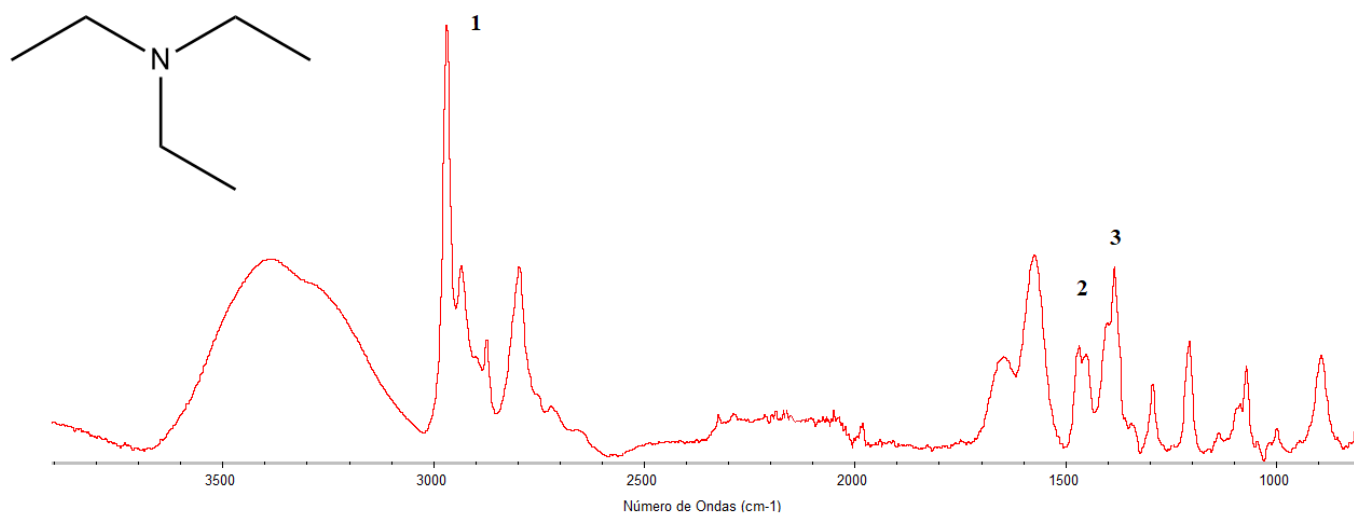


Figura 9.5. Espectro FTIR de la TEA.

Tabla 9.3. Asignación bandas FTIR de la TEA.

Banda	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibración
1	< 3000	Tensión C-H
2	1475	Deformación CH <sub>2</sub> simétrica (paraguas) Deformación CH <sub>3</sub> simétrica
3	1375	Deformación CH <sub>3</sub> simétrica (paraguas)



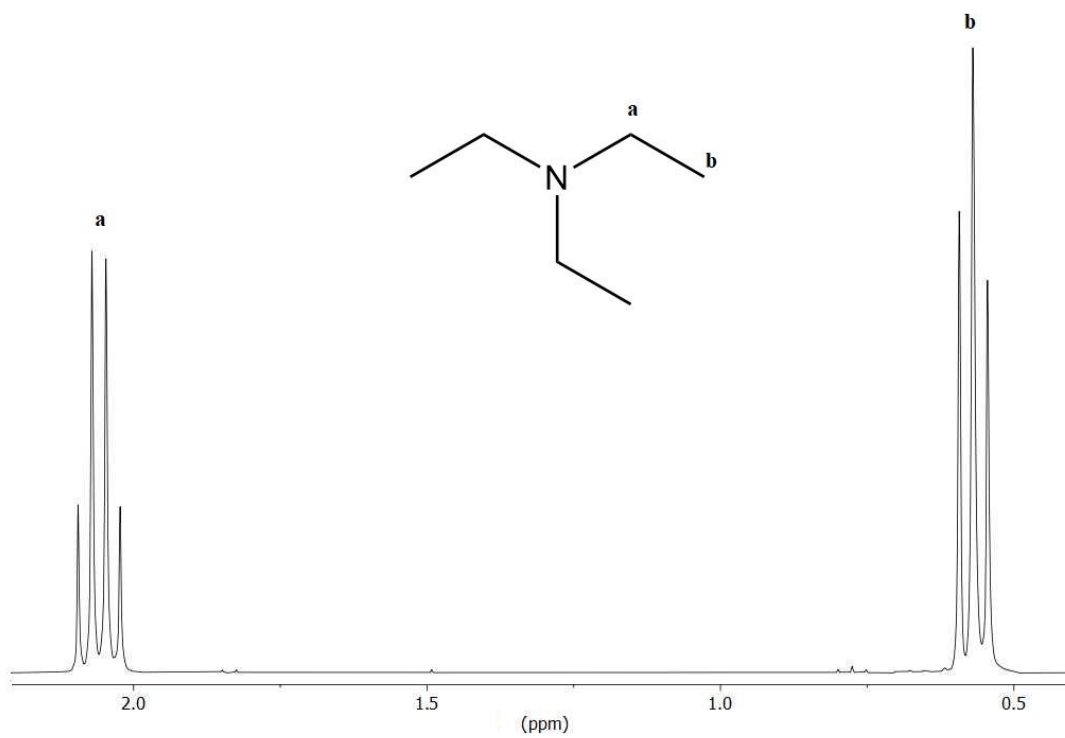


Figura 9.6. Espectro <sup>1</sup>H-RMN de la TEA.

(3-aminopropil)trietoxisilano (APTES)

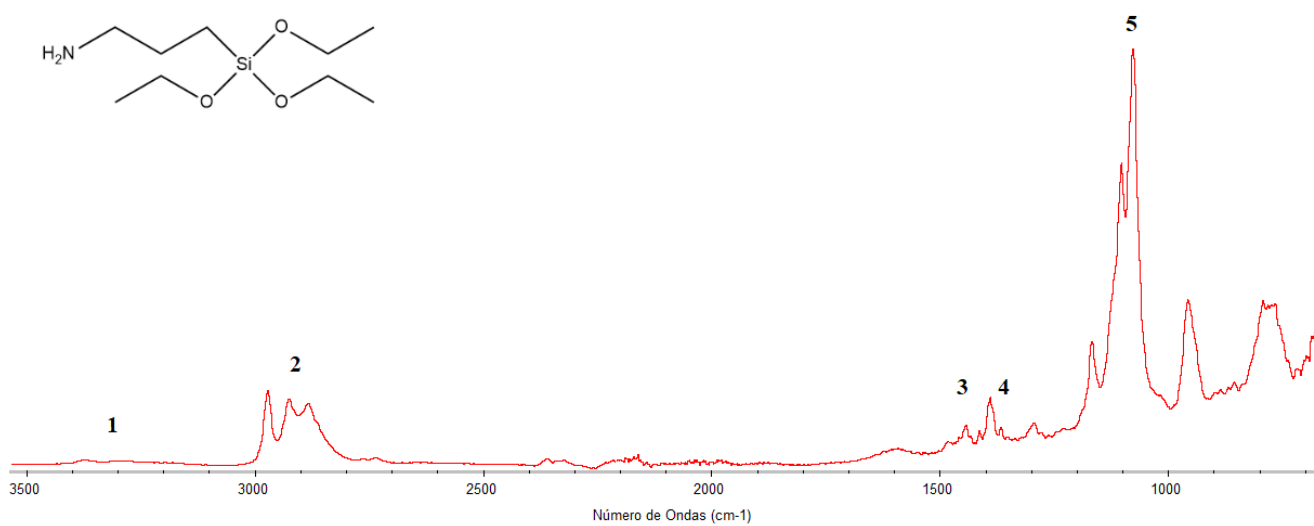


Figura 9.7. Espectro FTIR del APTES.

Tabla 9.4. Asignación bandas FTIR del APTES.

Banda	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibración
1	3400 3300	Tensión asimétrica N-H Tensión simétrica N-H
2	< 3000	Tensión C-H
3	1475	Deformación CH <sub>2</sub> simétrica (tijera) Deformación CH <sub>3</sub> simétrica
4	1375	Deformación CH <sub>3</sub> simétrica (paraguas)
5	1100	Tensión Si-O

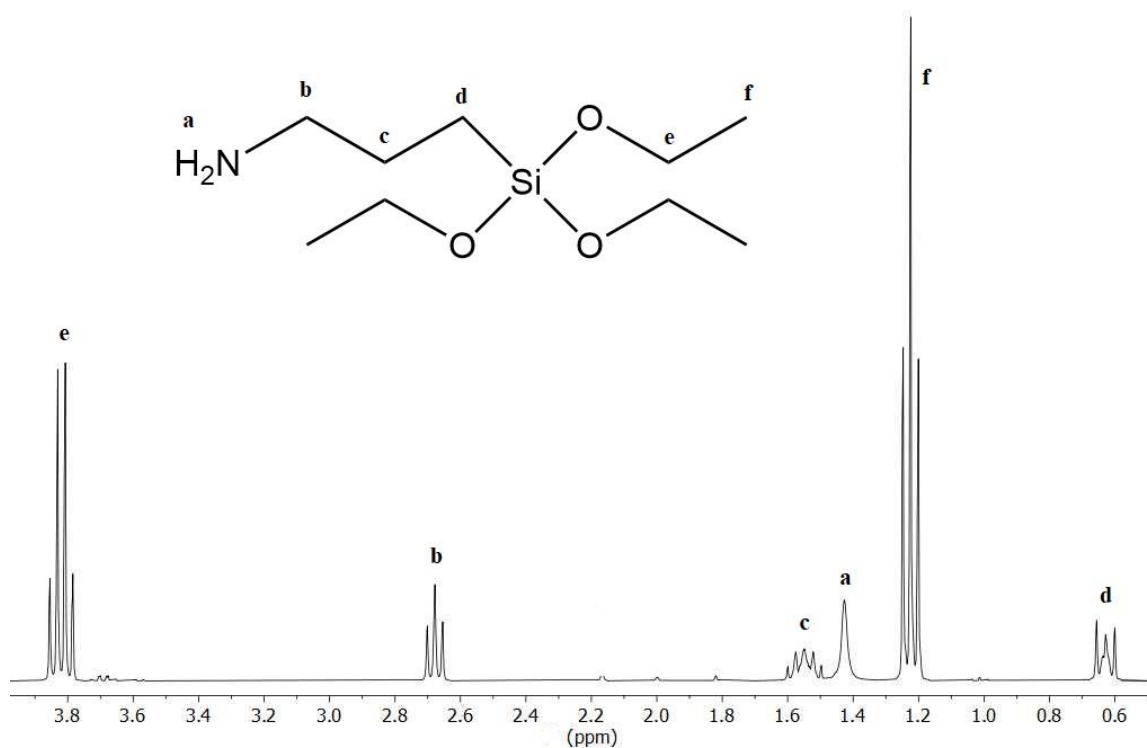


Figura 9.8. Espectro <sup>1</sup>H-RMN del APTES.

## 1,4- Butanodiol (BDO)

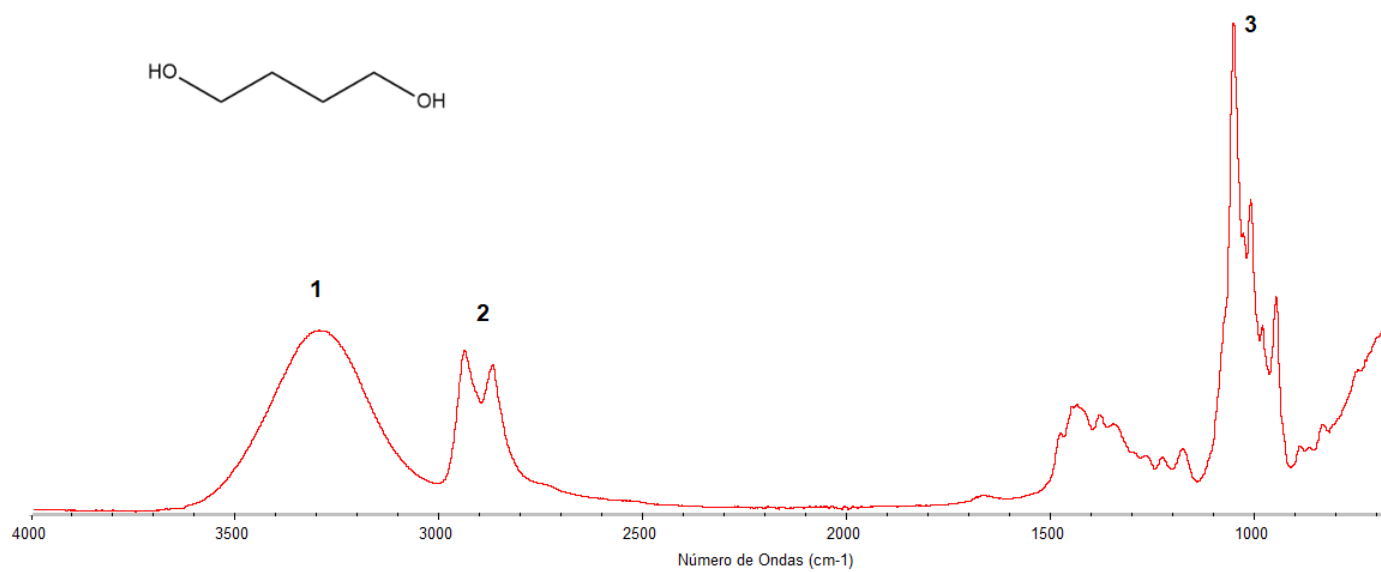


Figura 9.9. Espectro FTIR del BDO.

Tabla 9.5. Asignación bandas FTIR del BDO.

Banda	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibración
1	3400	Tensión O-H
2	< 3000	Tensión C-H
3	1050	Tensión C-O (alcohol primario)

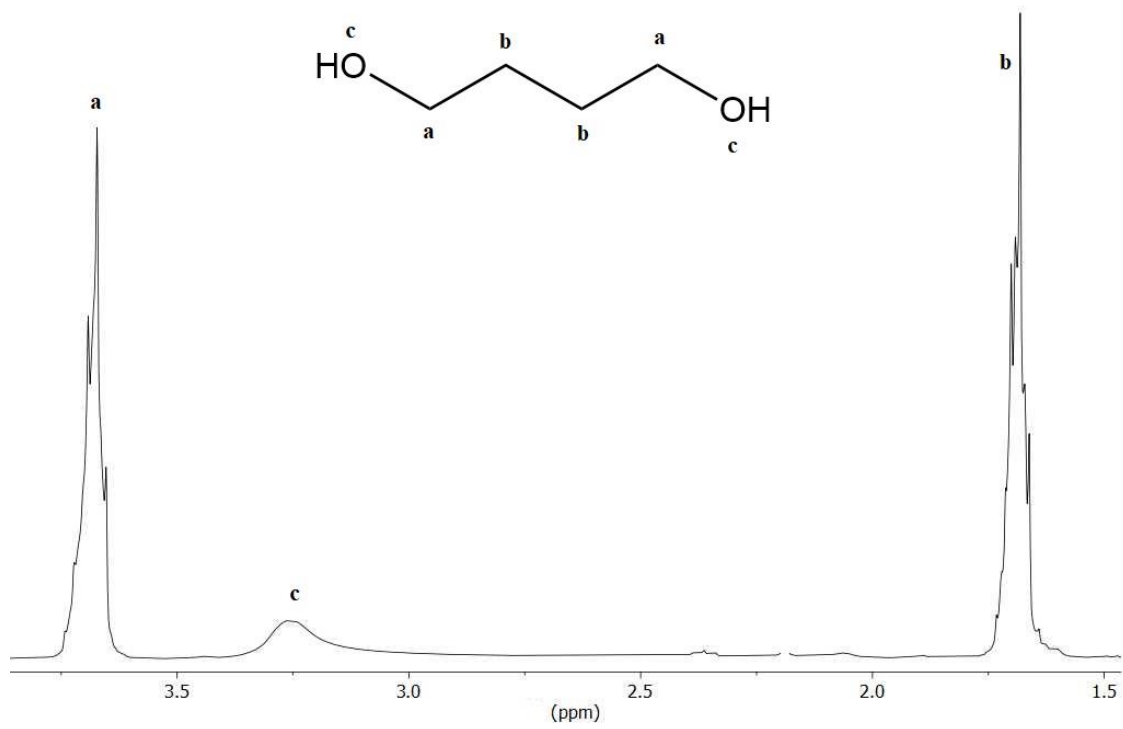


Figura 9.10. Espectro <sup>1</sup>H-RMN del BDO.

Poli(tetrametilen éter glicol) (PTMEG)

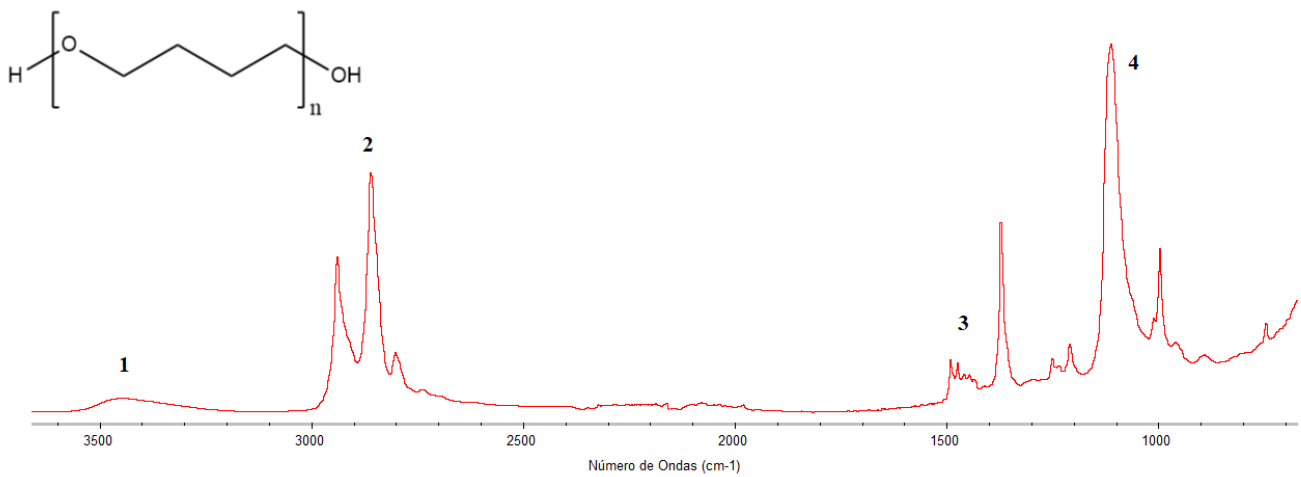


Figura 9.11. Espectro FTIR del PTMEG.

Tabla 9.6. Asignación bandas FTIR del PTMEG.

Banda	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibración
1	3400	Tensión O-H
2	<3000	Tensión C-H
3	1475	Deformación CH <sub>2</sub> simétrica (paraguas)
4	1100	Tensión C-O-C (asimétrica)

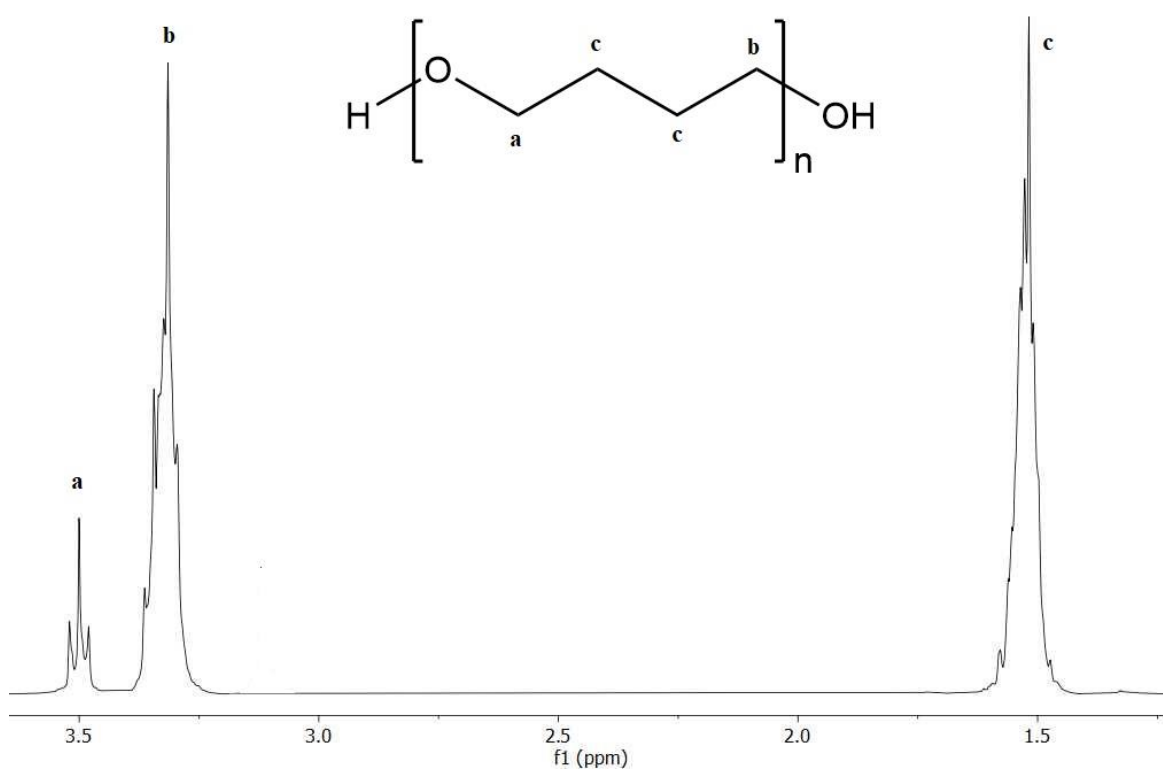


Figura 9.12. Espectro <sup>1</sup>H-RMN del PTMEG.

## Aceite de ricino (CO)

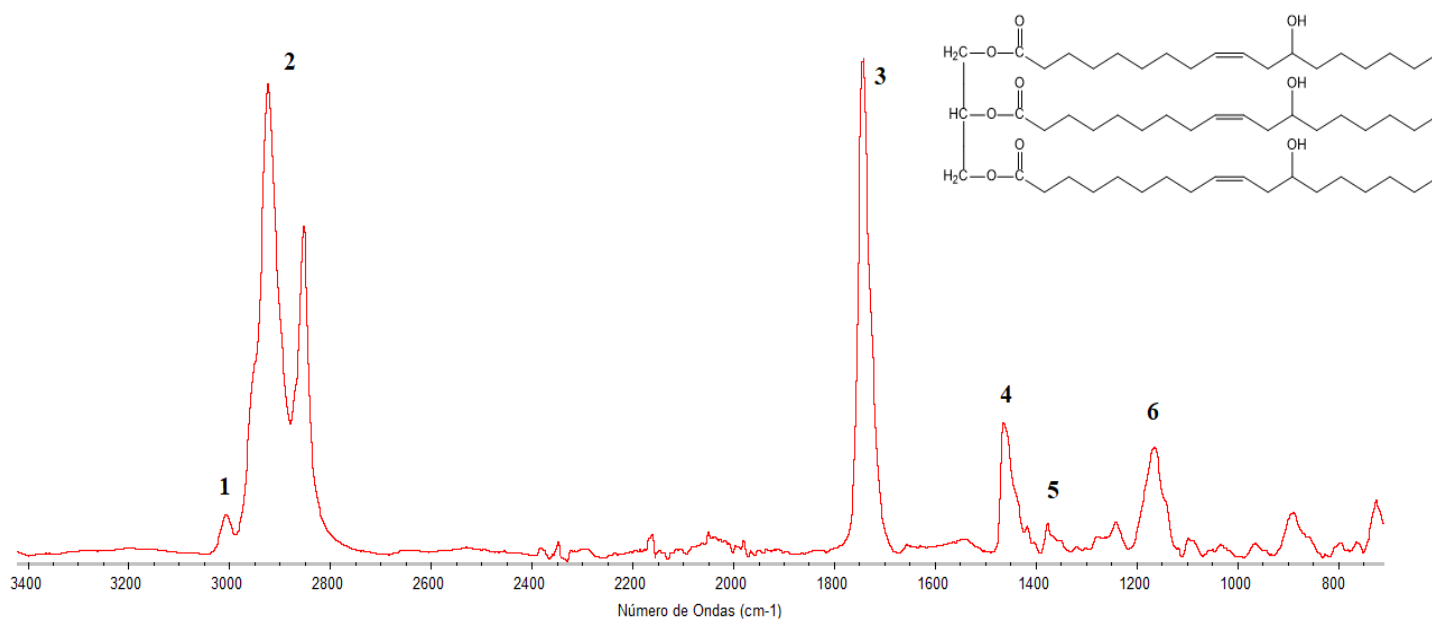


Figura 9.13. Espectro FTIR del aceite de ricino.

Tabla 9.7. Asignación bandas FTIR del aceite de ricino.

Banda	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibración
1	>3000	Tensión C=C
2	< 3000	Tensión C-H
3	1750	Tensión C=O
4	1475	Deformación CH <sub>2</sub> simétrica (tijera) Deformación CH <sub>3</sub> simétrica
5	1375	Deformación CH <sub>3</sub> simétrica (paraguas)
6	1160	Tensión C-O-C asimétrica

## Caseína

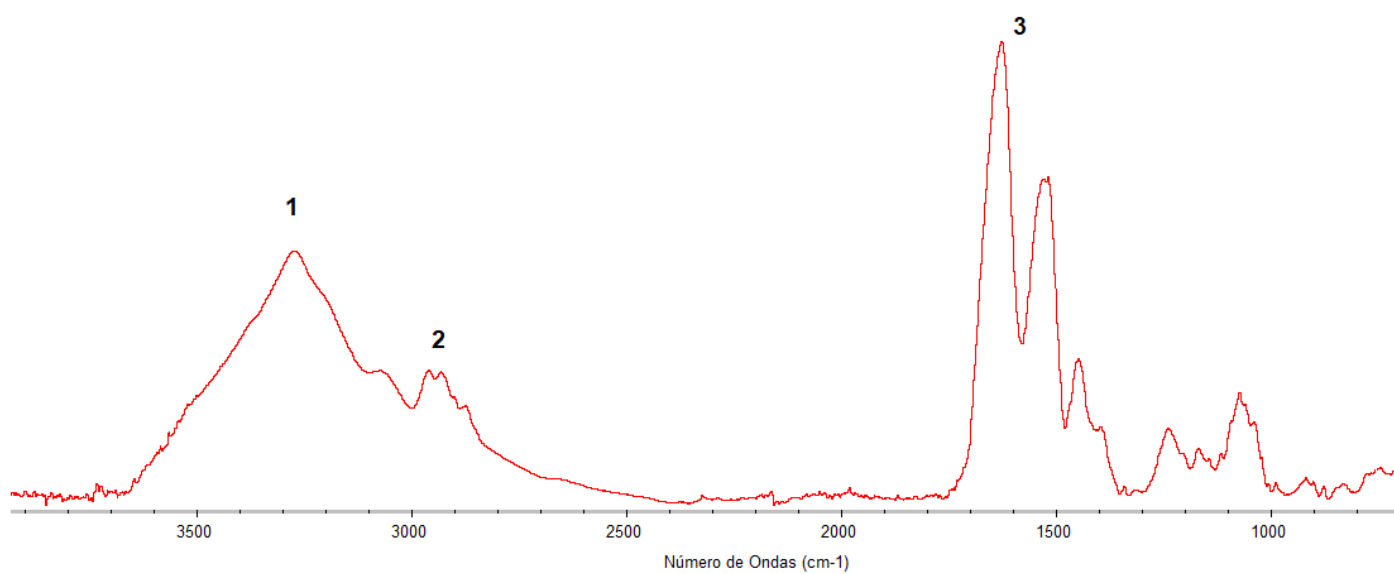


Figura 9.14. Espectro FTIR de la caseína.

Tabla 9.8. Asignación bandas FTIR de la caseína.

Banda	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibración
1	3400 3300	Tensión asimétrica N-H Tensión simétrica N-H
2	< 3000	Tensión C-H
3	1600	Deformación NH en el plano