

XXXI CONGRESO ARGENTINO DE QUÍMICA

Sección: 05) Química Industrial, Química Tecnológica y Ciencia de los Materiales

PREPARACIÓN DE MICROCÁPSULAS DE POLI(MELAMINA-FORMALDEHÍDO) CON ACEITE DE LINO

María de la Paz Miquel, Romina Ollier, Claudia Vallo.

Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata (7600) Buenos Aires, Argentina- INTEMA (CONICET), Juan B. Justo (4302) Buenos Aires, Argentina.
maria.miquel@fi.mdp.edu.ar.

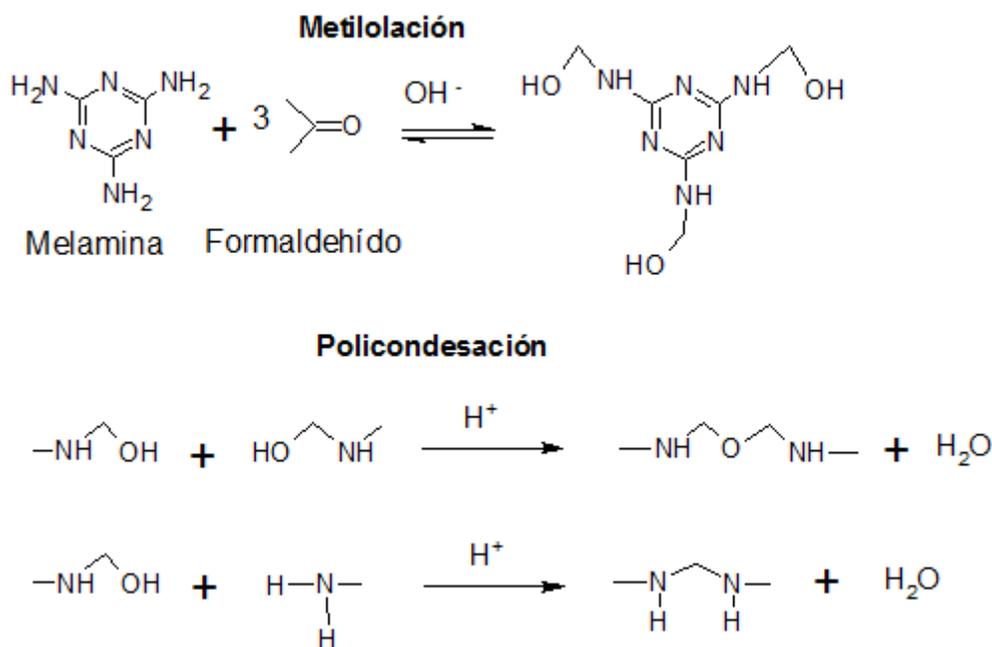
Introducción

En general para proteger sustratos metálicos de la corrosión se utilizan recubrimientos poliméricos que actúan como barrera de las especies corrosivas del medio. Estos recubrimientos poliméricos son pasibles de sufrir microfisuras por la exposición a la radiación UV, gradientes térmicos, tensiones mecánicas o presencia de especies químicamente agresivas, facilitándose el contacto del metal con el ambiente corrosivo. Resulta de interés el desarrollo de recubrimientos protectores con capacidad de autorreparación con el objeto de prolongar la vida útil del material [1]. Una de las estrategias posibles para lograr este objetivo consiste en la incorporación de microcápsulas (MC) que contienen agentes reparadores. El mecanismo de autorreparación se basa en la ruptura de las MC ante un estímulo externo, liberándose así el agente reactivo que polimeriza reparando los daños. El aceite de lino actúa como agente inhibidor de la corrosión. Debido a su alto contenido de ésteres insaturados de ácido oleico, linoleico y linolénico, polimeriza en presencia del oxígeno del aire formando una película protectora que protege al metal de las especies corrosivas.

Uno de los materiales posibles para encapsular el aceite de lino es la poli(urea-formaldehído) (PUF). Típicamente para obtener las MC se presentan dos vías de síntesis alternativas basadas en la polimerización in situ en una emulsión aceite-en-agua. La primera es la síntesis de dos pasos en la cual se prepara un prepolímero UF en medio básico y luego se produce la microencapsulación en medio ácido. La segunda es la síntesis de un solo paso en la cual tanto la formación del prepolímero como la microencapsulación ocurren en medio ácido. La reacción de adición para formar el prepolímero UF es catalizada tanto en medio básico como en medio ácido, mientras que la reacción de condensación para formar PUF es catalizada a pH ácido. En la literatura se reporta que el uso de las MC de PUF está limitado a aplicaciones donde el calor y el ambiente químico no comprometan la integridad de las MC, ya que éstas poseen una pared hidrofílica por los grupos hidroxilo, amino, imino y carbonilo [2]. Otro de los materiales factibles para encapsular el aceite de lino es la poli(melamina-formaldehído) (PMF). Se sabe que la melamina (2,4,6-triamino - 1,3,5-triazina) presenta mejores propiedades mecánicas, mayor resistencia al calor y resistencia química que la PUF, lo cual se atribuiría a un mayor grado de entrecruzamiento y a la rigidez de los anillos triazina de la melamina. La polimerización de la melamina-formaldehído se efectúa por la síntesis de dos pasos, debido a la insolubilidad de la melamina en medio ácido. En la

reacción de adición de la melamina con el formaldehído en medio básico se forma el prepolímero soluble en agua que consiste en una mezcla de metilol melaminas con diferente grado de sustitución (metilolación). El prepolímero se añade a la emulsión estabilizada del material del core en presencia de surfactantes que evitan la coalescencia de las gotas. Luego el medio es acidificado para promover la condensación. En esta etapa se forman puentes éter entre los anillos triazina por la condensación de dos grupos metilol y puentes metileno por la condensación entre un grupo metilol con un grupo amino. La reacción avanza con la formación de derivados oligoméricos y redes entrecruzadas PMF. Estos productos de condensación de mayor peso molecular se tornan más hidrofóbicos y se depositan en la interfase sobre las gotas del material del core. La polimerización continúa sobre la superficie de las gotas dando lugar a una red entrecruzada de PMF que conforma la pared de las MC. En este trabajo se estudia la síntesis de MC de poli(melamina-formaldehído) (PMF) que contienen aceite de lino.

Esquema de reacciones



Metodología

Síntesis: Para la obtención del prepolímero se colocan 1.8 g de urea y 3.5 g de solución de formaldehído al 37 % en un vial con 5 ml de agua destilada, se ajusta el pH a 8-9 con trimetilamina (TEA) y se deja reaccionar a 60-70 °C en una placa con agitación magnética a 300 rpm durante una hora. Se prepara la emulsión de 10.9 g de aceite en un vaso de precipitado que contiene 30 ml de agua destilada, 10 ml de solución de goma arábiga al 10% y 5 ml de solución de dodecilsulfato de sodio (SDS) al 5% y se ajusta el pH a 8-9 con TEA. La emulsión se realiza mediante el homogeneizador a 11000 -15500 rpm (velocidad nominal) durante 15 minutos. La emulsión se añade lentamente en un vaso de precipitado de 250 ml que contiene 50 ml de agua y se agita el sistema a 600 rpm con un agitador mecánico. Luego de 15-20 minutos, se agrega el prepolímero. Diez minutos más tarde se adicionan 0.35 g de NH_4Cl y 0.18 g de resorcinol disueltos previamente en 10 ml de agua

destilada. Se espera 10 minutos y se comienza a descender lentamente el pH mediante goteo de ácido acético diluido al 5% durante 1,5-2 horas hasta llegar a un valor de pH de 3-4 mientras se aumenta gradualmente la temperatura hasta 60 °C. Se deja reaccionar el sistema por 1.5 horas a 60 °C, manteniendo la agitación. Luego se neutraliza el sistema mediante solución de NaOH al 5% y posteriormente se detiene la agitación.

Caracterización: Las micrografías ópticas permiten comprobar la presencia de microcápsulas. Las micrografías SEM revelan su morfología. Los termogramas permiten verificar si el aceite de lino ha sido encapsulado y analizar la estabilidad térmica de las microcápsulas.

Referencias

- 1- Baird L; Patchan M; Morris M.; Maisano A.; Phillips T.; Benkosky J.; Srinivasan R. (2015). Synergy between galvanic protection and self-healing paints. *Langmuir*, DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b02115.
- 2- Xiao-Mei T.; Ting Z.; Ming-Zheng Y.; Qiang Z. (2010). Preparation and characterization of novel melamine modified poly(urea-formaldehyde) self-repairing microcapsules. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects*, 371, 91-97.