

# EFFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN EN LA SÍNTESIS DE MICROCÁPSULAS DE POLI (UREA-FORMALDEHÍDO) PARA SU APLICACIÓN EN MATERIALES AUTO-REPARABLES DE MATRIZ TERMORRÍGIDA

Romina Ollier, Exequiel Rodriguez, Vera Alvarez

Materiales Compuestos de Matriz Polimérica (CoMP), Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (CONICET-Universidad Nacional de Mar del Plata), Solís 7575 (B7608FDQ), Mar del Plata, Argentina, [rominaollier@fi.mdp.edu.ar](mailto:rominaollier@fi.mdp.edu.ar)

## Introducción

La formación de fisuras es un problema crítico durante la vida en servicio de polímeros y materiales compuestos utilizados en aplicaciones estructurales ya que la aparición y el desarrollo de microfisuras pueden producir fallas catastróficas reduciendo su tiempo de vida [1]. La posibilidad de obtener materiales con capacidad de auto-reparación es una alternativa altamente beneficiosa para diversas aplicaciones industriales de los materiales compuestos tales como naval y aeroespacial.

En los últimos años, se han desarrollado estrategias basadas en el comportamiento de sistemas biológicos, con el fin de otorgarle a los materiales la capacidad de auto-reparación. Una de las técnicas consiste en incorporar microcontenedores con un agente reparador en su interior y a su vez una sustancia catalítica a lo largo de la matriz polimérica. El sistema químico que ha sido ampliamente usado consiste microcápsulas de dicitopentadieno como monómero reactivo, con un fino recubrimiento poli(urea-formaldehído), que polimeriza en presencia del catalizador de Grubbs [2]. Al producirse una falla en el material, la fisura rompe el contenedor, liberando el agente reparador en el área dañada. Esta sustancia entra en contacto con el catalizador presente en la matriz y se produce la polimerización sellando la fisura [3]. Es importante optimizar el tamaño de las microcápsulas, la morfología de su superficie y el espesor del recubrimiento debido a que son parámetros que determinan la liberación del agente reparador y la eficiencia de la reparación del material final.

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la velocidad de agitación en la síntesis de microcápsulas de dicitopentadieno (DCPD) recubiertas con poli (urea-formaldehído) (PUF) mediante la técnica de microencapsulación in-situ [2], sobre la calidad, la distribución de tamaños y la morfología de las microcápsulas obtenidas.

## Procedimiento experimental

Para la preparación de las microcápsulas se empleó urea (Anhedra), formaldehído (40% P/V, Biopack), cloruro de amonio (Timper), resorcinol (Biopack) y dicitopentadieno (Sigma-Aldrich). También se empleó polianhídrido(etilen-alt-maleico) (EMA) y 1-octanol, ambos de Sigma-Aldrich.

Se utilizó el método de polimerización in situ de urea y formaldehído en una emulsión agua-aceite [2], basándose en la inmiscibilidad del DCPD en fase acuosa. Primero, se adicionaron 25 ml de solución 2.5% de EMA empleado como surfactante, 2.5 g de urea, 0.25 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y 0.25 g de resorcinol en 100 ml de agua destilada. Se fijó una velocidad de agitación, se ajustó el pH en 3.5 con  $\text{NH}_4\text{OH}$  y se incorporaron 2 gotas de 1-Octanol para eliminar burbujas superficiales sobre la fase orgánica. Después se incorporó el DCPD y se dejó estabilizar el sistema durante 10 minutos hasta formar una emulsión. Se agregaron 5.9 ml formaldehído, se llevó el sistema hasta 55 °C y se mantuvo dicha temperatura durante 4 horas con agitación constante. Finalmente, el sistema se enfrió hasta temperatura ambiente, se filtró y se lavó con agua destilada. Se obtuvo un polvo fino blanco.

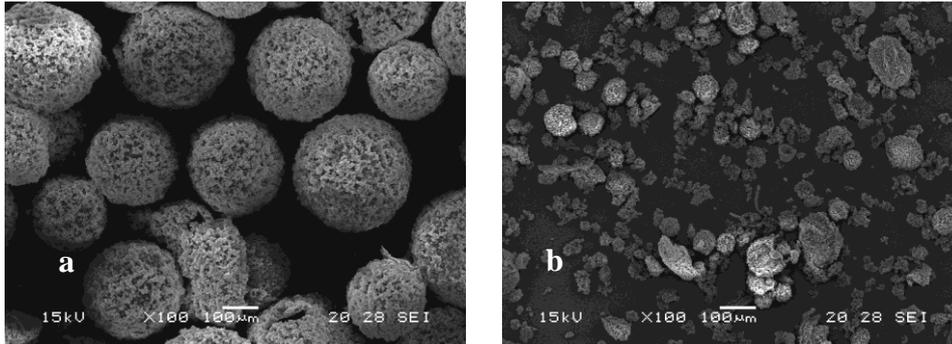
Las microcápsulas obtenidas se caracterizaron mediante:

*Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)*: En el equipo JEOL JSM 6460 LV se estudió la morfología superficial, la estructura del recubrimiento de PUF y se determinó la curva de distribución de tamaños con el programa Image Pro Plus.

*Análisis termogravimétrico (TGA)*: Desde temperatura ambiente hasta 800 °C, a 10 °C/min en atmósfera de N<sub>2</sub> en el equipo TGA-DTGA Shimadzu 50.

## Resultados

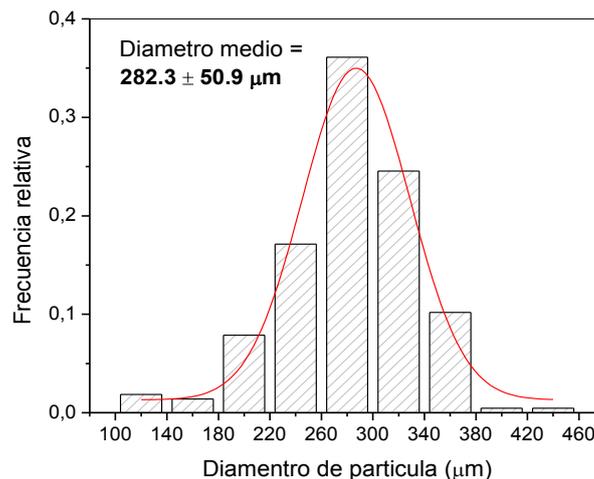
Se estudiaron 3 velocidades de agitación: 300 rpm (Muestra A), 450 rpm (Muestra B) y 600 rpm (Muestra C).



**Figura 1.** Micrografías SEM de: a) Muestra B, b) Muestra C.

En el caso A, no se obtuvieron microcápsulas sino aglomerados de PUF. Esto podría deberse a que la agitación no fue suficiente para estabilizar la emulsión. En el caso B (**Figura 1a**), se generaron microcápsulas esféricas y regulares. Por último en la **Figura 1b** se observa que el aumento en la velocidad de agitación produjo cápsulas más pequeñas e irregulares, con bajo rendimiento.

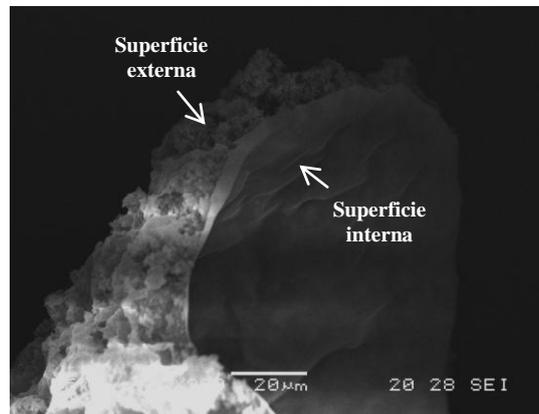
Se estudió la distribución de tamaños de la Muestra B, a partir de 220 mediciones de las micrografías SEM (**Figura 2**) y se observó una distribución normal. En base a la curva se determinaron el diámetro promedio y la desviación estándar que fueron 282.3  $\mu\text{m}$  y 50.9  $\mu\text{m}$  respectivamente.



**Figura 2.** Distribución de tamaños de la Muestra B.

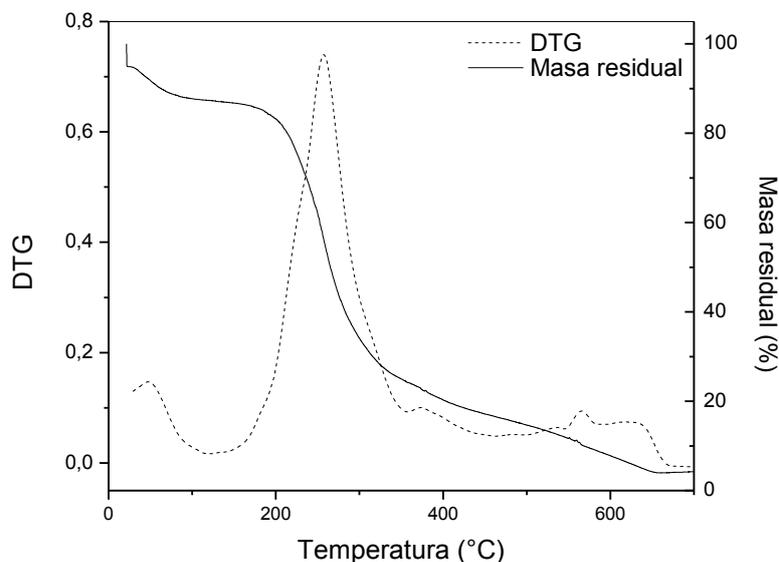
También se estudió la morfología de la superficie de las microcápsulas (**Figura 3**). La superficie interna es lisa, mientras que la superficie externa es porosa y rugosa. Primero se forman pre-polímeros de PUF con bajo peso molecular solubles en la fase acuosa. A medida que aumenta su peso, se vuelven insolubles y depositan en la interfase agua-DCDP, generando una superficie lisa y poco porosa. Con el avance de

la reacción se forman nanopartículas de PUF con alto peso que forman agregados y se depositan en las gotas de DCPD, generando una superficie externa rugosa y porosa [4].



**Figura 3.** Micrografía SEM de una microcápsula rota.

La estabilidad térmica de las microcápsulas es importante para su futura aplicación en materiales compuestos. En la **Figura 4** se observa el termograma de las microcápsulas de la muestra B. Se distinguen dos estadios [5]; entre 180 °C y 245 °C, se produce la ruptura del recubrimiento de PUF debido a un exceso de presión interna, causando la evaporación del DCPD; al incrementar la temperatura, entre 245 °C y 400 °C, se produce la descomposición del PUF.



**Figura 4.** Termograma de la muestra B.

### Conclusiones

Se sintetizaron microcápsulas de poli(urea-formaldehído) con dicitlopentadieno en su interior, mediante polimerización in situ en una emulsión de aceite en agua. Se observó que el diámetro de las microcápsulas está críticamente influenciado por la velocidad de agitación. A 300 rpm no se estabilizó la emulsión, no se obtuvieron microcápsulas sino aglomerados de PUF. Por encima de 450 rpm, se obtuvo una emulsión más fina y el diámetro medio de microcápsulas fue menor, así como la calidad de las cápsulas obtenidas. Por lo tanto, los mejores resultados se observaron para la muestra B, con microcápsulas esféricas y regulares con una distribución de tamaños estrecha y normal.

## **Referencias**

1. Caprile C, Sala G, Buzzi A. *J Reinf Plast Comp*, 1996, 15: 673-691.
2. Brown E.N., Kessler M.R., Sottos N.R. y White S.R. (2003). *J. of Microencapsulation*, 20, 719–730
3. Rule J.D., Brown E.N., Sottos N.R., White S.R., Moore J.S. (2005). *Adv. Mater.*, 17, 205–8.
4. Fan, C.F.; Zhou X. (2008). *Polymers for Advanced Technologies*, 20, 934-9.
5. Wang R., Li H., Hu H., He X., Liu W. (2009). *Journal of Applied Polymer Science*, 113, 1501–6.