

RECUBRIMIENTOS POLIMÉRICOS AUTORREPARABLES BASADOS EN VITRÍMEROS EPOXI-ÁCIDO

Byrne Prudente, Tomas¹; Cuellar, Ingrith¹; Altuna, Facundo Ignacio^{1,2}; Hoppe, Cristina Elena^{1,2}

1 Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), CONICET – UNMdP, Buenos Aires, Argentina.

2 Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.

tomas.byrne@intema.gob.ar

PALABRAS CLAVE: Vitrímero, recubrimiento, polímero, autorreparable.

SELF-HEALING POLYMER COATINGS BASED ON EPOXY-ACID VITRIMERS

KEYWORDS: Vitrimers, coating, polymer, self-healing.

El diseño de materiales ha visto un considerable aumento en el número de estrategias de síntesis de polímeros capaces de repararse en respuesta a un daño [1]. Esta búsqueda surgió impulsada por los numerosos ejemplos de autorreparación que existen en la naturaleza y porque la mejora en las propiedades, como herramienta para alargar la vida útil en servicio de una pieza o de sus películas protectoras, presentan un límite práctico. El interés en los polímeros termorrígidos autorreparables basados en enlaces covalentes dinámicos, denominados “vitrímeros”, experimentó un crecimiento exponencial a partir del desarrollo de resinas epoxi entrecruzadas con poli ácidos carboxílicos, reportado inicialmente por Leibler y col. [2]. La reacción de un grupo epoxi con un ácido carboxílico origina un éster con un hidroxilo (OH) en posición beta. Estos grupos pueden ser aprovechados para producir reacciones de intercambio (transesterificaciones, entre un éster de una cadena y el OH de otra cadena) activadas térmicamente, en presencia de un catalizador adecuado [2]-[4]. Las reacciones de intercambio modifican la topología de la red polimérica, aunque mantienen en todo momento del proceso la misma densidad de entrecruzamiento, al menos teóricamente. Los vitrímeros epoxi comparten propiedades con las redes epoxi tradicionales, como su excelente resistencia a solventes y buenas propiedades mecánicas, aunque tienen la ventaja adicional de ser autorreparables, reprocesables e incluso reciclables. Al igual que las redes epoxi convencionales, los vitrímeros epoxi-ácido son candidatos ideales para la generación de recubrimientos. Sin embargo, en este caso, las características de adaptabilidad de la red les dan una importante ventaja adicional respecto a sus análogos clásicos: la posibilidad de reparación activada, útil en la prolongación de la vida en servicio y eficaz a la hora de disminuir el gasto asociado a la re-aplicación y mantenimiento de estas películas protectoras. Para generar un recubrimiento vitrimérico, potencialmente procesable por técnicas escalables tales como spray drying, dip coating o spin coating, debe partirse de una solución de viscosidad adecuada. En sistemas epoxi convencionales esto se logra partiendo de una solución de los monómeros y generando el entrecruzamiento posteriormente a la generación de la película. Sin embargo, la adaptabilidad de la química epoxi-ácido permite una nueva estrategia: partir de una solución de un polímero termoplástico que, a través de reacciones posteriores de transesterificación, pueda entrecruzarse parcial o totalmente utilizando tratamientos térmicos moderados [5]. Esto tiene la ventaja de que el

recubrimiento ya formado no contiene especies volátiles y se comporta como un material polimérico terminado, que incluso podría utilizarse sin necesidad de ningún tratamiento posterior. Por supuesto, el tratamiento térmico (TT) subsecuente mejorará las propiedades de resistencia de la película obtenida.

En el presente trabajo, se propone desarrollar un material capaz de utilizarse como recubrimiento polimérico y cuyo comportamiento, en una primera etapa, es análogo al de un polímero termoplástico, mientras que en una segunda etapa puede transformarse en una red tridimensional autorreparable. Para lograr esto, se empleó una resina comercial basada en diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) y ácido glutárico (GA) en relación estequiométrica, con la presencia del catalizador 1-metilimidazol (1MI). El tratamiento térmico fue segmentado en dos etapas i) generación de cadenas lineales por TT a 100°C durante 45 min, ii) generación de la red por TT de 2 horas a 160°C. La evolución de la conversión de grupos epoxi se siguió por FT-NIR mientras que la conversión de los ácidos en ésteres se determinó empleando FTIR en el rango medio. El material en estado termoplástico fue disuelto utilizando dimetilformamida (DMF). Como prueba inicial se utilizó drop casting para generar el recubrimiento sobre portaobjetos de vidrio. Luego de la evaporación del solvente se procedió con la segunda etapa de TT para generar la red entrecruzada. Actualmente, se está llevando a cabo la aplicación del recubrimiento mediante técnicas de spin coating y dip coating, lo que permitirá, caracterizar su espesor y topografía utilizando un perfilómetro. Se analizará también, el proceso de mojado/demorado al ponerlo en contacto con diferentes líquidos a través del uso de un goniómetro. La autorreparabilidad del recubrimiento se estudiará por técnicas de rayado.



Figura 1. Izq. Recubrimiento vitrimérico en etapa termoplástica. Der. Recubrimiento en etapa correspondiente a red entrecruzada. Se utilizó la técnica de drop casting.

Como conclusión, se obtuvieron recubrimientos poliméricos (Figura 1) basados en vitrímeros epoxi-ácido utilizando técnicas de procesamiento en solución. La posibilidad de separar la etapa de reacción epoxi-ácido de

la de transesterificación permitió partir de soluciones del polímero lineal y entrecruzarlo en una etapa post-aplicación. Se encuentra en curso el análisis de reparabilidad activada de manera remota en sistemas análogos modificados con agentes fototérmicos.

REFERENCIAS

- [1] Van Zee, N.J.; Nicolay, R., (2020). Vitrimers: Permanently crosslinked polymers with dynamic network topology, *Progress in Polymer Science*, (104), 233-242
- [2] Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; et al. (2011). Silica-like malleable materials from permanent organic networks, *Science* (334), 965-968.

- [3] Altuna, F.I., Hoppe, C. E., Williams, R.J.J. (2016). Shape memory epoxy vitrimers based on DGEBA crosslinked with dicarboxylic acids and their blends with citric acid, *RSC Adv*, (6), 88647-88655
- [4] Altuna, F.I., Hoppe, C. E., Williams, R.J.J. (2019). Epoxy vitrimers with a covalently bonded tertiary amine as catalyst of the transesterification reaction, *European Polymer Journal*, (113), 297-304
- [5] Altuna, F.I., Hoppe, C. E., Williams, R.J.J. (2018). Epoxy vitrimers: The effect of transesterification reactions on the network structure, *Polymers*, (10), 43-59.