VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

Recubrimientos de poliuretano modificados con β-ciclodextrina y ZnO para la protección de superficies

Polyurethane coating modified with β-cyclodextrin and ZnO for surface protection

Juan Camilo Posso Garzón[1], Héctor Apolo González Torres, Ariadna Rebeca Camacho Kraulles, Luis Daniel Miramontes Espinoza, Rosalba Fuentes Ramírez, David Contreras López[2*]

[1]Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad del Valle, Ciudad Universitaria Meléndez, Edificio E27, Calle 13 No. 100-00, Cali, Colombia.
[2]Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n, Guanajuato, Gto., 36050, México *david.contreras@ugto.mx

Resumen

El desarrollo de recubrimientos sostenibles ha impulsado el uso de poliuretanos base agua (PUBA) debido a sus bajas emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC's por sus siglas en ingles) y a la posibilidad de modificar sus propiedades mediante distintos aditivos. En este trabajo se sintetizaron formulaciones de poliuretano con β-ciclodextrina (β-CD) en concentraciones de 0, 1, 2, 3 y 4 % w/w, empleando una formulación de referencia extendida con 1,4-butanodiol.

Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante FTIR, pruebas de adhesión y dureza, colorimetría después de exposición a radiación UV, así como mediciones de viscosidad y densidad. Los espectros FTIR permitieron identificar los grupos funcionales característicos del poliuretano y comprobar la ausencia de la banda asociada con grupos isocianato libres.

La incorporación de β-CD modificó el comportamiento físico de las formulaciones, principalmente su viscosidad, adhesión y respuesta cromática. Las muestras con 3 y 4 % de β-CD presentaron los mejores resultados de adhesión sobre madera, vidrio y acero, alcanzando clasificaciones de hasta 5B (excelente adhesión). También se observaron cambios de color dependientes de la concentración de β-CD y del tiempo de exposición a radiación UV.

De manera complementaria, se realizaron pruebas preliminares en medio corrosivo con formulaciones que contenían nanopartículas de ZnO, observándose una menor degradación superficial. En conjunto, los resultados muestran que la β-CD influye en la estructura, la adhesión, el comportamiento reológico y la respuesta frente a radiación UV de los recubrimientos de poliuretano, mientras que el ZnO presenta potencial como refuerzo para mejorar su desempeño protector.

Palabras clave: Poliuretano base agua, β-ciclodextrina, nanopartículas de ZnO, corrosión, adhesividad, colorimetría UV.

Antecedentes

En la actualidad, los materiales poliméricos son fundamentales debido a su versatilidad, ligereza y propiedades mecánicas, aunque la mayoría de los plásticos convencionales suelen presentar una vida útil reducida al ser expuestos a agresiones ambientales que alteran su desempeño. Ante esta problemática, los poliuretanos base agua (WPU) han cobrado relevancia como una alternativa sostenible debido a sus bajas emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV), baja toxicidad y carácter no inflamable (Mucci et al., 2023). Químicamente, los poliuretanos permiten ajustar la relación entre sus segmentos blandos (polioles) y rígidos (diisocianatos) para transformar sus propiedades, logrando obtener materiales con una naturaleza semiflexible. Esta característica es fundamental para recubrimientos que requieren un equilibrio entre elasticidad y resistencia, y se valida mediante pruebas de dureza ASTM D2240 tipo A, donde se mide la resistencia en polímeros suaves o elásticos con espesores mínimos de 6.0 mm y a 12.0 mm de los bordes, registrable en muestras de hasta 3 capas con un 1± 0.1 segundos tras el contacto.

VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

Para optimizar el desempeño de estos recubrimientos, se ha explorado la modificación de su arquitectura molecular mediante agentes de entrecruzamiento funcionales. La β-ciclodextrina (β-CD), una molécula cíclica rígida en grupos hidroxilo, actúa como un agente de entrecruzamiento físico que promueve una estructura de red interconectada mediante la formación masiva de enlaces de hidrógeno (Pharmatech, 2024). Estudios previos y observaciones experimentales indican que esta densa red de interacciones secundarias no solo mejora la cohesión del material, sino que influye drásticamente en la cinética de formación de la película, logrando tiempos de solidificación significativamente más rápidos que los obtenidos con extensores de cadena lineal convencionales, como el 1,4-butanodiol (BDO).

Complementariamente, la incorporación de nanopartículas inorgánicas en la etapa final de la formulación permite potenciar la durabilidad química del sistema. El uso de nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) ofrece una barrera física mejorada que incrementa la resistencia a la corrosión en medios altamente agresivos, como soluciones de ácido nítrico (NHO3). De este modo, la combinación de una matriz de WPU modificada con β-CD y el refuerzo posterior con ZnO representa una estrategia eficaz para la obtención de recubrimientos industriales que reúnan una adhesión sobresaliente, integridad mecánica semiflexible y una alta protección anticorrosiva.

Metodología

Obtención de poliuretano base agua

La síntesis del poliuretano base agua (PUBA) se realizó en un reactor de tres bocas empleando 14.25 g total de policaprolactona diol (PCL 2000) y diisocianato de isoforona (IPDI), manteniendo una relación molar NCO/OH de 1.10. La cantidad de IPDI se ajustó para cada formulación (0, 1, 2, 3 y 4 % w/w de β-CD), para favorecer la formación del prepolímero y obtener dispersiones acuosas estables. La reacción se llevó a cabo bajo agitación constante de aproximadamente 700 rpm y en atmósfera de nitrógeno para minimizar la presencia de humedad, para minimizar reacciones secundarias de los grupos isocianato. Una vez homogeneizada la mezcla, se incorporó la β-ciclodextrina (β-CD), previamente disuelta con el mínimo de dimetilsulfóxido (DMSO), dejando homogeneizar por 30 minutos. Posteriormente, se adicionaron tres gotas de dilaurato de dibutilestaño (DBTDL) como catalizador y la reacción se mantuvo durante 2 h a 75 °C para obtener un prepolímero con grupos isocianato terminales. Posteriormente, se adicionó una solución de 2.4 g de ácido dimetilolpropiónico (DMPA) en 30 mL de acetona y la mezcla se mantuvo durante 2 h adicionales a 75 °C para incorporar grupos carboxilo al prepolímero. A continuación, se agregaron 0.64 mL de 2-hidroxietil acrilato (HEA) y la reacción continuó durante 1 h a 75 °C para consumir los grupos isocianato remanentes. Finalmente, se adicionaron 2.5 mL de trietilamina (TEA) como agente neutralizante y la mezcla se mantuvo durante 30 min a la misma temperatura. Antes de la emulsificación, la acetona se eliminó por evaporación. Adicionalmente, se añadió agua destilada gota a gota bajo agitación a 60 °C (47.0 g para 0% de β-CD, 50.0 g para 1%, 47.0 g para 2%, 51.7 g para 3% y 47.5 g para 4%), incrementando la velocidad de agitación hasta aproximadamente 1000 rpm para favorecer la formación de la dispersión acuosa. Como resultado se obtuvo un poliuretano base agua con un contenido de sólidos cercano al 30% en peso (ver **Figura 1**).

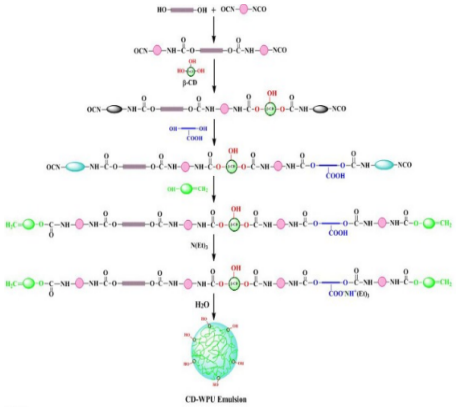


Figura 1. Esquema de la ruta de síntesis del WPU modificado con β-CD

Síntesis de nanopartículas de óxido de zinc

Se preparó una solución al 0.8% de acetato de zinc di-hidratado en 400 mL de isopropanol. De manera simultánea, se preparó una solución al 0.5 M de hidróxido de sodio en 50 mL de isopropanol. Se colocó la solución de acetato en un matraz Erlenmeyer y se añadió agitación magnética a 600 rpm. Se añadió la solución de hidróxido de sodio gota a gota con ayuda de una bureta mientras se mantenía la agitación hasta que el pH de la solución alcanzó el 9. Una vez alcanzado el pH, el matraz se colocó en un baño precalentado a 60°C manteniendo la agitación a 600 rpm durante 1 hora. Finalizando el tiempo de reacción se dejó enfriar el matraz antes de sumergirlo en un baño de agua fría con la finalidad de que no hubiera un choque de térmico. Se transfirió la suspensión a tubos Falcon de 15 mL, los cuales se centrifugaron a 4500 rpm durante 30 min para separar las nanopartículas de la fase liquida. Después de la centrifugación se decantó el líquido sobrenadante y se recuperaron las nanopartículas de los tubos con una espátula. Las nanopartículas se transfirieron a un crisol y se colocaron en un horno de convección a 60°C durante 12 horas para eliminar restos de solvente y humedad. Finalmente, se les realizó una molienda a las nanopartículas en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino y homogéneo (ver **Figura 2**).

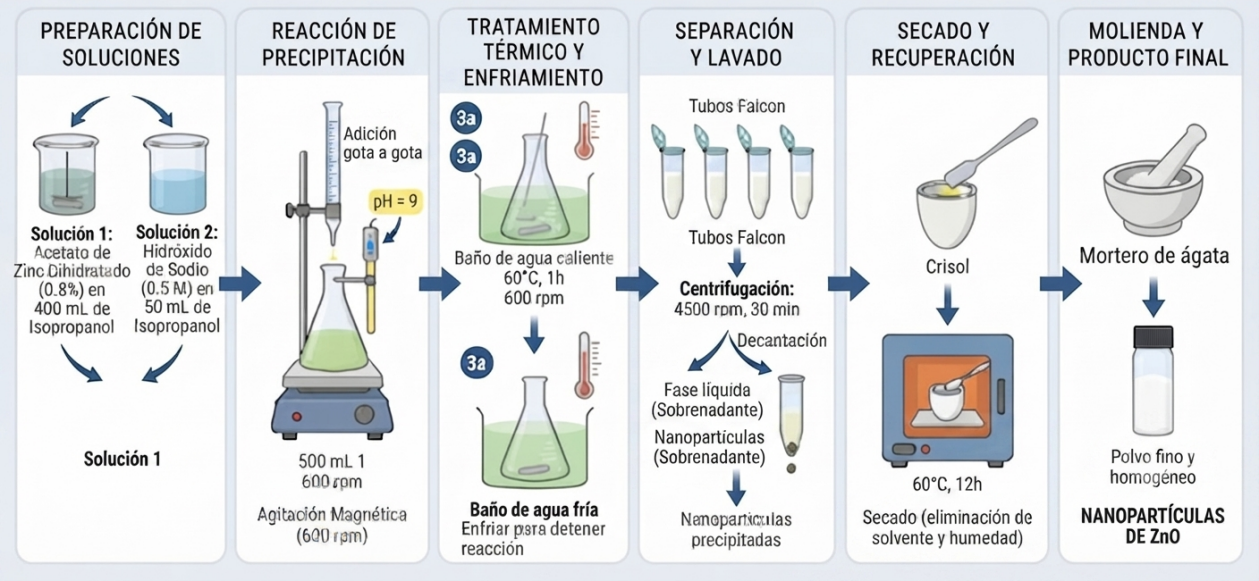


Figura 2. Diagrama de flujo de proceso de síntesis de nanopartículas de óxido de zinc.

Preparación de películas para caracterización

Un extracto de la fase orgánica recuperada de las diferentes concentraciones de β-CD se disolvió en acetona para obtener una solución con apariencia gelatinosa. La solución se sometió a secado en placas de acero con recubrimiento, madera y vidrio por 24 h para obtener una película endurecida.

Espectroscopia infrarroja

La caracterización química de las muestras se realizó mediante una espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Una vez preparadas las películas sobre el sustrato de vidrio se colocaron sobre el cristal de diamante del accesorio de reflectancia total atenuada (ATR). Una vez colocada la muestra se utilizó el software para obtener y almacenar los datos del espectro para posteriormente analizar e identificar los grupos funcionales presentes en el polímero.

VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

Pruebas de adhesividad

Para realizar esta prueba se prepararon las películas sobre los diferentes sustratos con un espesor menor a 50 µm. La prueba de adhesividad se realizó siguiendo la norma ASTM D3359-17, Método B (ensayo de corte en rejilla). Para ello se hicieron seis cortes horizontales y seis cortes perpendiculares con una separación de 1 mm entre ellos, formando una rejilla sobre la superficie del recubrimiento. Posteriormente se colocó la cinta adhesiva tipo masking tape de uso comercial sobre la zona de corte ejerciendo presión para asegurar el contacto con la superficie de la película, enseguida se retiró mediante un movimiento uniforme desde un extremo libre. Por último, se observó la cantidad de material adherido a la cinta y el remanente en la superficie del sustrato. Se realizó evaluación duplicada por cada sustrato.

Medición colorimétrica

Para la caracterización colorimétrica, las películas fueron preparadas sobre sustratos de madera y acero. Después las placas fueron puestas sobre una superficie plana para ser expuestas a radiación UV mediante una lámpara de luz ultravioleta comercial a temperatura ambiente. Se evaluó el cambio de color usando un colorímetro de la marca Linshang modelo LS171, mediante el espacio de color CIELAB y el cálculo de a diferencia de color ΔE*ab, para los sustratos de vidrio las mediciones se realizaron después de 1, 2, 19, 22 y 26 horas de exposición a radiación UV y para los sustratos de madera se realizaron cada 1, 14,17 y 23 horas.

Pruebas de dureza

Para la caracterización de dureza, las películas fueron preparadas sobre sustratos de acero. Estas placas se colocaron sobre una superficie plana y rígida para después realizar la medición tomando la norma ASTM D2240, tipo A, tomando un espesor de película de 6.0 mm. La lectura se realizó en intervalos de 1± 0.1 segundos tras el contacto, con mediciones separadas por 6.0 mm de los bordes.

Pruebas de corrosión

Para las pruebas de corrosión se evaluaron en dos condiciones experimentales, la primera prueba corresponde al sustrato de acero con el recubrimiento, sin incorporación de nanopartículas de óxido de zinc (ZnO); mientras que la segunda prueba se realizó con el sustrato recubierto con el polímero con nanopartículas de óxido de zinc. Para la evaluación se preparó 500 mL de una solución al 2 M de ácido nítrico en agua destilada como solvente para cada experimento. En vasos de precipitado se colocaron los sustratos y se añadió la solución de ácido hasta cubrir las muestras. Los sustratos se mantuvieron en inmersión durante 48 horas para la primera prueba y 96 horas para la segunda prueba.

Pruebas de viscosidad.

El comportamiento reológico de las formulaciones se evaluó mediante la determinación de su viscosidad, empleando un viscosímetro rotacional Scientific® VE-85 para estandarizar los ensayos y permitir una correlación directa con los resultados de picnometría, se prepararon volúmenes de muestra de 25 mL, consistentes en diluciones de 1 g de matriz polimérica en acetona para cada nivel de contenido de β-CD (0%, 1%, 2%, 3% y 4%). Todas las mediciones se llevaron a cabo a una temperatura constante de 25 °C. Para los ensayos se utilizó el husillo de mayor diámetro disponible, cuyas dimensiones son próximas al diámetro interno de un tubo Falcon de 15 mL. El procedimiento consistió en dejar operar el viscosímetro hasta alcanzar un tiempo de estabilización en el que el valor de la lectura fuera constante. Se realizaron dos lecturas consecutivas sobre la misma muestra estabilizada para asegurar la consistencia del registro. Las mediciones se efectuaron ajustando la velocidad de rotación según la muestra: 60.0 rpm para el solvente puro y las concentraciones de 0% y 1%, y 30.0 rpm para las formulaciones con 2%, 3% y 4% de β-CD. El registro de estos valores permitió caracterizar la resistencia al flujo de las soluciones resultantes, lo cual es una propiedad crítica que dicta el nivel de nivelación y la calidad final de la película formada.

Pruebas de densidad

La caracterización física de las muestras se completó mediante la determinación de la densidad de las diluciones de los recubrimientos empleando un picnómetro de 25 mL equipado con un tapón de silicona. Previo al pesaje, el instrumento fue sometido a un proceso de secado en horno para garantizar la eliminación total de humedad residual. De manera simultánea, se pesó 1 g de cada una de las formulaciones sintetizadas (con concentraciones del 0%, 1%, 2%, 3% y 4% de β-CD) y se procedió a su dilución en 25 mL de acetona, manteniendo el sistema a una temperatura constante de 25 °C. Utilizando una balanza analítica, se registró el peso del picnómetro vacío para su calibración, y posteriormente con cada una de las diluciones preparadas. La masa neta de la muestra se obtuvo por diferencia de pesaje respecto al recipiente vacío, permitiendo calcular finalmente la densidad de la solución (1 g de muestra en 25 mL de acetona) a partir de la relación entre el peso obtenido y el volumen del picnómetro.

Resultados

Obtención PU

Durante la síntesis se mantuvieron constantes las condiciones de reacción para las formulaciones con diferentes contenidos de β-ciclodextrina en el reactor que se muestra en la **Figura 3**. Después de la neutralización y durante la adición de agua, se observó un aumento considerable de la viscosidad, acompañado de separación de fases y dificultad para obtener una dispersión homogénea mostrado en la **Figura 4**. Este comportamiento se presentó tanto en la formulación de referencia como en las muestras modificadas con β-ciclodextrina. El agua puede reaccionar con los grupos NCO para formar ácido carbónico, el cual se descompone en aminas y dióxido de carbono; posteriormente, las aminas reaccionan con otros grupos isocianato y generan enlaces urea. Estas reacciones consumen grupos NCO y pueden aumentar la viscosidad del sistema o modificar la estructura del prepolímero. Para reducir este efecto, los reactivos se secaron previamente, se almacenaron con material desecante y las síntesis se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno. A pesar de estas medidas, la separación de fases persistió, por lo que el comportamiento observado no puede atribuirse únicamente a la humedad o en su defecto, disminuir la cantidad del poliol para que se dé la formación del polímero deseado. También influyo la elevada viscosidad del prepolímero, el grado de neutralización del DMPA, la velocidad de adición del agua, la agitación y las interacciones generadas por la β-ciclodextrina. Aunque no se obtuvo una dispersión acuosa estable, si fue posible recuperar la fase polimérica y preparar películas para su caracterización. Por esta razón, los resultados posteriores corresponden principalmente a las propiedades de las películas recuperadas de poliuretano base agua.

Espectroscopia infrarroja



Figura 3. Reactor instalado para la obtención del PUBA.



Figura 4. Resultados de polímero con diferentes porcentajes de β-CD.

Los espectros obtenidos permitieron identificar los principales grupos funcionales presentes en las muestras:

En la **figura 5** podemos observar las principales señales alargamiento de -CH_2- de IPDI y PCL en 2980 cm^{-1}, en 3450 cm-1 señales de alargamiento de enlaces del grupo -OH, en 1740 cm^{-1} se observan señales asociadas al estiramiento

de enlaces C=O, en 1520 cm^{-1} se localizan señales referentes a la deformación del grupo NH característico del grupo uretano y puede verse una última señal alrededor de 1100 cm^{-1} relacionada con el estiramiento de enlaces -C-O-C- presente en el PCL.

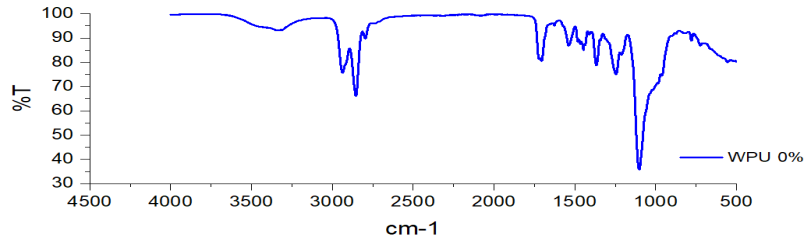


Figura 5. Espectro FTIR de la muestra de WPU con 0% de β-CD

En la **figura 6** se puede observar una señal sobresaliente a los espectros de IPDI y de PCL referente al estriramiento del enlace -CH_2- en 2950 cm^{-1}, aunado a que en 1750 cm^{-1} se observa una señal asociada al estiramiento de enlaces C=O de PCL, sumado a eso alrededor de 3450 cm^{-1} se ve una pequeña señal de los alargamientos de enlace del grupo -OH de PCL, de la molécula de β-CD tenemos señales en 2880 cm^{-1} de los alargamientos de -CH_2- y en alrededor de 1030 cm^{-1} una señal de estiramiento de enlaces -C-O-C-. Por último, en 1500 cm^{-1} tenemos deformaciones del grupo NH del grupo uretano.

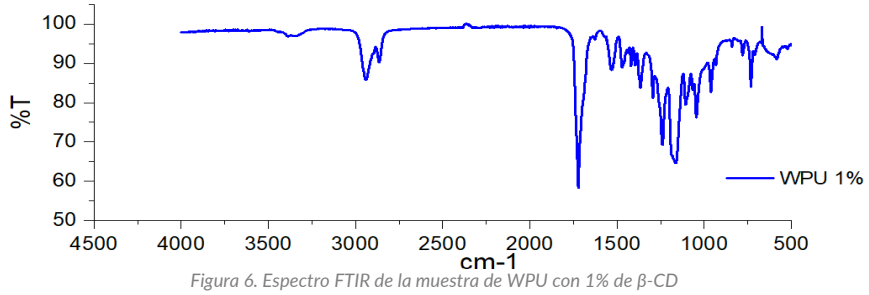


Figura 6. Espectro FTIR de la muestra de WPU con 1% de β-CD

En la **figura 7** se puede apreciar una señal en 3300 cm^{-1} asociadas al alargamiento de enlaces -OH de β-CD, en 2800 cm^{-1} tenemos señales de alargamiento de enlaces -CH2- de IPDI y PCL, en 1000 cm^{-1} se puede ver una pequeña señal que se refiere al estiramiento de enlaces -C-O-C- de β-CD, en 2980 cm^{-1} tenemos señales correspondientes a alargamientos de enlaces -CH_2- de PCL y IPDI, en 1700 cm^{-1} señales asociadas al estiramiento de enlaces C=O, por último, en 1530 cm^{-1} una señal de deformación de los grupos NH del grupo uretano.

VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

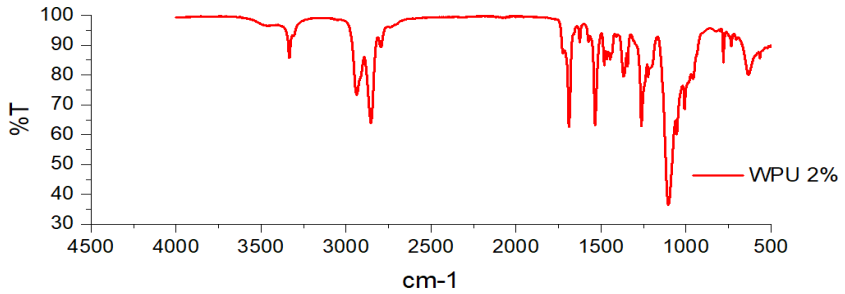


Figura 7. Espectro FTIR de la muestra de WPU con 2% de β-CD

En la **figura 8** se puede observar una señal en 1510 cm^{-1} la señal característica de la deformación del NH del grupo uretano, en 1690 cm^{-1} una señal asociada al alargamiento de los enlaces C=O de PCL, tenemos en 2980 cm^{-1} señales asociadas a los estiramientos de -CH_2- de PCL y de IPDI, a su vez en 3400 cm^{-1} una señal de alargamiento del grupo -OH de PCL y de β-CD, por último, se puede ver una banda alrededor de 1100 cm^{-1} referente al estiramiento de enlaces -C-O-C- de β-CD.

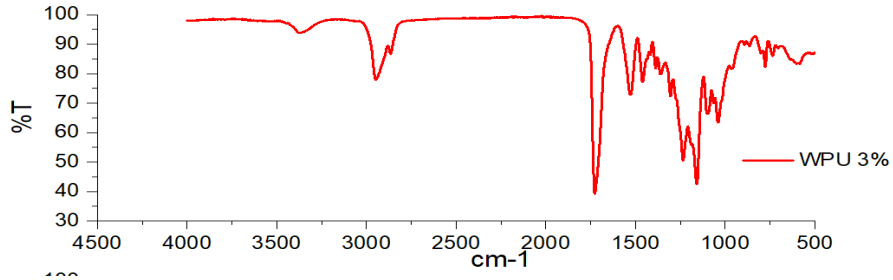


Figura 8. Espectro FTIR de la muestra de WPU con 3% de β-CD

En la figura 9 se pueden observar las señales características de β-CD, PCL, IPDI y poliuretano; en 3300 cm^{-1} se identifican señales asociadas a los alargamientos del grupo -OH de β-CD y de PCL, a su vez se pueden ver bandas entre 2800 y 2950 cm^{-1} referentes a los alargamientos de enlaces -CH_2- de β-CD y de IPDI, además, se muestra una banda en 1050 cm^{-1} de los enlaces de -C-O-C- de β-CD, en 1740 cm^{-1} se ve una banda relacionada con los estiramientos de los enlaces C=O de PCL y por último, se observa una banda característica en 1510 cm^{-1} de la deformación del grupo NH del grupo uretano.

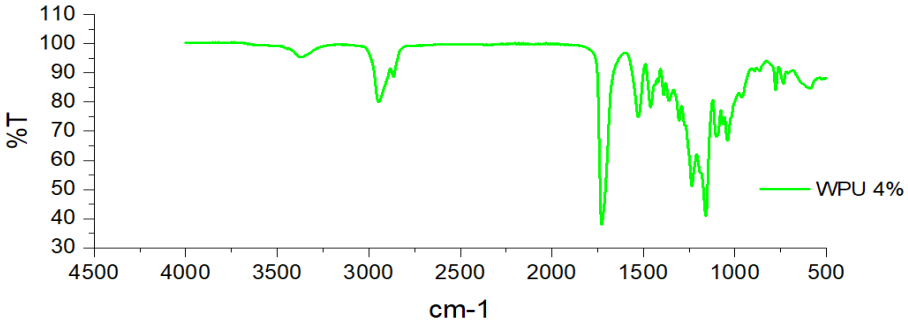


Figura 9. Espectro FTIR de la muestra de WPU con 4% de β-CD

VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

Como se logró observar una de las bandas características de IPDI que se encuentra alrededor de 2260 cm^{-1}, no se encuentra en nuestros espectros, lo que nos sugiere que los grupos -N=C=O de la IPDI fueron consumidos durante la reacción de formación del poliuretano favoreciendo de esa manera su formación.

Pruebas de adherencia

Una vez realizadas las pruebas de adhesión siguiendo los pasos de la norma ASTM D3359-17 bajo el método B, se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 1. *Resultados prueba WPU por porcentaje de β-CD*

Material	No. Lamina	Adhesión				
Porcentaje β-CD	--	0%	1%	2%	3%	4%
Madera	1	3B	3B	3B	5B	1B
Madera	2	4B	4B	4B	4B	4B
Vidrio	1	0B	2B	0B	5B	5B
Vidrio	2	4B	1B	0B	4B	4B
Acero con recubrimiento	1	0B	2B	1B	3B	4B
Acero con recubrimiento	2	1B	2B	0B	4B	5B

En base a la **tabla 1** se observa que la primera prueba de 0% de β-CD, la muestra contiene humedad para el caso del vidrio, por lo cual fue clasificada como 0B. Continuando con la prueba de 1% de β-CD las placas de vidrio y acero presentaron complejidad para adherirse completamente, debido a que existían partes en las que el secado era completo, mientras que otras se desprendían con la manipulación del material. Continuando con los materiales que contenían el 2% de β-CD, la madera obtuvo la mejor puntuación de adhesividad, mientras que, en los otros materiales (con secado uniforme) después de realizar la prueba, se desprendía gran parte del polímero. De todos los porcentajes de polímero con β-CD analizados, el que tiene 3% es el que mejor presento adherencia, obteniendo un promedio de 5B en los materiales.

Como se puede observar en las **figuras 10 y 11**, los recubrimientos con contenidos de β-ciclodextrina inferiores al 3 % presentaron una menor adhesión. Este comportamiento puede atribuirse a que una menor cantidad de β-ciclodextrina reduce el número de grupos hidroxilo disponibles para establecer puentes de hidrógeno e interacciones intermoleculares con los grupos uretano del polímero y con la superficie del sustrato. Como consecuencia, la cohesión interna del recubrimiento y la adhesión interfacial disminuyen, favoreciendo el desprendimiento durante el ensayo ASTM D3359. En cambio, al incrementar el contenido de β-ciclodextrina, aumenta la densidad de estas interacciones, dando lugar a una red polimérica más cohesionada y estable, lo que mejora la resistencia al desprendimiento y, por tanto, la adhesión del recubrimiento.



Figura 10. Cortes a las pruebas de vidrio y madera antes de la aplicación de la cinta



Figura 11. Cortes a las pruebas de acero con recubrimiento después de la aplicación de la cinta

Pruebas de colorimetría

La **tabla 2** presenta las coordenadas colorimétricas obtenidas mediante el colorímetro Linshang LS171. Los datos obtenidos corresponden a L* (luminosidad), a* (componente cromático verde-rojo), b* (componente cromático azul-amarillo), C*(croma) y h (ángulo de tono), los cuales fueron organizados de acuerdo con la concentración de β-CD y el tiempo de exposición a radiación UV. De manera análoga a las placas de acero, se organizaron los datos de color CIELAB de acuerdo con su concentración de β-CD y el tiempo de exposición a radiación UV.

***Tabla 2**. Parámetros colorimétricos CIELAB de placas de acero recubiertas con WPU y expuestas a radiación UV*

Metal												
%B-CD	tiempo (h)	L* (Standard)	a* (Standard)	b* (Standard)	C* (Standard)	h (Standard)	L* (Sample)	a* (Sample)	b* (Sample)	C* (Sample)	h (Sample)	Delta E*ab
0	1	73.1	-0.15	-1.43	1.43	264	37.27	-0.2	-2.23	2.23	264.8	35.84
1							34.83	0.07	-1.62	1.62	272.4	38.27
2							77.89	-0.06	-1.76	1.76	268	4.8
3							64.34	-0.04	-0.97	0.97	267.6	8.78
4							29.34	1.34	-0.66	1.49	333.7	43.78
0	2	67.82	-0.04	-1.7	1.7	268.6	67.82	-0.04	-1.7	1.7	268.6	0
1							36.56	-0.1	-4.01	4.01	268.5	31.35
2							61.45	-0.04	-2.98	2.98	269.2	6.5
3							35.37	0.64	-1.58	1.7	292	32.46
4							17.68	-0.45	-2.43	2.47	259.5	50.15
0	19	74.13	0.02	-1.31	1.31	270.8	74.27	0.01	-1.3	1.3	270.4	0.14
1							35.85	0.36	-2.03	2.06	280	38.29
2							34.76	1.39	-2.63	2.97	297.8	39.42
3							27.73	0.84	-1.21	1.47	304.7	46.41
4							19.95	1.87	0.22	1.88	6.7	54.23
0	22	73.08	-0.13	-1.12	1.12	263.3	72.36	0.6	-0.19	0.62	342.4	1.38
1							39.67	0.9	1.4	1.66	57.2	33.52
2							30.15	0.5	-0.74	0.89	304	42.94
3							31.39	0.82	-0.78	1.13	316.4	41.7
4							20	1.93	-0.12	1.93	356.4	53.13
0	26	74.31	0.12	-0.41	0.42	286.3	74.31	0.12	-0.41	0.42	286.3	0
1							30.81	0.41	-1.75	1.79	283.1	43.52
2							36.22	0.89	-2.56	2.71	289.1	38.16
3							30.22	0.82	-1.16	1.42	305.2	44.1
4							19.28	2.01	0.38	2.04	10.7	55.07

VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

Los valores de L*, a* y b* obtenidas para cada muestra pueden estimar la apariencia del color del recubrimiento en el espacio CIELAB, donde obtuvimos los siguientes colores.

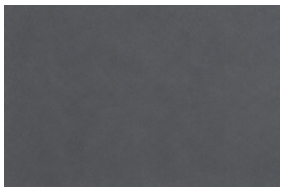


Figura 12. Color de placa de acero recubierta con WPU con 0% de β-CD, expuesto 1 hora a radicación UV

Figura 13. Color de placa de acero recubierta con WPU con 0% de β-CD, expuesto 26 horas a radicación UV



Figura 14. Color de placa de acero recubierta con WPU con 4% de β-CD, expuesto 1 hora a radicación UV



Figura 15. Color de placa de acero recubierta con WPU con 4% de β-CD, expuesto 26 horas a radicación UV

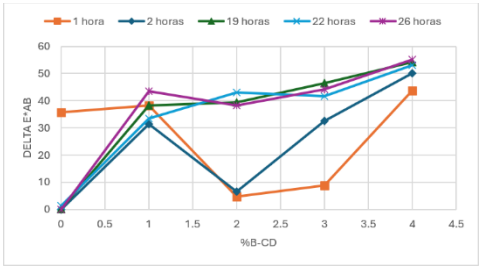


*Figura 16. Variación de la diferencia de color (ΔE*ab) de los recubrimientos de WPU sobre sustratos de acero en función de β-CD para diferentes tiempos de exposición a radiación UV*

VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

***Tabla 3**. Parámetros colorimétricos CIELAB de placas de madera recubiertas con WPU y expuestas a radiación UV*

Madera												
beta %	tiempo (h)	L* (Standard)	a* (Standard)	b* (Standard)	C* (Standard)	h (Standard)	L* (Sample)	a* (Sample)	b* (Sample)	C* (Sample)	h (Sample)	Delta E*ab
0	1	63.07	9.58	25.82	27.53	69.6	66.47	7.86	24.63	25.85	72.3	3.99
1							67.02	9.5	23.58	25.42	68	4.54
2							73.78	6.12	21.43	22.28	74	12.08
3							68.77	6.56	22.38	23.32	73.6	7.31
4							65.65	7.46	21.82	23.06	71.1	5.21
0	14	61.7	8.08	28.26	29.39	74	61.46	8.97	29.43	30.76	73	1.49
1							60.19	9.11	25.85	27.4	70.5	3.02
2							72.13	8.84	29.2	30.5	73.1	10.5
3							68.3	8.6	29.63	30.85	73.8	6.76
4							68.53	10.05	28.48	30.2	70.5	7.11
0	17	62.02	9.12	32.54	33.79	74.3	61.94	9.13	32.63	33.88	74.3	0.12
1							64.84	9.89	28.29	29.96	70.7	5.16
2							71.96	8.12	27.78	28.94	72.7	11.07
3							66.52	8.74	29.83	31.08	73.6	5.27
4							67.07	9.57	27.96	29.55	71.1	6.83
0	23	58.81	11.29	34.72	36.5	71.9	51.87	12.85	35.25	37.5	69.9	7.13
1							62.41	10.91	29.6	31.54	69.7	6.27
2							69.36	9.9	30.26	31.83	71.8	11.54
3							65.08	8.2	28.24	29.4	73.8	9.53
4							65.25	9.32	27.74	29.26	71.4	9.7

Bate lenguas sin prueba	58.81	11.29	34.72	36.5	71.9	79.76	6.47	19.26	20.31	71.4	26.48

Al igual que para las placas de acero los parametros de L*, a* y b* se pueden usar para estimar los colores de las placas obtenidas.

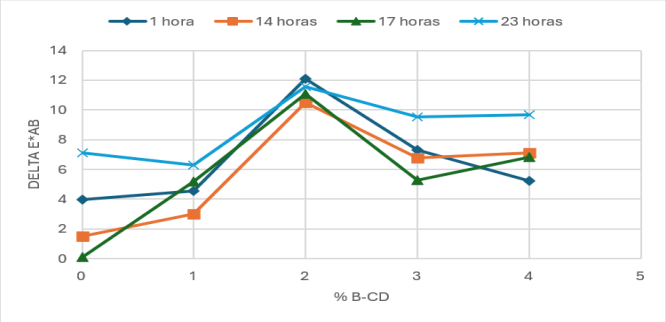


*Figura 17. Variación de la diferencia de color (ΔE*ab) de los recubrimientos de WPU sobre sustratos de madera en función de β-CD para diferentes tiempos de exposición a radiación UV*

Los resultados de colorimetría mostraron que al incorporar β-CD modifica la respuesta cromática de los recubrimientos de WPU. En general las muestras con mayor contenido de β-CD presentan valores más elevados de ΔE*ab respecto a la de referencia (0% β-CD), esto se puede observar con la **figura 16 y 17**. La radiación UV puede inducir procesos de fotoxidación y degradación de enlaces uretano en la estructura química lo que se puede reflejar en los cambios de color del material, estos resultados coinciden con los reportados por Rosu et al (2009), quienes observaron que la exposición de recubrimientos de poliuretano a radiación UV produce cambios progresivos en las coordenadas del espacio CIELAB y un incremento en la diferencia total de color ΔE*ab. El aumento de color ΔE*ab con mayores porcentajes de β-CD podrían estar relacionados con la modificación en la morfología y composición de la matriz de PU, debido a los cambios en la distribución y en las interacciones entre los componentes del recubrimiento lo que puede influir en la susceptibilidad del material a los procesos de fotoxidación.

Corrosividad

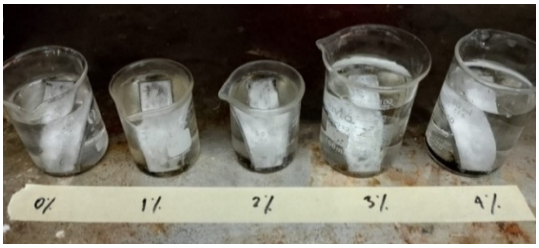


Figura 18. Pruebas del polímero en barras de acero sumergidas en el ácido nítrico



Figura 19. Pruebas del polímero en barras de acero sumergidas en el ácido nítrico después de 48h

VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx



Figura 20. Pruebas de corrosividad en barras de acero sumergidas en el ácido nítrico después de 48h



Figura 21. Pruebas de corrosividad en barras de acero sumergidas en el ácido nítrico después de 48h con nanopartículas

Como se muestra en las **figuras 18-21**, la corrosión despues de los intervalos de tiempo fue significativa, por lo que, al buscar la forma de evitar ese nivel de corrosión, se consideró el uso de nanoparticulas de Óxido de Zinc, mediante las cuales se obtuvo una menor cantidad de productos de corrosión y una menor degradación superficial en comparación con las muestras sin nanoparticulas. Esto porque, aumenta la tortuosidad del camino de difusión para el agua, el oxígeno y los iones nitrato (NO_3-), retrasando su llegada a la interfaz metal-recubrimiento y disminuyendo la velocidad de las reacciones electroquímicas responsables de la corrosión. Asimismo, la presencia de ZnO mejora la integridad del recubrimiento al reducir la formación de microgrietas y discontinuidades, lo que incrementa su efecto barrera y prolonga la protección del sustrato metálico. El comportamiento puede atribuirse a que las nanoparticulas de ZnO se dispersan dentro de la matriz del poliuretano, rellenando los microdefectos y poros del recubrimiento, originando una estructura más compacta y continua.

Viscosidad

Los resultados de las mediciones de viscosidad realizadas con el viscosímetro Scientific® VE-85 se detallan en la **Tabla 4**. Los valores, expresados en centipoise (cP), corresponden a la resistencia al flujo de la acetona pura y de las cinco diluciones de poliuretano sintetizadas (0%, 1%, 2%, 3% y 4% de β-CD). Para capturar con precisión el perfil de cada muestra, se ajustó la velocidad de rotación del equipo: se emplearon 60.0 rpm para el solvente puro y las muestras de menor contenido de β-CD (0% y 1%), mientras que para las formulaciones con mayor densidad de entrecruzamiento (2%, 3% y 4%) se utilizaron 30.0 rpm. Esta variación en las velocidades de rotación permite identificar cambios en el régimen de flujo, un factor crítico para recubrimientos donde la viscosidad dicta la capacidad de nivelación superficial y la estabilidad de la película durante el secado. En las dispersiones de WPU, el contenido de grupos iónicos y la estructura de red promovida por la β-CD alteran el volumen hidrodinámico de las partículas, lo que se traduce en variaciones significativas de la viscosidad medida. La comparación entre el extensor lineal (BDO) y los sistemas híbridos con β-CD permite discutir cómo la formación de puentes de hidrógeno masivos afecta no solo la cinética de solidificación, sino también la estabilidad reológica de la dilución en acetona.

Tabla 4. Análisis de viscosidad y comportamiento reológico

Muestra	Contenido de β-CD (%)	Velocidad de rotación (rpm)	Viscosidad (cP)
Acetona	---	60.0	1.65
Muestra 1 (control)	0%	60.0	1.29
Muestra 2	1%	60.0	103.5
Muestra 3	2%	30.0	204.7
Muestra 4	3%	30.0	206.2
Muestra 5	4%	30.0	206.8

VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

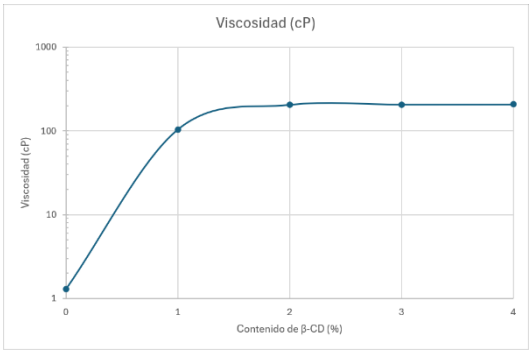


Figura 22. Viscosidad en función de la concentración. Logarítmica

La **Figura 22** muestra la tendencia de la viscosidad en función del contenido de β-CD mediante una escala logarítmica, utilizada para facilitar la visualización de la amplia diferencia entre el control y las formulaciones con β-CD. Mediante la incorporación de β-CD se incrementó significativamente la viscosidad respecto al control, pasando de 1.29 cP a 103.5 cP con 1% de β-CD y alcanzando valores cercanos a 205 cP para concentraciones del 2%. A partir de este punto, la viscosidad permaneció prácticamente constante entre 3% y 4%, lo que evidencia una tendencia a la estabilización. Este comportamiento puede atribuirse al aumento de las interacciones intermoleculares promovidas por la estructura multifuncional de la β-CD, capaz de establecer múltiples puentes de hidrógeno e incrementar la resistencia al flujo. La estabilización observada a partir del 2% sugiere que, dentro del intervalo de concentraciones evaluadas, incrementos adicionales de β-CD no producen cambios apreciables en la viscosidad, debido a que la red estructural alcanza un grado de desarrollo cercano al máximo bajo las condiciones experimentales empleadas.

Densidad

Los registros de masa obtenidos mediante la balanza analítica para cada una de las formulaciones sintetizadas se presentan de manera detallada en la **Tabla 5**. En este apartado se relacionan las variables de pesaje del picnómetro (vacío y con la dilución preparada) para las cinco formulaciones evaluadas (0%, 1%, 2%, 3% y 4% de contenido de β-CD). A partir de la diferencia entre estas masas y el volumen conocido del picnómetro (25 mL), se calculó la densidad de cada dilución bajo condiciones controladas de 25 °C. Es importante precisar que los valores reportados corresponden a la densidad de la dilusión (1 g de muestra dispersado en 25 mL de acetona) y no a la densidad intrínseca de la matriz de poliuretano. La densidad de la acetona (0.790 g/mL a 25 °C). se empleó únicamente como valor de referencia del solvente utilizado en la preparación de las diluciones.

Tabla 5. Análisis de pesos y determinación de densidad.

Muestra (% β-CD)	Peso picnómetro vacío (g)	Peso picnómetro + dilución (g)	Masa neta dilución (g)	Desndiad de la dilución (g/mL)
Acetona	27.0975	46.8475	19.0075	0.7900
0% (Control BDO)	27.0975	45.5043	18.4068	0.7363
1%	27.0975	46.5766	19.4591	0.7784
2%	29.0975	46.2442	19.1467	0.7659
3%	29.0975	46.2888	19.1913	0.7676
4%	27.0975	45.8482	18.7507	0.7500

Los valores de densidad obtenidos para las diferentes formulaciones se presentan en la Tabla 5 mientras que la densidad de la acetona (0.790 g/mL a 25 °C) se considera como referencia del solvente empleado para la preparación de las diluciones. Como se observa, la formulación control (0% de β-CD) presentó una densidad de 0.7363 g/mL, la cual aumentó hasta 0.7784 g/mL al incorporar 1% de β-CD. Este incremento sugiere que bajas concentraciones de β-CD favorecen una mayor cohesión molecular, atribuible al establecimiento de interacciones intermoleculares adicionales mediante puentes de hidrógeno, lo que conduce a una estructura más compacta.

Para concentraciones entre 2% a 4% de β-CD se observó una disminución gradual de la densidad respecto a la formulación con 1%, aunque los valores permanecieron cercanos entre sí y, en su mayoría, superiores al control. Este comportamiento podría indicar que, a mayores concentraciones de β-CD, el incremento de las interacciones entre sus moléculas dificulta una distribución homogénea dentro de la matriz polimérica, favoreciendo fenómenos de agregación o una menor eficiencia en el empaquetamiento de las cadenas. Adicionalmente, el aumento de la viscosidad observado en estas formulaciones podría favorecer la retención de pequeñas cantidades de aire durante la preparación de las muestras, contribuyendo a la ligera disminución de la densidad. En conjunto, los resultados evidencian que el contenido de β-CD modifica la organización estructural del poliuretano, siendo la formulación con 1% la que presentó la mayor densidad entre las concentraciones evaluadas.

Conclusiones

Los resultados obtenidos mostraron que la incorporación de β-ciclodextrina modificó el comportamiento de los recubrimientos de poliuretano. Aunque durante la etapa de emulsificación no fue posible obtener una dispersión acuosa completamente estable, se logró obtener la fase polimérica y preparar películas adecuadas para realizar las diferentes pruebas de caracterización.

Mediante espectroscopia FTIR se identificaron las bandas características de los grupos uretano y no se observó la señal asociada con grupos isocianato libres, lo que indicó que estos grupos fueron consumidos durante la reacción. La presencia de β-ciclodextrina favoreció la formación de interacciones por puentes de hidrógeno, las cuales influyeron en la viscosidad, la densidad y la cohesión de las películas obtenidas.

Las pruebas de adhesión mostraron que las formulaciones con 3 y 4 % de β-ciclodextrina presentaron, en general, el mejor desempeño sobre madera, vidrio y acero, alcanzando clasificaciones de hasta 5B. Por otra parte, los resultados de colorimetría mostraron que la respuesta de los recubrimientos frente a la radiación UV dependió tanto del contenido de β-ciclodextrina como del tiempo de exposición, observándose mayores cambios de color en algunas de las formulaciones con mayor concentración del aditivo.

De manera complementaria, las pruebas preliminares realizadas con nanopartículas de ZnO mostraron indicios de una menor degradación superficial en el medio ácido evaluado. En conjunto, los resultados indican que la β-ciclodextrina puede emplearse como modificador de recubrimientos de poliuretano, debido a su efecto sobre la adhesión, la estructura y el comportamiento reológico del material. Entre las formulaciones estudiadas, las formulaciones con 3 y 4 % de β-ciclodextrina demostraron un desempeño equilibrado y superior en términos de adhesión, comportamiento reológico y resistencia a la radiación UV, consolidándose como las más prometedoras para continuar con estudios posteriores para su aplicación en recubrimientos protectores, así como en sectores industriales que requieren altos estándares de durabilidad, como la industria automotriz y de construcción.

Bibliografía/Referencias

ASTM International. (2022). ASTM D3359-22: Standard test methods for rating adhesion by tape test. ASTM International. https://doi.org/10.1520/D3359-22

Habib, S., Qureshi, A., Shakoor, R. A., Kahraman, R., Al-Qahtani, N. H., & Ahmed, E. M. (2023). Corrosion inhibition performance of polyolefin smart self-healing composite coatings modified with ZnO@β-cyclodextrin hybrid particles. *Journal of Magnesium and Alloys,* 11(12), 5480–5496. https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.11.019

Kim, B. K., Lee, S. Y., & Xu, M. (2009). Hydrogen bonding and crystallization in biodegradable poly(ester urethane) copolymer. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 47(10), 935–943. https://doi.org/10.1002/polb.21674

Masson, F., Chatti, S., Le Gac, P.-Y., & Alain, L. (2018). Chemistry, polymer dynamics and mechanical properties of a two-part polyurethane elastomer during and after crosslinking. *Part II: Moist conditions. Polymer*, 150, 93–101. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.06.054

NINGBO INNO PHARMCHEM CO., LTD. (s. f.). La ciencia de la dispersión del óxido de zinc en polímeros: Fabricante líder. Nbinno. https://www.nbinno.com/es/ARTICULO/otros/ciencia-dispersion-oxido-zinc-polimeros-fabricante-lider

Peptu, C., Diaconu, A.-D., Danu, M., Peptu, C. A., Cristea, M., & Harabagiu, V. (2022). The influence of the hydroxyl type on crosslinking process in cyclodextrin-based polyurethane networks. *Gels*, 8(6), 348. https://doi.org/10.3390/gels8060348

Rosu, D., Rosu, L., & Cașcaval, C. N. (2009). IR change and yellowing of polyurethane as a result of UV irradiation. *Polymer Degradation and Stability, 9*4(4), 591–596. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.01.013

Hua, Y., Li, X., Ma, L., Wang, Y., Fang, H., Wei, H., & Ding, Y. (2019). Self-healing mineralization and enhanced anti-corrosive performance of polyurethane CaCO3 composite film via β-CD induction. *Materials & Design*, 177, 107856. https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2019.107856

Mucci, V. L., Hormaiztegui, M. E. V., Amalvy, J. I., & Aranguren, M. I. (2024). Formulation, structure and properties of waterborne polyurethane coatings: A brief review. *Journal of Adhesion Science and Technology,* 38(4), 489–516. https://doi.org/10.1080/01694243.2023.2240587

Oprea, S., & Potolinca, V. O. (2013). Synthesis and characterization of linear and cross-linked cyclodextrin polyurethane elastomers. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 52(15), 1550–1556. https://doi.org/10.1080/03602559.2013.824463

Zhou, X., Li, Y., Fang, C., Li, S., Cheng, Y., Lei, W., & Meng, X. (2015). Recent advances in synthesis of waterborne polyurethane and their application in water-based ink: A review. *Journal of Materials Science & Technology,* 31(7), 708–722. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2015.03.002

Xiao, L., Shi, J., Wu, K., & Lu, M. (2020). Self-healing supramolecular waterborne polyurethane based on host–guest interactions and multiple hydrogen bonds. *Reactive and Functional Polymers, 148*, 104482. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104482

Sigma-Aldrich. (s. f.). Acetone, Laboratory Reagent, ≥99.5% (Product No. 179973). *Merck KGaA*. https://www.sigmaaldrich.com