

**Tesista:** María Victoria Eugenia Hormaiztegui

**Título al que aspira:** Doctor en Ciencia de Materiales, UNMdP

**Tema:** “Films y recubrimientos a partir de biopoliuretanos de base acuosa reforzados con nano-celulosa”

**Director:** Dra. Mirta Aranguren

**Codirectora:** Dra. Verónica Mucci

**Lugar de Trabajo:** Facultad de Ingeniería, UNMdP

**Fecha de Defensa:** 26 de marzo de 2018

**Jurados:**

Dr. Diana Alejandra Estenez (UN del Litoral - CONICET)

Dr. Javier Ignacio Amalvy (UNLP-CIC)

Dr. Walter Fabián Schroeder (CDS, CONICET – UNMdP, INTEMA)

**Resumen**

En este trabajo de tesis se desarrollaron y caracterizaron materiales poliméricos reforzados con alto contenido de carbono proveniente de la biomasa y bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOCs). Para ello se sintetizaron biopoliuretanos de base acuosa (WBPU) reforzados con micro-nanocelulosa, refuerzo de origen biomásico.

Un breve resumen de los contenidos de los Capítulos de esta tesis se incluye a continuación. En el Capítulo 1 se realiza una breve introducción al tema y al estado del arte, así como también se expone la motivación que dio lugar a esta investigación y los objetivos de la misma.

En el Capítulo 2 se presentan los materiales de partida utilizados y se resumen las técnicas aplicadas con la finalidad de caracterizar los materiales formulados.

En el Capítulo 3 se discuten y comparan las propiedades de las diferentes celulosas utilizadas como refuerzo de las matrices. Particularmente, en este trabajo se obtuvieron nanocristales de celulosa (CNC) a partir de la hidrólisis ácida de celulosa microcristalina. Los otros refuerzos biogénicos fueron incorporados a este trabajo gracias a la colaboración entre un grupo de trabajo dentro de la división Ecomateriales (celulosa bacteriana, CB) y de la colaboración con el Grupo Materiales & Tecnologías de la Universidad del País Vasco (celulosa microfibrilar, MFC).

Por otro lado, el objetivo particular de mayor interés en esta tesis fue la obtención de matrices basadas en recursos de la biomasa y compatibles con los micro- y nanorefuerzos biogénicos considerados. Para ello, se desarrollaron materiales poliméricos a partir de la utilización de dos dioles, uno derivado del petróleo (policaprolactona diol, PCL) y uno

derivado del aceite de ricino (CO1). Posteriormente, en la síntesis de los poliuretanos (PUs) se utilizó como polialcohol, un aceite vegetal: aceite de ricino, aumentando así la cantidad de materiales biogénicos que dan lugar al WBPU. El último reemplazo de precursor sintético por precursor derivado de la biomasa se llevó a cabo mediante el reemplazo de ácido dimetilolpropiónico (DMPA) por ácido tartálico (TA), como proveedor de los centros iónicos que luego posibilitarán la dispersión del poliuretano en agua a partir de la formación de una sal con trietilamina (TEA). (Capítulo 4)

En el Capítulo 5 se estudia el efecto de la incorporación de las diferentes celulosas en las matrices poliméricas. En una primera instancia, se analiza el efecto de la inclusión de celulosa microfibrilar en matrices obtenidas de dioles con diferente estructura molecular. Luego se realiza una comparación de dos tipos de refuerzos, CB y nanocristales de celulosa en una matriz obtenida a partir de aceite de ricino; para posteriormente, en una tercera instancia, comparar el efecto que tiene el agregado de CNC en las matrices obtenidas a partir del aceite de ricino y el ácido derivado de la biomasa (TA).

Luego, en el Capítulo 6, se presentan los estudios preliminares que se realizaron sobre la posible aplicación de los WBPU obtenidos a partir de TA y de sus compuestos formulados a partir de la adición de CNC como recubrimientos. El desempeño de los mismos se analizó en función de ensayos macro y microscópicos.

Finalmente, en el Capítulo 7 se presentan las conclusiones generales de trabajo y se proponen líneas de trabajo a futuro.

## **Abstract**

In this thesis work, reinforced polymeric materials containing high bio-carbon and low VOC contents were synthesized and characterized. To achieve this goal, waterborne biopolyurethanes were prepared and further reinforced with micro/nano cellulose, which is also obtained from the biomass.

A brief summary of the Chapters' contents is included below.

In Chapter 1 a brief introduction to the selected topic and the state of the art is presented, as well as the motivation for the study and the goals of this research work.

The raw materials, experimental techniques and methods used in the synthesis and characterization of the different materials are presented in Chapter 2.

Chapter 3 is dedicated to the discussion of the properties of the different celluloses used as reinforcement of the polymeric matrices. In particular, in this study, cellulose nanocrystals were obtained from the acid hydrolysis of microcrystalline cellulose. The other biogenic reinforcements were introduced in our work thanks to the collaboration with another research group of the Ecomaterials Division, INTEMA (bacterial cellulose) and to the collaboration with the "Materials + Technologies" Group, University of the Basque Country (microfibrillar cellulose, MFC).

It is important to stress that the main goal in this thesis work was to achieve the synthesis of bio-based polyurethanes with good compatibility with the selected micro/nanoreinforcements. For this reason, polymeric materials were prepared based on two diols, a synthetic one (polycaprolactone diol, PCL) and another one based on castor oil

(CO1). Later on, a vegetable oil: unmodified castor oil, was used as polyol for the synthesis of the PUs, thus, increasing the percentage of biobased raw materials used in the synthesis of the WBPU. The last replacement of a synthetic reactant by a biobased one consisted in the replacement of dimethyl propionic acid (DMPA) by tartaric acid (TA). The acid component provides the ionic centers that allow the dispersion of the PU in water by formation of a salt with added triethylamine (TEA). (Chapter 4)

In Chapter 5, the incorporation of the different celluloses in (o into) the polymeric matrices is discussed. A first section presents the effect of the addition of microfibrillar cellulose in PU matrices obtained from diols with different molecular structure. Then, a discussion is presented of the comparative effects of bacterial cellulose and cellulose nanocrystals (CNC) added to a WBPU synthesized from unmodified castor oil. A third section presents an analysis of the effect of the incorporation of CNC on matrices obtained from castor oil and additionally with the use of the tartaric acid.

Then, in Chapter 6, the results of preliminary studies are presented that are focused on the potential application of the prepared WBPU as coatings. The performance of these preparations was analyzed from the results of macro and microscopic tests.

Finally, Chapter 7 presents the general conclusions of the work and proposes several studies to continue the research on this subject in the future.