

## Desarrollo de poliuretano semiflexible base agua tipo multibloque con propiedades autocurativas y protección en ambientes corrosivos

De Loera-Chávez Gerardo Hernán<sup>1</sup>; Ramirez-Perez Guadalupe<sup>1</sup>, García-Arenas María Liliana<sup>1</sup>, Mosqueda-Hernández María Fernanda<sup>1</sup>, Martínez Jiménez Lilia Sofía<sup>1</sup>, Lona-Rocha Mario Alberto<sup>1</sup>, Cisneros-González Oswald Emiliano<sup>1</sup>; Fuentes Eric Salvador<sup>1</sup>, Fuentes-Ramírez Rosalba<sup>1</sup>, Contreras-López David<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato | david.contreras@ugto.mx

### Resumen

La búsqueda, desarrollo e implementación de materiales poliméricos amigables con el medio ambiente y con mejoras en las propiedades mecánicas y químicas, ha logrado influir de manera positiva para la obtención de nuevas alternativas de síntesis de recubrimientos poliméricos. Uno de los polímeros más investigados. debido a su gran aplicación en recubrimientos. son los poliuretanos base de agua (WPU). Sin embargo, este tipo de recubrimientos presenta una pobre durabilidad, creando microgrietas o poros en presencia de un entorno agresivo. En este trabajo, se presenta la obtención de un nanocomposito,  $\beta$ -Ciclodextrina y nanopartículas de óxido de zinc, proveyéndole una mayor protección al sustrato, en los procesos a los que puede ser expuesto como es la corrosión. La aplicación de  $\beta$ -Ciclodextrina en la matriz polimérica se obtuvo en dos porcentajes (1% w/w y 3% w/w) con el objetivo de analizar su comportamiento al modificar la arquitectura molecular del material polimérico permitiendo la adsorción y formación de sitios hidrofóbicos y de complejación con los iones de las nanopartículas de óxido de zinc. La síntesis de las nanopartículas se realizó por el método de sol-gel seguida de la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica a diferentes concentraciones (0.25, 0.5 y 1% w/w). A las películas poliméricas desarrolladas con y sin nanopartículas de óxido de zinc se les realizaron pruebas de tracción y dureza, así como pruebas para analizar la hidrofobicidad en la superficie. Asimismo, se realizaron mediciones para determinar la viscosidad y densidad de la matriz polimérica. Para finalizar, se efectuaron técnicas de caracterización de análisis FT-IR con el propósito de analizar y comprobar sus efectos positivos hacia el mejoramiento de recubrimientos poliméricos.

### Abstract

The search, development and implementation of polymeric materials that are friendly to the environment and with improvements in mechanical and chemical properties, have managed to positively influence the obtention of new alternatives for the synthesis of polymeric coatings. One of the most investigated polymers due to its great application in coatings are water-based polyurethanes (WPU), however, this type of coating has poor durability, creating microcracks or pores in the presence of an aggressive environment. In this work, the obtaining of a nanocomposite,  $\beta$ -Cyclodextrin and zinc oxide nanoparticles, is presented, providing greater protection to the substrate, in the processes to which it can be exposed, such as corrosion. The application of  $\beta$ -Cyclodextrin in the polymeric matrix was obtained in two percentages (1% and 3% w/w) to analyze its behavior when modifying the molecular architecture of the polymeric material, allowing the adsorption and formation of hydrophobic sites and of complexation with the ions of the zinc oxide nanoparticles. The synthesis of the nanoparticles was carried out by the sol-gel method followed by the dispersion of the nanoparticles in the polymeric matrix at different concentrations (0.25, 0.5 and 1% w/w). The polymeric films developed with and without zinc oxide nanoparticles were subjected to tensile and hardness tests, as well as tests to analyze the hydrophobicity on the surface. Finally, FT-IR analysis characterization techniques were carried out with the purpose of analyzing and verifying their positive effects towards the improvement of polymeric coatings.

## Introducción

Gran parte de los materiales y que nos rodean y usamos día con día son los polímeros. Muchos de estos son de un solo uso y los deseamos tras haber cumplido su función. En su mayoría, este tipo de polímeros, que nombramos de forma cotidiana como “plásticos” son creados para cumplir una función básica, como servir de contenedores o en bolsas desechables para el transporte de víveres, y cumplen su propósito momentos después de su adquisición.

Sin embargo, cabe resaltar que las características propias de los polímeros hacen que sean materiales interesantes para ciertas aplicaciones, recordando que, en ocasiones, estos se encuentran sujetos a fenómenos externos, como lo son la lluvia, el viento, la erosión, el calor y el frío, la presión, etc. Dichos elementos provocan esfuerzos químicos, fototérmicos y mecánicos, por lo que la estabilidad del material se ve fuertemente comprometida y puede provocar un fallo estructural (Willocq, 2020). Si bien, muchos materiales poliméricos tienen buenas propiedades mecánicas, siempre estarán propensas a fallar de alguna forma u otra; ya sea por sucesos esperados o por circunstancias repentinas que podrían dañar el material.

Razón, por la que una estrategia para mejorar sus propiedades mecánicas es la adición de nanopartículas a la matriz polimérica. Al incorporar nanopartículas de ZnO y NiAl en películas de WPU en un estudio que también aprovecha las propiedades antibacterianas del ZnO, se obtuvo un incremento considerable en el esfuerzo de tensión con una concentración de 1.5% w/w (Xiong, Zhang, Shi, & Mai, 2015). Asimismo, la adición de estructuras alotrópicas carbónicas, nanocristales de celulosa, nanoarcillas, etc. ha demostrado tener efectos positivos y deseados sobre las propiedades mecánicas (Wan & Chen, 2018).

Uno de los materiales poliméricos que ha llamado la atención por sus amplias aplicaciones es el poliuretano a base de agua (WPU) (Wan & Chen, 2018). Los poliuretanos sobresalen por su alta flexibilidad, complementada por su durabilidad, lo cual lo hace un excelente material para diversas aplicaciones. Una de estas es en películas delgadas que ofrecen protección al ambiente o sistemas que podrían desgastar a un material que normalmente no presenta tanta durabilidad como el polímero. Sin embargo, su uso inicial fue pensado para un sustituto para las bandas elásticas de hule, pero rápidamente se utilizó para reemplazar fibras tejidas e incluso algunos objetos de metal. Un ejemplo de esto surge durante la Segunda Guerra Mundial, donde se empleó como una película protectora en prendas de los soldados para hacerlas resistentes a la corrosión provocada por el gas mostaza (Das & Mahanwar, 2020).

La presencia de enlaces de hidrógeno en el grupo uretano hacen posible las características del WPU. Estos enlaces existen entre cadenas poliméricas adyacentes, resultando en secciones duras de grupos uretanos alienados con fuertes enlaces de hidrógeno conectados por medio de segmentos más suaves. Esto también confiere al polímero lineal excelentes propiedades mecánicas a una masa molar relativamente baja (Tennebroek, y otros, 2018).

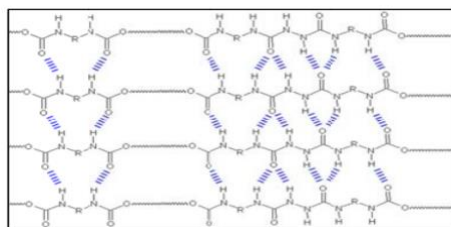


Figura 1. Formación de grupos uretanos y grupos urea con enlaces de hidrógeno.

Para la generación de un WPU, se realiza una reacción de polimerización entre un polioli y un isocianato.

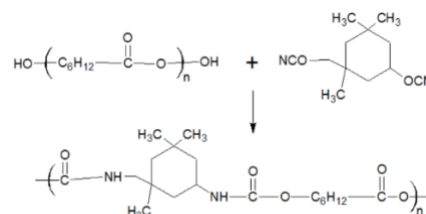


Figura 2. Reacción de polimerización para la obtención de poliuretano.

Por lo tanto, al ajustarse algunos valores como la concentración de los componentes, afectarán tanto las propiedades estructurales, mecánicas y térmicas del polímero final (Willocq, 2020). Por esta razón, el poliuretano tiene tantas aplicaciones, dependiendo tanto de la estructura química como de la composición, siendo aplicado desde el material de relleno en asientos de automóviles, hasta aislante en la mayoría de las construcciones. Cabe destacar que esta versatilidad ha despertado el interés de la creación de un poliuretano con propiedades mejoradas y con autorreparación, para la disminución de costos y seguir las tendencias de sustentabilidad y sostenibilidad actuales. En nuestro caso, la capacidad de autorreparación del WPU no se verá afectada al mejorar las propiedades mecánicas, sino que incluso podrían verse potenciadas por la adición de ciclodextrinas (CD) (Liu, y otros, 2021).

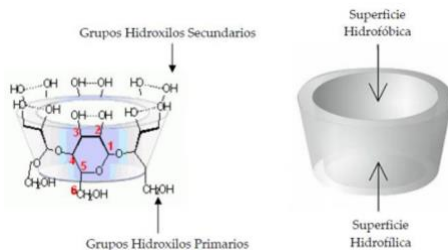


Figura 3. Estructura de los hidroxilos primarios y secundarios en las CDs, especificando la zona hidrofóbica e hidrofílica de la cavidad.

Como se puede observar en la **Figura 3**, una característica de las CDs es que cuentan con cavidades hidrofílicas en el interior e hidrofóbicas en el exterior. Esta particularidad permite que los grupos hidroxilo en la superficie de nuestra CD puedan enlazarse con el polímero, provocando la mejora estructural y mecánica descrito anteriormente (Liu, y otros, 2021). A este acomodo se le denomina polirotaxano. Las interacciones mecánicas (movimiento de jale y empuje) entre las CDs y el WPU promueven las propiedades de autorreparación, debido al trenzado que se tiene en la estructura del polirotaxano (Liu, y otros, 2021).

La investigación y desarrollo de WPU y  $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ -CD), en adición de nanopartículas de ZnO ha logrado con éxito combatir las carencias mecánicas en los WPU, otorgándoles propiedades de gran relevancia, tanto en el aspecto mecánico como químico. Una de las aplicaciones más relevantes es la capacidad de crear recubrimientos mejorados por las nanopartículas que generan una barrera protectora entre el material y el entorno. Esto se ha empleado incluso en materiales metálicos, logrando reducir eficazmente la corrosión en entornos altamente corrosivos (Hua, y otros, 2019).

Como se puede deducir, el tamaño de estas nanopartículas, su forma y la concentración en el polímero, son las que determinarán las propiedades generales del recubrimiento resultante (Aguilar, 2021). Por lo tanto, el uso de NPs otorgará protección a la corrosión, mejores propiedades de barrera y resistencia a componentes químicos y abrasión. Algunas formas de incorporación de estas son por medio de agentes tensoactivos, de recubrimiento, dopantes, entre otras (Aguilar, 2021). Para el proceso de obtención del polímero con nanopartículas de ZnO se optó por el método de sol-gel. La técnica sol-gel está considerada como uno de los métodos más económicos y ventajosos para la obtención de estructuras controlables (Hua, y otros, 2019).

## Metodología

### Síntesis del poliuretano a base agua basado en $\beta$ -CD

Para la síntesis de la matriz polimérica base a usar, se utiliza el procedimiento presentado por Hua, Y. (Hua, y otros, 2019) el cual ocurre mediante el uso de IPDI, PCDL,  $\beta$ -CD, DMPA y HEA.

Se inicia obteniendo un prepolímero a base de PCDL deshidratado e IPDI. (Prepolímero 1 / Prep1), para posteriormente introducir disuelto la  $\beta$ -CD en Prep1, y añadir DBTDL, el cual actúa como catalizador para la obtención de nuestro segundo prepolímero (Prepolímero 2/Prep2). Posterior a ello, se añade DMPA con el fin de extender las cadenas del Prep2, una vez logrado, se deja caer el HEA, el cual reaccionará con el grupo NCO residual al final de las cadenas del Prep2. Se continúa usando TEA como agente neutralizante con el fin de ionizar los grupos carboxílicos de las moléculas de DMPA en la cadena del polímero. Finalmente, se introduce agua destilada, para después eliminar la acetona residual por medio de destilación a presión constante. Cabe recalcar, que durante diversas etapas del proceso se presentaron aumentos significativos

de la viscosidad, para las cuales se puede añadir acetona con el fin de facilitar el manejo del polímero sin sufrir alteraciones en el producto final.

### Síntesis de nanopartículas de óxido de zinc por el método sol gel

Para la obtención de las nanopartículas nos basamos en las investigaciones previas desarrolladas por (Montero, 2020), utilizando un solvente diferente, etanol; esta decisión fue tomada meramente de manera práctica, al momento de experimentar con ambos disolventes. El etanol presentaba resultados visibles con una baja concentración de hidróxido de sodio, en comparación al metanol, el cual requería de sobresaturar las soluciones, por lo que el gasto de reactivos y finalmente económico era mucho más considerable. Por otro lado, cabe recalcar que el óxido de zinc en cristales presenta un comportamiento muy diferente al esperado, por lo cual se recomienda evitar su uso para esta aplicación. En dicha metodología (Montero, 2020) nos propone el siguiente método de obtención, a través del método sol gel.

Se requiere de dos soluciones iniciales, una solución 0.5 M de hidróxido de sodio (NaOH) en 50 ml de Etanol, así como de una solución al 0.8 % de acetato de zinc dihidratado. Para iniciar la solución de NaOH se añade gota a gota en la solución de acetato de zinc, bajo agitación magnética y en cortos lapsos para permitir un mezclado uniforme en la solución hasta lograr un pH lo suficientemente alcalino (entre 9 y 11) en la solución final. Seguido a ello la solución se coloca en baño de agua a 60°C por una hora en agitación mecánica y magnética, para posteriormente someter a la solución a un baño frío con el fin de detener el crecimiento de las nanopartículas.

Las nanopartículas separan mediante un proceso de centrifugación de 10 minutos a 6000 rpm en tubos falcón de 50 mL, desechando el etanol se recuperan las nanopartículas de óxido de zinc en un crisol, para finalmente llevarse a un proceso de secado en horno de convección a 60°C por al menos 12 horas.

### Creación de películas de WPU – $\beta$ -CD con nanopartículas de ZnO

Una vez sintetizadas las nanopartículas se procedió a incorporarlas en la matriz polimérica de WPU. Para esto, se trabajaron las siguientes concentraciones: 0.00%, 0.25%, 0.50% y 1.00% w/w. Primero, se toma una cierta cantidad de WPU, la cual será la base de cálculo para realizar la adición de las nanopartículas, en las proporciones antes mencionadas. Esta mezcla es introducida en un recipiente pequeño, que pueda ser sellado. Asimismo, se adicionaron 15 mL de acetona para asegurar una incorporación homogénea del ZnO en la matriz polimérica. Una vez incorporadas, la mezcla se introdujo al sonicador a 80 kHz, con máxima potencia durante aproximadamente 30 minutos y a una temperatura de 35°C.

Una vez incorporadas las nanopartículas, la muestra se retiró del sonicador. Se tomaron algunas gotas del composito y se colocaron sobre un portaobjetos. Con el apoyo de un segundo portaobjetos se aplanaron las gotas para formar una delgada película. Asimismo, también se realizó un proceso similar, pero en lugar de asentar la película sobre un portaobjetos, se realizó sobre papel de parafina. Esto fue meramente práctico, ya que no se contaban con suficientes portaobjetos y demostró ser más sencillo de despegar cuando se completaron las películas. Dichas películas se dejaron secar a temperatura ambiente por dos días antes de ser sometidas a las pruebas mecánicas (ver **Figura 4**).



Figura 4. Películas poliméricas desarrolladas

## Pruebas Mecánicas

Se realizaron pruebas mecánicas de tracción, puesto que estas son importantes para el diseño de piezas y la predicción de su rendimiento tensión y compresión. La realización de estas pruebas nos permite conocer la resistencia de las muestras con las que se trabajaron, observando como nuestros valores variarán a distintas concentraciones de  $\beta$ -CD y de ZnO.

El sistema mostrado en la **Figura 5** hace uso de un dinamómetro montado en un eje horizontal móvil, el cual está fijo sobre un tornillo largo que, al mover la manivela ubicada en el costado del sistema, permite que el dinamómetro se desplace por el eje horizontal. Al insertar la película del material polimérico en las pinzas del dispositivo, podemos comenzar a desplazar el dinamómetro con la manivela y registrar la tensión o compresión que está siendo ejercida sobre la película.



Figura 5. Medición de carga aplicada, por medio de un dinamómetro

Durante las pruebas de tensión, se colocó una de las cabezas removibles que vienen incluidas en el sistema. Se eligió una pinza para poder realizar el esfuerzo de tensión sobre la película, permitiendo que la superficie dentada jale nuestra película hasta lograr el rompimiento de esta. De forma similar, en las pruebas de compresión, se seleccionó un cabezal plano para tener más área superficial y comprimir nuestra muestra hasta el límite posible. Las mediciones del dinamómetro son registradas directamente en un ordenador por medio del software "Torque Meter Monitoring Curve AiLiGu". El programa muestra la carga aplicada y el alargamiento o compresión de la muestra en una cierta distancia dentro de intervalo definido de tiempo.

## Pruebas de Dureza

Para la determinación de dureza de nuestro material polimérico se emplearon las pruebas Shore A y Shore D. La realización de estas pruebas nos permite evaluar las propiedades de resistencia y deformación del polímero. Esto se logra mediante la perforación de este con otro material de mayor dureza. El durómetro es presionado fuertemente y se registra la medida marcada al ocurrir dicha perforación.

Se realizó una perforación en cada una de las películas, incluyendo las blancas. Por lo tanto, se harán cuatro pruebas para el WPU con concentración 1% de  $\beta$ -CD y otras cuatro pruebas para el WPU con concentración 3%  $\beta$ -CD.

## Pruebas de Viscosidad

Para la prueba de viscosidad se tuvo que hacer una disolución específica de nuestras muestras antes de introducirlo al dispositivo de medición. Se diluyó nuestra base polimérica en acetona de forma que se obtuviera una concentración del 70% w/w de polímero. Para esto, se sometió a calentamiento y agitación constante, durante aproximadamente 20 minutos.

Una vez disuelto, se pasó al viscosímetro para determinar la viscosidad de las matrices poliméricas. Se emplearon las agujas L-1 y L-2 para la medición. Asimismo, se tomaron las mediciones en velocidades de rotación de 12.0, 30.0 RPM y 60.0 RPM, dado que en estos valores el viscosímetro no tenía problemas al arrojar resultados.



## Porosidad

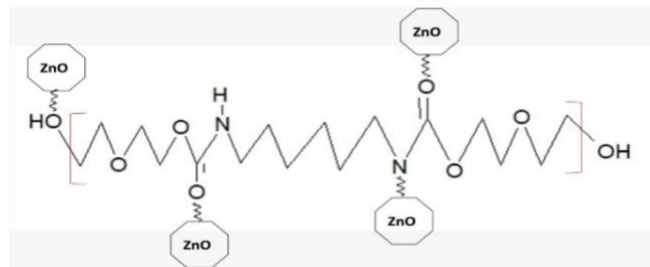
Los poros representan el defecto de mayor importancia presente en los materiales cerámicos policristalinos, esto debido a que, entre más poros, menor resistencia mecánica tendrá, por lo que se tiene que buscar un equilibrio entre la resistencia y la propiedad que se desea. La presencia de poros, por otra parte, puede resultar de utilidad para incrementar la resistencia al choque térmico. En ciertas aplicaciones, como filtros para metales y aleaciones calientes o para líquidos o gases, es deseable la presencia de poros interconectados.

En un material cerámico, los poros pueden estar interconectados o cerrados. La porosidad aparente mide los poros interconectados y determina la permeabilidad, es decir, la facilidad con que los gases y los fluidos pasan a través del componente cerámico.

## Ángulo de Contacto

La determinación de la hidrofobicidad de las superficies de las membranas poliméricas dopadas con nanopartículas de ZnO se realizó a través del ángulo de contacto. El ángulo de contacto es un método que consiste en depositar una gota de líquido de prueba sobre una superficie sólida plana (Wu, 1982). Para realizar esta caracterización fue necesario crear las películas correspondientes, las cuales se doparon con diferentes concentraciones de nanopartículas de ZnO (0, 0.25, 0.5 y 1%w) y posteriormente, se analizó su comportamiento hidrofóbico.

Cabe señalar para valores menores de  $90^\circ$ , mayor es el carácter hidrofílico del material. Para ángulos mayores a  $90^\circ$  el material es más hidrofóbico. Para evaluar las pruebas de ángulo de contacto de las películas poliméricas dopadas con nanopartículas de ZnO, es necesario conocer su arquitectura molecular, ya que, por medio de esta, se puede analizar la interacción de las fuerzas presentes entre las nanopartículas de ZnO y los segmentos duros (-R-O-CO-NH-R-) y blandos (-R-CO-O-R-) que componen al WBPU (Soltani & Asghari, 2017). En las nanopartículas de ZnO, los iones de Zn provocan fuerzas intermoleculares entre los átomos de oxígeno en grupos funcionales como el hidroxilo (OH) o carbonilos (C=O), (ver Esquema 1).



Esquema 1: Representación esquemática de la interacción física entre el ZnO y el WBPU

## Resultados Y Discusión

### Pruebas Mecánicas

Los datos arrojados por el software "Torque Meter Monitoring Curve AiLiGu" correspondientes a la prueba de tensión se muestran en la Tabla 1.0. Para nuestro composito de WPU al 1% de  $\beta$ -CD los resultados de tensión se muestran a continuación.

**Tabla 1.0** Fuerza aplicada en cada película de WPU de 1% de  $\beta$ -CD adicionada con distintas concentraciones de nanopartículas de ZnO.

WPU 1% + (%) de ZnO	Fuerza aplicada (kgf)
1% ZnO	0.73
0.5% ZnO	1.3
0.25% ZnO	0.74
0.0 % ZnO	0.25

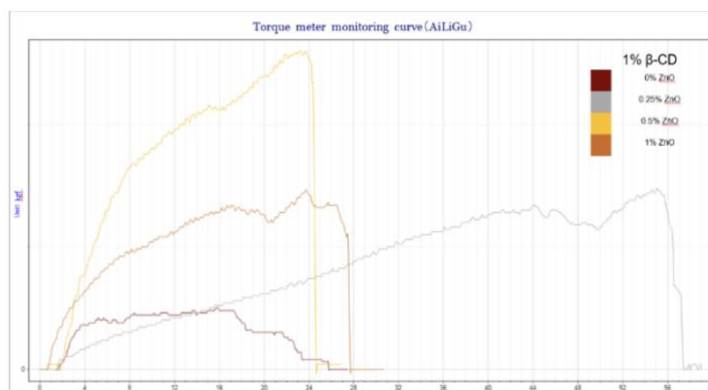


Figura 6. Resultado de las pruebas realizadas WPU 1%  $\beta$ -CD con el dinamómetro fuerza aplicada vs tiempo (kgf vs seg).

Asimismo, los datos fueron representados en una gráfica construida por el programa. El software nos permitió ver representada la fuerza aplicada en función del tiempo, viendo exactamente el comportamiento de nuestra película en cada momento de la prueba.

De forma análoga se obtuvieron los resultados para el compuesto de WPU con 3% de  $\beta$ -CD (ver **Tabla 1.1**).

**Tabla 1.1.** Fuerza aplicada en cada película de WPU de 3% de  $\beta$ -CD adicionada con distintas concentraciones de nanopartículas de ZnO.

WPU 1% + (%) de ZnO	Fuerza aplicada (kgf)
1% ZnO	0.35
0.5% ZnO	0.36
0.25% ZnO	0.22
0.0 % ZnO	0.49

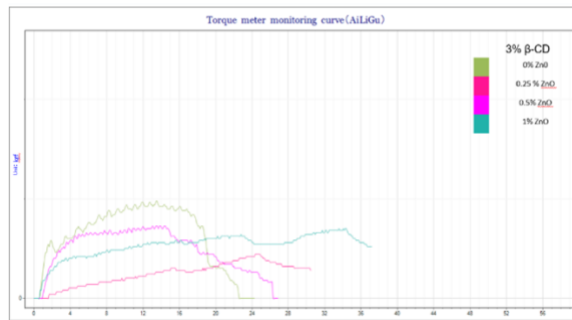


Figura 7. Resultado de las pruebas realizadas WPU 3%  $\beta$ -CD con el dinamómetro fuerza aplicada vs tiempo (kgf vs seg).

Se puede observar un comportamiento significativamente diferente para las distintas concentraciones de  $\beta$ -CD con su respectiva variación en las concentraciones de compuesto de ZnO presente en la muestra. Para las muestras que presentan una concentración de  $\beta$ -CD en 1%, la fuerza aplicada máxima tolerada incrementa con la presencia del compuesto siendo la muestra blanca (0% de ZnO) la menor tolerante, el comportamiento de dicho incremento no es proporcional a la cantidad de compuesto añadido, viendo la mejor resistencia a la fuerza aplicada para la muestra que contiene 0.5%; por otro lado, para la muestra 0.25% tiene un comportamiento mucho menos drástico respecto al cambio conforme el tiempo transcurrido, es decir presenta un alargamiento más lento respecto a las demás muestras antes de llegar al punto de corte.

### Pruebas de Dureza

Por otra parte, se puede apreciar que cuando se trabaja con una concentración de  $\beta$ -CD igual al 3%, la presencia del compuesto hace que disminuya la fuerza aplicada máxima tolerada, caso contrario a lo que ocurre cuando se tiene  $\beta$ -CD igual al 1%. Al trabajar con la muestra que contenía 3% de  $\beta$ -CD con un porcentaje de 1% de compuesto se obtuvo un valor muy similar al de la muestra que contenía 0.5% de compuesto, pero mediante la gráfica se puede visualizar que existió una variación de tiempo considerable al momento de realizar la prueba. Cuando se utilizó 0.25% de compuesto en la muestra, el valor máximo alcanzado de fuerza tolerada disminuyó de manera notoria (ver **Tablas 2.0 y 2.1**).

**Tabla 2.0** Resultados de las pruebas de dureza realizadas en el WPU de 1% de  $\beta$ -CD

WPU 1% + (%) de ZnO	Shore A	Shore D
1% ZnO	53.75	60.50
0.5% ZnO	58.50	60.50
0.25% ZnO	66.75	60.00
0.0 % ZnO	65.00	58.00

**Tabla 2.1** Resultados de las pruebas de dureza realizadas en el WPU de 3% de  $\beta$ -CD

WPU 3% + (%) de ZnO	Shore A	Shore D
1% ZnO	54.75	60.50
0.5% ZnO	61.50	60.50
0.25% ZnO	57.00	60.00
0.0 % ZnO	54.50	58.00



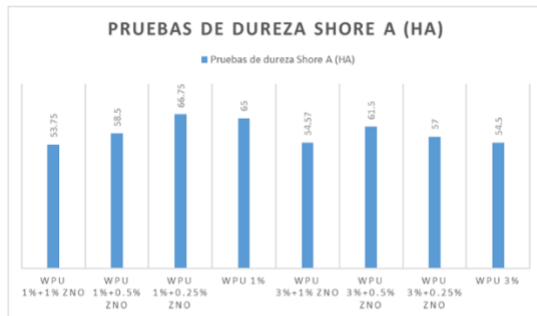


Figura 8. Resultado de las pruebas realizadas con el durómetro Shore A

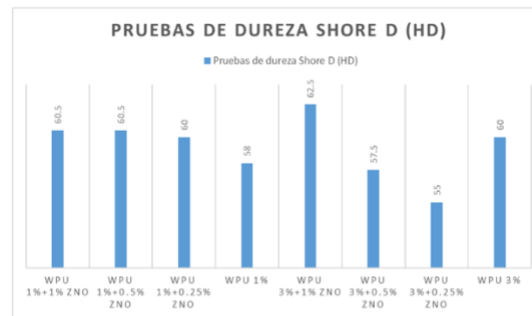


Figura 9. Resultado de las pruebas realizadas con el durómetro Shore D

Se tiene en promedio una mayor dureza en las muestras que se trabajaron con un porcentaje de  $\beta$  – CD del 1%, tomando en cuenta que mientras más baja fuese la concentración de compositos en estas muestras, mayor es su dureza (**Figura 8**). Por otro lado, de manera contraria, cuando se trabajaron las muestras que contenían una concentración de  $\beta$  – CD igual al 3% existe una tendencia de aumento en el valor de la dureza de cada muestra acorde aumenta la cantidad del composito, es decir, mientras más nanopartículas de ZnO contenía la muestra, mayor es su dureza cuando estas contiene a su vez un porcentaje del 3% de  $\beta$  – CD (**Figura 9**).

En cuanto a las pruebas realizadas con el durómetro shore D, en las muestras que tenían presente una concentración de  $\beta$  – CD del 1 %, el valor de dureza disminuye a medida que la concentración de compositos va reduciendo, es decir, mientras menor sea la cantidad presente de nanopartículas en la muestra, menor será su valor de dureza. Mientras que en las pruebas que presentaban una concentración de  $\beta$  – CD del 3% parecen no tener un patrón definido o una tendencia, puesto que los valores obtenidos muestran que a medida que disminuye la concentración de nanopartículas también lo hace la dureza, como ocurrió en las muestras con concentración de  $\beta$  – CD igual al 1%; al final en la muestra donde no hay presencia del composito, el valor de la dureza vuelve a aumentar.

### Pruebas de Viscosidad

En la prueba de viscosidad, se empleó la tanto la aguja L-1 y L-2, obteniendo los siguientes resultados en el polímero WPU de 1%  $\beta$  – CD (ver **Tablas 3.0 y 3.1**).

**Tabla 3.0** Resultados de las pruebas de viscosidad realizadas en el WPU de 1% de  $\beta$ -CD, empleando la aguja L-1.

RPM	% de esfuerzo	mPa*s	T (°C)
12	2.1	10.6	27.0
30	5.5	11.0	27.0
60	11.1	11.1	26.9

**Tabla 3.1** Resultados de las pruebas de viscosidad realizadas en el WPU de 1% de  $\beta$ -CD, empleando la aguja L-2.

RPM	% de esfuerzo	mPa*s	T (°C)
12	3.2	79.3	31.6
30	1.4	14.0	30.6
60	2.6	13.2	31.2

De igual forma se emplearon las agujas L-1 y L-2 para la medición de la viscosidad del polímero WPU de 3%  $\beta$ -CD. Sin embargo, para esta matriz polimérica solo se hicieron mediciones con 30 RPM y 60 RPM (ver Tablas 3.2 y 3.3).

**Tabla 3.2** Resultados de las pruebas de viscosidad realizadas en el WPU de 3% de  $\beta$ -CD, empleando la aguja L-1.

RPM	% de esfuerzo	mPa*s	T (°C)
30	34.2	68.4	38.3
60	80.0	80.0	37.0

**Tabla 3.3** Resultados de las pruebas de viscosidad realizadas en el WPU de 3% de  $\beta$ -CD, empleando la aguja L-2.

RPM	% de esfuerzo	mPa*s	T (°C)
30	10.5	105.1	30.3
60	21.0	107.5	30.2

En las mediciones de viscosidad del WPU de 1% de  $\beta$ -CD se lograron resultados menos variables con la aguja L-1. Si bien, el esfuerzo de torque fue relativamente bajo, quiere decir que el WPU tendrá baja viscosidad, dando valores cercanos a los 11.0 mPa\*s en las mediciones realizadas.

Los resultados para la viscosidad de nuestra matriz polimérica de 3% de  $\beta$ -CD nos muestran que la viscosidad aumentó considerablemente, obteniendo porcentajes de esfuerzo de torque mayores en la aguja L-1, pero valores más homogéneos con la aguja L-2. En general el valor de la viscosidad varía entre los 106.0 mPa\*s para la medición realizada con esta última aguja, dándonos un polímero mucho más viscoso que la matriz polimérica de 1% de  $\beta$ -CD.

### Porosidad

Para las pruebas de porosidad, se prepararon 6 muestras en total. 2 muestras (una pieza de cerámica blanca, una pieza de cerámica roja) en blanco sin capa de WPU/ $\beta$ -CD 1% w/w, 2 muestras con una capa de dicho polímero, y 2 muestras con doble capa.

Una vez que cada muestra seque, se mide la porosidad tomando en cuenta el peso del cerámico seco ( $W_d$ ) y volviendo a pesarlos en un estado suspendido en agua ( $W_s$ ) y una última vez después de haberlos retirado de este misma ( $W_w$ ), (ver **Figura 10**).

$$\text{Porosidad Aparente} = \frac{W_w - W_d}{W_w - W_s} * 100$$

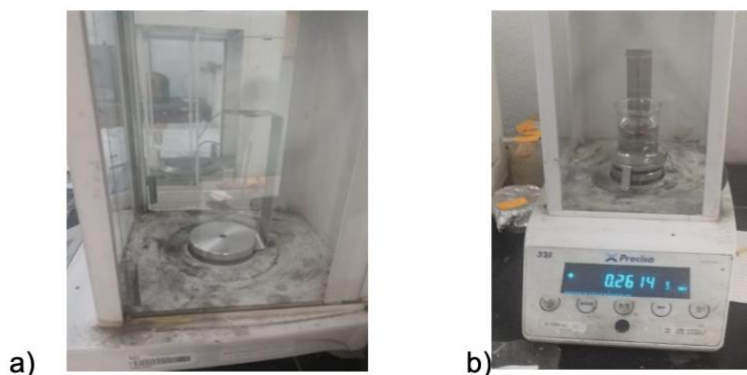


Figura 10 : a) Medición de la muestra cerámica en seco. b) Medición de la muestra cerámica suspendida en agua

La **Figura 11** ilustra las diferencias que existen entre la muestra blanca sin capa, hasta las muestras con doble capa. Estas últimas muestran un cambio notorio, ya que se bajaron de 24.8% y 38.4% a 1.4% y 6.3% respectivamente. Esto nos ayuda en observar la clara diferencia que hay con los materiales que tienen un recubrimiento de nanocompuestos de WPU/ZnO.

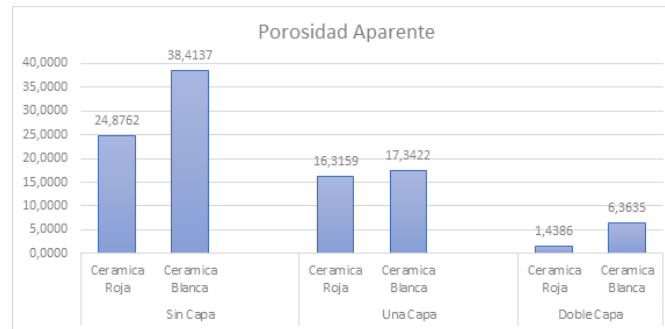


Figura 11. Porcentajes de las cerámicas comparados con una y dos capas del polímero.

### Ángulo de Contacto

La determinación del ángulo de contacto, se utilizó un software de procesamiento de imágenes ImageJ (Yoyoerx, 2017). Obteniendo los siguientes resultados (ver Tabla 5.0 y 5.1):

**Tabla 5.0** Ángulos de contacto para diferentes concentraciones de composito en el WPU de 1% de  $\beta$ -CD

Muestra	% de concentración de composito	Ángulo de contacto (°)
WPU 1% $\beta$ -CD	0.00	85.983
	0.25	77.879
	0.50	69.277
	1.00	86.976

**Tabla 5.1** Ángulos de contacto para diferentes concentraciones de composito en el WPU de 3% de  $\beta$ -CD

Muestra	% de concentración de composito	Ángulo de contacto (°)
WPU 3% $\beta$ -CD	0.00	75.558
	0.25	58.747
	0.50	74.464
	1.00	69.881

Al tener diferentes concentraciones de  $\beta$ -CD en las muestras de WPU la adición de nanopartículas se verá afectada derivada de la capacidad de interacción entre las moléculas. En la muestra de WPU 1%  $\beta$ -CD (Tabla 5.0), podemos notar que para la película polimérica control se tiene un ángulo de contacto de 85.983° por tanto, podemos decir que inicialmente la película tiene un comportamiento hidrofílico, al aumentar la concentración de nanopartículas a la matriz a hasta llegar al 1% podemos resaltar que la tendencia del ángulo de contacto aumenta y esto puede ser explicado con el acomodo de las moléculas, las cuales logran impedir el paso de la gota de agua, ya que ahora se cuenta menos espacios en la red de la matriz polimérica.

Para la muestra de WPU 3%  $\beta$ -CD (Tabla 5.1) se tiene un comportamiento similar al analizado en la película polimérica anterior, sin embargo, cuando llegamos a una concentración de 1%w de nanopartículas el ángulo de contacto disminuye considerablemente a comparación de la película polimérica control, es probable que la concentración de nanopartículas haya excedido la capacidad de interacción entre los iones de Zn de las mismas y los oxígenos existentes en los grupos funcionales de la matriz polimérica y como resultado tenemos una aglomeración de nanopartículas de ZnO.

Mostrándose el siguiente comportamiento para ambos WPU a diferentes concentraciones de  $\beta$ -CD, tal y como se presenta en la **Figura 12**:

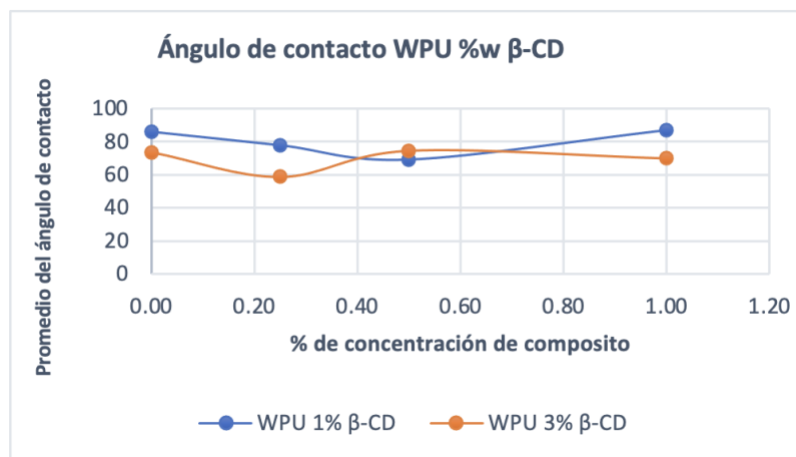


Figura 12: Determinación de ángulo de contacto para muestra de WPU 1%  $\beta$ -CD y WPU 3%  $\beta$ -CD

En la **Figura 13**, se muestra la prueba de gota para la determinación del ángulo de contacto.



Figura 13: Muestras para la determinación de ángulo de contacto, a) muestra de WPU 3%  $\beta$ -CD+ 0% Nps ZnO b) muestra de WPU 3%  $\beta$ -CD+ 1% Nps ZnO

## Caracterización FT-IR

### Diisocianato de isoforona (IPDI)

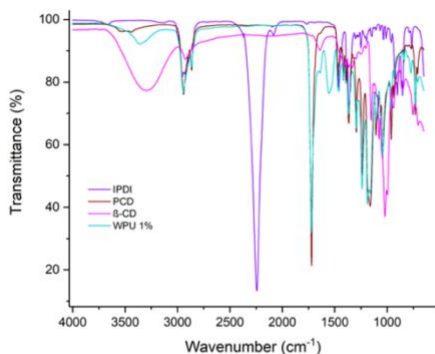
En el área que abarca de los 4000 a los 2000  $\text{cm}^{-1}$  podemos notar una banda sumamente pequeña ubicada a 3674  $\text{cm}^{-1}$ , esta banda podemos atribuirla a un enlace O-H que es debido a la presencia de agua en la muestra. No obstante, esta cantidad seguramente fue mínima y provocada por el almacenamiento de la sustancia en un medio con refrigeración, lo cual trajo consigo humedad mínima. Entre los 3000 y los 2800  $\text{cm}^{-1}$  podemos apreciar un pico más notorio y definido asociado a enlaces del tipo C-H de estiramiento y que empieza en 2954  $\text{cm}^{-1}$ . En la región que va de los 2500 a los 2000  $\text{cm}^{-1}$  podemos apreciar el pico más grande y mejor definido del sistema. En esta región suelen hallarse enlaces triples y esto es sumamente significativo por la presencia de enlaces triples de C-C que pueden identificarse con facilidad en la región de la estructura cíclica de la molécula. En la región que va de los 2000 a los 1500  $\text{cm}^{-1}$  hallamos la región de los enlaces dobles. Aquí podemos apreciar enlaces de carbonilos y aminas terciarias. Finalmente, en la región que va de los 1500 a los 600  $\text{cm}^{-1}$  nos encontramos con la huella dactilar característica de nuestro diisocianato de isoforona.

### Diol de policaprolactona (PCD)

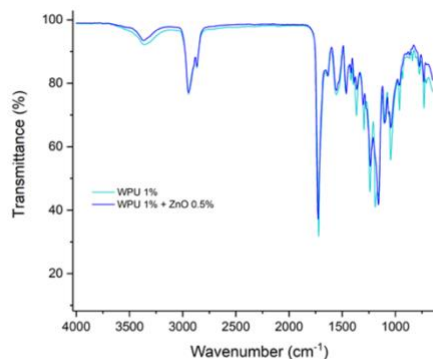
En el área que abarca de los 4000 a los 2000  $\text{cm}^{-1}$  podemos notar una banda sumamente pequeña ubicada a 3538  $\text{cm}^{-1}$ , esta banda podemos atribuirla a un enlace O-H que es debido a la presencia de agua en la muestra. No obstante, esta cantidad seguramente fue mínima y provocada por el almacenamiento de la sustancia en un medio con refrigeración, lo cual trajo consigo humedad mínima, se considera que la segunda porción de pico producida a 3438  $\text{cm}^{-1}$  se debió a un enlace C-H de estiramiento. Entre los 3000 y los 2800  $\text{cm}^{-1}$  podemos apreciar dos picos más notorios y definidos asociado a enlaces del tipo C-H de estiramiento. En la región que va de los 2500 a los 2000 deben hallarse enlaces triples pero la región realmente no tiene. En la región que va de los 2000 a los 1500  $\text{cm}^{-1}$  hallamos la región de los enlaces dobles y el pico más grande a 1719  $\text{cm}^{-1}$  asociado a la presencia de enlaces de carbonilo. Finalmente, en la región que va de los 1500 a los 600  $\text{cm}^{-1}$  nos encontramos con la huella dactilar característica de nuestro diol de policaprolactona.

### $\beta$ -Ciclodextrina ( $\beta$ -CD)

En el área que abarca de los 4000 a los 2000  $\text{cm}^{-1}$  podemos notar una banda sumamente grande ubicada a 3291  $\text{cm}^{-1}$ , esta banda podemos atribuirla los enlaces hidroxilo O-H que hay en los extremos de los anillos de la ciclodextrina. Entre los 3000 y los 2800  $\text{cm}^{-1}$  podemos apreciar un pico significativo y definido y asociado a enlaces del tipo C-H de estiramiento. En la región que va de los 2500 a los 2000 deben hallarse enlaces triples pero la región realmente no tiene. En la región que va de los 2000 a los 1500  $\text{cm}^{-1}$  hallamos la región de los enlaces dobles asociado a la presencia de enlaces oxígenos intermedios de la molécula. Finalmente, en la región que va de los 1500 a los 600  $\text{cm}^{-1}$  nos encontramos con la huella dactilar característica de nuestra beta ciclodextrina con y el pico más grande a 1024  $\text{cm}^{-1}$  debido a un enlace C-O-C que es característico de esta molécula.



**Figura 14.** FT-IR de los precursores del WPU con el WPU 1%  $\beta$ -CD.



**Figura 15.** FT-IR del WPU 1%  $\beta$ -CD contra el añadido de nanopartículas 0.5% ZnO.



#### **Componentes precursores (IPDI, PCD, $\beta$ -CD) y WPU 1%**

En lo que respecta a la muestra de poliuretano estudiada en el área de los 4000 a los 2000  $\text{cm}^{-1}$  podemos notar una banda pequeña y amplia ubicada a 3357  $\text{cm}^{-1}$ , esta banda podemos atribuirlos los enlaces hidroxilo O-H originados por la síntesis del polímero en base agua y menores a los que presenta la  $\beta$ -CD pero ligeramente mayores a sus precursores. Entre los 3000 y los 2800  $\text{cm}^{-1}$  podemos apreciar dos picos uno muy significativo y definido y asociado a enlaces del tipo C-H de estiramiento y el otro una prolongación de este, propio del poliuretano a 2944 y 2863  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, se asemejan bastante a los presentados por el precursor IPDI. En la región que va de los 2500 a los 2000 deben hallarse enlaces triples pero la región realmente no tiene porque no se presentan en la molécula final y no lo conserva como parte de su precursor IPDI. En la región que va de los 2000 a los 1500  $\text{cm}^{-1}$  hallamos la región de los enlaces dobles asociado a la presencia de enlaces carbonilo que se encuentran en las regiones de las amidas, el pico más gran está en esta sección situado a los 1719  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual se asemeja al pico formado por el PCD, aunque el de nuestro poliuretano es ligeramente menor. Finalmente, en la región que va de los 1500 a los 600  $\text{cm}^{-1}$  nos encontramos con la huella dactilar característica de nuestro poliuretano base agua con un pico de 1190 que es bastante similar al formado por el PCD, el otro pico relevante ocurre en un punto cercano al de la beta ciclodextrina anterior a 1044  $\text{cm}^{-1}$  debido a un enlace C-O-C que es característico de esta molécula y se encuentra reportado en la bibliografía. Esta región es bastante similar a la molécula anterior por una presencia del 1% en peso de esta en dicho poliuretano.

#### **WPU 1% $\beta$ -CD y WPU 1% $\beta$ -CD + 0.5% ZnO**

En el área que abarca de los 4000 a los 2000  $\text{cm}^{-1}$  podemos notar una banda pequeña y amplia ubicada a 3357  $\text{cm}^{-1}$  en el caso del WPU con nanopartículas de Zinc el valor asciende a 3367  $\text{cm}^{-1}$ , esta banda podemos atribuirlos por los enlaces hidroxilo O-H originados en la síntesis del polímero en base agua. Entre los 3000 y los 2800  $\text{cm}^{-1}$  podemos apreciar dos picos uno muy significativo y definido y asociado a enlaces del tipo C-H de estiramiento y el otro una prolongación de este, propio del poliuretano a 2944 y 2863  $\text{cm}^{-1}$  para ambos IR, no varía de forma significativa de uno a otro y puede decirse que son iguales en esta porción. En la región que va de los 2500 a los 2000 deben hallarse enlaces triples pero la región realmente no tiene porque no se presentan en la molécula final para ambos casos.

En la región que va de los 2000 a los 1500  $\text{cm}^{-1}$  hallamos la región de los enlaces dobles asociado a la presencia de enlaces carbonilo que se encuentran en las regiones de las amidas, el pico más gran está en esta sección situado a los 1719 para el WPU con  $\beta$ -CD y en los 1724  $\text{cm}^{-1}$  para la muestra con 0.5% de ZnO, aumenta ligeramente. Finalmente, en la región que va de los 1500 a los 600  $\text{cm}^{-1}$  nos encontramos con la huella dactilar característica de nuestro poliuretano base agua con un el pico cercano al de la beta ciclodextrina anterior a 1044  $\text{cm}^{-1}$  debido a un enlace C-O-C que es característico de esta molécula y se encuentra reportado en la bibliografía, tiene una reducción ligeramente significativa por la presencia de las partículas de óxido de Zinc reduciendo este valor hasta los 1038  $\text{cm}^{-1}$  para esta muestra. La explicación clara de esta reducción en la muestra con las nano partículas de Zinc nos indica que efectivamente se forma una película que recubre la zona de nucleación de la  $\beta$ -CD y por ende se reduce ligeramente su presencia en el IR en esta porción. Esta región es bastante similar a la molécula anterior, exceptuando que se tiene una concentración del 1% en peso de  $\beta$ -CD.

#### **Componentes precursores (IPDI, PCD, $\beta$ -CD) y WPU 3%**

En lo que respecta a la muestra de poliuretano del 3% estudiada en el área de los 4000 a los 2000  $\text{cm}^{-1}$  podemos notar una banda pequeña y amplia ubicada a 3357  $\text{cm}^{-1}$ , esta banda podemos atribuirlos los enlaces hidroxilo O-H originados por la síntesis del polímero en base agua y menores a los que presenta la  $\beta$ -CD pero ligeramente mayores a sus precursores. Entre los 3000 y los 2800  $\text{cm}^{-1}$  podemos apreciar dos picos uno muy significativo y definido y asociado a enlaces del tipo C-H de estiramiento y el otro una prolongación de este, propio del poliuretano a 2944 y 2863  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, se asemejan bastante a los presentados por el precursor IPDI.

En la región que va de los 2500 a los 2000 deben hallarse enlaces triples pero la región realmente no tiene porque no se presentan en la molécula final y no lo conserva como parte de su precursor IPDI. En la región que va de los 2000 a los 1500  $\text{cm}^{-1}$  hallamos la región de los enlaces dobles asociado a la presencia de enlaces carbonilo que se encuentran en las regiones de las amidas, el pico más gran está en esta sección situado a los 1719  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual se asemeja al pico formado por el PCD, aunque el de nuestro poliuretano es ligeramente menor. Finalmente, en la región que va de los 1500 a los 600  $\text{cm}^{-1}$  nos encontramos con la huella dactilar característica de nuestro poliuretano base agua con un pico de 1190  $\text{cm}^{-1}$  que es bastante similar al formado por el PCD, el otro pico relevante ocurre en un punto cercano al de la beta ciclodextrina anterior a 1044  $\text{cm}^{-1}$  debido a un enlace C-O-C que es característico de esta molécula y se encuentra reportado en la



bibliografía. Esta región es bastante similar a la molécula anterior por una presencia del 3% en peso de esta en dicho poliuretano.

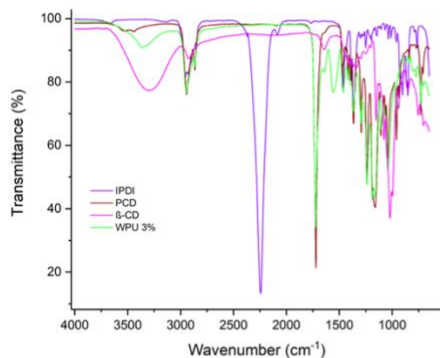


Figura 16. FT-IR de los precursores del WPU con el WPU 3%  $\beta$ -CD.

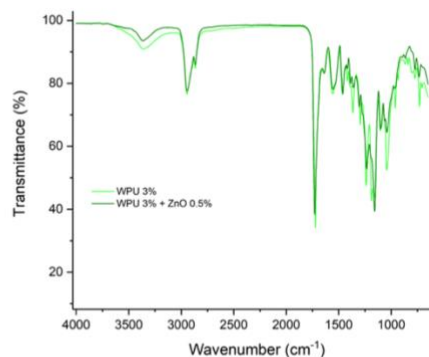


Figura 17. FT-IR del WPU 3%  $\beta$ -CD contra el añadido de nanopartículas 0.5% ZnO.

#### WPU 3% $\beta$ -CD y WPU 3% $\beta$ -CD + 0.5% ZnO

En el área que abarca de los 4000 a los 2000  $\text{cm}^{-1}$  podemos notar una banda pequeña y amplia ubicada a 3357  $\text{cm}^{-1}$  en el caso del WPU con nanopartículas de Zinc el valor asciende a 3367  $\text{cm}^{-1}$ , esta banda podemos atribuirla por los enlaces hidroxilo O-H originados en la síntesis del polímero en base agua. Entre los 3000 y los 2800  $\text{cm}^{-1}$  podemos apreciar dos picos uno muy significativo y definido y asociado a enlaces del tipo C-H de estiramiento y el otro una prolongación de este, propio del poliuretano a 2944 y 2863  $\text{cm}^{-1}$  para ambos IR, no varía de forma significativa de uno a otro y puede decirse que son iguales en esta porción. En la región que va de los 2500 a los 2000 deben hallarse enlaces triples pero la región realmente no tiene porque no se presentan en la molécula final para ambos casos.

En la región que va de los 2000 a los 1500  $\text{cm}^{-1}$  hallamos la región de los enlaces dobles asociado a la presencia de enlaces carbonilo que se encuentran en las regiones de las amidas, el pico más gran está en esta sección situado a los 1719 para el WPU con  $\beta$ -CD y en los 1724  $\text{cm}^{-1}$  para la muestra con 0.5% de ZnO, aumenta ligeramente. Finalmente, en la región que va de los 1500 a los 600  $\text{cm}^{-1}$  nos encontramos con la huella dactilar característica de nuestro poliuretano base agua con un el pico cercano al de la beta ciclodextrina anterior a 1044  $\text{cm}^{-1}$  debido a un enlace C-O-C que es característico de esta molécula y se encuentra reportado en la bibliografía, tiene una reducción ligeramente significativa por la presencia de las partículas de óxido de Zinc reduciendo este valor hasta los 1038  $\text{cm}^{-1}$  para esta muestra. La explicación clara de esta reducción en la muestra con las nano partículas de Zinc nos indica que efectivamente se forma una película que recubre la zona de nucleación de la  $\beta$ -CD y por ende se reduce ligeramente su presencia en el IR en esta porción. Esta región es bastante similar a la molécula anterior, exceptuando que se tiene una concentración del 3% en peso de  $\beta$ -CD.

## Conclusiones

La adición de nanopartículas de ZnO a nuestra matriz polimérica de WPU, tanto con concentraciones de 1% y 3% de  $\beta$ -CD, tuvo efectos variados en las propiedades del material polimérico. En el análisis realizado en las pruebas mecánicas obtuvimos una relación clara del efecto del composito sobre la fuerza de tensión máxima que las películas alcanzaron. Para el polímero con concentración 1% de  $\beta$ -CD se manifestó un comportamiento esperado; en donde las nanopartículas mejoraron su rendimiento considerablemente, siendo proporcional la concentración de ZnO a la fuerza alcanzada de tensión. Si bien, esto nos indica que concentraciones mayores de nanopartículas, brindarán mejores resultados; se tendrían que hacer pruebas con concentraciones mayores de esta para determinar un punto máximo de efectividad. Para las concentraciones empleadas en este artículo, se deduce que la concentración es una función directamente proporcional a la fuerza de tensión empleada. Sin embargo, para el WPU con concentración de  $\beta$ -CD del 3%, se obtuvieron resultados opuestos. La adición de nanopartículas demostró dar esfuerzos máximos de tensión menores a los empleados en las películas de control. Esto puede estar relacionado con la saturación de componentes aunados a la matriz polimérica, debido a la presencia de mayores ciclodextrinas en la estructura de la matriz.

Por otro lado, sus índices de dureza no se vieron aumentados significativamente con la presencia del ZnO en el WPU con 1% de  $\beta$ -CD. Si bien, si existió un ligero incremento en la dureza a medida que había menor concentración de nanopartículas, no hubo un cambio tan radical en esta propiedad. Por otro lado, para la otra matriz polimérica si existió una relación. Si se requiriera un polímero con mejores propiedades de dureza, sería más recomendable emplear la matriz con 3% de  $\beta$ -CD con una alta concentración de nanopartículas de ZnO.

Una de las propiedades que más llamaron la atención en nuestros resultados es la hidrofobicidad de las películas. Durante nuestras pruebas de porosidad, vimos un cambio considerable con una mera capa de protección. Al añadir una segunda capa obtuvimos un material con capacidades hidrofóbicas interesantes, repeliendo gran cantidad del agua en el que se sumergió, a pesar de tratarse de un material absorbente como lo es la cerámica. Si bien, existió cierta absorción de agua, se concluye que con la adición de más capas podrían lograr índices altos de hidrofobicidad; haciendo que el WPU funcione como una cubierta impermeable aplicable en distintos materiales. Esto a su vez, es corroborado por el análisis del ángulo de contacto. De forma general, la película control ya presenta cualidades hidrofóbicas, teniendo ángulos cercanos a los 90°.

Solo el WPU de 1% de  $\beta$ -CD se vio beneficiada con la adición del ZnO en su matriz polimérica, dando mejores resultados con mayores concentraciones. De forma general, el WPU es un excelente material impermeable.

## Referencia

- Aguilar, S. (2021). *Obtención de una matriz de poliuretano base agua mediante inducción B-CD con nanocompuestos de ZnO y mineralizantes autocurativos*. Guanajuato: Universidad de Guanajuato.
- Das, A., & Mahanwar, P. (2020). A Brief Discussion on Advances in Polyurethane Applications. *Advances Industrial and Engineering Polymer Research*, 2542-5048.
- 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 CaCO<sub>3</sub> composite film via B-CD induction. *Materials and Design*, 0264-1275.
- Liu, Y., Zheng, J., Zhang, X., Li, K., Zhang, Y., Du, Y., . . . Jia, Y. (2021). Mussel-inspired waterproof and self-healing polyurethane with enhanced mechanical properties. *European Polymer Journal*.
- Montero, E. (2020). *Incorporación de nanopartículas de ZnO en la polimerización de acrilato de butilo como protector UV*. Guanajuato: Universidad de Guanajuato.
- Soltani, B., & Asghari, M. (2017). Membranes. *Membranes*, 1-16.
- Tennebroek, R., Hoeven-van Casteren, I., Swaans, R. v., Stals, P., Tuijelaars, B., & Koning, C. (2018). Water-based polyruethane dispersions. *Polymer International*.
- Wan, T., & Chen, D. (2018). Preparation of  $\beta$ -cyclodextrin reinforced waterborne polyurethane nanocomposites with excellent mechanical and self-healing property. *Composites Science and Technology*.
- Willocq, B. O.-M. (2020). Advances in intrinsic self-healing polyurethanes and related composites. *RSC Advances*, 13766-13782.
- Wu, S. (1982). *Polymer Interface and Adhesion*. Marcel Dekker, Inc.
- Xiong, L., Zhang, W.-D., Shi, Q.-S., & Mai, A.-P. (2015). Waterbone polyurethane/NiAl-LDH/ZnO composites with high antibacterial activity. *Polymers for Advances Techonologies*, 495-501.
- Yoyoerx. (2017, November 13). ImageJ Contact Angle Measurement Tutorial. YouTube: <https://www.youtube.com/watch?v=eLzcRvFneTM>