

Fotocromismo en recubrimientos PMMA-TiOOH y su resistencia a la transferencia de carga

Lluvia Marisol Flores Tandy¹, José de Jesús Pérez Bueno^{1*}, Yunny Meas Vong¹, René Antaño López¹
Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C.
Parque Tecnológico Querétaro s/n, Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro, 76703, México
* jlperez@cideteq.mx

Resumen

Los resultados híbridos orgánico-inorgánicos que se obtienen de la combinación de un polímero y un óxido metálico sintetizado vía sol-gel pueden desplegar diversas propiedades multifuncionales. En el caso del sistema PMMA-TiOOH, se han observado propiedades fotocromáticas bajo luz solar. En este trabajo, se aborda el aspecto de barrera física de este tipo de recubrimientos para evitar la corrosión de sustratos de acero. La respuesta a la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) fue evaluada por espectroscopía de impedancia electroquímica en medio salino sobre sustratos de acero. Se observó que la respuesta de un solvente no tóxico e inocuo, como el dietil oxalato, es la misma que la de un solvente como el tetrahidrofurano y mejor que la de los carcinógenos y teratógenos tolueno y cloroformo.

Palabras clave: sol-gel, fotocromático, impedancia, corrosión, recubrimientos

Abstract

The hybrid organic-inorganic results obtained from the combination of a polymer and a metal oxide synthesized via sol-gel can display several multifunctional properties. In the case of the PMMA-TiOH system, photochromic properties have been observed under sunlight. In this paper, the physical barrier aspect of this type of coatings is addressed to avoid corrosion of steel substrates. The response to charge transfer resistance (R_{tc}) was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy in the saline environment on steel substrates. It was observed that a non-toxic and harmless solvent such as diethyl oxalate may have the same response that a solvent, such as the tetrahydrofuran, and better than carcinogenic and teratogenic toluene and chloroform.

Keywords: sol-gel, photochromic, impedance, corrosion, coatings

Artículo arbitrado	
Recibido: 22 de abril de 2019	aceptado: 14 de agosto de 2019

Introducción

En los últimos años, se han estudiado mucho los híbridos de poli (metil metacrilato) (PMMA) base sol-gel y de inorgánicos como barrera anticorrosiva [1-8]. Sin embargo, no existe un estudio sistemático que describa cómo el uso de diferentes solventes para disolver el PMMA modifica la resistencia a la transferencia de carga (Rtc) de los recubrimientos en medio salino.

Los solventes utilizados en la disolución del PMMA le confieren propiedades diferentes en la película seca a preparar, ya que, al evaporarse las cadenas del polímero, estas quedan más abiertas o más cerradas por efecto del solvente y, asimismo, se modifican las propiedades mecánicas de la película. En este trabajo, se hace un estudio por espectroscopía de impedancia electroquímica, en solución salina, de las películas de PMMA-TiOOH sobre sustratos de acero para comprobar si, cambiando el solvente, la película queda más abierta o más cerrada para permitir el paso del electrolito y, de esta manera, ser más o menos permeable. Se utilizan solventes carcinogénicos y algunos —como el dietil oxalato— de baja toxicidad; también se comprueba que la permeabilidad de la película preparada con solventes tóxicos es similar a la preparada con dietil oxalato, pero los recubrimientos son mucho más frágiles y tienen en promedio una adecuada Rtc.

Desarrollo experimental

Materiales

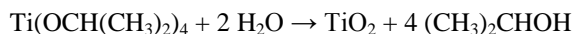
La solución híbrida (HIB1) fue preparada usando isopropóxido de titanio (TIPOT $C_3H_7O_4Ti$, 98%, Aldrich) y butóxido de titanio (IV) (Aldrich, EUA) como fuente de hidróxido de titanio (TiO_2), así como poli (metil metacrilato) (PMMA) (PM=350,000) como material híbrido principal.

Los solventes usados para el estudio de corrosión fueron: tetrahydrofurano (Aldrich, EUA), cloroformo (Karal, México), tolueno (Alfa-Aesar, EUA), metil (HIB1-MF) formiato (Alfa-Aesar,

EUA), etil (HIB1-EB) butirato (Alfa-Aesar, EUA) y oxalato de dietilo (Aldrich, Alemania).

Preparación de sol-gel

La solución precursora de isopropóxido de titanio (TIPOT) (98%) se mezcló con isopropanol, debido a que la reacción de hidrólisis del precursor de titanio es exotérmica. Se mezcló con agua desionizada en una proporción 1:2:40, de acuerdo con la reacción siguiente:



Las dispersiones obtenidas se metieron en ultrasonido durante 5 minutos para dispersar las partículas. Las proporciones de agua y alcohol variaron de 1:10, 1:6 a 1:4 para corrosión y 1:4, 1:1 para cámara UV y adherencia.

Preparación del PMMA

El PMMA fue disuelto en dietil oxalato con las siguientes proporciones en volumen: 1:2, 1:4 y 1:8 (5:5, 5:20 y 5:40, respectivamente). La mezcla de polímero-solvente se mantuvo en baño de agua durante aproximadamente 180 minutos a una temperatura controlada de 65 °C con agitación constante. Como resultado, se obtuvo un polímero transparente con una viscosidad de aproximadamente 64,000 cp para la razón 20/80 y de 159,000 cp para la razón 10/80. Es importante mencionar que el dietil oxalato fue elegido de entre una variedad de solventes para PMMA, de acuerdo con características tales como punto de evaporación, viscosidad y compatibilidad con la fase orgánica [41]. Se probaron también otros solventes para comparar su durabilidad, adherencia y protección respecto del preparado con dietil oxalato, como tolueno, cloroformo, tetrahydrofurano, formiato de metilo, malonato de etilo, succinato de dietilo y cloromalonato de etilo (con dos proporciones: 5/20 y 5/40; temperatura del baño: $T_b = 80$ °C; viscosidad $\mu = 600$ cp).

Preparación de los híbridos HIB1-P2

La preparación de los recubrimientos con hidróxido de titanio se realizó de la siguiente forma. Se mezcló isopropóxido de titanio (Ti i-Pr) y alcohol isopropílico

(i-PrOH), y se agitaron a temperatura ambiente. Se añadió 1 ml de agua a la solución como agente hidrolizante y se agitó la solución por 1 h (SGTI). Se disolvió poli (metil metacrilato) en oxalato de etilo o butirato de etilo en relación p/v (1:4, 1:8) en baño María a 80 °C por 20 minutos (solución de PMMA). Una cantidad de 0.5 ml de la solución SGTI obtenida se mezcló directamente con 3 ml de la solución de PMMA (HIB1). Para las soluciones con tetrahidrofurano, se utilizó un baño María a 50 °C. En el caso de las soluciones con cloroformo y formiato de metilo, estas se obtuvieron a temperatura ambiente.

Preparación de sustratos metálicos

Se realizó un pretratamiento para obtener rugosidad en las placas de acero 304, con arena tipo Al_2O_3 , malla 14, con una presión de 80-100 lb/in^2 . Las placas de acero 304 pasaron después a la etapa de decapado ácido y, con y sin *sand-blasting* o granallado, se sumergieron en un baño de HNO_3 del 10-30% durante 10 minutos, de acuerdo con la norma ASM. Después, se enjuagaron vigorosamente con agua destilada y se reposaron en acetona para más tarde secarse con aire caliente.

La evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos se realizó por la técnica de impedancia electroquímica en un equipo potencióstato-galvanostato (GAMRY Reference 600) (véase figura 2.3a). El montaje experimental se realizó en una celda electroquímica de tres electrodos: como electrodo de trabajo, los recubrimientos sobre acero; un electrodo de Ag/AgCl en KCl saturado como electrodo de referencia y, como contraelectrodo, un electrodo

de malla de platino. El electrolito soporte fue NaCl 5%. Todas las mediciones fueron realizadas con el potencial de circuito abierto (potencial de corrosión) aplicando una perturbación sinusoidal de 10 mV, en un intervalo de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz, con 5 puntos por década.

Resultados y discusión

En la figura 1, se observan los diagramas de Nyquist de las respuestas a la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) caracterizadas por EIS de los recubrimientos del híbrido de PMMA-TiOOH para los diferentes solventes en los que fue disuelto el PMMA sobre los sustratos de acero utilizados. Se observan respuestas similares en metil formiato, tetrahidrofurano y dietil oxalato (alrededor de $10^{10}\Omega$), y más bajas para tolueno y dietil butirato (del orden de $10^6\Omega$). Esto indica que el híbrido de PMMA-TiOOH es afectado significativamente por el solvente utilizado en su respuesta a la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}).

Conclusiones

Los resultados presentados muestran cómo el solvente utilizado para disolver el PMMA en los híbridos de PMMA-TiOOH afecta significativamente su respuesta a la transferencia de carga (R_{tc}), evaluada por EIS en medio salino sobre sustratos de acero.

La respuesta de un solvente no tóxico e inocuo, como el dietil oxalato, es la misma que la de un solvente altamente dañino como el tetrahidrofurano y mejor que la de los carcinógenos y teratógenos tolueno y cloroformo. El dietil oxalato puede ser una alternativa para disolver el PMMA en la preparación de los híbridos para protección anticorrosiva.

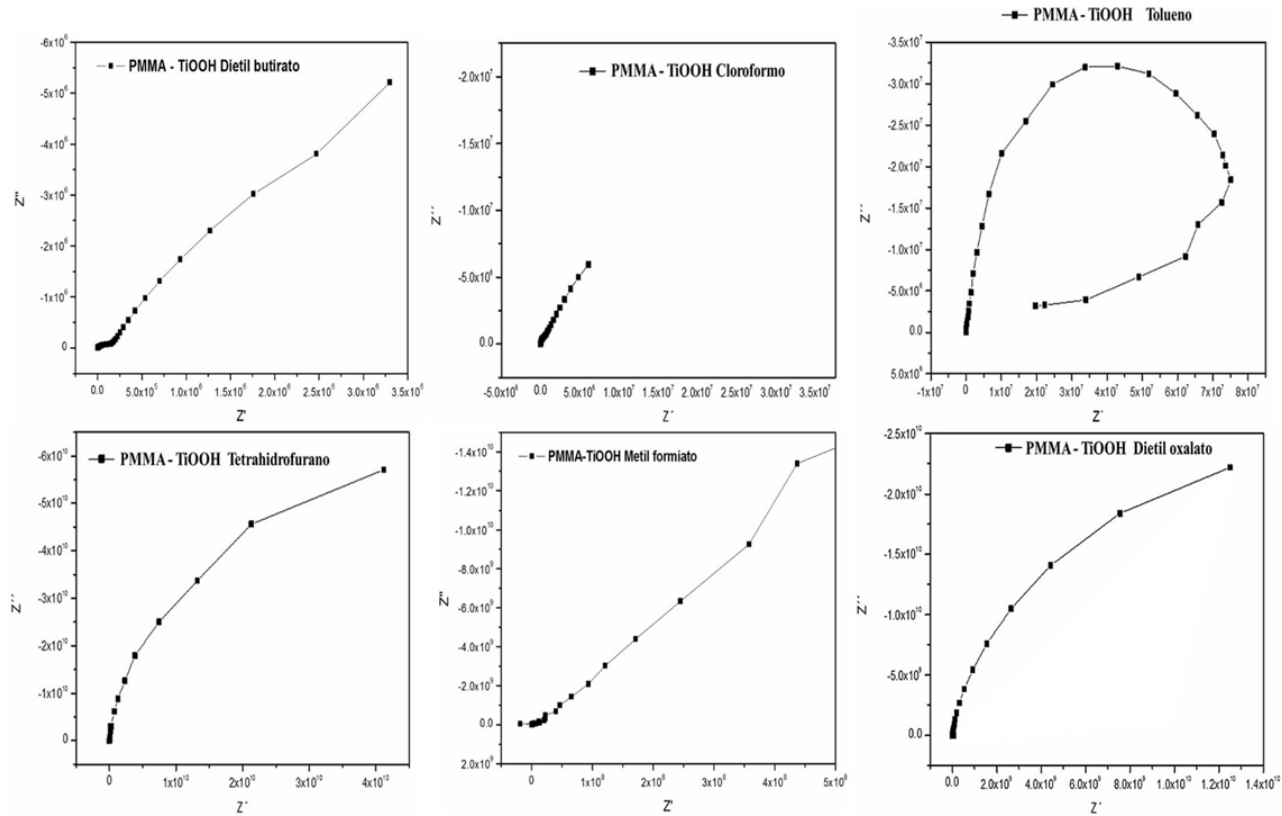


Figura 1. Diagramas de Nyquist de la respuesta de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) evaluada por EIS para los diferentes solventes en los que se disolvió el PMMA en la preparación del híbrido PMMA-TiOOH sobre acero: a) dietil butirato; b) cloroformo; c) tolueno; d) tetrahidrofurano; e) metil formiato; f) dietil oxalato.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo brindado por CONACYT a través de los proyectos CEMIE-Sol núm. 207450 P18, P62, P96 y LNMG núm. 299124. Gracias al Grupo del Banco Mundial y a la Secretaría de Energía por el Premio PRODETES, núm. 002/2017 / PRODETES-PLATA. Además, el primer autor agradece al CONACYT por su beca de doctorado.

Referencias

- [1] Han Z., Wang Z., Li B., Feng X., Jiao Z., Zhang J., Zhao J., Niu S. & Ren L. (2019). Flexible self-cleaning broadband antireflective film inspired by the transparent cicada wings. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11, 17019-17027.
- [2] Kunst S.R., Cardoso H.R.P., Oliveira C.T., Santana J.A., Sarmiento V.H.V., Muller I.L. & Malfatti C.F. (2014). Corrosion resistance of siloxane-poly (methyl methacrylate) hybrid films modified with acetic acid on tin plate substrates: influence of tetraethoxysilane addition. *Applied Surface Science* 298, 1-11.
- [3] Harb S.V., Cerrutti B.M., Pulcinelli S.H., Santilli C.V. & Hammer P. (2015). Siloxane-PMMA hybrid anti-corrosion coatings reinforced by lignin. *Surface and Coatings Technology* 275, 9-16.
- [4] Baldin E.K.K., Kunst S.R., Beltrami L.V.R., Lemos T.M., Quevedo M.C., Bastos A.C., Ferreira M.G.S., Santos P.R.R., Sarmiento V.H.V. & Malfatti C.D.F. (2016). Ammonium molybdate added in hybrid films applied on tinplate: effect of the concentration in the corrosion inhibition action. *Thin Solid Films* 600, 146-156.
- [5] Suzana A.F., Ferreira E.A., Benedetti A.V., Carvalho H.W.P., Santilli C.V. & Pulcinelli S.H. (2016). Corrosion protection of chromium-coated steel by hybrid sol-gel coatings. *Surface and Coatings Technology* 299, 71-80.
- [6] Longhi M., Kunsta S.R., Beltrami L.V.R., Kerstner E.K., Filho C.I.S., Sarmiento V.H.V. & Malfatti C. (2015). Effect of tetraethoxy-silane (TEOS) amounts on the corrosion prevention properties of siloxane-PMMA hybrid coatings on galvanized steel substrates. *Materials Research* 18, 1140-1155.
- [7] Dos Santos F.C., Harb S.V., Menu M.J., Turq V., Pulcinelli S.H., Santilli C.V. & Hammer P. (2015). On the structure of high performance anticorrosive PMMA-siloxane-silica hybrid coatings. *RSC Advances* 5, 106754-106763.
- [8] Harb S.V., Santos F.C.D., Caetano B.L., Pulcinelli S.H., Santilli C.V. & Hammer P. (2015). Structural properties of cerium doped siloxane-PMMA hybrid coatings with high anticorrosive performance. *RSC Advances* 5, 15414-15424.
- [9] Kunst S.R., Ludwig G.A., Cardoso H.R.P., Santana J.A., Sarmiento V.H.V. & De Fraga Malfatti C. (2014). Hybrid films with (trimethoxysilylpropyl) methacrylate (TMSM), poly (methyl methacrylate) PMMA and tetraethoxysilane (TEOS) applied on tinplate. *Materials Research* 17, 75-81.
- [10] Majumder O., Singh Bankoti A.K., Kaur T., Thirugnanam A. & Mondal A.K. (2016). The influence of silane and silane-PMMA coatings on the in vitro biodegradation behavior of AE42 magnesium alloy for cardiovascular stent applications. *RSC Advances* 6, 107344-107354.