

ESTUDIO DE LA ADICIÓN DE HIDROXIETIL CELULOSA Y CARGAS INORGÁNICAS EN EL SISTEMA DE REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS PU-PMMA

V. Olvera Izaguirre, J. L. Rivera Armenta^(*), R. Antonio Cruz, A. M. Mendoza Martínez, M. Martínez Martínez, Y. Chávez Cinco

División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Cd. Madero, J. Rosas y J. Urueta s/n col. Los Mangos, 89440 Cd. Madero, Tamaulipas, México

INTRODUCCIÓN

Una red polimérica interpenetrada (IPN) puede ser definida como una combinación de dos o más polímeros en forma de red, en la cual una de ellas es sintetizada y/o entrecruzada en presencia de la otra [1,2]. En las IPN's los constituyentes del sistema están formando, por lo general, redes entrecruzadas y comparten la misma región del espacio. Esta mezcla de dos polímeros entrecruzados es de naturaleza física, no existiendo, uniones químicas entre los dos componentes. La mayoría de las IPN's son formadas por compuestos inmiscibles, y por lo general en alguna etapa de la síntesis se presenta separación de fases, estos sistemas permiten con frecuencia mejorar la homogeneidad de las mezclas poliméricas a través de una reducción de los tamaños de los dominios en las fases [3]. Las propiedades físicas de las mezclas de polímeros dependen de las propiedades de los homopolímeros y del método de síntesis empleado. Estos materiales pueden ser sintetizados por polimerización secuencial o simultánea, en la secuencial, el monómero I es combinado con agente reticulante e iniciador para formar la primera red. Después esta red es hinchada con monómero II más reticulante e iniciador, efectuándose esta polimerización de una segunda red en el seno de la primera.

Comúnmente el polímero I es un elastómero, por su fácil y rápido hinchamiento, en la simultánea, los monómeros I y II son polimerizados y reticulados simultáneamente mediante mecanismos que no se interfieren entre sí. Este mecanismo ofrece ventajas sobre la síntesis secuencial por su fácil procesamiento [4]. Mientras las IPN's constituyen una combinación polímero/polímero, muchas aplicaciones de ingeniería requieren una gran o menor cantidad de otros componentes, entre estos se encuentran las cargas inorgánicas [5]. Estas cargas son definidas como materiales inertes, que se añaden al polímero base para modificar sus propiedades [6]. Para la formación de la primera red se llevo a cabo una reacción de policondensación, haciendo reaccionar un poliol del tipo poliéter y un poliisocianato alifático, con la ayuda del dibutil dilaureato de estaño como catalizador. Para la formación de esta red también se utilizó un derivado de un polímero natural, la hidroxietil celulosa (HEC), por lo que posiblemente la reacción se llevo a cabo entre los grupos (OH) de poliol y los OH del derivado de celulosa con los grupos NCO del poliisocianato. Para la formación de la segunda red se llevo a cabo una reacción de poliadición, como polímero se utilizó el polimetilmecrilato (PMMA) y como agente entrecruzante se utilizó el trimetilpropano trimetacrilato (TRIM), esta reacción se llevo a cabo con la ayuda de un iniciador por radicales libres el cual es el peróxido de benzoilo (BPO). En este trabajo se analizó la introducción de tres diferentes cargas inorgánicas y un derivado de celulosa como lo son el carbonato de calcio, silica, alúmina e HEC, las cuales servirán como rellenos entre las redes de PU y PMMA, utilizándose el método de polimerización secuencial.

METODOLOGÍA

En un reactor de vidrio se adiciono el polioli, poliisocianato, metilmetacrilato, carga o derivado, trimetilpropano trimetacrilato y el solvente, se mezclaron y posteriormente se agregó el peroxido de benzoilo. La cantidad de HEC y carga inorgánica se vario en 4 niveles (0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 %). Después se adicionó el dibutil dilaureato de estaño y se dejo en agitación. La mezcla se colocó en un molde de vidrio y se dejo por dos horas a temperatura ambiente para formar la primera red (PU). Posteriormente, el molde se transfirió a un baño, el cual fue mantenido a 60°C, para llevar a cabo la polimerización del MMA, durante 48 horas de reacción, y así, formar la segunda red (PMMA). Una vez formada la IPN se procede a caracterizarla mediante IR, DSC y DMA. Los Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se realizaron utilizando un equipo TA Instruments modelo DSC 2010 con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en un intervalo de -100 a 200°C, con atmósfera de N₂. Los análisis DMA se realizaron en un equipo DMA 2980 marca TA Instruments, las dimensiones de las muestras fueron 40 mm de largo y 13 mm de ancho. La rampa de calentamiento fue de 3°C/min. Los análisis de infrarrojo se realizar utilizando la técnica de la pastilla de KBr en el intervalo de 4000-500 cm⁻¹ con 16 barridos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestra el termograma DSC, donde los polímeros interpenetrados muestran dos temperaturas de transición (T_g) correspondientes a las redes individuales de los polímeros, esto confirma que en nuestra IPN existe separación de fases.

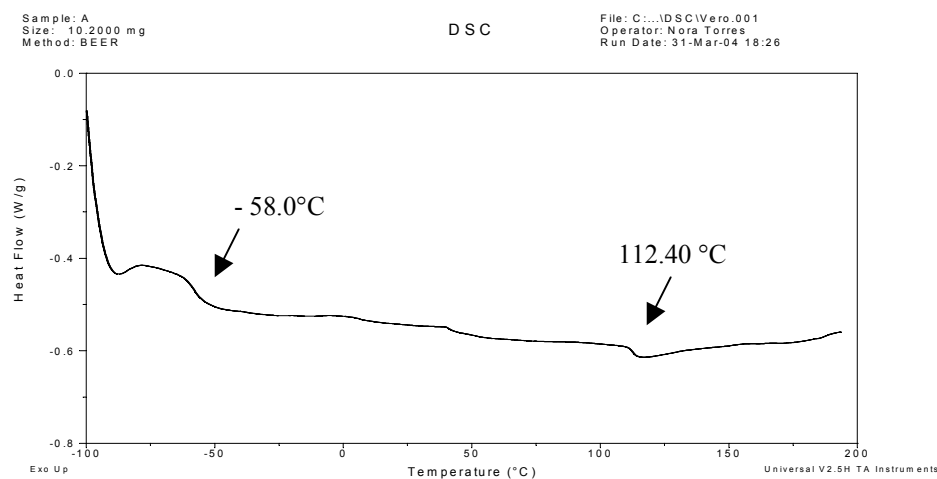


Figura 1. Termograma DSC del sistema polimérico PU/PMMA (50/50).

En la tabla 1 se presentan los valores de T_g para el sistema polimérico PU/PMMA (50/50) a diferentes relaciones de derivado y cargas inorgánicas. Se puede observar que conforme se aumenta la concentración de las cargas, la T_g se incrementa, esto puede deberse a que el volumen libre entre las moléculas disminuye, obstaculizando el movimiento de las cadenas del polímero lo que ocasiona dicho aumento.

Tabla 1. Efecto de la relación de diferentes cargas inorgánicas e HEC sobre la Tg, para una relación de monómeros PU/PMMA (50/50) y dos relaciones de entrecruzante (2.5% y 5.0%).

Muestra	Tg PU (°C)	Tg PMMA (°C)
A-0.5%D-5.0%E	-61.60	96.0
A-2.0%D-5.0%E	-61.0	115.10
A-0.5%D-2.5%E	-66.30	116.20
A-2.0%D-2.5%E	-64.70	118.90
A-0.5%C ₁ -5.0%E	-62.71	88.43
A-2.0%C ₁ -5.0%E	-62.70	110.70
A-0.5%C ₁ -2.5%E	-62.10	81.28
A-2.0%C ₁ -2.5%E	-61.95	97.43
A-0.5%C ₂ -5.0%E	-60.90	107.95
A-2.0%C ₂ -5.0%E	-62.70	129.90
A-0.5%C ₂ -2.5%E	-62.75	107.90
A-2.0%C ₂ -2.5%E	-64.01	-
A-0.5%C ₃ -5.0%E	-61.0	93.59
A-2.0%C ₃ -5.0%E	-63.90	110.20
A-0.5%C ₃ -2.5%E	-63.07	98.29
A-2.0%C ₃ -2.5%E	-64.17	151.54

donde: A es la relación PU/PMMA (50/50), C₁ es CaCO₃, C₂ es SiO₂, C₃ es Al₂O₃, D es HEC, E es el entrecruzante (TRIM).

En las figuras 2 y 3 se hace una comparación de las curvas de módulo de almacenamiento y tan δ , obtenidas por DMA para la relación PU/PMMA (50/50) con 1.0% de CaCO₃, Al₂O₃ y SiO₂. En la figura 2 se pueden observar los dos picos correspondientes a la Tg del PU y PMMA, además que la muestra con SiO₂ es la que presenta un valor más alto de Tan δ y la muestra base es la que presenta un valor más bajo, esto puede deberse a que.....En la figura 3 se puede observar que la muestra con Al₂O₃ presenta un valor más alto de modulo en comparación con la muestra base, la SiO₂ y el CaCO₃, lo cual indica que la Al₂O₃ esta actuando como un mejor relleno ocupando los espacios libres entre las dos redes, por lo que posiblemente este llevándose a cabo una mejor dispersión. Esta muestra es la que posiblemente le este impartiendo mejores propiedades mecánicas al sistema polimérico PU/PMM. Posiblemente las propiedades viscoelásticas de estos materiales dependen de como se este llevando a cabo la interpenetración de los componentes y de las interacciones físicas entre el sistema PU/PMMA y las cargas.

CONCLUSIONES

Con estos resultados se puede concluir que el estudio del comportamiento de la transición establece que existe una separación de las dos fases, La miscibilidad de PU y PMMA es aumentada por la combinación de las redes poliméricas. Mediante FTIR se pudo demostrar la presencia de los grupos funcionales característicos de ambos polímeros. Los estudios de DMA indican que la adición de las cargas provocan un incremento en los valores de los módulos lo cual era de esperarse, siendo la Alumina la que ocasiono un incremento mayor. Además esto

provoca un incremento en el cociente de las curvas Tan delta en la cual también se pueden observar dos picos atribuidos a las Tg de las redes de PU y PMMA.

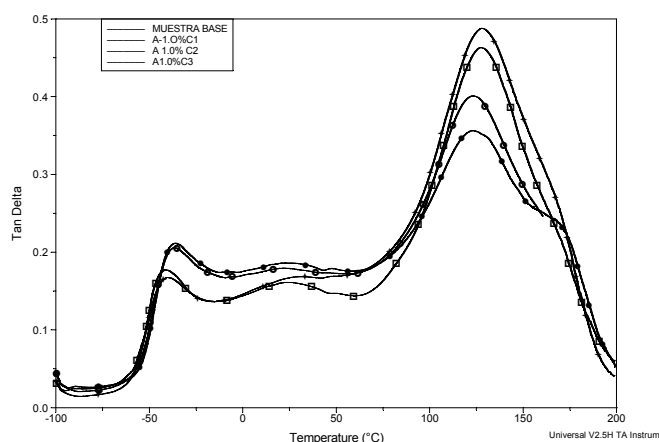


Figura 2. Curvas de Tan delta para el sistema PU/PMMA (50/50) y una relación de 1% de C₁ (CaCO₃), C₂ (SiO₂) y C₃ (Al₂O₃).

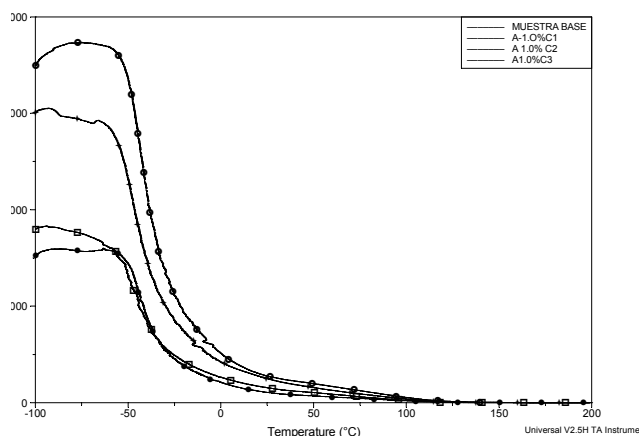


Figura 3. Curvas de modulo de almacenamiento para el sistema PU/PMMA (50/50) y una relación de 1% de C₁ (CaCO₃), C₂ (SiO₂) y C₃ (Al₂O₃).

AGRADECIMIENTOS

A la DGIT por el apoyo otorgado mediante el convenio UR612 y a CONACYT por la beca otorgada número 181622 .

REFERENCIAS

- 1) Silverstein M. S. , Talmon Y. and narkis M.. Polymer, 30, 416-124 (1989).
- 2) Paul D. R. and sperling L. H. Multicomponent Polymer Material, J. Am. Chem. Soc. (1986).
- 3) L. H. Sperling, Interpenetrating Polymer Networks and Related Material, Plenum Press, New York, 1981.
- 4) L. H. Sperling , in Interpenetrating Polymer Networks, D. Klemperer, L. H. Sperling, and L. A. Utracki, Eds., ACS Advances in Chemistry Series 239, American Chemical Society, Washington, DC, 1994, p.3.
- 5) Manson J. A. and Sperling L. H. Polymer Blend and Composites, A Division of Plenum Publishing Corporation, Plenum Press, New York, 1976.
- 6) Hlavata, D., Horak, K. Z., Lednicky, F., Tuzar, Z., Polymer Networks and blends, 1997, 7:195.