

ESTUDIO TÉRMICO SOBRE EL EFECTO DE DIFERENTES RELLENOS EN IPN's A BASE DE POLIURETANO (PU)/POLIMETILMETACRILATO (PMMA)

J. L. Rivera Armenta^(*), V. Olvera Izaguirre, 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 Mango. Cd. Madero, Tamaulipas, 89440, México.

jlrivaraarmenta@yahoo.com

Abstract- Se analizó la adición de tres diferentes cargas inorgánicas y un derivado de celulosa, las cuales actuaron como rellenos en redes poliméricas interpenetradas de poliuretano/polimetilmetacrilato. Analizando el efecto de cuatro diferentes rellenos (carbonato de calcio, silica, alúmina e hidroxietilcelulosa), sobre las propiedades fisicoquímicas de los materiales obtenidos. Para la síntesis se utilizó el método de polimerización secuencial, variando dos niveles de cargas con tres niveles de entrecruzante. Los resultados obtenidos mediante la técnica de DSC mostraron que se está presentando una separación de fases entre ambas redes, esto se verificó mediante la presencia de dos T_g, correspondientes a las redes individuales que constituyen a la IPN. Además se observó que la adición de las cargas ocasiona un incremento en los valores de la T_g, obteniéndose materiales con mayor rigidez en comparación con las muestras base. Mediante DMA se pudo observar que la introducción de estos componentes inertes, causa un gran efecto en las propiedades viscoelásticas, debido a que se presenta un incremento considerable en los módulos de almacenamiento, en comparación con las muestras base, indicando que están ocupando los espacios libres que se encuentran entre ambas redes, obteniéndose de esta forma materiales reforzados.

Introducción

Los materiales que involucran la combinación de compuestos orgánicos- inorgánicos son cada vez más importantes debido a las extraordinarias propiedades que pueden presentar, las cuales surgen del sinergismo entre las propiedades de los componentes. El interés hacia estos materiales ha ido en aumento, debido al cambio extraordinario que pueden presentar en sus propiedades (térmicas, eléctricas y mecánicas) comparadas con los polímeros orgánicos puros. Algunos aspectos importantes de la química involucrados en la formación de estos materiales son la uniformidad, continuidad de la fase, tamaños de los dominios y el mezclado molecular en los límites de la fase, teniendo estos una influencia directa sobre las propiedades ópticas, físicas, y mecánicas (Kickelbick, 2003). Los efectos de reforzamiento de polímeros por el uso de cargas, tanto orgánicas como inorgánicas, son comunes en la producción de plásticos modernos. Una dispersión homogénea de las nanopartículas en la matriz polimérica es muy difícil de obtener, debido a la fuerte tendencia que estas presentan para aglomerar (Leskovac y col. 2004).

La síntesis de nuevos y novedosos polímeros compuestos con diferentes cargas y la investigación de sus propiedades son de gran interés debido al incremento en las aplicaciones de estos materiales en microelectrónica, óptica, electrónica, etc. Las propiedades de dichos compuestos son definidas tanto por el carácter de la distribución de la carga en la matriz polimérica como por la dispersión e interacción entre la interfase del polímero y la carga. Como una regla, la gran dispersión de la carga y la fuerte interacción intermolecular en la interfase, causan un gran efecto de la carga sobre las propiedades de los materiales compuestos. Es necesario también tomar en cuenta algunos parámetros: el tipo de polímero, carga y porosidad del compuesto, así como el método de preparación (Tchmyreva, 2003). Las propiedades de los materiales compuestos pueden ser mejoradas mediante el incremento del tamaño de la interfase y

modificando la fuerza de interacciones entre la matriz polimérica y la carga. El principal problema para las propiedades de compuestos, es el de lograr una buena distribución de la carga en la matriz polimérica. La distribución de las partículas en la matriz polimérica depende en su mayoría de las interacciones entre la matriz y la carga (Blagojevic, 2004).

Mientras las IPN's constituyen una combinación polímero / polímero, muchas aplicaciones de ingeniería requieren la introducción de una gran o menor cantidad de otros componentes (cargas inorgánicas) dentro de estos sistemas poliméricos. Dichas cargas se definen como materiales inertes, que se añaden al polímero base para modificar sus propiedades o para reducir su costo. (Sperling, 1981). En este trabajo se sintetizaron IPN's PU/PMMA modificadas con diferentes tipos de rellenos, por lo que se llevo a cabo una polimerización por condensación para la formación de la red elastomérica, haciendo reaccionar un polioli de tipo poliéter y un poliisocianato alifático. Para la formación de la red rígida se llevo a cabo una polimerización por radicales libres, haciendo reaccionar al metilmetacrilato como monómero con un agente de entrecruzamiento el cual es el trimetilpropano trimetacrilato

Sección Experimental

Primeramente se procedió a sintetizar los materiales siguiendo el método secuencial para la preparación de IPN's. En un reactor de vidrio se adicionó el polioli, poliisocianato, metilmetacrilato, relleno, TRIM y el solvente, se mezclaron y posteriormente se agregó el BPO (iniciador). La cantidad de carga inorgánica se varió en 2 niveles (0.5 y 2.0 %). Después se adicionó el dibutil dilaureato de estaño (catalizador) y se dejo en agitación. La mezcla se colocó en un molde de vidrio y se dejo por 24 horas a temperatura ambiente para permitir la formación de la primera red (PU). Posteriormente, el molde se transfirió a un baño de temperatura controlada, el cual se mantuvo a 60°C, esto para permitir que se llevara a cabo la polimerización del MMA, y se dejo durante 48 horas de reacción, y así, formar la segunda red (PMMA).

Una vez sintetizadas las muestras, se procedió a caracterizarla mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis dinámico mecánico (DMA). Los Análisis de DSC se realizaron utilizando un equipo TA Instruments modelo DSC 2010 haciendo un doble barrido a las muestras, el primero con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y el segundo con 5°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, utilizando una mordaza del tipo dual cantilever en un modo de operación multifrecuencia, las dimensiones de las muestras fueron 40 mm de largo y 13 mm de ancho y el espesor varió de acuerdo a la muestra. La rampa de calentamiento fue de 3°C/min con frecuencia de 1 Hz.

Resultados y Discusión

En la tabla 1 se presentan los valores de las Tg's obtenidos mediante la técnica DSC, para las IPN's PU/PMMA (50/50) con 2.5, 5.0 y 7.5% de entrecruzante (TRIM) y 0.5%, 2.0% de Al₂O₃ (C3) y SiO₂ (C2) como relleno, cabe mencionar que se presentan los resultados de estas dos cargas porque fueron los mejores comparándolos con el derivado de celulosa y el carbonato de calcio. Se puede apreciar que existe un incremento en los valores de Tg's a medida que se aumenta la cantidad de entrecruzante en el sistema. Este comportamiento se era de esperarse ya que se obtienen materiales con mayor grado de entrecruzamiento, lo cual origina una reducción en la movilidad de las cadenas, las cuales se presentan a temperaturas mayores. También se observa que al adicionar las cargas al sistema base PU/PMMA (50/50), conforme se aumenta la

cantidad de las cargas (de 0.5% a 2.0%) en dichos sistemas, se presenta un incremento en los valores de la T_g , esto puede deberse a que al tener mayor presencia de carga en el material, se esta teniendo una menor posibilidad de movimientos de cadenas, ya que dichas cargas estarían ocupando una mayor cantidad de espacios libres que se encuentren entre las redes de PU y PMMA, obteniéndose de esta manera materiales más rígidos.

Tabla 1. Valores de T_g 's para las IPN's PU/PMMA (50/50) modificadas con 0.5% y 2.0% de SiO_2 y Al_2O_3 con 2.5%, 5.0%, 7.5% de entrecruzante.

Muestra	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	Muestra	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)
A-2.5%E	-64.21	82.60	A-2.5%E	-64.21	82.60
A-0.5%C ₂ -2.5%E	-62.75	107.90	A-0.5%C ₃ -2.5%E	-63.07	98.29
A-2.0%C ₂ -2.5%E	-64.01	162.60	A-2.0%C ₃ -2.5%E	-64.17	151.54
A-5.0%E	-58.90	112.43	A-5.0%E	-58.90	112.43
A-0.5%C ₂ -5.0%E	-60.90	107.95	A-0.5%C ₃ -5.0%E	-61.00	93.59
A-2.0%C ₂ -5.0%E	-62.70	129.90	A-2.0%C ₃ -5.0%E	-63.90	110.20
A-7.5%E	-61.90	155.05	A-7.5%E	-61.90	155.05
A-0.5%C ₂ -7.5%E	-65.04	98.40	A-0.5%C ₃ -7.5%E	-61.40	122.60
A-2.0%C ₂ -7.5%E	-63.87	147.64	A-2.0%C ₃ -7.5%E	-64.49	133.00

donde: A es la relación de PU/PMMA (50/50), C₂ es la silica, C₃ es la alúmina, E es el entrecruzante (TRIM), T_{g1} es la temperatura de transición del PU y T_{g2} es del PMMA.

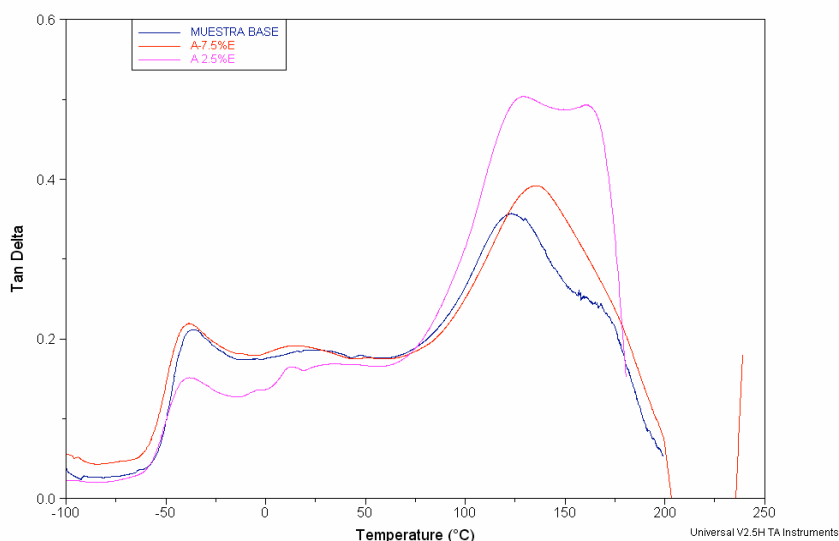


Figura 1. Curvas de $\tan \delta$, para las IPN's PU/PMMA con una relación de monómeros 50/50 y 2.5%, 5.0% y 7.5% de entrecruzante.

En la figura 1 se presentan las curvas de la $\tan \delta$ obtenidas del DMA para las IPN's de PU/PMMA (50/50) con 2.5, 5.0 y 7.5 % de entrecruzante. Podemos observar que se puede

identificar una transición a temperaturas bajas (aproximadamente -50°C) que se puede atribuir a la T_g del PU y otra a 125°C , que correspondería a la T_g del PMMA. Además, también se puede ver que el pico a 125°C presenta un cociente mayor que el que se presenta a bajas temperaturas, esto nos indicaría que la fase predominante en el material obtenido es el PMMA y que este comportamiento puede atribuirse a la naturaleza del mismo (material con mayor grado de cristalinidad comparado con el PU que es mas amorfo). En el caso de la muestra con 2.5% de entrecruzante se puede apreciar un pico “doble” alrededor de 150°C , esto nos indicaría la presencia de dos fases, que pudieran ser la T_g del PMMA y posiblemente una relajación γ de movimientos conformacionales localizados de segmentos de cadenas cortas del PMMA. Este “doblete” de pico va desapareciendo a medida que se incrementa la cantidad de entrecruzante, originado esto porque se incrementa el entrecruzamiento del material y los movimientos de cadenas son menores o se imposibilitan por el enmarañamiento del material.

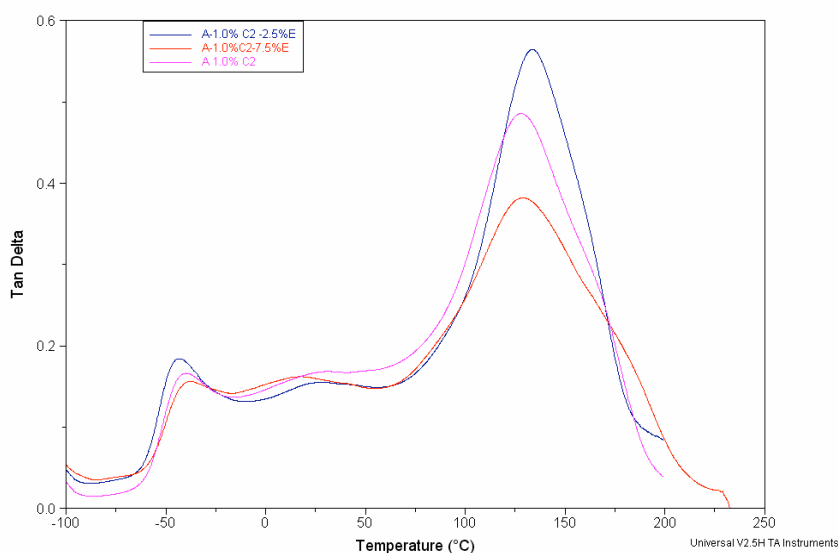


Figura 2. Curvas de Tan δ , para las IPN's PU/PMMA con una relación de monómeros 50/50, 2.5, 5.% y 7.5% de entrecruzante y 1.0% de SiO_2 (C_2).

En la figura 2 se muestran las curvas de tan δ obtenidas por DMA, para la IPN PU/PMMA modificada con 1.0% de SiO_2 (C_2) y a las 3 concentraciones de entrecruzante, se pueden identificar las T_g de la red de PU a -45°C , y a 135°C la T_g de la red del PMMA, además se puede observar que conforme se aumenta la concentración de entrecruzante, manteniendo fija la cantidad de carga, la intensidad del pico que se atribuye a la red de PMMA disminuye, indicándonos con esto que hay una mayor grado de amorfidad en el material lo cual es originado por la presencia de las moléculas del SiO_2 , que estarían impidiendo la formación de mayores zonas cristalinas del PMMA. Se puede decir que la inclusión de la carga esta afectando más a la red de PMMA que a la de PU debido a su naturaleza.

En la figura 3 se presentan las curvas de los módulos de almacenamiento obtenidos por DMA para las muestras modificadas con SiO_2 , con diferentes cantidad de entrecruzante. Podemos observar un incremento en el modulo de almacenamiento con un valor de 6000 MPa para la muestra con 5.0% de entrecruzante y 1.0% de silica en comparación al valor de 3100 MPa para la muestra con 7.5% de entrecruzante, lo cual posiblemente se deba a que al aumentar

la concentración de entrecruzante, existan menos sitios libres en donde se puedan incrustar las cargas, además de que posiblemente la estructura molecular sea mucho más compleja debido a que exista la presencia de un mayor enmarañamiento quedando de esta forma atrapados los radicales libres e impidiendo que estos puedan seguir reaccionando, haciendo que el material se vuelva mas flexible, por lo que la muestra con 5% de entrecruzante y 1.0% de carga le este impartiendo mejores propiedades viscoelásticas, además de que esta llevándose a cabo una mejor dispersión entre el sistema polimérico-carga. 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. Además se puede observar que conforme va aumentando la temperatura el material sufre un reblandecimiento reflejándose en la disminución del modulo de almacenamiento, por lo que las propiedades viscoelásticas de los materiales se ven afectadas.

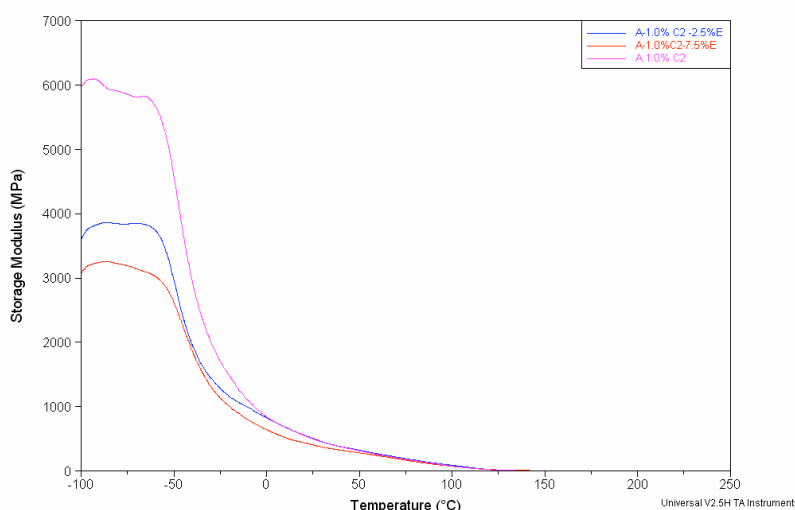


Figura 3. Curvas de modulo de almacenamiento para las IPN's PU/PMMA con una relación de monómeros 50/50, 2.5%, 5.0% y 7.5% de entrecruzante y 1.0% de SiO₂ (C₂).

Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede concluir que el estudio del comportamiento de la transición establece que existe una separación de fases en las IPN's PU/PMMA-cargas. Utilizando las curvas de $\tan \delta$ se pudieron identificar dos picos indicativos de la presencia de dos fases (PU y PMMA), siendo la fase predominante el PMMA. También de acuerdo a los resultados la adición de la Alúmina y la silica provoca un incremento en los valores de los módulos de almacenamiento del material, siendo la Alúmina la que ocasiono un incremento mayor, por lo que se están obteniendo materiales con mayor reforzamiento.

Agradecimientos

A CONACYT por la beca otorgada a uno de los autores, Olvera Izaguirre Verónica y al COSNET por el financiamiento mediante la clave598.02-PI.

Referencias

1. M. Leskovic; V. Kovacevia; S.L. Blagojevic; D.Vrsaljko; V. Volovsek; Pre-treatment of CaCO_3 nanofiller by irradiation in the presence of vinyl monomers for the preparation of PVA composites, 2004.
2. S. L. Blagojevis; V. Kovacevia; M. Leskovic; D.Vrsel; V. Volovsek; Silane pre-treatment of calcium carbonate nanofiller for polyurethane composites, 2004.
3. G. Kickelbick; Progress in Polymer Science 28. 2003, 83-114.
4. Tchmyreva, V. V.; Ponomarenko, A. T.; Sheuchenko, P. V.; Structure and dielectric properties of polymeric composites with ferroelectric fillers, 2003.
5. L.H. Sperling; Interpenetrating Polymer Networks and Related Material, Plenum Press, New York. 1981.