

Incorporación De Acetato De Celulosa E Hidroxietil Celulosa En Redes Poliméricas Interpenetradas De Poliuretano/Poli(Ácido Acrílico)

M. A. Gómez Jiménez^{1*}, J. L. Rivera Armenta¹, A. M. Mendoza Martínez¹, J.G. Robledo Muñíz¹, E. Terres Rojas²

¹**División de Estudios de Posgrado e Investigación, Departamento de Polímeros, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, J. Rosas y J. Urueta s/n Col. Los Mangos, 89440, Ciudad Madero, Tamaulipas, México, Tel., Fax., (833) 215-85-44,*

²*Laboratorio de Microscopía Electrónica, Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, México D.F, México, C.P. 07730*

E-mail: alejandrogomezj@yahoo.com

Abstract

Se sintetizaron redes poliméricas interpenetradas (IPN's) por el método secuencial. El poliuretano a base de aceite de ricino y derivados de celulosa, sirvió de base para la posterior polimerización y entrecruzamiento del ácido acrílico. Mediante espectroscopía de infrarrojo fue detectada la presencia de los grupos característicos de la hidroxietil celulosa y el acetato de celulosa a 1053cm^{-1} y 1728cm^{-1} respectivamente. Las señales de los grupos $-\text{NH}$ a 3345cm^{-1} , $-\text{CH}_2$ a 2918cm^{-1} , $-\text{CH}_3$ a 2850cm^{-1} del PU. Las temperaturas de transición vítrea T_g de los estándares de PU y PAA fueron de -32°C y 129°C respectivamente. Las T_g 's de las IPN's fueron de -48°C para el PU y 119°C para el PAA. En el análisis dinámico mecánico, en el módulo de almacenamiento se estudió el comportamiento de la rigidez, mientras la $\tan \delta$ presentó una separación de fase debida a los cocientes del PU y el PAA, así como sus T_g 's. Al aumentar el PU, la rigidez de la IPN disminuye. Mediante microscopía electrónica de barrido se encontró una mayor separación de fase cuando el PU estaba en mayor proporción, mientras al incrementarse el PAA en las IPN's la superficie aparecía más homogénea.

INTRODUCCIÓN

Inicialmente, se llevo al cabo la síntesis de IPN's incorporando materiales de origen natural, los cuales deberán presentar nuevas y/o mejores características que las de IPN's convencionales. El objeto de la incorporación de los derivados de celulosa (acetato de celulosa e hidroxietil celulosa) fue el de estudiar el efecto de estos en el PU y su efecto total sobre las IPN's. Primero se obtuvo el PU, donde se uso aceite de ricino en lugar de poliol mineral; estos PU's sirvieron de matriz para los derivados de celulosa. Se sintetizó después la segunda IPN en base al poliácido acrílico (PAA). El método de síntesis empleado en la obtención de estos materiales, fue el secuencial. La caracterización de las redes formadas se llevo a cabo mediante análisis de espectroscopia de infrarrojo (FTIR), análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis dinámico mecánico (DMA), microscopía electrónica de barrido (SEM) y la técnica ASTM D570-81 para absorción de agua.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

La síntesis secuencial en la obtención de las IPN's fue desarrollada como se describe a continuación. Para el PU, el isocianato, el poliol/derivado de celulosa (1 y 3%), y el catalizador son mezclados. La reacción se dejo por un período de aproximadamente 20 min. a temperatura ambiente. El PU se hinchó en una mezcla de solvente/monómero/agente entrecruzante N, N' metilenbis acrilamida (NNMBA). Se mezcló durante 20 min. a 60°C . Posteriormente se adicionó el iniciador 4, 4-azobis(4-ácido ciano valérico) (ACVA) para dar inicio a la reacción de polimerización y continuar el entrecruzamiento del ácido acrílico. Lograda la síntesis de la IPN, la mezcla se moldeó en placas, estas se sometieron a calentamiento en estufa de vacío por 24 hr. a 60°C para continuar con el proceso de polimerización y entrecruzamiento. Finalmente, las IPN's debieron someterse a un proceso

de curado por un período de 24 hr. a 60°C. Para la determinación de absorción de agua, las muestras (1cm x 1cm x 1.5mm) se sumergieron en agua por períodos de 24hr. y 25°C, tomando los porcentajes de absorción en cada período, hasta 120 hr, usando la ecuación 1.

$$\% \text{ Absorción} = (W_s - W_d/W_d)(100) \quad 1$$

W_s = peso húmedo de la muestra; W_d = peso seco de la muestra

En la determinación de las T_g 's por DSC, se empleó atmósfera de nitrógeno y velocidad de calentamiento de 20°C/min. de -100 a 250°C y un segundo barrido de 5°C/min. desde -100 a 250°C. Para el DMA, una mordaza dual cantilever, una frecuencia de 1Hz, rango de temperatura de -100 a 250°C y velocidad de calentamiento de 5°C/min, operado en el modo de multifrecuencia. Se utilizó un equipo de FTIR a 16 scans, con rango de espectro de 4000 a 500cm⁻¹. En el análisis de SEM, el equipo trabajó en alto vacío (6.5 E-05 torr), con una presión de 3.8 torr en la zona de la muestra, y la serie de imágenes fue de 500X.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las T_g 's del PU y PAA estándares fueron de -32°C y 129°C. En la figura 1, se muestran las T_g 's 1% (a) AC; (b) HEC (3% ACVA, 2.5% NNMBBA.). La concentración del iniciador incrementó las T_g 's del PAA en las IPN's. Mientras que la fase del PU incrementó su T_g , el PAA pareció disminuir cuando éste componente aumentaba en la IPN.

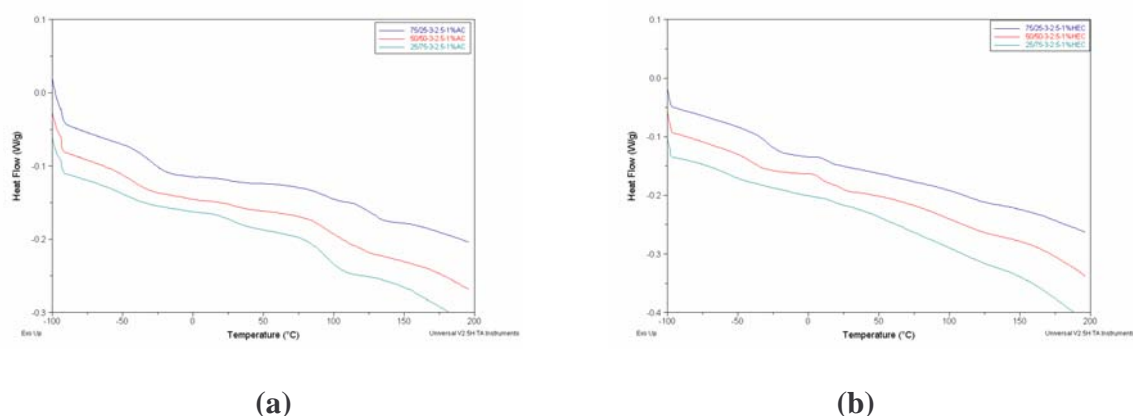


Figura 1. 3% Iniciador; 2.5% entrecruzante; 1% (a) AC; (b) HEC

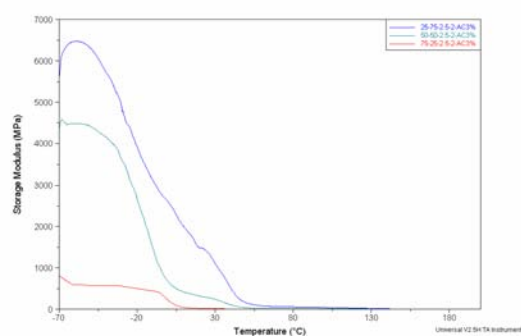
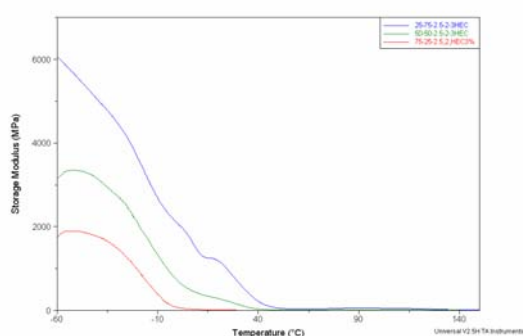
Por su naturaleza hidrofóbica el PU no es un polímero absorbente. En la tabla 1 las IPN's con mayor proporción de PU, son las que tienen un porcentaje de absorción menor. Mientras, las relaciones de 50/50 y 25/75 presentan porcentajes de absorción mayor, siendo la última la que presenta los valores más elevados de absorción, debido a que el PAA contribuye al aumento de la absorción debido a su capacidad hidrofílica.

Los módulos de almacenamiento en la figura 2, muestran que al aumentar el contenido de PU la rigidez de la IPN disminuye. La relación 25/75 es la que mayor módulo presentó a la temperatura de -60°C para (a) y -70 para (b). Lo que significa una buena capacidad para absorción de energía, la cual es debida a la mayor proporción del PAA en estas relaciones,

mientras que al ir disminuyendo éste, el módulo de almacenamiento disminuyó. Se presentan para ambos casos el reblandecimiento de las IPN's.

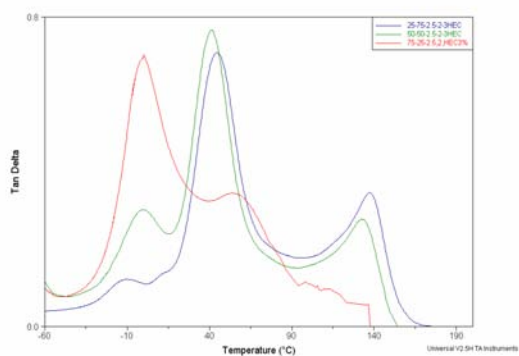
Tabla 1. Porcentaje de absorción de agua de las IPN's.

Inic. / Ent.	1 % AC			3 % AC		
	75/25	50/50	25/75	75/25	50/50	25/75
2.0 / 2.0	11.3	79.3	127.2	0.4	66.0	121.1
2.5 / 2.0	2.5	71.1	113.2	3.1	59.3	103.9
3.0 / 2.0	11.4	65.9	108.0	3.8	67.1	102.1
	1 % HEC			3 % HEC		
	75/25	50/50	25/75	75/25	50/50	25/75
2.0 / 2.0	21.3	69.3	113.8	1.1	71.0	124.7
2.5 / 2.0	0.4	66.5	125.5	1.9	70.5	114.5
3.0 / 2.0	2.7	63.2	107.8	1.4	69.5	109.2

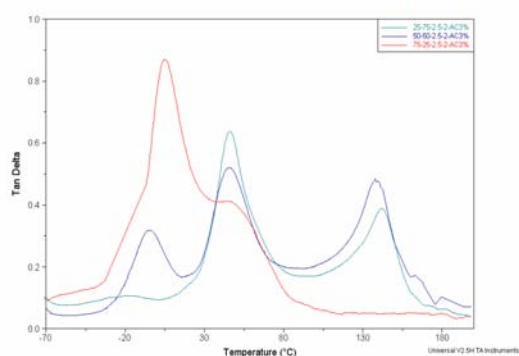


(a) (b)
Figura 2. Modulo de almacenamiento, 3% ACVA; 2.5% NNMBA;
1% a) HEC; b) AC

Para las $\tan \delta$ de la figura 3, la existencia de dos fases se ve confirmada con los cocientes del PU y del PAA. Las transiciones γ que aparecen como cocientes menores corresponden a las cadenas laterales del PU alrededor de -10°C para la HEC y el AC. Aun cuando el PU tiende a disminuir, es éste componente el que domina el sistema al presentar los cocientes más elevados en las tres relaciones. En la figura 4 las imágenes de SEM, para las relaciones de 75/25 se aprecia una cierta separación de fases en capas, la cual disminuye conforme el porcentaje de PAA aumento en las IPN's hasta la relación de 25/75, hasta obtener una morfología más homogénea y libre de derivados de celulosa dispersos en la estructura de las IPN's. En los espectros de la figura 5, fue encontrado para el AC el pico característico a 1728cm^{-1} . Como se muestra en estas figuras (a) y (b) aparecen las señales características de los grupos $-\text{NH}$ a 3345cm^{-1} , $-\text{CH}_2$ a $2918 - 2925\text{cm}^{-1}$, $-\text{CH}_3$ a $2850 - 2854\text{cm}^{-1}$ y $\text{C}=\text{O}$ a $1706 - 1728\text{cm}^{-1}$ (sobretono con la señal del AC). Y pareciera haber una superposición de la señal del tensión $-\text{CH}_2$ del PAA a 3007cm^{-1} con la señal del $-\text{CH}_2$ del PU.



(a)



(b)

Figura 3. Tan δ , 3% ACVA; 2.5% NNMBA; 1% (a) HEC; (b) AC

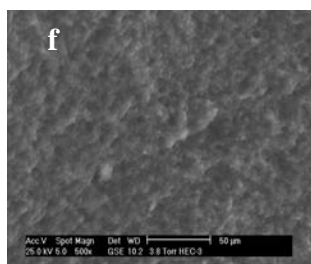
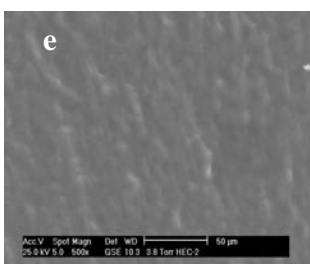
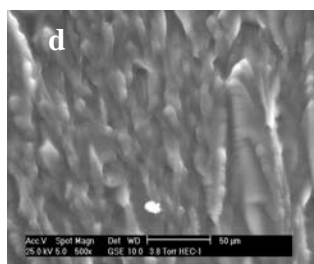
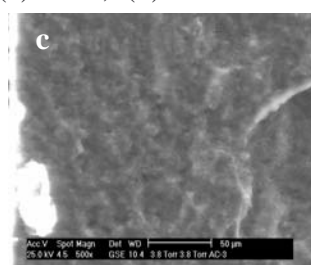
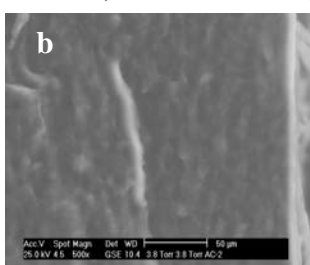
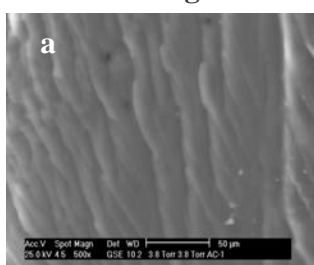
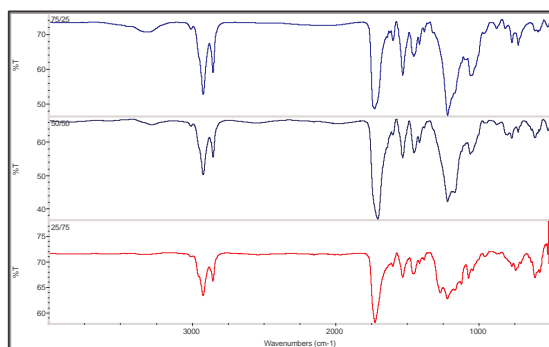
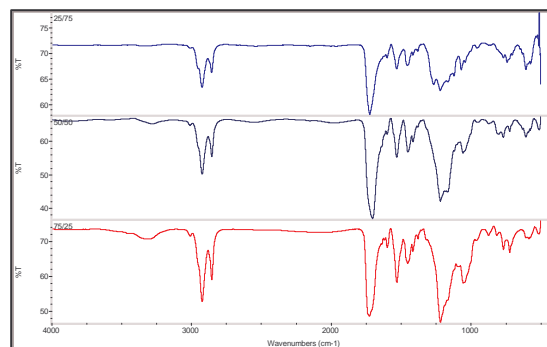


Figura 4. Imágenes de muestras secas a) 75/25, b) 50/50, c) 25/75 (3% AC) d) 75/25, e) 50/50, f) 25/75 (3% HEC); 2.5% ACVA, 1.5% NNMBA.



(a)



(b)

Figura 5. Espectros de IPN's / acetato de celulosa (a) 1%, (b) 3% (3% ACVA, 2.5% NNMBA)

CONCLUSIONES

Se encontraron dos T_g 's, la T_g del PU se situó en el intervalo de -54 a -26°C y para el PAA en el intervalo de 77 a 119°C . Esta, es una característica de las IPN's, las cuales, deben presentar una separación de fase a nivel microscópico lo que se ve reflejado en estas temperaturas.

La presencia de las dos T_g 's en las IPN's, fue confirmada en el análisis de DMA; también se presentó un aumento del módulo de almacenamiento conforme la fase del PAA se incrementó en las IPN's.

Mediante la técnica de FTIR, fue posible la detección de las señales del PU y el PAA, así como la de los derivados de celulosa. La intensidad de los picos característicos de los grupos -NCO y -OH, disminuyeron en todos los casos para el PU. Por lo que puede decirse que los grupos -NCO del PU reaccionaron con los grupos -OH de los derivados de celulosa y no solo con los -OH del aceite de ricino.

La concentración del entrecruzante, al parecer tuvo un efecto sobre el contenido de agua absorbida por las IPN's, especialmente en las relaciones 50/50 y 25/75, mientras que en las relaciones 75/25 presentaron una pobre absorción de agua. Además, los derivados de celulosa no parecieron tener un efecto definitivo en la cantidad de agua absorbida por las IPN's. De los resultados de estas pruebas también puede deducirse que la naturaleza hidrofóbica del PU evitó que las IPN's pudieran presentar valores más altos de absorción de agua.

AGRADECIMIENTOS

- Consejo del Sistema Nacional de Educación Tecnológica (CoSNET); número: 598.02-PI
- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), mediante la beca número: 181672
- M.C. Eduardo Terres Rojas, Laboratorio de Microscopia Electrónica, Instituto Mexicano del Petróleo,

REFERENCIAS

- **Klempner, D. and Frisch K.C.**, "*Advances In Interpenetrating Polymer Networks*", Polymer Technologies, Vol. I, Lancaster, Pensilvania, 1989
- **Oertel, G.**, "*Polyurethane Handbook, Chemistry - Raw Materials - Processing Application - Properties*", Hanser Publishers, 2nd Edition, New York, 1993
- **Klemm, D. y col.**, "*Comprehensive Cellulose Chemistry*", WILEY-VCH, Fundamentals and Analytical Methods, Vol., I, II, 1st Reprint, Germany, 2001.