

Obtención de las condiciones óptimas para la síntesis de IPN's de poliuretano, polimetilmetacrilato y sílica

Ramírez Salas V.^{1*}; Martínez Martínez M.¹; Bonilla Martínez G.A.¹; Cruz Gómez M.J.²

1. División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Juventino Rosas y Jesús Urueta S/N Col. Los Mangos, CP 89440, Ciudad Madero, Tamaulipas, México.
2. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, Cd. Universitaria, Mexico D.F. 04510, Mexico

vicckyyrmz@hotmail.com

1. Resumen.

En esta investigación se monitorearon las condiciones de reacción para la síntesis de IPN's de poliuretano, polimetilmetacrilato y sílica *in situ*. Se obtuvieron redes binarias de PU/SiO₂, PMMA/SiO₂ y PU/PMMA, todas estas tienen la característica de ser materiales transparentes. La concentración de sílica (a partir de tetraetoxisilano TEOS) incorporada para dichas redes fueron de un 5,10 y 15%, puesto que con una mayor cantidad de esta, los materiales presentaron opacidad en el caso de las redes de PMMA; y por otro lado, las redes de poliuretano con un 15% de sílica llegaron a formarse, pero son muy frágiles. La IPN de PU/PMMA se obtuvo con una relación de 1:1, siendo un material ligeramente amarillo transparente.

2. Introducción.

Actualmente se está buscando reducir la separación de fases que se presenta en las mezclas de polímeros mediante la formación de redes de polímero interpenetradas (IPN) (Sperling, 1981). Aunque la relación estructura-propiedades de las IPN no se ha clarificado completamente, se ha observado que la formación de una IPN presenta mejor propiedad mecánica y térmica, en comparación a la realización de una mezcla mecánica utilizada los mismos componentes (Tsumara y col., 1998). Para solucionar estos aspectos, se introducen materiales de refuerzo, como los rellenos inorgánicos para la formación de composites orgánicos/inorgánicos, siendo la sílica, el material comúnmente utilizado para este fin, pero es muy difícil su dispersión de manera uniforme, por lo que se obtienen partículas aglomeradas dentro del material. Para solucionar este problema, existe un método de preparación de materiales híbridos con el que se presentaría una dispersión muy fina de la fase inorgánica (Bonilla y col., 2005). Estos materiales

son formados utilizando el proceso sol-gel, siendo este un medio químico que permite la generación de óxidos metálicos.

El objetivo del presente trabajo es monitorear condiciones de reacción y mejorar las propiedades térmicas y mecánicas de una IPN de PU a partir de aceite de ricino y Desmodur N3600; la segunda red de metilmetacrilato y trimetilolpropano trimetacrilato mediante la incorporación de sílica sintetizada *in situ en todas las reacciones* a partir de TEOS utilizando el proceso sol-gel, en ambos casos, manteniendo su transparencia óptica.

3. Condiciones experimentales.

3.1 Síntesis del sistema PU / PMMA

Se mezclaron los monómeros en un recipiente (NCO, OH, MMA y TRIM). Se agregó el 0.5% en peso del iniciador para la formación de la red de PMMA con respecto a su peso calculado y se homogenizó. Finalmente se adicionó el catalizador para la formación de la red de PU (1.5% en peso del peso calculado de la red) y se homogeniza magnéticamente por un periodo máximo de 2 min. La muestra obtenida se vació en un molde de vidrio. La reacción llevó a cabo en un baño de temperatura controlada a 60°C por 24h. La muestra obtenida se colocó en una estufa de vacío 24 horas a 80°C para eliminación de monómeros residuales. Relación en peso 50/50

3.2 Síntesis del sistema PU / SiO₂

En acetato de etilo se disolvieron los monómeros el NCO, el OH y el TEOS. Se agregó 1.5% en peso del catalizador de PU con respecto al peso de PU calculado y se homogenizó por 2 min. Se adicionó una solución acuosa de HCl, con la relación molar $[H_2O] / [Si] = 3$ y $[HCl] / [Si] = 0.05$. La reacción se lleva a cabo de la misma manera que en la síntesis anterior. EL TEOS agregado para la red fue de 5,10 y 15%.

3.3 Síntesis del sistema PMMA / SiO₂

El monómero metilmetacrilato (MMA) se utiliza como solvente para el resto de los componentes, se agregó en un principio. Posteriormente se homogenizó el TRIM y el TEOS. Se incorporó el iniciador para la formación de la red de PMMA (0.5% en peso del peso de PMMA). Finalmente se adicionó la solución acuosa de HCl. La reacción se lleva a cabo de la misma manera que en la síntesis anterior. El TEOS agregado para la red fue de 5,10 y 15%.

4. Resultados y discusión.

4.1. Espectroscopia Infrarroja (FTIR). La fig. 1 muestra los espectros del sistema PU/SiO₂, lo cual nos indica la formación de la red de SiO₂ (1079-1103, 751-789 y 507-585 cm⁻¹). Los picos característicos del grupo uretano (N-C y N-H) se observan a 1468 y 3008cm⁻¹, respectivamente. Las flexiones y estiramientos del grupo uretano (C=O) se encuentra a 1701cm⁻¹. Los grupos Si-OH, indican la presencia de silanol residual a 3235 a 3648cm⁻¹. En la fig. 2 del sistema PMMA/SiO₂ se muestran los grupos representativos de la red sintetizada. En la fig. 3 se puntualizan los grupos característicos de la tercera red binaria de PU/PMMA.

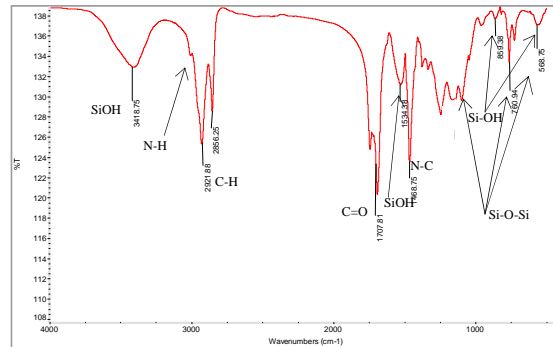


Fig. 1- Espectro IR para el sistema PU/SiO₂ con 15 % de Sílica incorporada mediante el método sol-gel.

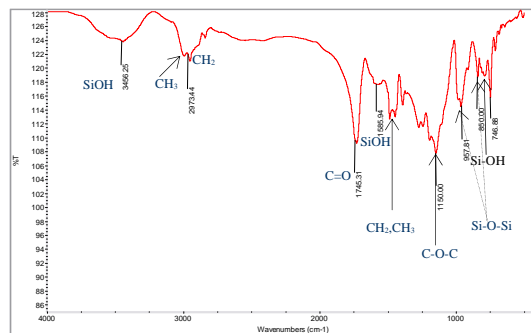


Fig. 2 -Espectro IR para el sistema PMMA/SiO₂ con 15 % de Sílica incorporada mediante el método sol-gel.

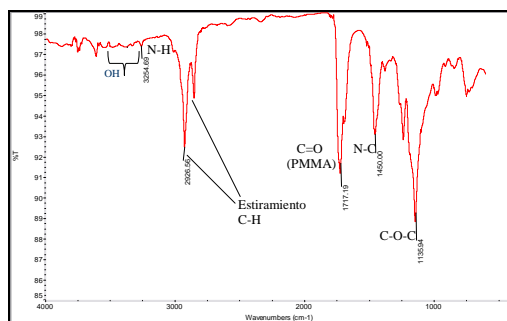


Fig. 3.- Espectro FTIR para el sistema PMMA/SiO₂ sin silica.

4.2 Análisis Termogravimétrico. La estabilidad térmica de los 3 sistemas (PU/SiO₂, PMMA/SiO₂ y PU/PMMA) se representan en las figuras 1, 2 y 3, respectivamente. La figura 1 y 2, nos ayuda determinar la concentración real de silica, considerando que por encima de los 650° C toda la parte orgánica se descompuso y el residuo por encima de esa temperatura es la red de SiO₂ que llegó a formarse, la concentración real de silica es menor a la esperada. Por todo lo anterior, no se observa una mejora en la estabilidad térmica de dichas muestras. La figura 3 por su parte nos muestra la degradación del sistema poliuretano y del polimetilmetacrilato, esta última después de los 350° C.

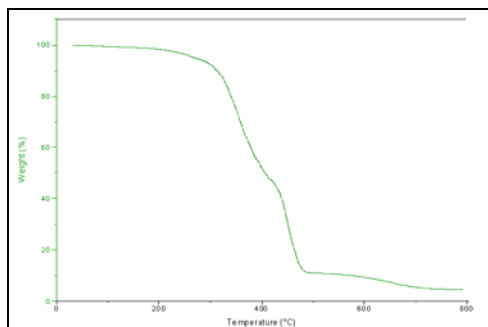


Fig. 1- TGA del sistema PU/SiO₂ con 15 % de Sílica incorporada.

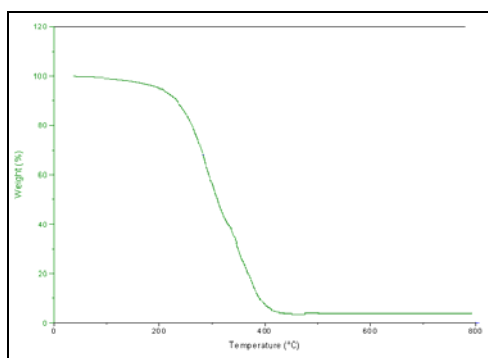


Fig. 2- TGA del sistema PMMA/SiO₂ con 15 % de Sílica incorporada.

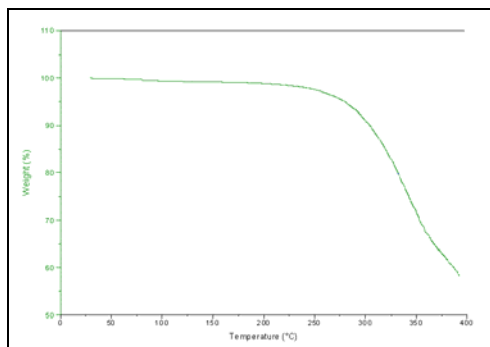


Fig. 3- TGA del sistema PU/PMMA sin silica.

5. Conclusiones.

Las muestras de PU se sintetizaron con una composición de silica a 5, 10 y 15%. A una cantidad mayor del 15%, no fue posible la formación de la red, obteniéndose una muestra chiclosa poco manejable.

En el caso de las muestras de PMMA/SiO₂, las IPN's se prepararon con una composición de 5, 10 y 15% en silica, puesto que a mayor contenido de esta, las IPN's resultaban opacas y con mucha separación de fase, debido a la falta de homogeneidad. Es por eso que se tomo el 15% como máxima cantidad de silica incorporada a la red de PMMA.

Los diferentes materiales sintetizados, cuya composición en sílica fue de un máximo del 15%, presentaron propiedades ópticas en algunos casos transparentes y en otros translucidas. Sin embargo, debido a la pobre formación de la red de sílica, que nos muestras los resultados de TGA que presentaron dichas IPN's, por encima de los 650°C, la concentración de silica disminuye con respecto al valor esperado, sabiendo entonces que existe una mezcla de silica con silicio residual en el sistema (Si) y no a una red completamente formada, corroborándose esto con los resultados de FTIR. Y determinamos que en los materiales no se observan importantes cambios en cuanto a la estabilidad térmica.

La última red (PU/PMMA) presentó buenas propiedades ópticas y resistentes, esperadas para este tipo de materiales, dicha red es ligeramente amarilla y muy transparente, sin separación de fases a simple vista. El espectro de IR nos corrobora la formación del sistema.

6. Referencias.

1. Bonilla M. G. A., (2005). THÈSE “Réseux Hybrides Interpénétrés”, p. 124,134,151 y 160.
2. Pretsch E., (1996). “Tablas Para la Elucidación de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos” tablas I-250, I-85, I-90, I-100, I-145, I-250.
3. Sperling, L.H, Libro: “Advances in Interpenetrating Polymer Networks”, ed. Advisory Board, Vol.1, 1989, 1.
- 4.- Tsumara M., Ando K., Kotani J., Hiraishi M. y Iwahara, T. (1998) “Silicon-based Interpenetrating Polymer Networks (IPN's); Syntesis and properties. Macromolecules 31,2716-2723.