

COMPATIBILIDAD DE POLIURETANO MODIFICADO Y POLIÁCIDO ACRÍLICO EN UNA RED POLIMÉRICA INTERPENETRADA

Mario A. Gómez Jiménez^{1*}, Rosa E. Zavala Arce¹, J.L. Rivera Armenta², Ana M^a Mendoza Martínez², Nancy P. Díaz Zavala², Norma A. Rangel Vazquez³

1) División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico s/n. Colonia Agrícola Buenavista, Metepec, Edo. De México, 52149, México, Correo electrónico: maalgomez@hotmail.com

2) Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, J. Rosas y J. Urueta s/n Col. Los Mangos, Ciudad Madero, Tamaulipas, 89440, México

3) Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Av. Adolfo López Mateos Ote. No. 1801, Fracc. Bona Gens, 20256 Aguascalientes, Aguascalientes, México

Recibido: Julio 2015; Aceptado: Febrero de 2016

RESUMEN

Fueron desarrolladas redes poliméricas interpenetradas, (IPNs), incorporando aceite de ricino y acetato de celulosa (AC) para modificación del poliuretano (PU), con la adición de poliácido acrílico, (PAA).

Primeramente se obtuvo el PU utilizando el aceite de ricino como poliol natural; éste PU sirvió de matriz para la adición de acetato de celulosa, estos componentes pueden incorporarse a la estructura del PU al aportar grupos OHs y que son necesarios para realizar la síntesis de policondensación con la que se obtiene este polímero. Con el PU de base, se obtuvo la IPN en combinación con el PAA que se sintetizó por el mecanismo de radicales libres. Fue necesario determinar el método de síntesis empleado en la obtención de estos materiales, en este caso, la síntesis secuencial fue la más apropiada dada la naturaleza de los monómeros. La caracterización de las redes sintetizadas se llevó al cabo mediante análisis de espectroscopía de infrarrojo por transformada de *Fourier* (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), microscopía electrónica de barrido (SEM).

Palabras claves: poliuretano, ácido poliacrílico, redes interpenetradas, compatibilidad

ABSTRACT

Interpenetrating polymer networks were developed, (IPNs), incorporating oil castor and cellulose acetate (AC) for modification of polyurethane (PU), with the poliacid acrylic addition (PAA).

Firstly the PU was obtained using the castor oil like natural poliol. PU served as matrix for the addition of cellulose acetate. Castor oil and cellulose acetate contributing with OHs groups, which are necessary to realise the polycondensation synthesis to obtained this polymer. With the PU, the IPN in combination with the PAA was obtained by the mechanism of free radicals. It was necessary to determine the method of synthesis used in the obtaining of these materials, this case, the sequential synthesis most appropriate was given the nature of monomers. IPNs were analyzed through *Fourier* transform infrared (FTIR), differential scanning calorimetric (DSC), scanning electron microscopy (SEM).

Key words: polyurethane, polyacrylic acid, interpenetrating polymer networks, compatibility

INTRODUCCIÓN

Se forman redes poliméricas interpenetradas (IPN), cuando dos polímeros con cierta funcionalidad son polimerizados y entrecruzados. Una forma de síntesis de estos materiales es hinchar un polímero entrecruzado con un monómero, polimerizando y entrecruzando éste último

dentro de la matriz del primero, de manera que las dos redes no tengan enlaces covalentes en común. Las IPNs son obtenidas incluso cuando los monómeros de cada red individual no son compatibles entre sí al ser mezclados para su polimerización en conjunto. La IPN puede exhibir separación de fases no macroscópicas y entonces puede ser más fuerte que una mezcla mecánica de polímeros lineales. La síntesis de las IPNs se ha desarrollado en forma secuencial o simultánea trayendo consigo ciertas diferencias a los materiales obtenidos. La formación de IPNs es también el único método con el cual se pueden combinar dos o más polímeros entrecruzados. El método empleado en ésta investigación fue el método secuencial, el cual permitió al poliácido acrílico su incorporación a la red del poliuretano [1–3].

Los poliuretanos componen la única familia más versátil de polímeros que existe. Pueden ser elastómeros, pinturas, fibras y adhesivos. El aceite de ricino y sus derivados aunque son recursos renovables se emplean como polioles en la preparación de PU y han sido excelentes candidatos en la formación de materiales industriales útiles gracias a su número de hidroxilo de 163 mg KOH/g una funcionalidad de 2,7. La síntesis del PU se realiza mediante la policondensación y ésta se lleva a cabo mediante grupos hidroxilo que son los que reaccionan con los grupos isocianato (NCO) o poliisocianatos. La celulosa, así como el aceite de ricino provienen de fuentes naturales renovables. La celulosa existe como material común de las células de las paredes de las plantas. Hay tres grupos potenciales hidroxilo disponibles en cada anillo de anhidroglucosa de la celulosa, lo que la convierte también en fuente de grupos hidroxilo en la modificación de PU [4].

PARTE EXPERIMENTAL

Material y equipo. Se empleó para el PU el aceite de ricino (ácido ricinoléico 80 – 86%), 2,4-toluendiisocianato (2,4-TDI, 95%) y como catalizador dibutil dilaurato de estaño (DBTDL, 95%), para el PAA se usó el ácido acrílico ($\geq 99,0\%$), como agente de entrecruzamiento N,N’- metilenbisacrilamida (NNMBA, 98%) e iniciador de la reacción el 4,4-azobis(4-ácido cianovalérico, (ACVA, 98%).

En el método secuencial para la síntesis de las IPNs, el isocianato, el poliol/acetato de celulosa y el catalizador son mezclados en conjunto. Se deja por un período aproximado de 20 minutos a la mezcla en reacción y a temperatura ambiente. Posteriormente el poliuretano fue hinchado en una mezcla de disolvente/monómero/agente entrecruzante N,N’- metilenbisacrilamida (NNMBA) relación de 2,5%. Se homogenizó esta mezcla durante 20

minutos más y temperatura constate de 60°C, posteriormente se adicionó el iniciador 4,4-azobis(4-ácido cianovalérico) (ACVA) relación 2,5% para dar inicio a la reacción de polimerización y continuar el entrecruzamiento del ácido acrílico, la mezcla en reacción se mantuvo bajo agitación constante por un período de 15 minutos. Para continuar con la reacción y curar la mezcla se debió moldear la solución en reacción en placas, mismas que se sometieron a calentamiento en estufa de vacío durante 24 horas, a 60°C, para continuar con el proceso de polimerización y entrecruzamiento. Las IPNs finalmente, debieron someterse a un proceso de curado por un período de 24 horas, a 60°C [5].

Se muestra la nomenclatura de las IPNs sintetizadas en la Tabla 1, así como la proporción del acetato de celulosa en cada una.

Tabla 1. Nomenclatura de las IPNs

IPN % PU/PAA	Porcentaje de acetato de celulosa	
	3%	1%
75 / 25	AC 1	AC 4
50 / 50	AC 2	AC 5
25 / 75	AC 3	AC 6

Pruebas de caracterización. El equipo de microscopía electrónica (SEM) utilizado fue un *Philips L30 ESEM*. Se utilizó un infrarrojo por transformada de *Fourier* (FTIR) *Perkin Elmer Spectrum One* a 16 scans y un intervalo de frecuencias de 4.000 a 500 cm⁻¹. Además, dada la naturaleza de las muestras, fue necesario el empleo de un dispositivo de reflectancia total atenuada (ATR). Una muestra de forma homogénea se colocó en el lector del dispositivo para realizar así la lectura en el FTIR. La calorimetría diferencial de barrido (DSC), el equipo utilizado fue un *TA Instrument 2010*, con atmósfera de nitrógeno (20 mL/min) y velocidad de calentamiento inicial de 20°C/min, con un intervalo de temperatura de -100 a 250°C y un segundo barrido de con una velocidad de calentamiento de 5°C/min desde -100 a 250°C, tomando los datos del segundo barrido para análisis.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis de la microestructura. La micrografía (Figura a) presentan una serie de fracturas o cortes imperfectos, también llamados “líneas de playa (*beach lines*)”, los cuales fueron

originados al realizar el corte transversal del material; altamente amorfó y presenta una memoria del proceso de corte al que fue sometido. En la Figura b, la aparición de una estructura rugosa se debió al incremento del PAA y su entrecruzamiento en la IPN al dispersarse más homogéneamente en el sistema. Para la Figura c el aumento del PAA incrementó la rugosidad del material; la superficie homogénea en donde el PU está inmerso en la fase del PAA (75%). En la siguiente serie de micrografías, la superficie de la Figura a' aparece lisa y con la presencia de algunos relieves propios del corte debido a la influencia del PU. En la Figura b', al aumentar la presencia del PAA la rugosidad de la superficie se hace presente al interpenetrarse el PU y el PAA, por lo tanto, se tiene una discontinuidad de fase en este material. En la última relación (Figura c'), con mayor proporción de PAA, se observa un entramado en la superficie que presenta mayor aspereza que la figura Figura b'. A pesar de la incompatibilidad de los polímeros se observa como ambos coexisten en cada una de las IPNs estudiadas [5].

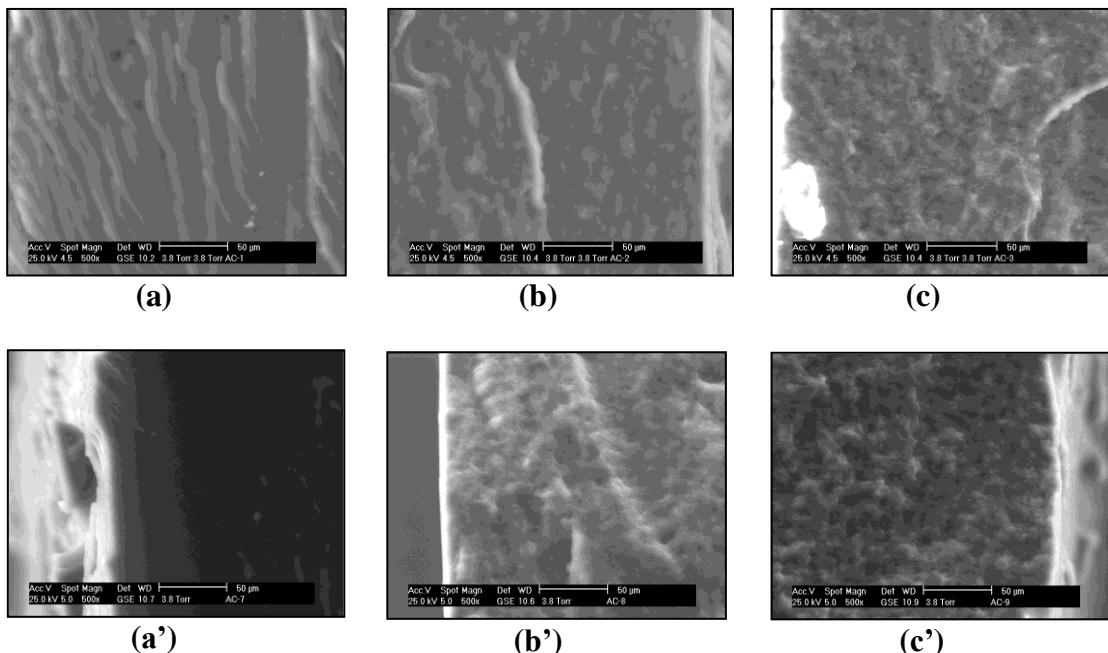


Figura 1. Morfología de las IPNs sintetizadas: a) 75/25, b) 50/50, c) 25/75, (3% AC); a') 75/25, b') 50/50, c') 25/75 (1% AC)

Análisis de infrarrojo. Se observa en la Figura 2 la absorción del grupo isocianato a 2.270 cm^{-1} ha desaparecido. Mientras que aparece alrededor de 3.340 cm^{-1} la señal del grupo $-\text{NH}$ propio de los grupos uretano, para los grupos $-\text{CH}_2$ a 2.925 cm^{-1} y para los grupos $-\text{CH}_3$ a 2.852 cm^{-1} , ambos de la cadena principal del PU, a 1.725 cm^{-1} del grupo $\text{CO}-\text{NH}$ y a 1.528 cm^{-1}

de C–C aromático. En el caso del PAA, la señal del grupo metíleno aparece a 2.911 cm^{-1} y la banda a 3.500 cm^{-1} que corresponde al grupo – OH no se presenta como monómero residual, a 1.697 cm^{-1} la tensión del grupo C = O.

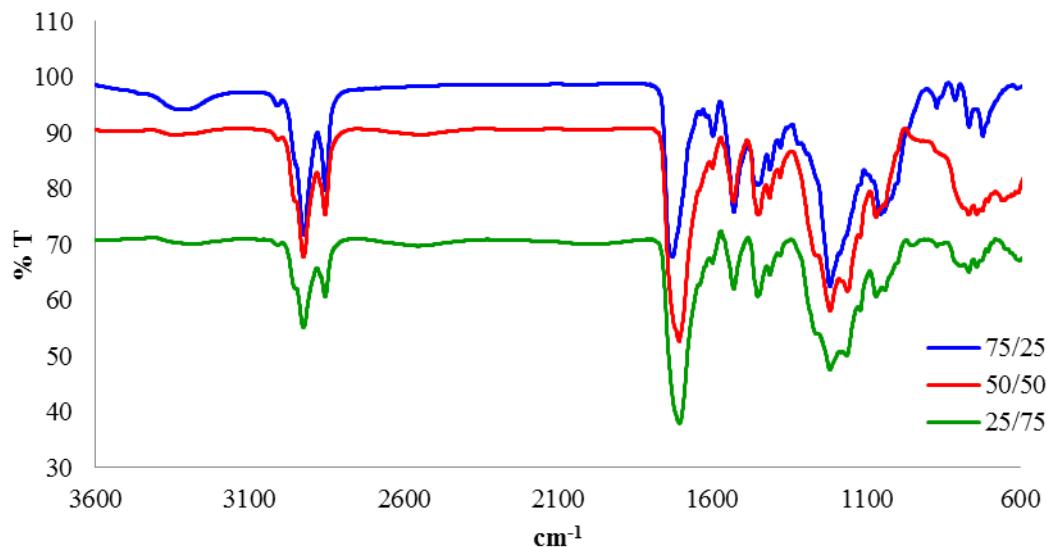


Figura 2. Espectros de infrarrojo de los IPNs a diferentes composiciones (75/25, 50/50, y 25/75).

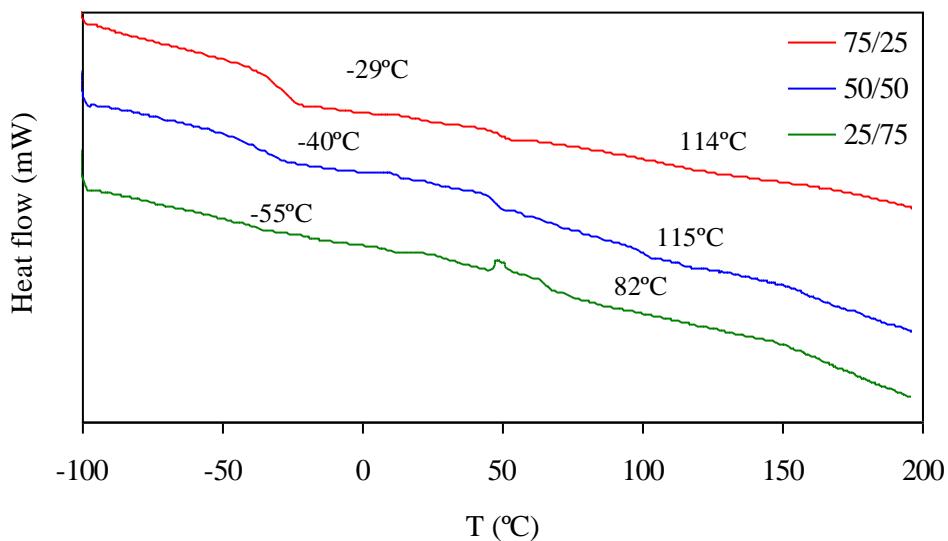


Figura 3. Temperaturas de transición vítreo.

Determinación de la temperatura de transición vítreo. En los termogramas de la Figura 3, se logran apreciar claramente las transiciones vítreas en las IPNs con relaciones 75/25 y 25/75; para la determinación de la temperatura de transición vítreo (T_g). La T_g del PU puro aparece a -55°C mientras que las correspondientes a las composiciones 50/50 y 75/25 lo hacen a -40 y -29°C , debido a su naturaleza amorfa que le permite una mayor movilidad a su estructura.

La T_g del PAA está localizada a inicia en 82°C para la relación 25/75, donde el PAA predomina por su estructura cristalina, mientras va en aumento hasta la relación 75/25, donde llega hasta los 115°C a consecuencia de la mayor interpenetración de éste en el PU, generando así una mayor demanda de energía para su detección.

La aparición de dos T_g s y las variaciones de estas según las relaciones de PU/PAA tienen concordancia con los resultados de *Hsieh y col.*, quienes encontraron que el efecto de la adición de metacrilato de 2-hidroxietilo (2-PHM, polímero mayormente cristalino) en una serie de IPNs de éste polímero con PU disminuía la T_g perteneciente al PU de los sistemas [6, 7].

CONCLUSIONES

Una superficie un tanto lisa y homogénea fue revelada en las relaciones con mayor contenido de PU con lo que se supuso que efectivamente el PAA estaba interpenetrado en el PU. Al incrementarse el porcentaje de PAA en los materiales, la superficie empezó a volverse rugosa e irregular hasta que al llegar a un 75% de PAA la superficie mostró una discontinuidad de fase y el PAA mostró ser el soporte para la red del PU.

La absorción del grupo isocianato $-NCO$ a 2.270 cm^{-1} desapareció al tiempo que el grupo $-OH$ del aceite de ricino/acetato de celulosa también desaparece para la síntesis del PU. De la misma manera para el PAA la señal de la banda a 3.500 cm^{-1} que corresponde al grupo $-OH$ libre desaparece al entrecruzarse con la NNMBA y la señal de metileno aparece sobrepuerta a 2.911 cm^{-1} con la señal del metileno del PU.

Las T_g 's del PU para las tres relaciones de IPNs tuvieron la tendencia de disminuir con la incorporación del PAA en los materiales. Los materiales mostraron dos temperaturas de transición vítreas y su dependencia en la composición de cada material.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Hourston DJ, Song M, Schafer FU, Pollock HM, Hammiche A “*Modulated differential scanning calorimetry: 13. analysis of morphology of poly(ethyl methacrylate)/polyurethane interpenetrating polymer networks*”, Elsevier Science, 1998.
- [2] Klempner D, Frisch KC “*Advances in interpenetrating polymer networks*”, Polymer Technologies, Vol. I, Lancaster, Pensilvania, 1989.
- [3] Rodríguez F “*Principios de Sistemas de Polímeros*”. El Manual Moderno, México D.F., 1984
- [4] Rivera-Armenta JL, Tesis de Doctorado, “*Síntesis y caracterización de espumas de poliuretano a partir de celulosa funcionalizada*”, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero 2002
- [5] Natchimuthu N y col. “*Interpenetrating Polymer Networks of Cellulose Nitrate and Castor Oil Based Polyurethanes—Development and Characterization*”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 3059 (1990)
- [6] Hsieh T y col. “*Interpenetrating polymer networks of 2-hydroxyethyl methacrylate terminated polyurethanes and polyurethanes*”, *Polymer*, **40**, 3153 (1999)

[7] Hsieh KH y col., "Graft interpenetrating polymer networks of urethane-modified bismaleimide and epoxy (I): mechanical behavior and morphology", *Polymer*, **42**, 2491 (2001)