

COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE IPN'S DE POLIURETANO/POLI(METACRILATO DE METILO) MODIFICADOS CON CARGAS INORGÁNICAS

**Verónica Olvera Izaguirre, José Luis Rivera Armenta*, Rocío del Carmen Antonio Cruz,
Ana María Mendoza Martínez**

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. Correo electrónico: *jlriveraarmenta@yahoo.com*

Recibido: Febrero de 2007; Revisado: Marzo de 2007; Aceptado: Mayo de 2007

RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado la incorporación de dos cargas (silica y alúmina), como rellenos en redes poliméricas interpenetradas (IPN's) de poliuretano (PU) y poli(metacrilato de metilo) (PMMA). Estos IPN's se prepararon utilizando el método de polimerización secuencial. Mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se comprobó que existe una separación de fases entre ambas redes. Además se observó que la adición de las cargas ocasiona un incremento en el valor de la T_g y mediante el análisis dinámico mecánico (DMA) se mostró que la incorporación de estos componentes inertes afecta las propiedades viscoelásticas, debido a que se presenta un incremento en el módulo de almacenamiento, en comparación con la muestra sin cargas. Utilizando la curva tan δ también se corroboró que se está presentando una separación de fases debido a la presencia de dos picos atribuibles a las T_g 's de las redes individuales. Los análisis de termogravimetría (TGA) indicaron que la incorporación de las cargas afectó ligeramente la estabilidad térmica de las IPN's, además de que la descomposición fue más pronunciada entre 200 y 400°C.

Palabras clave: Redes poliméricas interpenetradas, polimerización secuencial, cargas inorgánicas, propiedades viscoelásticas.

ABSTRACT

In this research work was studied incorporation of two fillers (silica and alumina) in interpenetrating polymer networks (IPN'S) of polyurethane (PU) and polymethyl methacrylate (PMMA). These IPN's were prepared by sequential polymerization method. By

means differential scanning calorimetry (DSC) was proved existence of phases separation of both networks. Furthermore was observed with addition of fillers glass transition temperature (T_g) increases and dynamic mechanical analysis (DMA) showed incorporation of these inert compounds affect viscoelástico properties, due storage modulus increases, comparing IPN without fillers. Using $\tan \delta$ curve was corroborated IPN show phase separation by presence of two peaks attributed to each of individual networks phases. Thermogravimetric analysis (TGA) indicated fillers incorporation did not affect thermal stability of IPN's, besides decomposition was higher between 200 and 400°C.

Keywords: interpenetrating polymer networks, sequential polymerization, inorganic cargas, viscoelastic properties.

1. INTRODUCCIÓN

Una red polimérica interpenetrada (IPN) se define 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]. 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 [2], éstas pueden ser sintetizadas por polimerización secuencial o simultánea [3]. Existen algunas aplicaciones de ingeniería que requieren la adición de otros componentes en los IPN's, como son las cargas inorgánicas [4]. Estas cargas son definidas como materiales inertes que se añaden al polímero base para modificar sus propiedades [5]. Por otro lado, mediante estudios térmicos es posible explicar el comportamiento que tienen estos materiales e inclusive poder determinar si en algunos casos presentan separación de fases. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis dinámico mecánico (DMA), son dos técnicas de análisis térmico que pueden ser útiles para este tipo de estudios.

En este trabajo, la formación de la primera red se llevó a cabo mediante una reacción de policondensación, haciendo reaccionar un poliol del tipo poliéster y un poliisocianato alifático. La formación de la segunda red se llevó a cabo por una reacción de poliadición y utilizando como monómero el metacrilato de metilo (MMA) y como agente entrecruzante el trimetilpropano trimetacrilato (TRIM). Posteriormente estos IPN's fueron caracterizados mediante DSC, DMA y TGA, con la finalidad de estudiar su comportamiento térmico y el efecto de la incorporación de cargas inorgánicas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de las IPN's. Inicialmente se procedió a sintetizar los materiales siguiendo el método secuencial para la preparación del IPN's. En un reactor de vidrio se adicionó el poliol (tipo poliol poliéter con 55 OH), poliisocianato (resina alifática a base de hexametil diisocianato), metacrilato de metilo (MMA), carga: SiO₂ (C₁), Al₂O₃ (C₂), trimetilpropano trimetacrilato (TRIM) (E) y el disolvente, se mezclaron por espacio de una hora y posteriormente se agregó el peroxido de benzoílo (BPO). La cantidad de carga inorgánica se varió en 2 niveles (0,5 y 2%). Después se adicionó el dibutil dilaureato de estaño (catalizador) y se dejó en agitación durante 1 hora a temperatura ambiente. La mezcla se colocó en un molde de vidrio y se dejó por 24 horas a temperatura ambiente para permitir la formación de la primera red (poliuretano). Posteriormente, el molde se transfirió a un baño de temperatura controlada, a 60°C durante 48 horas para llevar a cabo la polimerización del metacrilato de metilo, y así, formar la segunda red (poli(metacrilato de metilo)).

2.2. Caracterización de las IPN's. Se utilizaron técnicas de análisis térmico que se mencionan a continuación.

2.2.1. Calorimetría diferencial de barrido. Se analizaron las muestras utilizando un equipo TA Instruments modelo DSC 2010 con dos barridos a la muestra, utilizando los datos del segundo para análisis, con una velocidad de calentamiento de 5 grados/min y un intervalo de -100 a 200°C, bajo atmósfera de N₂.

2.2.2. Análisis dinamo-mecánico. Para estos análisis se utilizó un equipo DMA 2980 marca TA Instruments, utilizando mordaza “*dual cantilever*” en el modo multifrecuencia, las dimensiones de las muestras fueron 40 mm de largo, 13 mm de ancho y espesor de 3 mm. Las condiciones de análisis fueron a una rampa de calentamiento de 3 grados/min y una frecuencia de 1 Hz.

2.2.3. Análisis termogravimétrico. Se realizaron en un equipo TGA-DSC, marca TA Instruments modelo con una atmósfera de nitrógeno, en el intervalo de la temperatura ambiente a 600°C, una rampa de 10 grados/min y una cantidad de muestra de 10 mg.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Esta técnica se utilizó para identificar las transiciones que pudiera presentar el IPN, y determinar si existía separación de

fases al presentarse más de una temperatura de transición vítrea (T_g). En los termogramas DSC se pudieron observar dos T_g para las IPN's de poliuretano/poli(metacrilato de metilo) modificadas con SiO_2 y Al_2O_3 . Con esto se pudo confirmar la presencia de una separación de fase, lo cual era de esperarse debido al método de síntesis que se utilizó para la preparación de estos materiales y a la naturaleza de los materiales utilizados en el IPN. La razón principal de este comportamiento es la existencia de un grado de incompatibilidad entre los polímeros que constituyen el IPN, es decir, el poliuretano y el poli(metacrilato de metilo) son inmiscibles. En la Figura 1 se muestra el termograma de la IPN de poliuretano-poli(metacrilato de metilo), y se pueden observar las dos transiciones de las redes individuales, comprobando la separación de fases.

En la Tabla 1 pueden verse los valores de las T_g para los IPN's de poliuretano/poli(metacrilato de metilo) (50/50) con 2,5, 5,0 y 7,5% de entrecruzante (TRIM) y 0,5 y 2,0 de Al_2O_3 y SiO_2 como carga. Se puede observar que se presenta un incremento en el valor de la T_g a medida que se aumentó la cantidad de entrecruzante en el sistema, este comportamiento se debe a que se tienen materiales con mayor grado de entrecruzamiento, provocando una reducción en la movilidad de las cadenas. Al adicionar las cargas al sistema base poliuretano/poli(metacrilato de metilo) (50/50), se pudo observar que conforme se aumenta la cantidad de las cargas (de 0,5 a 2,0%) en dichos sistemas, se presenta un incremento en el valor de la T_g , esto puede deberse a que al tener mayor cantidad de carga, éstas ocupen la mayor cantidad de los espacios libres que se encuentren entre las redes de poliuretano y poli(metacrilato de metilo), teniendo menos sitios libres, obstaculizando los movimientos molecular; obteniendo con esto materiales más rígidos.

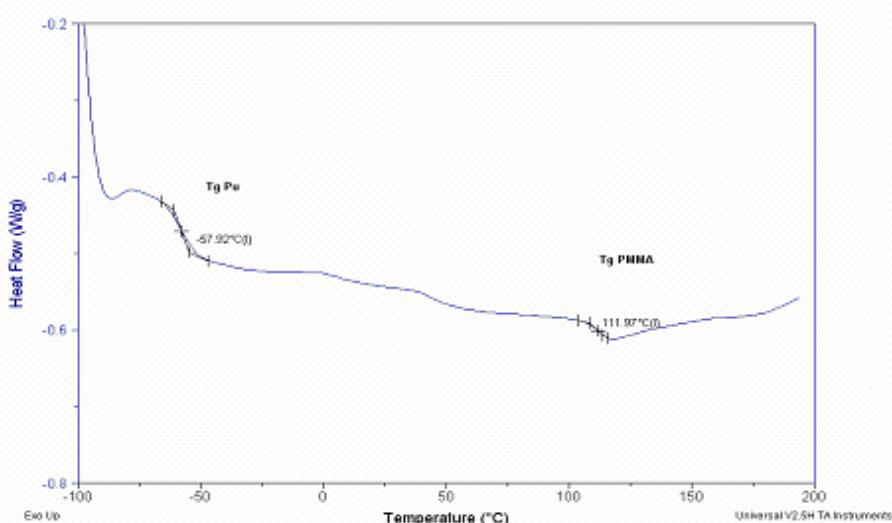


Figura 1. Termograma DSC de IPN muestra PU/PMMA (50/50%) con 5% de entrecruzante (E).

Tabla 1. Valores de T_g 's para las IPN's poliuretano/poli(metacrilato de metilo) (50/50) modificadas con 0,5 y 2,0% de C_1 (SiO_2) y C_2 (Al_2O_3) con 2,5, 5,0 y 7,5% de entrecruzante.

Muestra	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	Muestra	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)
A-2,5%E	-64,2	82,6	-	-	-
A-0,5% C_1 -2,5%E	-62,8	107,9	A-0,5% C_2 -2,5%E	-63,1	98,3
A-2,0% C_1 -2,5%E	-64,0	162,6	A-2,0% C_2 -2,5%E	-64,2	151,5
A-5,0%E	-57,9	112,0	-	-	-
A-0,5% C_1 -5,0%E	-60,9	108,0	A-0,5% C_2 -5,0%E	-61,0	93,6
A-2,0% C_1 -5,0%E	-62,7	129,9	A-2,0% C_2 -5,0%E	-63,9	110,2
A-7,5%E	-61,9	155,1	-	-	-
A-0,5% C_1 -7,5%E	-65,0	98,4	A-0,5% C_2 -7,5%E	-61,4	122,6
A-2,0% C_1 -7,5%E	-63,9	147,6	A-2,0% C_2 -7,5%E	-64,5	133,0

A es la relación de poliuretano/poli(metacrilato de metilo) (50/50), C_1 es la sílica, C_2 es la alúmina, E es el entrecruzante (TRIM), T_{g1} es la temperatura de transición del poliuretano y T_{g2} es del poli(metacrilato de metilo). Además también se puede observar que la red que más se ve afectada al adicionar las cargas es la del poli(metacrilato de metilo).

3.2. Análisis dinamo-mecánico (DMA). Estos análisis se realizaron para poder conocer el damping de las IPN's y conocer el efecto de la adición de las cargas en el módulo de almacenamiento. El “damping” es el indicador más sensible para cualquier tipo de movimiento molecular de un polímero en estado sólido y se puede relacionar con muchas transiciones, procesos de relajación, heterogeneidades estructurales y a la morfología de sistemas multifases o entrecruzados [9]. Este “damping” puede medirse a través de la curva de la $\tan \delta$ en un análisis dinamo-mecánico.

En la Figura 2 se presentan las curvas de $\tan \delta$ obtenidas del DMA para los IPN's poliuretano/poli(metacrilato de metilo) (50/50) con 2,5, 5 y 7,5% de entrecruzante. Se puede observar una transición a baja temperatura ($-50^{\circ}C$) que se asocia con la T_g de la red del poliuretano y aproximadamente a $125^{\circ}C$ se presenta un pico bien definido correspondiente a la T_g de la red de poli(metacrilato de metilo). Además, puede verse que el pico a $125^{\circ}C$ presenta un cociente mayor que el que se presenta a bajas temperaturas, esto indica que la fase predominante en el IPN obtenida es el poli(metacrilato de metilo). Además, un valor más alto de $\tan \delta$ del pico atribuido al poli(metacrilato de metilo), indica que el material tiene un menor entrecruzamiento comparado con el pico atribuido al poliuretano. En el caso de la muestra con

2,5% de entrecruzante se puede apreciar un pico “doble” alrededor de 150°C. Este pico podría indicar la presencia de dos fases, que pudieran ser la T_g del poli(metacrilato de metilo) y una relajación γ de movimientos conformacionales localizados de segmentos de cadenas cortas del poli(metacrilato de metilo). Este pico “doble” va desapareciendo a medida que se incrementa la cantidad de agente entrecruzante, dando como resultado un incremento en el entrecruzamiento del material, provocando que los movimientos de las cadenas sean menores o se imposibilitan por el enmarañamiento de las cadenas.

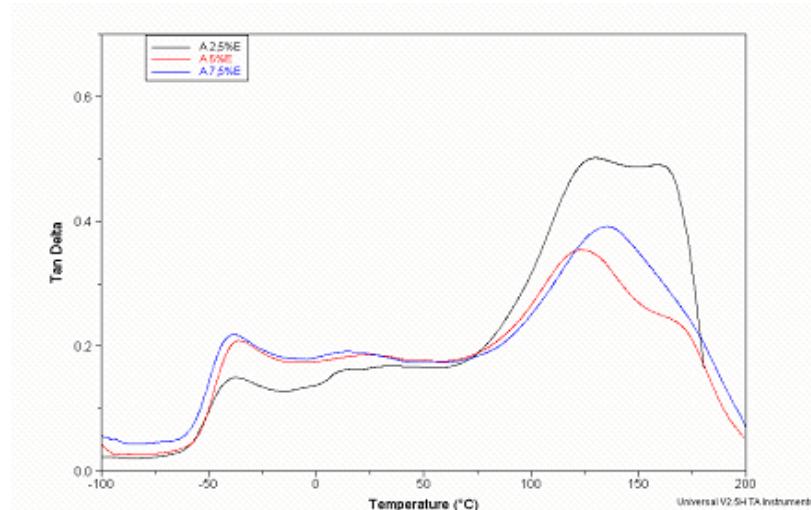


Figura 2. Curvas de tan δ , para las IPN's PU/PMMA con una relación de monómeros 50/50 y 2,5, 5,0 y 7,5% de entrecruzante.

Se realizó un comparativo de las curvas de tan δ y módulos de almacenamiento obtenidas por DMA para la relación poliuretano/poli(metacrilato de metilo) (50/50) con 2,0% de SiO_2 y Al_2O_3 , utilizando 2,5, 5 y 7,5% de entrecruzante. En la figura 3 se muestran las curvas de tan δ obtenidas por DMA, para la IPN poliuretano/poli(metacrilato de metilo) modificada con 2,0% de SiO_2 (C_1) y a las tres concentraciones de entrecruzante, se puede identificar la T_g de la red de poliuretano a -45°C, y a 135°C la T_g de la red del poli(metacrilato de metilo), además se puede observar que conforme se aumenta la concentración de entrecruzante, y manteniendo fija la cantidad de carga, la intensidad del pico disminuye para la red de poli(metacrilato de metilo), indicando con esto que hay una mayor cantidad de regiones entrecruzadas en el material, además de que la presencia de las moléculas del SiO_2 estarían impidiendo el movimiento de las cadenas del poli(metacrilato de metilo). Por lo tanto, la inclusión de la carga está afectando más a la red de poli(metacrilato de metilo) que a la de poliuretano.

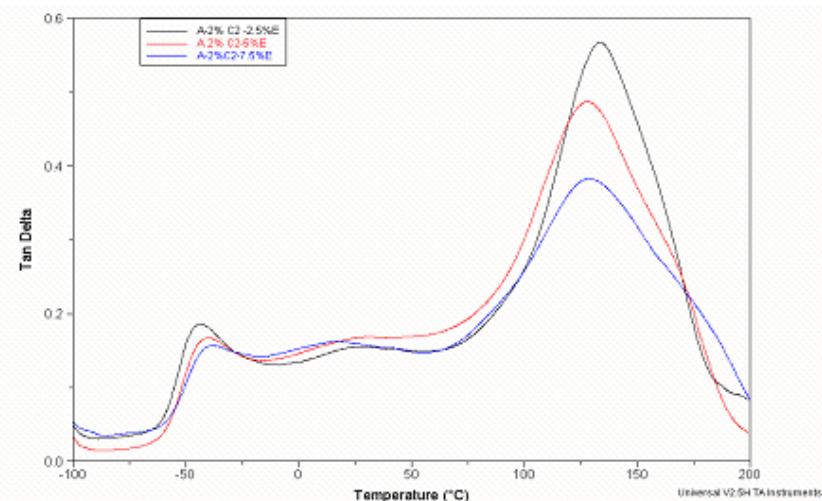


Figura 3. Curvas de tan δ , para las IPN's PU/poli(metacrilato de metilo) con una relación de monómeros 50/50 y 2,5, 5,0 y 7,5% de entrecruzante y 2,0% SiO_2 .

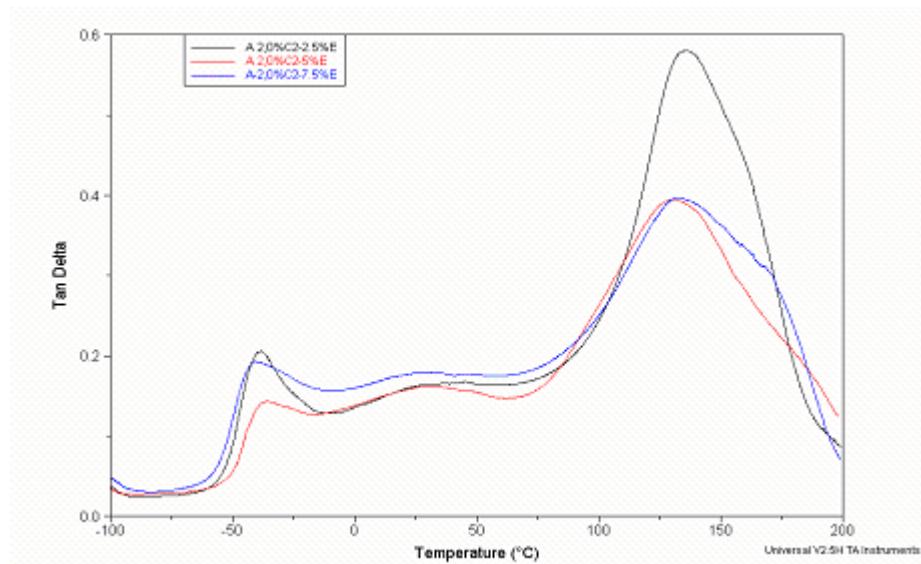


Figura 4. Curvas de Tan δ , para las IPN's PU/ poli(metacrilato de metilo) con una relación de monómeros 50/50, 2,5, 5,0 y 7,5% de entrecruzante y 2,0% de Al_2O_3 .

En la Figura 4 se presentan las curvas de tan δ para las muestras con alúmina como relleno, en donde se pueden observar los valores de T_g de la red de poliuretano entre -35 y -40°C, el valor de T_g de la red de poli(metacrilato de metilo) se presenta aproximadamente a 145°C, observándose también, para este caso, una disminución en la intensidad del pico de la red de poli(metacrilato de metilo) con el aumento de la concentración de entrecruzante. Además de que las muestras con 5,0 y 7,5% de entrecruzante y 2,0% de Al_2O_3 presentan un aumento en la homogeneidad del sistema, lo cual se puede observar con la aproximación de los máximos de tan δ del poliuretano y del poli(metacrilato de metilo).

Al comparar los resultados obtenidos de las curvas de tan δ de las IPN's con SiO_2 y las IPN's con Al_2O_3 , se puede observar que al aumentar la concentración de entrecruzante el

valor de la T_g no sufre cambios significativos a mayor temperatura, observando solamente que la amplitud del pico es considerable con el aumento en la concentración del agente entrecruzante. Cowie en 1991[6], reportó que al introducir agentes de entrecruzamiento en IPN's, la densidad del polímero se incrementa por lo que el movimiento molecular de la muestra se limita. Observando solamente el ensanchamiento del pico en el termograma, comportamiento similar al obtenido en este trabajo.

3.3. Análisis termogravimétrico (TGA). El análisis termogravimétrico es una técnica en la cual se monitorea de forma continua la masa de la muestra en función de la temperatura o del tiempo a medida que se calienta o se enfriá [10]. Con esto se puede determinar la estabilidad térmica y temperatura de descomposición, además de poder estudiar el mecanismo de descomposición.

En la Figura 5 se presenta el termograma TGA para la muestra sin carga y con 2,0% de cargas con 5% de entrecruzante. Se seleccionaron únicamente estas muestras por tener la misma cantidad de poliuretano y poli(metacrilato de metilo), y la máxima cantidad de carga para identificar como el efecto en la inclusión de carga en el comportamiento de los IPN's. Se puede observar que hay mínimos cambios en el comportamiento de la curva de pérdida de peso, presentando mayor estabilidad la muestra base. Esto se le atribuye a que el material presenta un mayor entrecruzamiento con respecto a los IPN's con carga, ya que la presencia de estas puede impedir de cierta forma el entrecruzamiento de las redes de poliuretano y poli(metacrilato de metilo). Este efecto no es tan pronunciado porque la cantidad de carga no es muy alta. En la Tabla 2 se presentan los porcentajes de pérdida de peso a diferentes intervalos, y se puede observar claramente el comentario anterior, existiendo ligeras diferencias en las pérdidas de peso sobre todo en el rango de 200 a 400°C, que es el rango en el cual se lleva a cabo la degradación de las redes poliméricas de poliuretano y poli(metacrilato de metilo). En este rango de temperaturas en donde se lleva a cabo la despolimerización del poli(metacrilato de metilo) y el rompimiento de los enlaces uretano, iniciándose la descomposición del poliol, generando también aminas primarias y secundarias, además de CO₂. Por otro lado, se observa que no existe una cantidad considerable de humedad liberada en los materiales sintetizados ya que las pérdidas de peso hasta 200°C son pequeñas.

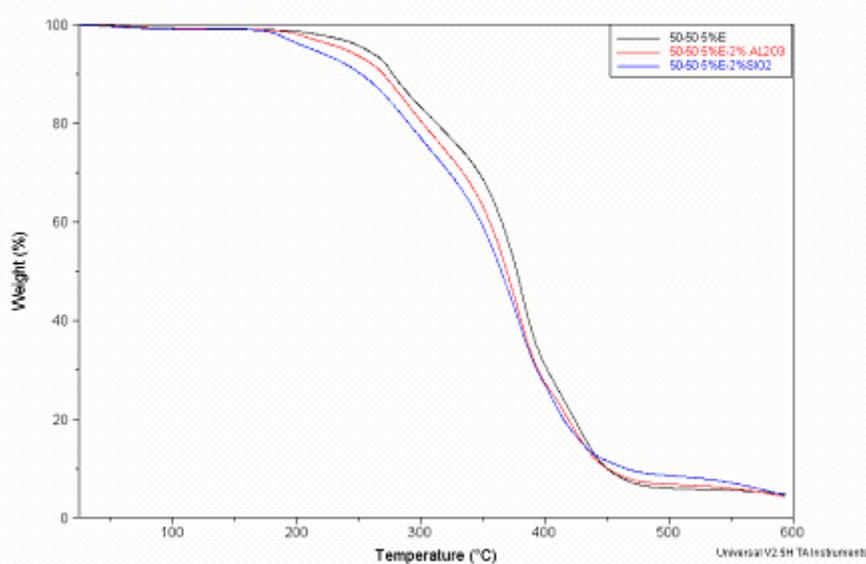


Figura 5. Termograma TGA de IPN relación 50/50 PU/PMMA con 5,0% E y 2,0% de C₁ y C₂.

Tabla 2. Datos térmicos de análisis TGA para las IPN's.

Muestra	% de descomposición a varios rangos de temperatura				
	100-200	200-300	300-400	400-500	500-600
A-5%E	0,6	15,9	68,1	93,3	94,5
A-2,0%C ₁ -5%E	2,8	22,0	72,1	90,6	94,5
A-2,0%C ₂ -5%E	1,0	18,6	71,7	92,4	94,9

En el caso de IPN's algunos autores reportan que se ha mejorado la estabilidad térmica de IPN's poliuretano-poli(metacrilato de metilo), además de que presentan una alta retención de peso por encima de los 400°C, originado por un alto grado de interpenetración en este tipo de IPN [11]. Otros trabajos indican que la inclusión de aceite de castor en IPN poliuretano-poli(metacrilato de metilo) no influye en la estabilidad térmica de las mismas [12].

4. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos mediante análisis de DSC y DMA se logró identificar que existe una separación de fases en las IPN's poliuretano/poli(metacrilato de metilo)-cargas, ya que se identificaron dos temperaturas de transición vítrea que se atribuyen a las transiciones de las redes individuales de poliuretano y poli(metacrilato de metilo).

Mediante DMA se observó que la adición de la alúmina y la silice provoca un incremento en los valores de los módulos, siendo la alúmina la que ocasiona un incremento mayor, obteniéndose materiales con mayor reforzamiento. Como consecuencia de lo anterior,

se presenta un incremento en el cociente de las curvas $\tan \delta$. Utilizando las curvas de la $\tan \delta$ se pudieron observar dos picos atribuidos a las T_g de las redes de poliuretano y poli(metacrilato de metilo), identificando también relajaciones secundarias debido a movimientos localizados de cadenas posiblemente de la red poli(metacrilato de metilo).

Por TGA se observó que existe una ligera afectación de la inclusión de las cargas sobre la estabilidad térmica de las IPN's, presentándose la mayor pérdida de peso en el intervalo de 200 a 400°C, que se debe a la disociación del grupo uretano y a la descomposición del poliol.

Agradecimientos: Uno de los autores (V.O.I.), agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo otorgado a través de la beca 181622 y al Consejo Nacional de Educación Tecnológica (COsNET) mediante el convenio 598.02-PI, para la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Silverstein MS, Talmon Y, Narkis M, *Polymer*, **30**, 416, (1989)
2. Hlavata D, Horak KZ, Lednický F, Tuzar Z, *Polymer Networks and blends*, **7**, 195, (1997)
3. Klempner D, Sperling H, Utracki LH “*Interpenetrating Polymer Networks*”, Eds., ACS Advances in Chemistry Series 239, American Chemical Society, Washington, DC, p.3 (1994)
4. Sperling LH “*Interpenetrating Polymer Networks and Related Material*”, Plenum Press, Nueva York (1981)
5. Ramos LF y Sánchez S “*Vulcanización y Formulación de Hule*”, Ed. Limusa, 109 (1999)
6. Cowie JMG “*Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*”, 2^a edición, Londres
7. Mateo JL y Bosch P, *Revista de Plásticos Modernos*, **84**, 553, 92 (2002)
8. Blackie academic & Professional, and imprint of Chapman & Hall. Bishopbriggs, Glasgow, 262 (1991)
9. Wang SH, Zawadski S, Akcelrud L, *Materials Research*, **4**, 1, 27 (2001)
10. Das D, Kayak SS, Das SK, Kayak PL, Lenka S, *Thermochimica acta*, **297**, 101 (1997)
11. Hourston DJ, Schäfer FU, Bates JS, Gradwell MHS, *Polymer*, **39**, 3311 (1998)
12. Athawale V, Kolekar S, *Eur. Polym. J.*, **34**, 1447 (1998)