

EFFECTO DEL TIPO DE ISOCIANATO EN LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS (IPN's), DE POLIURETANO/POLICAPROLACTONA/POLIESTIRENO, (PU/PCL/PS).

B. E. Moreno Martínez, E. F. Rubio Cruz, A. M. Mendoza Martínez (*), M. Martínez Martínez, T.J. Szymanski Ramírez, R. C. Antonio Cruz.

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, anamendo@prodigy.net.mx

INTRODUCCIÓN

Las redes poliméricas interpenetradas, (*Interpenetrating Polymer Networks*, *IPN's*) se consideran materiales resistentes y versátiles por su amplio campo de aplicación en la industria automotriz, de la construcción, en el campo de la medicina y en la óptica. Las *IPN's* son combinaciones de dos o más polímeros independientemente entrecruzados, en forma de red, en la que por lo menos uno de los dos polímeros se sintetiza o reticula en presencia del otro [1]. El sistema utilizado en este trabajo está formado por PU, en cuya formulación se usan el aceite de ricino y la policaprolactona. De esta forma, se espera que la combinación de un polímero rígido (PS) con uno elastomérico (PU), proporcionen propiedades que permitan que el polímero final tenga un comportamiento como el de un plástico de alto impacto hasta la de un elastómero reforzado dependiendo de la fase continua predominante.

En este estudio se llevó al cabo la síntesis y caracterización de las Redes Poliméricas Interpenetradas (*IPN's*) del sistema PU/PCL/PS, estudiando el efecto del tipo de isocianato (monómero del poliuretano) sobre estos materiales. La metodología que se propuso, se basa en las muestras obtenidas durante el período de síntesis, con la finalidad de evaluar los efectos de los isocianatos incorporados a la formulación, dando por resultado, materiales con excelentes propiedades mecánicas, químicas y físicas. Posteriormente al proceso de síntesis, se caracterizaron las muestras mediante la técnica de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), que permitió observar los grupos funcionales característicos del material; así como también la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), la cual permitió observar las temperaturas de transición vítrea características de estos materiales, además, se obtuvieron las propiedades mecánicas de los materiales, la morfología por microscopía electrónica de barrido (SEM) y se determinó la degradación por microorganismos específicos.

METODOLOGÍA

Para estudiar el efecto de los isocianatos se utilizaron cuatro diferentes productos: 4,4'-difenil metilen diisocianato **MDI**, 2,4'-toluen diisocianato **TDI**, 1,6'-diisocianato hexano **HDI**, resina alifática polifuncional obtenida a partir del hexameten diisocianato **HDI**, conocida en el mercado como **Desmodur 3390** de marca Bayer. La metodología utilizada se llevó al cabo mediante el siguiente procedimiento: En un reactor de vidrio se pesaron las materias primas; el aceite de ricino, un catalizador a base de estaño, policaprolactona triol de 900 Mw y estireno. Se utilizó divinilbenceno (DVB) como agente entrecruzante y (1'1, azobis [ciclohexano-carbonitrilo]) como iniciador; todas las materias fueron agitadas mecánicamente y todos los reactivos utilizados eran marca ALDRICH. Se

utilizó el método simultáneo para desarrollar la polimerización. El sitio de síntesis que se utilizó fue una estufa de vacío con una corriente inerte de nitrógeno; el tiempo de reacción fue de 72 horas. Se efectuó la extracción soxhlet para retirar el monómero residual de las muestras durante un período de 12 horas con ciclohexano. Para efectuar las pruebas de degradación se utilizó la técnica ASTM D-5247-92 utilizando la bacteria *streptomyces setonni*; el porcentaje de degradación se determinó por pérdida de peso. La prueba de degradación por composteo se llevó al cabo mediante la técnica ASTM D-5338. El tiempo de exposición de las muestras a los microorganismos mixtos fue de 61 días.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez realizada la síntesis de las redes poliméricas interpenetradas y haber encontrado las condiciones óptimas del proceso, se procedió a la caracterización fisicoquímica, con la finalidad de observar los efectos correspondientes al tipo de isocianato utilizado (MDI, TDI, HDI, DESMODUR. Las IPN's son combinaciones de polímeros entrecruzados obtenidos por métodos particulares de síntesis. Uno de estos métodos es el proceso en una sola etapa, también conocido como *in situ* o simultáneo, en el cual todos los componentes necesarios para formar las IPN's son mezclados al mismo tiempo, permitiendo que reaccionen según sus diferentes mecanismos de reacción [2]. El porcentaje de conversión fue calculado mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de Conversión} = 1 - \frac{\text{Peso inicial} - \text{Peso final}}{\text{Peso Inicial}} \dots\dots\dots (1)$$

En la tabla 1 se observan los valores del porcentaje de monómero que no reacciona en las redes poliméricas interpenetradas antes de llevar al cabo la extracción soxhlet, A medida que la que la concentración de los grupos isocianato baja para las relaciones PU/PS alta y baja de estireno, el porcentaje de conversión aumentó en forma medianamente significativa, no así para la relación 50/50, donde aparentemente existe un balance en la reacción; por lo que este efecto ya no es significativo.

TABLA 1. Porcentaje de conversión de las redes de PU/PCL/PS para las relaciones de PU/PS (25/75, 50/50, 75/25).

Relación PU/PS	Concentración NCO	Tipo de Isocianato			
		% de CONVERSIÓN			
		MDI	TDI	HDI	DESMODUR
25/75 (A)	C1	25.663	25.905	35.123	*
	C2	26.546	29.73	34.951	26.577
	C3	28.328	27.052	31.233	*
50/50 (B)	C1	52.95	53.5	55.7	49.75
	C2	53.05	53.7	56.9	54.15
	C3	53.5	59.75	59.35	51.15
75/25 (C)	C1	75.48	76.02	74.32	73.86
	C2	77.6	75.87	78.95	76.02
	C3	78.77	73.35	76.60	74.13

En la figura 1. se muestra el espectro de la red de PU/PCL/PS correspondiente a la relación 50/50. Se observan a 3316 cm⁻¹ la flexión del enlace NH, a 3008 cm⁻¹ se observa un pico pequeño característico de los grupos

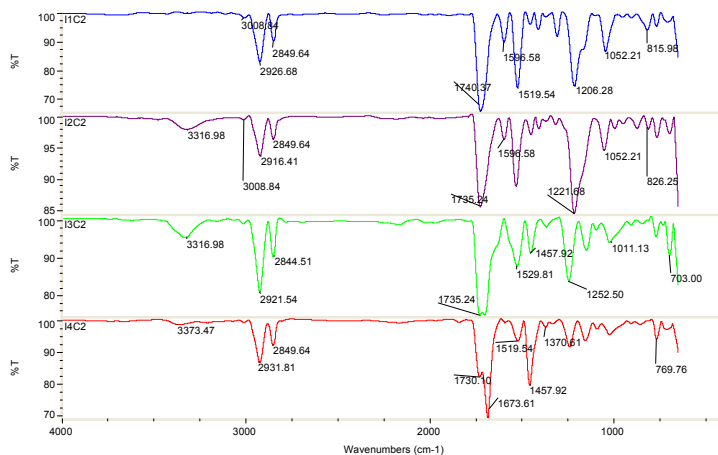


Figura 1. Espectros de infrarrojo en conjunto de la red formada por PU/PCL/PS y tipos de NCO.

En la figura 2 se aprecia el termograma de la red de PU/PCL/PS con diferentes isocianatos a una misma concentración. En este termograma se aprecian las distintas temperaturas de transición vítrea de la red de PU/PCL/PS, utilizando MDI en la síntesis, aparece una T_g de 11.50 °C, para el caso de TDI se observa una T_g de 9.17 °C, para el HDI, el cual es un compuesto lineal presenta una T_g de -23.21 °C y para el caso del poliisocianato (desmodur) aparece una T_g a -32.39°C. La temperatura del PS no aparece en el termograma dando por resultado una semi-IPN covalente, sin embargo se alcanza a observar una temperatura de relajación posterior a la T_g (T_g de relajación), ésta es una característica poco usual que algunos sistemas presentan, normalmente esta temperatura de relajación aparece siempre después de la transición vítrea o antes [3]. La temperatura de relajación se debe al acomodo de las moléculas después de la transición verdadera, tal como lo reporta Bartolotta, 2001, para materiales caracterizados por DSC, donde se encontraron regiones de relajación.

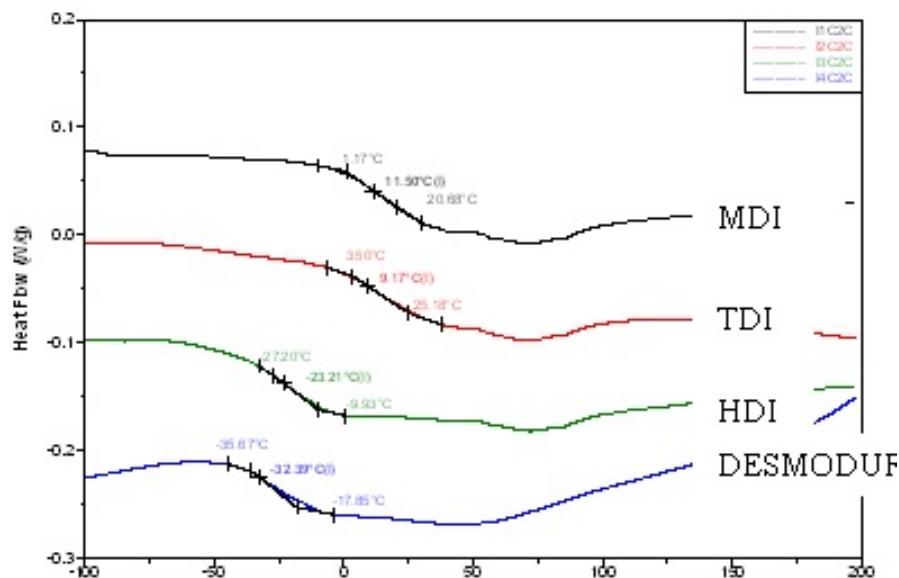


Figura 2. Termograma del efecto del isocianato utilizando MDI, TDI, HDI y DESMODUR.

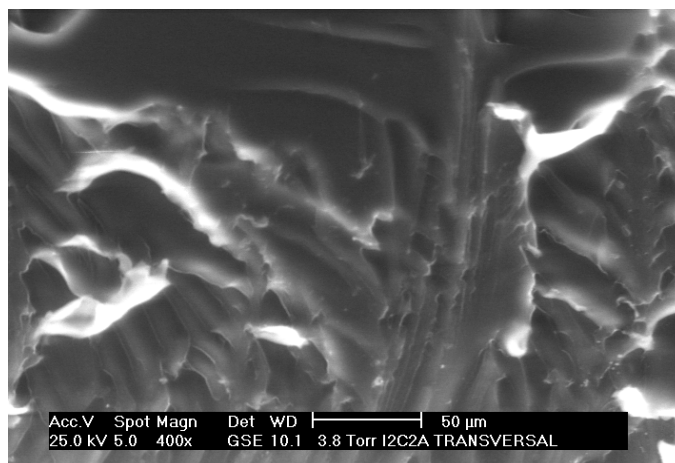


Figura 3. Microscopía de una red de TDI a una relación 25/75 de PU/PS y una concentración media de isocianato.

En la figura 3 se puede observar un corte transversal de la red, donde puede verse la formación de la red.

CONCLUSIONES

La obtención de redes poliméricas interpenetradas (IPN's) a partir de PU/PCL/PS, fue posible mediante el método simultáneo, incluyendo en su formulación el aceite de ricino, el cual es un poliol natural.

El método simultáneo es una vía de polimerización adecuada y recomendable, ya que a nivel industrial este tipo de método optimiza el proceso de síntesis.

Mediante esta vía de síntesis fue posible obtener una semi-IPN covalente, el uso de la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) permitió observar una temperatura de transición vítrea, la cual indicó la presencia de un sistema semi-interpenetrado (semi-IPN covalente).

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo del Sistema Nacional de Educación Tecnológica (CoSNET) por el apoyo brindado a l presente trabajo de investigación a través del convenio con número de clave 598.02-PI. A la Secretaria de Educación Pública por la Beca otorgada. A la División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Cd. Madero. A DYNASOL elastómeros por el apoyo para la determinación de las propiedades mecánicas.

REFERENCIAS

- [1] Hourston DouglasJ., (1997), Journal Polymer, Vol. 39, Núm. 15, página 3311.
- [2] Mathot B.F., (1993), Calorimetry and Thermal Analysis of Polymer.
- [3].Widmaier y Mathis, 2000, Polymer Int. Vol. 49, página 412.