

Redes poliméricas interpenetradas de poliuretano a partir de aceite de ricino modificado y poliestireno: miscibilidad y propiedades mecánicas en función de la composición

Interpenetrating polymer networks from modified castor oil – based polyurethane and polystyrene: miscibility and mechanical properties as a function of the composition

Luis Enrique Fuentes; Saúl Pérez; Sergio Iván Martínez; Álvaro Ramírez García*

Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander (UIS), Carrera 27 calle 9,
Bucaramanga, Colombia.
*argarcia@uis.edu.co

Fecha Recepción: 17 de julio de 2010
Fecha Aceptación: 31 de octubre de 2011

Resumen

Se prepararon muestras de redes poliméricas interpenetradas (IPN) de poliuretano a partir de isoforona diisocianato y aceite de ricino modificado con pentaeritritol y poliestireno entrecruzado con divinil benceno (DVB). Las redes fueron polimerizadas simultáneamente (SIN). Se realizaron ensayos de hinchamiento hasta equilibrio, pruebas térmicas dinámomecánicas (DMTA), y pruebas de esfuerzo-deformación en un amplio intervalo de composición, manteniendo constantes las condiciones de curado para todas las muestras IPN. A partir de los resultados de los ensayos de hinchamiento y las pruebas de esfuerzo-deformación se determinó la densidad de entrecruzamiento en función de la composición. Con base en los resultados de los ensayos DMTA se identificaron cambios morfológicos en función de la composición. Aparentemente, ocurre inversión de fases en el sistema que contiene alrededor de 40% de red de poliuretano. Los resultados de las pruebas esfuerzo-deformación indican que en el punto de inversión de fases las propiedades mecánicas del IPN, módulo de elasticidad y esfuerzo a la ruptura, aumentan por un factor mayor que dos.

Palabras clave: IPN, hinchamiento en equilibrio, DMTA, densidad de entrecruzamiento, inversión de fases.

Abstract

Polyurethane-polystyrene IPN materials of various compositions were prepared by simultaneous polymerization of styrene, divinyl benzene, modified castor oil and isophorone diisocyanate under equal conditions of curing temperature. Swelling equilibrium, dynamical mechanical thermal analysis and stress-strain tests were performed. The results were analyzed indicating the occurrence of morphological changes as a function of IPN composition. Phase inversion seems to occur at 40% polyurethane in the network. At the point of phase inversion a significant changes in mechanical properties were observed.

Keywords: IPNs, swelling equilibrium experiments, DMTA, cross linking density, phase inversion.

Introducción

Un IPN es una mezcla de dos o más redes poliméricas, entrelazadas o interpenetradas total o parcialmente, sin enlaces covalentes entre sí. El sistema se mantiene entrelazado por coacciones topológicas. [1,2]. En el presente trabajo se sintetizaron redes de poliuretano (PU) y de poliestireno (PS) a partir de una mezcla de los monómeros y agentes de curado que polimerizaron simultáneamente [2].

La estructura de los materiales IPN depende de la composición y del método de síntesis [2, 3], razón que explica la variedad de materiales que se pueden obtener con propiedades mecánicas diferentes a partir de los mismos componentes. Los aceites naturales que presentan polifuncionalidad son materia prima adecuada para la formación de redes poliméricas. Tal es el caso del aceite de ricino, un triglicérido de ácidos grasos que contiene ácido ricinoleico como mayor constituyente (90%) [1,4]. La molécula del ácido ricinoleico tiene tres cadenas pendientes y en cada una de ellas hay un grupo hidroxilo. En consecuencia, el aceite de ricino se puede utilizar como poliol para formar poliuretano entrecruzado por reacción con diisocianato. Sin embargo, el índice de hidroxilo del aceite de ricino es bajo en relación con la complejidad de la molécula (índice hidroxilo: 160) [4,5]. De otra parte, la reactividad del grupo hidroxilo secundario no es igual a la del hidroxilo primario. Estas características afectan la estructura de la red de poliuretano por lo que se obtiene un material con valores relativamente bajos de grado de entrecruzamiento, módulo de resistencia mecánica y energía de ruptura. Es posible aumentar el índice de hidroxilo por reacción del aceite de ricino con diversos alcoholes polihidroxílicos, almidón de yuca, almidón de yuca glucosilado y glicerina, entre otros. Se han obtenido índices de hidroxilo alrededor de 236. Con el aceite de ricino modificado, que en adelante se llamará poliol, se obtienen redes de poliuretano con mayor densidad de entrecruzamiento, que se refleja en la morfología y las propiedades mecánicas [4,5].

K. Prashanta y colaboradores [6] estudiaron una serie de IPN formado a partir de ricino modificado con glicerol y Poli (2-hidroxilmetilmetacrilato) en diferentes proporciones. Reportaron que el comportamiento macroscópico de los materiales IPN está influenciado por parámetros de la estructura molecular, en particular, composición y grado de separación de fases. Douglass y Hourston

[7] encontraron que al analizar un IPN en todo el intervalo de composición, se presenta el fenómeno de inversión de fases, proceso en el cual la fase continua al inicio se convierte en la fase dispersa y la fase dispersa se convierte en la fase continua al final [2]. La inversión de fases se ha asociado con la composición a la cual el IPN presenta mayor grado de interpenetración, miscibilidad y capacidad para absorber energía, todo lo cual se refleja en un máximo en las propiedades mecánicas del material [2,5].

El aceite de ricino fue modificado mediante reacción de transesterificación con Pentaeritritol en presencia de óxido de plomo (PbO) como catalizador. El índice de hidroxilo del poliol obtenido fue 236. La red de poliuretano se obtuvo por reacción del poliol con isoforona diisocianato. En la formación de la red de poliestireno se utilizó divinil benceno como agente entrecruzante.

Se prepararon materiales SIN con diferentes proporciones en peso de cada una de las redes y se sometieron a ensayos térmicos dinámico mecánicos, de hinchamiento y de esfuerzo-deformación.

Con base en los resultados se formularon conclusiones que relacionan composición de material con estructura y propiedades mecánicas.

Parte experimental

Modificación del aceite de ricino

200 g de aceite de ricino y 5,285 g de Pentaeritritol se mezclaron en presencia de 0,02 g de óxido de plomo como catalizador. La reacción de transesterificación se realizó a 210°C durante 2 h. El producto obtenido se llamó Poliol 1.

Preparación y nomenclatura de los IPN

En un frasco de 250mL se mezclan estireno, divinil benceno (DVB) al 1,4% en peso e iniciador peróxido de benzoilo (POB) al 1% en peso de estireno; luego se agrega Poliol 1 e Isoforona diisocianato a una relación estequiométrica NCO/OH = 1. Se agita la mezcla durante dos minutos, se eleva la temperatura a 50°C y se mantiene a esa temperatura hasta alcanzar el punto de gelificación, aproximadamente en 50min. Se hace vacío y se vierte en un molde rectangular.

La nomenclatura usada es IPNXPUYPS, siendo X y Y las fracciones másicas de poliol 1 y estireno respectivamente. Se sintetizaron materiales en proporción X/Y = 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80.

Ensayos de hinchamiento en equilibrio

Se realizaron pruebas de hinchamiento con acetona (volumen molar 66,5 cm³/mol [8,9]). La prueba se realizó según la norma ASTM D 543-06, sobre muestras cilíndricas del IPN sintetizado de longitud 19,15 ± 0,05mm y diámetro 1,93 ± 0,05mm. Las muestras se sumergieron en el solvente por un periodo de 7 días, hasta alcanzar hinchamiento en equilibrio.

Análisis térmico dinámico mecánico (DMTA)

Muestras de material de dimensiones 35,0x9,0x3,60 mm se sometieron a ensayo térmico dinámico mecánico en un equipo DMA 242c simple Horders marca Netzsch, a una frecuencia de 1,0 Hz en el intervalo de temperaturas entre -100 y 150°C y a velocidad de calentamiento de 5°C/min.

Pruebas de tensión-deformación

Se realizaron según la norma ASTM D 638-08 usando una máquina universal de ensayos Trinius Oslon de capacidad 25 kN, con celda de carga de 500 N y mordaza plana. La velocidad de deformación fue de 2,5 cm/min a temperatura 25°C, con muestras rectangulares cuyas dimensiones fueron 40x6,5x3 mm.

Resultados y discusión

Densidad de entrecruzamiento

La densidad de entrecruzamiento (V_e) se estimó por dos métodos, a partir de ensayos de hinchamiento y a partir de pruebas esfuerzo-deformación. De las pruebas de hinchamiento y aplicando la ecuación Flory-Rehner se puede calcular una medida del grado de entrecruzamiento:

$$\frac{v_c}{V_0} = -2 \cdot \left(v + X_{\text{solvente-polímero}} \cdot v^2 + \frac{\ln(1-v)}{(2 \cdot v^{1/3} - v)} \right) \quad (1)$$

v_c = número efectivo de cadenas entrecruzadas (mol); $X_{\text{solvente-polímero}}$ = parámetro de interacción solvente polímero (adimensional); $v = V_0 / V$; V_0 = volumen del polímero sin hinchar (cm³ seco); v = volumen del polímero hinchado en el punto de equilibrio.

El parámetro $X_{\text{solvente-polímero}}$ de cada red se estimó mediante la ecuación 2 [8]:

$$X_{\text{solvente-polímero}} = 0,34 + \frac{V_1 \cdot (\delta_{\text{solvente}} - \delta_{\text{polímero}})^2}{R \cdot T} \quad (2)$$

V_1 = volumen molar del solvente; $\delta_{\text{solvente}} = 20,1$ MPa^{1/2} es el parámetro de solubilidad del solvente; R es la constante universal de los gases y T es la temperatura ambiente absoluta. El parámetro de solubilidad del polímero que se muestra en la Tabla 1 se calculó por el método de contribución de grupos [8]:

$$\delta_{\text{polímero}} = \rho \cdot \sum F_i / M \left[\text{MPa}^{1/2} \right] \quad (3)$$

Los valores de la constante de atracción molar F_i se tomaron de los datos reportados por Hoy [10]; M es la masa molar del polímero y ρ es la densidad del polímero. Para calcular el parámetro de interacción solvente polímero para el IPN, en este trabajo se propone utilizar una regla de mezcla:

$$X_{\text{acetona-IPN}} = X_{\text{acetona-PU}} \cdot X_{\text{PU}} + (1 - X_{\text{PU}}) \cdot X_{\text{acetona-PS}} \quad (4)$$

Tabla 1. Parámetros de solubilidad e interacción solvente polímero para cada red.

Red	$\delta_{\text{polímero}} \left[\text{MPa}^{1/2} \right]$	$X_{\text{solvente-polímero}}$
PU	19,7866	0,3426
PS	18,0622	0,4513

El segundo método empleado para estimar la densidad de entrecruzamiento se basa en las pruebas de esfuerzo-deformación y la teoría de la elasticidad:

$$E_r = \phi \cdot V_e \cdot R \cdot T \quad (5)$$

E_r : el módulo elástico de equilibrio, ϕ : factor frontal, se tomó igual a 1 [2]. La Figura 1 muestra la densidad de entrecruzamiento (V_e) estimada mediante los dos métodos. Las curvas presentan orden de magnitud y tendencia similar entre sí, con lo que se refuerza la confiabilidad de los resultados. La utilización que se propone en este trabajo de una regla de mezcla para el cálculo del parámetro de interacción, ecuación 4, se mantiene como hipótesis. En la Figura 1 se observa que los mayores valores registrados de densidad de entrecruzamiento corresponden a contenido de red de poliestireno entre 40 y 50%. De otra parte, los resultados indican que la densidad de entrecruzamiento aumenta con la concentración

de red de poliestireno en cada IPN. Para explicar esta tendencia proponemos una hipótesis: los anillos reticulares de la red de poliuretano son relativamente largos debido a la longitud de las cadenas en las que se encuentran los grupos hidroxilos que forman los enlaces uretano, y alternativamente, los anillos reticulares de la red de poliestireno son relativamente pequeños por el tamaño del monómero y del agente entrecruzante. En consecuencia, la densidad de entrecruzamiento por unidad de volumen aumenta más rápidamente con el poliestireno que con el poliuretano.

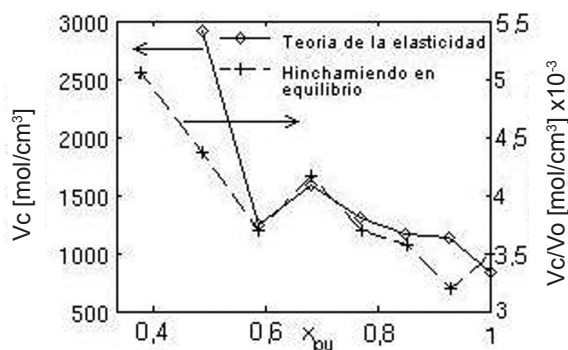


Figura 1. Densidad de entrecruzamiento en función de la composición.

Análisis térmico dinámico mecánico

Mediante las pruebas DMTA se midieron los módulos de almacenamiento y de pérdida en muestras IPN que contienen distintas proporciones en peso de las redes de poliuretano y poliestireno. En la Figura 2 se presenta el módulo de almacenamiento en función de la temperatura a varias composiciones de IPN. En la Figura 3 se muestra el módulo de pérdida correspondiente.

Se registran las siguientes observaciones: los materiales de composición intermedia muestran un espectro mecánico situado en el intervalo de temperatura que separa las transiciones de los componentes puros de manera secuencial según la composición. A bajos contenidos de red de poliuretano (IPN20PU80PS e IPN30PU70PS) aparecen dos transiciones claramente definidas, mientras que a composiciones mayores de red de poliuretano, de 50% en adelante, aparece una sola transición bien definida.

En el caso de la muestra IPN40PU60PS se presenta un comportamiento que rompe la secuencia. Aparecen dos transiciones en las que el cambio en el módulo de almacenamiento y en el de pérdida es pequeño. La doble transición

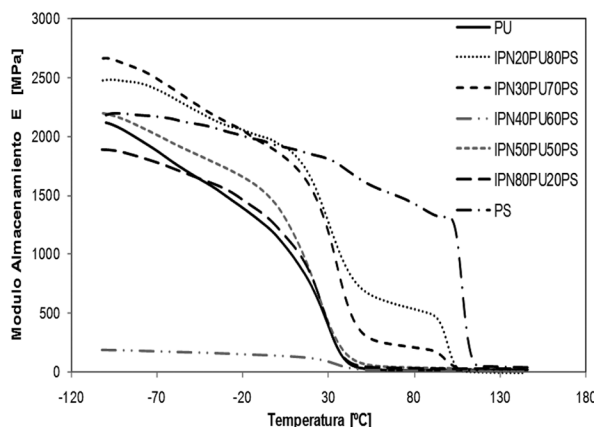


Figura 2. Módulo de almacenamiento (E') vs. Temperatura a varias composiciones de IPN.

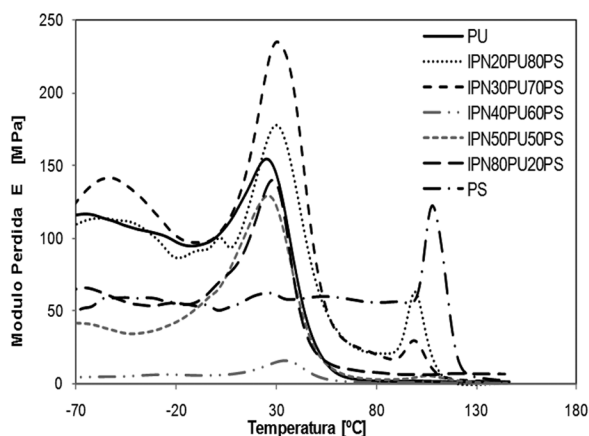


Figura 3. Módulo de Pérdida (E'') vs. Temperatura a varias composiciones de IPN.

se puede asociar a la existencia de dominios de fase separadas y por lo tanto diferenciadas. La existencia de una sola transición se puede asociar a la existencia de una fase dominante. En el caso del componente puro, una sola fase, una sola transición. En el caso de materiales que contienen dos componentes, en la medida en que existe separación de fases, cada fase tiene su propia transición en el espectro dinámico mecánico. Si el material contiene dos componentes y sólo muestra una transición, es indicativo de distribución uniforme de los dos componentes, como formando un pseudo componente puro. Con base en estos criterios se propone, a manera de hipótesis, que a composiciones de la red de poliestireno por debajo del 40% el material presenta diferenciación de fases, a composiciones por encima de 50% de la red de poliuretano, el material presenta una fase dominante de poliuretano. Por exclusión, se puede proponer que la inversión de fases ocurre a

composición alrededor de 40% de red poliestireno (IPN60PU40PS). A esta composición se observa un comportamiento diferente de los módulos de almacenamiento y pérdida.

Tensión deformación

Las Figuras 4 y 5 muestran los resultados de módulo elástico y esfuerzo de ruptura de materiales IPN poliuretano poliestireno a diferentes composiciones.

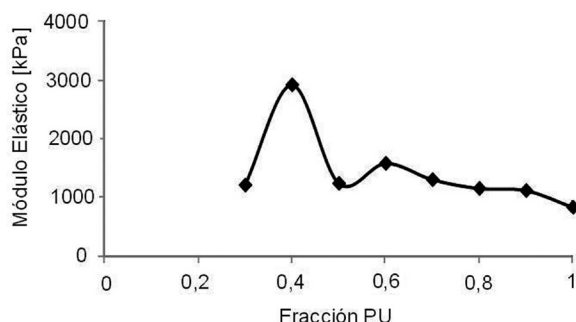


Figura 4. Módulo elástico vs. Fracción de poliuretano en el IPN.

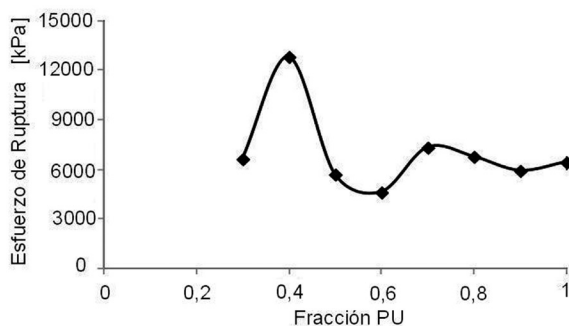


Figura 5. Esfuerzo de Ruptura vs. Fracción de poliuretano en el IPN.

Aparece un salto significativo, por un factor mayor que dos, de las variables mecánicas medidas, en la muestra IPN40PU60PS. El módulo elástico tiende a disminuir al aumentar la proporción de la red de poliuretano en el material, indicativo de un creciente comportamiento elastomérico. Considerando conjuntamente los resultados, aparece una tendencia que permite correlacionarlos: la composición IPN40PU60PS parece ser el punto de cambio de morfología, aparentemente por inversión de fases, que corresponde a un mayor grado de entrecruzamiento y también a los valores significativamente más altos de módulo elástico y esfuerzo de ruptura.

Las Figura 6 muestra el porcentaje de elongación a la ruptura para las mismas muestras. Se observa que la presencia de la red de poliestireno reduce la elongación en dos órdenes de magnitud y no se observa cambio significativo en las composiciones intermedias.

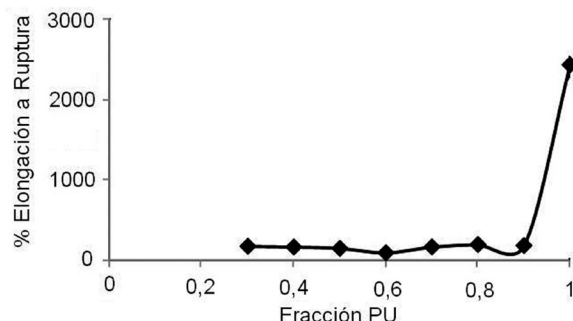


Figura 6. Porcentaje Elongación a Ruptura vs. Fracción de poliuretano en el IPN.

Conclusiones

Los materiales sintetizados efectivamente son redes interpenetradas de polímero como lo demuestran los resultados de grado de entrecruzamiento y de DMTA.

La densidad de entrecruzamiento aumenta con la concentración de red de poliestireno en cada IPN. La morfología del material cambia con la composición; dos fases separadas para materiales con contenido de red de poliestireno menor que 40%; fase dominante de red de poliuretano a composiciones por encima de 50% red de poliuretano. La inversión de morfología, posiblemente, inversión de fases, ocurre a composición alrededor de 40% de poliestireno.

En el punto de inversión de fases, que corresponde al de mayor grado de entrecruzamiento, el material presenta valores significativamente más altos de módulo elástico y esfuerzo de ruptura.

La presencia de la red de poliestireno reduce la elongación en dos órdenes de magnitud con respecto a la red de poliuretano y no se observa cambio significativo en las composiciones intermedias.

Referencias

- [1] Sperling LH, Allen G, Bevington JC. Interpenetrating polymer network. Comprehensive polymer science Vol. 2. New York: Pergamon Press; 1989.
- [2] Ramis X, Cadenato A, Morancho JM, Salla JM. Polyurethaneunsaturated polyester

- interpenetrating polymer networks: thermal and dynamic mechanical Thermal behavior. *Polymer*. 2001;42:9469.
- [3] Klempner D, Bercowsky L, In: H. Mark, N. M. Bikales, Verberger CGO, Menges G, editors. *Encyclopedia of polymer science and engineering*: New York: Wiley; 1988. (Publicación científica Vol. 8).
- [4] Valero MF, Pulido JE, Ramirez A, Cheng Zhengdong. Estudio de las propiedades mecánicas, térmicas, reológicas y morfología de poliuretanos a partir de aceite de higuera modificado por transesterificación. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 2008;9:149.
- [5] Valero MF. Síntesis y caracterización de nuevos materiales poliméricos, poliuretanos e IPNs, a partir de aceite de Higuera modificado, estireno y almidón de yuca. (tesis doctoral). Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander; 2009.
- [6] Prashantha K, Vasanth Kumar Pai K, Sherigara BS, Prasannakumar S. Interpenetrating Polymer Networks based on polyol modified castor oil polyurethane and poly(2-hydroxyethylmethacrylate): Synthesis, chemical, mechanical and thermal properties. *Bull. Mater. Sci.* 2001;24:535.
- [7] Douglas J. Hourston. Franz-Ulrich Schafer. John S. Bates. Michael H. S. Gradwell. TMXDI-asedpoly(etherurethane)/polystyrene Interpenetrating Polymer Networks: morphology and thermal properties. *Polymer* 1998;39(15):3311.
- [8] James E. Mark. *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2 ed. EUA: Editorial Springer; 2007.
- [9] W-Seung Kim, Hyun-Sung Min, Woo-Jin Choi, Sung-Chul Kim. Dynamic Mechanical Modeling of PEI/Dicyanate Semi-IPNs. *Polymer Engineering and Science* 2000;40(3).
- [10] Hoy KL. New values of the solubility parameter from vapor pressure data. *J. Paint Technology* 1970;42:76.