

**SEP**



SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE  
CIUDAD MADERO**

Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica



Dirección General de Educación Superior Tecnológica

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UNA IPN  
HÍBRIDA IN SITU A PARTIR DE  
POLIURETANO/POLIMETILMETACRILATO/SÍLICA”**

TESIS  
PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:  
ING. VIRGINIA RAMÍREZ SALAS

No. DE CONTROL  
G00070313

Asesores:  
M.C. Martina Martínez Martínez  
Dra. Gabriela A. Bonilla Martínez

CD. MADERO, TAM., MEX.

FEBRERO 2009

SUBSECRETARIA DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR TECNOLÓGICA  
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO



SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA



SEP

Cd. Madero, Tam. a 21/ Enero/09

OFICIO No.: U1.021/09  
AREA: Posgrado  
ASUNTO: Autorización de  
Impresión de tesis

**C. ING. VIRGINIA RAMÍREZ SALAS  
PRESENTE**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UNA IPN HÍBRIDA IN SITU A PARTIR DE  
POLIURETANO/POLIMETILMETACRILATO/SÍLICA”**

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

**ATENTAMENTE**

**“60 Años de Excelencia en Educación Tecnológica**

  
**M. P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CÍNCO  
JEFA DE LA DIVISIÓN**



MYCHC  aygc

**“2008, Año de la Educación Física y el Deporte”.**

Ave. 10. De Mayo y Sor Juana I. De la Cruz, Col. Los Mangos, C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.  
Teléfono: 01 (833) 357 48 24, 357 48 20 al 29  
Internet: www.itcm.edu.mx Correo Electronico: itcm@itcm.edu.mx



“DIOS, es el ser supremo que acompañó mis días y guió mis pasos, me reconfortó en momentos difíciles y me escuchó cuando pensé que todo estaba perdido, toco mi hombro y me enseñó que la vida esta llena de obstáculos que nos ayudan a ser mejores seres humanos”

Este trabajo es el conjunto de mucho esfuerzo, de una gran cadena de amor cuyos eslabones son los miembros más importantes en mi vida... Es por eso que también lo dedico a Lucio y Mary† (mis padres), los pilares que edificaron mi vida y que gracias a Dios y a ellos estoy en este mundo; al ser más hermoso, maravilloso y lleno de luz que iluminó mi camino cuando este parecía tan oscuro, un pedacito de amor que llegó del cielo en la primera etapa de esta odisea y que por nombre lleva Ana Gabriela, de quien robe tantas horas dedicadas a este gran proyecto.

¡Todo este logro es para ustedes!

Vicky

---

“Sé que escogí un camino difícil, pero fue también el que más valió la pena, y en el que puedo voltear a ver con orgullo cuando estoy ahora al final de este. Las únicas dos armas que tuve para cruzarlo fue la voluntad y la fe, la fe en tí mi Dios y en mí. Ahora sé que sí las manipulo bien podré volver a cruzar otros más”

¡Te doy infinitas gracias Señor, porque me diste la vida y una familia llena de unión y amor!  
A ustedes Padres míos que estuvieron en cada instante de mi vida llenándola  
de Cariño y Felicidad.

A tí mamita, quien Dios te llamo a su lado hace ya cuatro años, agradezco infinitamente todos tus años de entrega, sacrificio y dedicación para que siguiéramos adelante mis hermanos y yo. Fuiste el amor hecho mujer, siempre llena de palabras dulces y demostraciones de cariño con todo aquel que te rodeaba y hoy desde aquí te digo: “Te recuerdo en cada paso que camino y en cada cosa que vivo, así es y será por el resto de mis días y aunque físicamente no hayas estado a lo largo de esta nueva etapa de mi vida, tu esencia y corazón se han quedado en mí, porque hasta en el último de tus alientos, me enseñaste a que por más empedrado que estaba el camino, siempre supiste esquivar los obstáculos que algunas veces pretendieron frenar tus pasos”. TE AMO MAMÁ MARY y aún me duele tu partida, sin embargo te agradezco infinitamente que nos sigas cuidando desde el cielo e intercediendo por nosotros tus hijos para que nos vaya bien.¡¡¡DIOS te bendiga mami!!!

A tí papito porque pusiste en mis manos el mayor de los tesoros: tu fé, apoyo, confianza y ejemplo de lucha para que yo pudiera enfrentarme a la vida con las mejores armas y ser una mujer exitosa. Te agradezco todos esos 1200 días (y más) que has pasado con Anita cuidándola y dedicando todo tu tiempo al 1000-8000%, llenándola de atenciones y sobre todo de AMOR que solamente un padre por cuarta ocasión como lo eres tu supiste darle; ese trocito de vida a quien desde su nacimiento, te entregaste en cuerpo y alma, que cuidaste y mimaste por horas, en las que mientras yo alcanzaba una más de mis metas...gracias Papá por todas las noches de desvelo que has pasado a mi lado, me faltará vida para agradecerte todo lo que has hecho por mí y mi hija e imploro día a día que el Señor Todo Poderoso te guarde, te proteja y nos permita a tus hijos y a la gente que te amamos disfrutar de tu presencia por muchísimo tiempo.

A mi muñeca (Anita) aunque aún no sabes leer, te agradezco mi bb que hayas colaborado con tu presencia, tus risas y juguetes en todo este tiempo, dándole dulzura a mi vida las 24 horas del día. Eres el motor que impulsa a mis ganas de seguir superándome... desde el día en que tus suaves manitas tomaron mi rostro, me miraste a los ojos diciendo “Si puedes mamá” confirme que Dios te envió para hacerme feliz, además de bendecir mi vida con tu presencia. ¡¡¡Te amo mi niña!!! Y discúlpame porque en los momentos en que debimos jugar con tus dados y muñecas, gran parte de tu tiempo la pasaste entre

---

libros, cuadernos, papeles y muchas horas de computadora en las que tú me acompañabas y yo me dedicaba a terminar nuestro proyecto. Gracias hijita por tu bellísima existencia, por el latir de tu corazón, por el aroma de tu piel, por la chispa de tus ojos, por tu dulce voz y por todos esos ratos en los que me has hecho sentir la bondad de Dios.

Agradezco a mi abuelita Salomé<sup>†</sup>, extraño esos momentos en los que me compartía sus vivencias, en los que escuchaba sus canciones de antaño, sentarse a su lado a mirar como sacaba y acomodaba cada uno de sus recuerdos en el closet... era un deleite, porque me daba cuenta que estaba orgullosa de haber sido una mujer de lucha y entrega a sus seres queridos en todos los momentos aún y cuando más difíciles estos fueron. Gracias Abuelita, porque en el último suspiro me permitió tomar su mano y hacer una oración con usted para que Dios la recibiera esa tarde triste en el que me toco verla partir y en que entendí que usted guardaba un profundo cariño por mí. La recuerdo mucho y la llevo en mi corazón.

A ti, hermanazo de mi vidaza, gracias Monchito porque siempre tuviste las palabras adecuadas que me hacían reflexionar, suavizar mis arranques de histeria y retomar mi vida para no derrumbarme cuando sentía que el mundo estaba en contra mío. Eres un hombre maravilloso, hijo ejemplar, padre admirable, amigo confiable pero sobre todo un bello ser humano... mmmh aunque a veces me molestas y nos demos algunos agarrones es parte del ser hermanos, pero no importa, el chiste es que te quiero mucho. Gracias también porque en todo sentido nos ayudas y vives al pendiente de nosotros en donde quiera que estás, tu papel de hermano has sabido hacerlo bien...shí que shí! y agradezco con todo mi corazón aquellas palabras y el abrazo fuerte que me diste un día en el que un castillo que construí se desvaneció: "No estás sola, te vamos a ayudar sino para que están los hermanos...para ayudarse". Gracias hermano y a Dios pido te proteja siempre.

Ahora Pedro, te agradezco todos esos momentos buenos y malos, las peleas y algo de gritos que hemos vivido, ya que nos han enseñado a ser mejores cada día y soportarnos, porque en los momentos difíciles que viví tu también supiste decir las palabras correctas que me hicieron entender que hasta tu puedes ser buen hermano (a pesar de todas tus ondas locas). Gracias por alegrarme con tus peripecias, por los fines de semana, por tus modos hoscos de pedir las cosas y todo lo demás que te caracteriza, pero sabes de sobra que en mi corazón y en mis oraciones estas presente ... Te quiero mucho! No lo olvides.

A mi cuñada Blanca, por soportar tanto a Pedro (es muy loable tu labor de esposa). Por los momentos en los que tomabas a mi hija en tus brazos, la arrullabas hasta quedarse dormida y le dabas una parte de tu amor de madre, te guardo un profundo cariño y por todos esos instantes que nos quedan por vivir  
MIL GRACIAS, tú también puedes contar conmigo

---

---

A mis sobrinas Fátima, Abigail y Dulce María porque con sus risas, la luz de sus rostros y sus miradas llenas de inocencia han sabido llenar mi vida de más Amor y entender lo espléndido que mi padre Dios fue al mandar por triplicado a estas bendiciones hechas mujercitas, han sido alimento para mi espíritu. Son un gran regalo de la vida y me llena de orgullo ser su tía, la tía Vicky. Día con día agradezco al cielo por su existencia!

Agradezco a mi asesora la M.C Martina Martínez Martínez por compartir conmigo sus conocimientos y horas extraclase, además por la amistad y todos los momentos en los que me tendió la mano para que yo pudiera concluir con este proyecto. Gracias por esperarme para llevar a cabo su Jubilación (una disculpa por la demora), eso habla de la calidad humana y profesional que usted tiene. Guardo profundo respeto, Cariño y Admiración por usted. Gracias por toda su ayuda y su confianza.

A la Dra. Gabriela Bonilla Martínez por asesorarme, por brindarme sus conocimientos y prestarme sus libros, que llevan conmigo muuucho tiempo y que sin duda despejaron de mi mente las lagunas que existían referentes a los materiales híbridos. De usted aprendí que con entusiasmo y dedicación, hay que luchar para conseguir lo que deseamos. Lamento no haber podido compartir más momentos con usted, pero eso no estuvo en nuestras manos y por el poco tiempo que convivimos, guardo buenos recuerdos de su persona, un profundo respeto y admiración... Gracias Dra. Gaby que Dios la bendiga en México, Francia o en donde a quiera que usted y su familia estén.

**“Jesucristo, Maestro y amigo: Queremos ir en compañía, juntos, juntos en el amor. Protege nuestra amistad, hazla cordial en el trato, sincera y fiel en la entrega; que haya confianza total. Jamás el temor y la duda, un solo corazón que comprende y ayuda. Amigos de verdad y de todas la horas”**

Agradezco a mis compañeros de generación Caleb, Gil, Benjamín, Carla, Isabel e Iván por todos los momentos vividos durante las horas de clase y fuera de ellas. A Cinthia, Claudia y Nora, por esas escapadas que nos dábamos para degustar un rico almuerzo en las horas libres. Gracias chicas por compartir tantos momentos buenos y malos, además de sus valiosos consejos. A mis amigos de la DEPI: Chío, Tina, Gaby Pérez, Mary Mejía, Arturito y Alfredo.

A mis amigos de los cuales retome el amor por el estudio y la superación: Bety, Ernesto Valeria, Vero, y Laura porque me impulsaron a seguir en los estudios de maestría y me brindaron su amistad integrándome a su “gran pandilla”. Agradezco especialmente a mis amigos Bety y Ernesto, porque me dieron algunos tips para poder sintetizar mis materiales y compartieron muchos de sus conocimientos con esta simple mortal. A ti Bety que además de compañera te portaste siempre a la altura de una gran amiga, nunca olvidare todos tus consejos, las charlas que teníamos y todos esos momentos de carcajadas que teníamos hasta que nos dolía el estómago; además de los fines de semana y vacaciones

---

---

que nos acompañábamos en el laboratorio para no ir solas a trabajar. Por abrirme las puertas de tu casa y conocer a tu MARAVILLOSA familia...

**Mil gracias!!!**

Agradezco a Amparito Ramallo por su valiosa amistad, sus sabios consejos, los fuertes y cálidos abrazos que solo una madre sabe dar y que tantas veces usted me regaló, las palabras de aliento en los momentos difíciles, por las taquizas organizadas en la laguna del carpintero o en alguna casa y porque siempre estuvo dispuesta a escucharme en todo momento cuando yo más lo necesitaba. La admiro mucho y en mi corazón tiene un lugar **súper especial**. Para mí, es un gran ejemplo a seguir!

A mis compañeros de biblioteca con los que compartí muchas tazas de café Fabi, Carla, Norma, Alejandro y al Sr. Rocha. Gracias Sr. Rocha por ofrecerme a diario una taza de café y convidarme de su almuerzo cuando mi estómago estaba en blanco, esos bellos detalles nunca se olvidan y se guardan por siempre.

Mi profundo agradecimiento a la DEPI del ITCM por las facilidades durante la realización de este proyecto, a todos mis maestros que compartieron sus conocimientos dentro y fuera del aula, además de brindarme su apoyo en este trayecto: M.P. Yolanda Chávez Cinco, Dra. Rocío Antonio, Dr. Gabriel Robledo, Dr. Aarón Melo, Dra. Rebeca Silva, Dr. Ricardo García Alamilla. A las personas que realizaron las caracterizaciones de mis materiales: Dr. Jose Luis Rivera (FTIR y DMA), Dr. Guillermo Sandoval (TGA), Dr. Modesto Cruz (SEM-UNAM)

A mis sinodales la M. C. Martina Martínez Martínez, Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda, Dr. Hugo E. de Alba Salazar y a la Dra. realización de todo este trabajo.

**¡Y todos los que probablemente se me escapó anotar por aquí, mi mayor agradecimiento por haber sido parte de mi formación personal y académica.**

---



## INDICE GENERAL

<b>Resumen</b>	vii
<b>Abstract</b>	viii
<b>Introducción</b>	1
<b>Capítulo 1. Marco Teórico</b>	4
1.1 Antecedentes	4
1.2 Mezclas de Polímeros	11
1.3 Compatibilidad y Miscibilidad	11
1.4 Tipos de Mezclas	12
1.4.1 Mezclas mecánicas	12
1.4.2 Copolímeros	12
1.4.3 Polímeros AB reticulados	12
1.4.4 IPN's	14
1.4.5 Mezclas híbridas	15
1.5 Redes Poliméricas Interpenetradas	16
1.5.1 Historia y Concepto	16
1.5.2 Métodos de síntesis	18
1.5.2.1 Método secuencial	18
1.5.2.2 Método in situ	19
1.5.2.2.1 Método in situ SEC	19
1.5.2.2.2 Método in situ SIM	20
1.5.3 Otros métodos de síntesis	20
1.5.3.1 Látex IPN	21
1.5.3.2 IPN termoplástico	22
1.5.3.3 IPN gradiente	22
1.5.3.4 Semi-IPN	22
1.5.3.5 IPN Orgánica- Inorgánica	23
1.5.4 Morfología	23
1.5.5 Propiedades de las IPN's	24
1.5.5.1 Propiedades fisico-químicas	24

---

1.5.5.2 Propiedades térmicas	24
1.5.5.3 Propiedades mecánicas	25
1.5.6 Aplicaciones de las IPN's	26
1.6 Materiales Híbridos	26
1.6.1 Clasificación de los materiales híbridos	28
1.6.2 Materiales híbridos de clase I y II	29
1.6.3 Proceso sol-gel en los materiales híbridos	30
1.6.4 Morfología de los materiales híbridos	32
1.6.5 Propiedades	33
1.6.6 Propiedades físicas	33
1.6.7 Propiedades mecánicas y viscoelásticas	33
1.6.8 Propiedades térmicas	34
1.6.9 Aplicaciones	34
1.7 Materias Primas	35
1.7.1 Red de poliuretano	36
1.7.1.1 Isocianatos	38
1.7.1.1 Isocianatos	38
1.7.1.1.1 Desmodur N3600	40
1.7.1.2 Polioles	40
1.7.1.2.1 Aceite de ricino	42
1.7.1.3 Catalizador de PU (DBTL)	44
1.7.2 Red de polimetilmetacrilato	45
1.7.2.1 Metilmetacrilato (MMA)	45
1.7.2.2 Reticulante: TRIM	47
1.7.2.3 Iniciador	48
1.7.2.3.1 Peróxido de Benzoilo (BPO)	48
1.7.3 Red de sílica	49
1.7.3.1 Tetraetoxisilano	50
1.7.3.1 Catálisis ácida: HCl	51
1.7.4 Agentes acoplantes: Red de PU y PMMA	52

---

<b>Capítulo 2. Metodología experimental</b>	<b>55</b>
2.1 Materias Primas	55
2.1.1 Desmodur N3600	55
2.1.2 Aceite de ricino	56
2.1.3 Catalizador Dibutil dilaurato de estaño (DBTL)	57
2.1.4 Agente acoplante de la red de PU (IPTS)	57
2.1.5 Metilmetacrilato (MMA, monómero)	57
2.1.6 Trimetilolpropano trimetacrilato (TRIM, reticulante)	58
2.1.7 Peróxido de Benzoilo	58
2.1.8 Agente acoplante de la red de PMMA (MSMA)	58
2.1.9 Tetraetoxisilano (TEOS)	59
2.1.10 Solución Ácido clorhídrico	59
2.1.11 Acetato de etilo	60
2.3 Procedimiento	62
2.3.1 Síntesis de la red de PU	62
2.3.2 Síntesis de la red de PMMA	62
2.3.3 Síntesis de la red de Sílica	63
2.3.4 Síntesis del sistema binario PU/PMMA	63
2.3.5 Síntesis del sistema PU/SiO <sub>2</sub>	63
2.3.6 Síntesis del sistema PMMA/ SiO <sub>2</sub>	64
2.3.7 Síntesis del sistema PU/PMMA/ SiO <sub>2</sub>	64
2.3.8 Síntesis del sistema PU/PMMA/ SiO <sub>2</sub> con agentes acoplantes	64
2.4 Caracterizaciones	65
2.4.1 Espectroscopía Infrarroja FTIR	65
2.4.2 Análisis termogravimétrico (TGA)	66
2.4.3 Propiedades dinámico-mecánicas (DMA)	66
2.4.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	67

<b>Capítulo 3. Resultados y Discusión</b>	69
3.1 Síntesis de las IPN's	69
3.2 Caracterizaciones	73
3.2.1 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)	73
3.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)	80
3.2.3 Análisis dinámico-mecánico (DMA)	86
3.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	95
<b>Conclusiones</b>	102
<b>Anexos</b>	106
<b>Referencias Bibliográficas</b>	108

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Combinaciones simples de dos polímeros	14
Figura 1.2	Combinación de dos polímeros	15
Figura 1.3	Esquematización de método secuencial para la formación de una IPN	18
Figura 1.4	Esquematización del método <i>in situ</i> secuencial de una IPN	20
Figura 1.5	Esquematización del método <i>in situ</i> SIM de una IPN	20
Figura 1.6	Representación de dos clases de materiales híbridos	29
Figura 1.7	Estructura del Desmodur N 3300	40
Figura 1.8	Componente principal del aceite de ricino	44
Figura 1.9	Fórmula del dibutil dilaurato de estaño	44
Figura 1.10	Polimerización del metil metacrilato	46
Figura 1.11	Estructura del TRIM	48
Figura 1.12	Fórmula del peróxido de benzoilo	49
Figura 1.13	Estructura química del TEOS	51
Figura 1.14	Estructura química del TSMA	53
Figura 1.15	Estructura del IPTS	53
Figura 1.16	Estructura del acetato de etilo	54

---

Figura 3.17	Espectro IR para la red de PU/PMMA: 50/50% en peso	74
Figura 3.18	Espectro FTIR para la red de SiO <sub>2</sub>	75
Figura 3.19	Espectro FTIR para la red de PU/SiO <sub>2</sub> : a) 95/5, b) 90/10 y c) 85/5%	77
Figura 3.20	Espectro FTIR para la red de PMMA/SiO <sub>2</sub> : a) 95/5, b) 90/10 y c) 85/15%	77
Figura 3.21	Espectro FTIR para el sistema PU/PMMA/SiO <sub>2</sub> : intervalo de 4000 - 500cm <sup>-1</sup>	78
Figura 3.22	Espectro FTIR para el sistema PU/PMMA/SiO <sub>2</sub> : intervalo de 1830- 630 cm <sup>-1</sup>	79
Figura 3.23	Termograma TGA de las redes binarias de PU/SiO <sub>2</sub>	82
Figura 3.24	Termograma TGA de las redes binarias de PMMA/SiO <sub>2</sub>	84
Figura 3.25	TGA de las redes binarias de PU/PMMA/SiO <sub>2</sub>	85
Figura 3.26	Modulo de almacenamiento y Tan δ para una IPN de 50PU/50PMMA con 0.5% de BPO y 1.5% de catalizador DBTL	89
Figura 3.27	Modulo de almacenamiento y Tan δ para una IPN de 95PU/5SiO <sub>2</sub> con 0.5% de BPO y 1.5% de catalizador	89
Figura 3.28	Modulo de almacenamiento y Tan δ delta para una IPN de 95PMMA/5SiO <sub>2</sub> con 0.5% de BPO y 1.5% de catalizador DBTL	90
Figura 3.29	Modulo de almacenamiento y Tan δ delta para una IPN de 90PMMA/10SiO <sub>2</sub> con 0.5% de BPO	91
Figura 3.30	Figura III.30 Modulo de almacenamiento y Tan δ para una IPN de PU/PMMA/SiO <sub>2</sub> con 0.5% de BPO	92
Figura 3.31	Modulo de almacenamiento y Tan δ para una IPN de PU/PMMA/SiO <sub>2</sub> con IPTS y MSMA con 0.5% de BPO	93
Figura 3.32	Modulo de almacenamiento y Tan δ para IPN's binarias y ternarias con 1.5 de DBTL y 0.5% de BPO	94

Figura 3.33	SEM de la red 50PU/50PMMA, X500	95
Figura 3.34	SEM de la red de sílica obtenida por el proceso sol-gel: (a)X500 y (b) X2000	96
Figura 3.35	Micrografías de la red de PU/SiO <sub>2</sub> : (a) 95/5 y (b) 90/10 a X500	97
Figura 3.36	Micrografías de la red de PMMA/SiO <sub>2</sub> : (a) 95/5 y (b) 90/10 a X500	98
Figura 3.37	Micrografías de la red de PU/PMMA/SiO <sub>2</sub> sin agentes (a) X5000, (b) X2000, (c) X1000 y (d) X500	100
Figura 3.38	Micrografías de la red de PU/PMMA/SiO <sub>2</sub> con IPTS y MSMA: (a) X5000, (b) X2000, (c) X1000 y (d) X500	101

#### ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Estructura de los principales componentes del aceite de ricino	44
Tabla 2.2	Reactivos utilizados en la síntesis de IPN's	55
Tabla 2.3	Especificaciones del desmodur N3600	56
Tabla 2.4	Especificaciones del aceite de ricino	56
Tabla 2.5	Datos técnicos del catalizador DBTL	57
Tabla 2.6	Datos técnicos del IPTS	57
Tabla 2.7	Datos técnicos del MMA	58
Tabla 2.8	Datos técnicos del TRIM	58
Tabla 2.9	Datos técnicos del MSMA	59
Tabla 2.10	Datos técnicos del TEOS	59
Tabla 2.11	IPN's sintetizadas con PU/SiO <sub>2</sub> a diferentes concentraciones de TEOS	71
Tabla 2.12	IPN's sintetizadas de PMMA/SiO <sub>2</sub> a diferentes concentraciones de TEOS	72
Tabla 2.13	IPN's sintetizadas de PU/PMMA/SiO <sub>2</sub> a diferentes concentraciones de TEOS	72



## RESUMEN

Los polímeros tridimensionales son mutuamente incompatibles y una solución a los problemas de incompatibilidad es la formación de las redes poliméricas interpenetradas (IPN's). Combinando una red inorgánica con un polímero orgánico, permite la formación de un material híbrido. El propósito de incorporar estos materiales a una sola red es mejorar las propiedades mecánicas, ópticas y térmicas de los polímeros.

Para obtener placas ópticamente transparentes, se sintetizaron las redes individuales de poliuretano (PU), polimetilmetacrilato (PMMA) y sílica ( $\text{SiO}_2$ ) y se determinaron las condiciones de reacción adecuadas, tales como, concentración de los monómeros, tiempo y temperatura de reacción. Se obtuvieron las redes binarias y las ternarias con diferentes porcentajes de sílica, incorporando al sistema el 10% en peso de sílica, llevándose a cabo una polimerización *in situ* en masa en las tres redes. El interés de este trabajo radica en la asociación en la adición de una red inorgánica ( $\text{SiO}_2$ ) a dos redes orgánicas PU y PMMA. Para reducir la separación de fases que ocurre en el sistema PU/PMMA/ $\text{SiO}_2$ , se introdujeron enlaces covalentes entre cada red orgánica y la red inorgánica.

Se obtuvieron placas ópticamente transparentes utilizando el (trimetoxisilil) propil metacrilato (MSMA) y el isocianotopropil trietoxi silano (IPTS) como sistema dual de agentes acoplantes. Las IPN's obtenidas se caracterizaron por, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), análisis dinámico mecánico (DMA), y microscopia electrónica de barrido (SEM). De acuerdo con las pruebas realizadas a los materiales, mediante de IR y TGA, mostraron que la red de sílica si se formó. Como consecuencia de lo anterior, el modulo ( $E'$ ) y la dureza de los materiales no aumentaron como se esperaba con el incremento del contenido de sílica.



**ABSTRACT**

Tridimensional polymers are mutually incompatible and a solution of this problem is the formation of interpenetrating polymer networks (IPN). Combining an inorganic network with an organic polymer, leads to the formation of an organic-inorganic hybrid material. The purpose of incorporating these materials to a single network is the improvement of the mechanical, optical and thermal properties of the organic polymers.

In order to obtain an optically transparent plaques, the individual polyurethane networks were synthesized (PU), polymethylmetacrylate (PMMA), sílica ( $\text{SiO}_2$ ) and the best conditions of reaction were determined, such as, concentrations of monomers, time and temperature of reaction. The binary networks and the ternary ones with different percentage from sílica were obtained, incorporating to the system 10% in weight of sílica, carrying out a curing in situ in mass in the three networks. The objective of this works it is in the association of the three networks in a single one. To reduce the phase separation that happens in the PU / PMMA /  $\text{SiO}_2$  system, we introduce covalent bonds between every organic network and the inorganic network.

Optically transparent plaques were synthesized using trimethoxysilyl propyl methacrylate (MSMA) and isocyanatopropyl triethoxy silane (IPTS) as dual coupling agents systems. The obtained materials were characterized by Fourier transformed infrared (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), dynamo-mechanical analysis (DMA) and sweeping electronic microscopy (SEM). According to infrared spectroscopic and thermogravimetric analysis of the hybrid materials, was observed that, although the silica network was obtained. Consequently, storage modulus ( $E'$ ) and hardness of the materials not increase like we expect with increasing silica content.

## INTRODUCCIÓN

La asociación de polímeros que tengan propiedades diferentes se llevó a cabo con el objetivo de obtener materiales compósitos de características físicas y químicas específicas. Sin embargo, los polímeros son en su mayoría, termodinámicamente incompatibles entre ellos a causa de la desfavorable entropía de la mezcla. Recientemente, se buscó la manera de asociar una red inorgánica con un polímero orgánico para la formación de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos homogéneos.

El proceso sol-gel es el método empleado para la formación de redes inorgánicas, ya que este permite el control del tamaño y la distribución de las partículas en el interior de una solución de polímeros orgánicos a bajas temperaturas (Bonilla, 2005). La primera síntesis de materiales minerales a partir de reacciones de polimerización mediante el uso de precursores moleculares de tipo alcóxido metálico fue realizada por Ebelmen en 1845, obteniendo con algunas gemas como el zafiro, rubí y esmeralda (Sanchez y col, 1996). Desde hace más de 20 años, este método de elaboración de materiales, se conoce como el *“procedimiento sol-gel”*, suscitándose un fuerte interés de renovación tanto en la comunidad universitaria como en la industria.

La presencia de compósitos orgánicos permiten modificar las propiedades mecánicas, elaborar películas y fibras, obtener por simple moldeo diversas estructuras geométricas para óptica integrada, controlar la porosidad y ajustar el balance hidrófilo/hidrófobo de la red.

Por su parte los compósitos inorgánicos pueden jugar varios papeles, tales como: contribuir a aumentar la tensión mecánica y térmica del material, permitir modular el índice de refracción, además de añadirle propiedades electroquímicas, magnéticas y eléctricas (Babonneau y col., 1996).

Es por eso que a las IPN's que se forman de compositos orgánicos / inorgánicos logran tener excelentes propiedades ópticas y térmicas, recibiendo el nombre de *materiales híbridos*.

La formación de una red puede ser formulada de manera secuencial o simultánea, tienen un remarcado sinergismo en las propiedades mecánicas, térmicas y la energía de absorción. La formación de una IPN es también un método en el cual se combinan dos o más redes entrecruzadas. El permanente enmarañamiento entre las redes, previene la separación de fases; tradicionalmente se ha pensado en ellas como mezclas o aleaciones de polímeros entrecruzadas en las cuales las cadenas tienen uniones físicas permanentes entre ellas (Klempner, 1989).

Para la formación de la primera red se llevó a cabo una reacción de policondensación, haciendo reaccionar un poliol del tipo poliéster (aceite de ricino) y un poliisocianato alifático basado en hexameten diisocianato (HDI) del cual se obtiene un triisocianato (Desmodur N3600) y usando como catalizador de esta reacción del dibutil dilaureato de estaño (DBTL), ayudándonos a controlar la reacción.

En la formación de la segunda red, se utilizó el polimetilmetacrilato, que es un polímero amorfo, puesto que presenta una alta transparencia, además presenta una alta resistencia al impacto y esto se debe a que es un polímero rígido. Tiene una extensa gama de aplicaciones entre ellas materiales de vidriería, partes automotrices así como materiales biomédicos y ópticos, siendo esta su principal aportación dentro de la red como homopolímero. El mecanismo utilizado es el de poliadición iniciando la reacción con el peróxido de benzoilo (BPO). Esta se lleva a cabo, rompiendo un doble enlace del MMA ayudándole el BPO para que se genere un radical libre y este reacciona con el agente entrecruzante que es el trimetilpropano trimetacrilato.

Para la formación de la tercera red, se utilizó el tetraetilortosilicato (TEOS) iniciando la reacción con una solución de ácido clorhídrico, incorporando un 10% en peso como máximo a cada una de las redes, tanto binarias como ternarias.

La formación de las redes individuales nos proporcionaron las condiciones ideales en las que se llevaría a cabo la reacción para incorporar estas tres en una sola y poder así formar un material híbrido, con mejores propiedades térmicas y mecánicas.

Existen pocos antecedentes de materiales híbridos ternarios que hayan sido sintetizados del modo en el que se ha propuesto en nuestra metodología, en donde la sílica no se uso como carga sino que, el tetraetil ortosilicato quien fue el monómero de la tercera red de  $\text{SiO}_2$ , formó así el sistema ternario PU / PMMA /  $\text{SiO}_2$  sin y con agentes acoplantes que funcionalizaran las IPN's ternarias.

La finalidad de este trabajo fue obtener materiales híbridos inorgánicos/orgánicos, realizando una polimerización en masa para el sistema ternario. Para sintetizar sistemas ternarios PU/PMMA/Si in situ y obtener películas transparentes, se emplearon agentes de acoplamiento en bajas concentraciones.

## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1. ANTECEDENTES

Se tiene numerosas ventajas al mezclar polímeros ya existentes, combinando sus propiedades, las cuales dependen del método de asociación. El uso de métodos de mezclado tradicionales, como las mezclas mecánicas, no es un método de manufactura aplicable a sistemas de polímeros entrecruzados, ya que se obtienen sistemas con una separación de fases macroscópicas. Actualmente se busca minimizar la separación de dichas fases en la mezcla de polímeros mediante la formación de redes poliméricas interpenetradas (IPN's) (Sperling, 1981).

Las propiedades de los sistemas multicomponentes basados en polímeros termodinámicamente incompatibles, tales como las IPN's y semi-IPN's, fueron determinadas por su estado de microfase. El estado de microfase puede ser caracterizado por su grado de separación (grado de segregación) y por el tamaño y la distribución de las microregiones de la separación de fase. Este proceso, ocurre de manera simultánea con la formación de la IPN, inicialmente, en un sistema de una sola fase (Lipatov, 1979).

Existen en el mercado una gran diversidad de mezclas de materiales poliméricos, unos con mejores propiedades mecánicas que otros. En el área de investigación de este tipo de materiales se encuentran las *redes poliméricas interpenetradas* (IPN's). El primero en estudiar las IPN's fué Thoug Millar en 1960, pero en 1970 la principal aportación en el campo de estos materiales fue de L. H. Sperling y de H. L. Frisch

Sperling y col., (1970), exploraron el comportamiento de los grupos hidroxilos en el aceite de ricino con diácidos y diisocianatos, para así formar poliésteres entrecruzados y poliuretanos. En muchos sistemas, los dominios de fase son del

orden 500 – 1000 ángstrom. Si un polímero es transparente y otro es huloso, al entrecruzarlos, se obtienen plásticos ópticamente transparentes reforzados elastoméricamente; estudiaron también dos procesos de polimerización secuencial y simultánea, que se llevan a cabo en la reacción de los materiales.

Djomo (1983), sintetizó IPN's de poliuretano y polimetilmetacrilato, utilizando como solvente el acetato de etilo, encontrando separación de fases, atribuyéndolas a la incompatibilidad de uno de los polímeros, pudiendo ser originada por que uno de ellos no tiene miscibilidad con otro constituyente de la mezcla reaccionante. Las pruebas dinámico-mecánicas permitieron concluir que la separación de fases subsiste, pero que se alcanza una miscibilidad mayor de los constituyentes gracias a su interpenetración; obteniendo materiales transparentes.

Djomo (1983), en una segunda parte de su estudio de IPN's de PU/PMMA, permitió establecer la influencia de algunos parámetros de síntesis sobre el comportamiento de estos materiales: dependiendo principalmente del grado de reticulación de cada red y por supuesto del tipo de elastómero.

Tan y Xie, (1984), investigaron las condiciones para la formación de poliuretano con aceite de ricino y homopolímeros o copolímeros de de estireno, metil metacrilato y acrilonitrilo. Las redes interpenetradas simultáneas, exhibieron alta fuerza tensil, buena resistencia y alta resistencia a la abrasión y a la hidrólisis.

Liang y col., (1987), estudiaron el comportamiento reológico, mecánico y morfológico de IPN's de poliuretanos elaborados con aceite de ricino y poliestireno. Las fotografías de SEM y espectroscopia dinámico mecánica mostraron la separación de fases, pero una resonancia magnética (RMN-C13) de carbono 13 en estado sólido de alta resolución, mostró cambios de los carbonos del poliestireno, indicando un grado de interacción interfacial.

Por varios años los materiales basados en silicatos han sido preparados utilizando el método sol-gel. El proceso clásico sol-gel conlleva una serie de reacciones químicas secundarias que juntas convierten al metal soluble o semimetal alcoxi en una cerámica a una temperatura relativamente baja. Se ha estudiado la difusión y crecimiento de una fase inorgánica obtenida por la reacción de tetraetil ortosilicato usando poli(metil metacrilato) (PMMA) como matriz, a través de dispersión de rayos-X a pequeños ángulos. Se han hecho estudios de las características de la estructura repetitiva de partículas microscópicas de sílica, en donde se varió la concentración de tetraetil ortosilicato con respecto a PMMA. El crecimiento de estas partículas en PMMA se estudió como función de la reacción media. Típicamente el  $\text{SiO}_2$  forma masas con estructuras geométricas repetidas a diferentes tamaños las cuales reaccionan en un medio solvente, en este caso el tetrahidrofurano (THF) (Rodríguez ,1997).

La preparación y estudio de materiales híbridos, que se caracterizan por la compatibilización a nivel submicroscópico de componentes orgánicos con redes inorgánicas, es un campo de investigación en rápida expansión. Esto se debe no sólo a un interés científico, sino a sus múltiples proyecciones, entre otras hacia biomimética (imitación de materiales biológicos) y a la preparación de nuevos materiales porosos. Para la formación de nuevos híbridos se propone incorporar polímeros (biopolímeros como quitosano, gelatina, etc. y polímeros sintéticos como polietilenimina, acrilamida, etc.) en matrices inorgánicas. Estas últimas corresponden principalmente a redes de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), titania ( $\text{TiO}_2$ ), magnesia ( $\text{MgO}$ ) y mixtas (sílica/titania) generadas a baja temperatura mediante procesos sol-gel. En trabajos recientes se encontró que la formación de enlaces de hidrógeno entre grupos silanol ( $\text{Si-OH}$ ) de redes de  $\text{SiO}_2$  y grupos amino y/o amido de la fase orgánica, permite que se produzca una buena compatibilización entre ambas fases (De la Torre y Jaime, 2004).

Kumar y col. (2005) realizaron estudios del comportamiento de degradación térmica de polietilenglicol basado en IPN's de PU/PMMA usando análisis termogravimétricos (TGA) y morfología de superficie por microscopia electrónica de barrido (SEM). Los estudios de TGA mostraron que todas las IPN's alcanzan su estabilidad a 325° C y experimentan una degradación en tres pasos, en los rangos de temperatura 251-400,378-508 y 445-645°C.

Mammeri y col. (2005) sintetizaron y caracterizaron nanocompositos de películas delgadas de materiales híbridos. Estos estudios consistieron en correlacionar la estructura y propiedades mecánicas de redes a partir de PMMA/SiO<sub>2</sub>. Realizaron una investigación de los efectos de la interfase híbrida entre los componentes inorgánicos y orgánicos en las propiedades mecánicas del sistema basados en capas híbridas delgadas. Las interacciones débiles de los enlaces H o la fuerza de los enlaces covalentes generados por la interfase híbrida conducen a los nanocompositos que exhiben diferentes comportamientos mecánicos. Además, la comparación entre las capas obtenidas por la polimerización inorgánica in situ en PMMA y capas obtenidas con nanopartículas de sílica preformadas se han investigado también para correlacionar la morfología de los nanocompositos con respuestas mecánicas.

La separación de fases de diferentes redes poliméricas semiinterpenetradas in situ elaboradas de PU y poliestireno (PS), se han estudiado por transmisión de luz. Se examinó el efecto del tipo de iniciación A-B (copolimerización alternada) de pequeñas cantidades de homopoliestireno en la mezcla inicial de reacción en el proceso de separación de fase en Poliuretano / Redes Poliméricas Semi-interpenetradas de Poliestireno. Si la gelación del PU ocurre antes de iniciar la separación de la fase, se impide o se limita fuertemente esta última y se obtienen semi-IPN's transparentes (He, 1993). Una segunda parte del estudio de estos materiales consistió en la realización de pruebas de microscopia en donde se observó la morfología final de las redes de PU/PS.



Hourston y col., 1997 realizaron estudios referidos a la composición de PUR (hule poliuretano) simultáneo en una red de PS, estudiando la morfología y propiedades térmicas. Los estudios de cinética de las IPN's de PU/PS con una composición de 60:40 se realizaron mediante espectroscopia infrarroja y con la ayuda de una celda de calentamiento, se corroboró que la red de poliuretano fue la primera en formarse. Las pruebas de microscopía electrónica de barrido SEM y de transmisión (TEM) en estas muestras, mostraron la fase separada, es decir, falta de miscibilidad en las IPN's.

Hourston y col., 1997, en una segunda parte del estudio, mostró el comportamiento de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), las propiedades mecánicas y los estudios de la relación módulo-composición. El analizador térmico dinámico mecánico (DMTA) y las mediciones del calorímetro diferencial de barrido módulo-temperatura (MT-DSC), revelaron que la  $T_g$  de transición del PS se incrementa cuando decrece el contenido de PS en la IPN.

Tabka (1990), sintetizó IPN's in situ simultánea de PU/PMMA, realizando un estudio de la influencia de la cinética sobre la morfología y las propiedades de IPN's in situ. Estableció que a medida que aumenta la concentración de Octoato de estaño (catalizador de la red de PU), la morfología de las IPN's evoluciona, en donde la fase del elastómero es la matriz de la IPN.

Derrough (1993), realizó estudios del gradiente de índice de refracción en 3 IPN's binarias combinadas de Poli(acrilato de butilo) (PABu) / Poli(dialilcarbonato de bisfenol A) (PDAcBA), PMMA / poliestireno (PS) y PU / PS; obteniendo materiales ópticamente transparentes y muy rígidos. Se examinaron los distintos parámetros susceptibles de influir sobre cada una de las etapas de la formación de la IPN en el gradiente del índice de refracción.

Widmaier y Meyer (1987), estudiaron los aspectos químicos en la formación de redes poliméricas interpenetradas. Sintetizaron IPN's de PU/PMMA por el método in situ secuencial.

Chenal (2002), realizó estudios sobre la importancia de las condiciones de síntesis sobre la modificación de la interfase de un sistema interpenetrado de dos polímeros reticulados. Sintetizó materiales de PU / PS con agentes de entrecruzamiento e irradiación de luz a través de las placas en el proceso de reacción. El estudio reveló que la red del poliestireno resulta de la fotocopolimerización del radical libre del estireno con una cantidad pequeña de divinilbenceno. Las muestras exhibieron transparencia óptica alta. Las medidas del índice de refracción y del hinchamiento proporcionaron la evidencia de enmarañamientos adicionales en medio de las cadenas de la red.

Lipatov y col. (2003), estudiaron el efecto de cargas de sílica en la cinética de polimerización y la separación de fases en mezclas de polímeros formados in situ. Las obtenidas fueron elaboradas de PMMA/PU, en un procedimiento de reacciones simultáneas con cargas de sílica, en donde esta reguló la descomposición del sistema en dos fases y la morfología del sistema, además la carga de sílica incrementó la estabilidad termodinámica de los sistemas finales. Las cargas ejercieron una influencia en la separación de fases inducida por una reacción química; incrementando la cantidad de la carga, incrementaba el tiempo en el comenzaba la separación de fases.

Olvera y col. (2007), sintetizaron IPN's de PU/ PMMA modificados con cargas inorgánicas (sílica y alúmina) usadas como rellenos. Realizaron estudios de comportamiento térmico y análisis dinámico mecánico, se comprobó la separación de fases entre ambas redes; incremento el valor de la  $T_g$  y las propiedades viscoelásticas se vieron afectadas por la incorporación de las cargas, incrementando

el módulo de almacenamiento a diferencia de las muestras que se sintetizaron sin cargas.

Gómez y col. (2007), estudiaron la degradación térmica y enzimática de IPN's de poliuretano / poliácido acrílico (PU / PAA), sintetizadas por el método secuencial y utilizando aceite de ricino para la red de PU. Los análisis termogravimétricos mostraron una degradación de las IPN's en varias etapas, debido al alto grado de entrecruzamiento en las dos fases y en especies de menor longitud de la cadena, indicando que las etapas de descomposición presentan una incompatibilidad de los polímeros involucrados en la síntesis de las IPN's.

La morfología y las propiedades finales de las IPN se ven afectadas directamente por la cinética de polimerización y el tiempo en que ocurre la separación de fases. Aunque la relación estructura-propiedades de las IPN no se ha clarificado por completo, se ha observado que la formación de una IPN presenta mejores propiedades mecánicas y térmicas. Sin embargo, estas propiedades siguen siendo pobres para diversas aplicaciones, a pesar de la formación de la red. Para darle solución a este problema, se introducen materiales que refuerzan dicho sistema, de tal manera que actúan como relleno de origen inorgánico para la formación de compositos orgánicos/inorgánicos: poliuretano/poli(metil metacrilato)/sílica. Uno de los materiales más usados para este fin son las cargas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), pero es muy problemático que sea dispersada de manera uniforme, obteniendo partículas aglomeradas dentro del material. Bonilla (2005), sintetizó materiales híbridos ternarios, en donde la red de sílica obtenida fue sintetizada a partir de TEOS usando el método sol-gel incorporando hasta un 37% en peso de TEOS, que al polimerizar forma una red de  $\text{SiO}_2$  mejorando la estabilidad térmica de los materiales por encima de los  $700^\circ \text{C}$ ; para la IPN de PU usó un polioliol poliéter y el iniciador de la IPN de PMMA fue un azocompuesto.

## 1.2 MEZCLAS DE POLÍMEROS

Cuando dos polímeros de naturaleza química diferente son mezclados, resulta una total separación de fases. Esta separación en fases de talla microscópica, se debe a que los dos polímeros tienden a reducir su superficie de contacto y esta superficie es mínima cuando la descomposición es macroscópica. La poca entropía resultante de la mezcla originada por su naturaleza macromolecular, así como una entalpía de la mezcla generalmente endotérmica explican su incompatibilidad.

## 1.3 COMPATIBILIDAD Y MISCIBILIDAD

Los polímeros pueden considerarse como materiales compatibles si forman una mezcla más o menos íntima que impide una separación de fase y en consecuencia si presentan propiedades macroscópicas interesantes. Eso implica una determinada compatibilidad termodinámica o una dificultad física que evita esta separación, como por ejemplo: injertos, reticulación, presencia de copolímeros en bloques.

La diferencia entre compatibilidad y miscibilidad es que la compatibilidad depende del resultado que se desea tener cuando se combina dos materiales, mientras que se dice que dos polímeros son miscibles si uno de ellos se disuelve el otro, considerados a los dos como el soluto en el solvente.

Las mezclas de dos polímeros miscibles o compatibles producen dos películas ópticamente transparentes y con buenas propiedades mecánicas.

## 1.4 TIPOS DE MEZCLAS

Existen 4 diferentes técnicas para mezclar polímeros con el fin de optimizar sus propiedades, conservando la naturaleza de los constituyentes implicados: Mezclas mecánicas, Copolímeros (lineales, ramificados, o AB reticulados), IPN's y Mezclas híbridas

### 1.4.1 Mezclas Mecánicas

Este es el método más simple y más antiguo. Consiste en mezclar mecánicamente los constituyentes para obtener una mezcla íntima de dos ó mas polímeros donde no hay ninguna conexión química entre ellos (**figura 1.1a**). El interés de esta técnica reside esencialmente en la miscibilidad que puede presentar dos o más polímeros. Generalmente, la incorporación de dos polímeros por vía mecánica produce materiales heterogéneos con aglomeraciones de partículas las cuales son extremadamente visibles.

A una escala macroscópica, una mezcla de polímeros A y B presentarán:

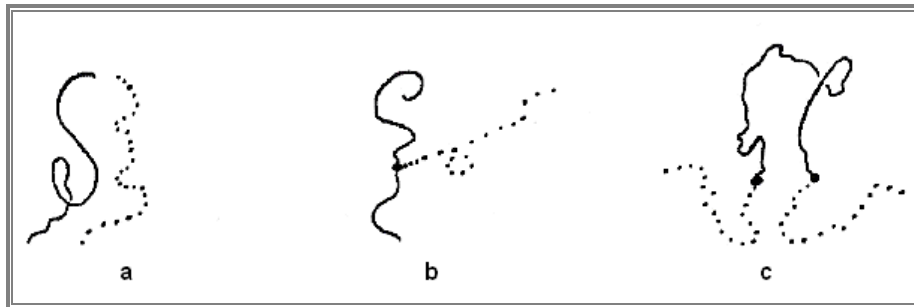
- ◆ Una morfología discontinua caracterizada por la presencia de una fase dispersa **A** a través de una fase continua **B**.
  
- ◆ Una fase continua para la cual las fases **A** y **B** están interconectadas.

### 1.4.2 Copolímeros

Un copolímero resulta de la polimerización de varios monómeros; la copolimerización de dos co-monómeros es designada como poli(A-co-B). En el seno de los copolímeros, se distingue:

- ◆ Los copolímeros estadísticos corresponden a un cierto tipo de repetición.
- ◆ estadística de unidades de co-monómeros en la cadena; esta estadística está determinada por la composición de la mezcla reaccionante en el curso de la polimerización y por el valor de datos de reactividad. Las propiedades de este tipo de polímeros son determinadas por la composición y por la frecuencia de alternancias; sus propiedades son generalmente intermediarias a aquellas de los homopolímeros correspondientes.
- ◆ Los copolímeros alternos, para los cuales el nombre de alternos es porque están representados por estructuras del tipo  $(-AB-)_n$  correspondiente a la equimolaridad de su composición. En ciertos casos, podrán estar considerados como homopolímeros donde la unidad monomérica sería  $(-AB-)$ .
- ◆ Los copolímeros injertados (**figura 1.1b**) están constituidos por el esqueleto de polímero A sobre el cual se injertan ramificaciones de polímero B. El punto de injerto pueden estar dispuestos regular o aleatoriamente sobre la estructura. Los copolímeros dan lugar a una segregación de fases que puede ser diferente de la encontrada en los copolímeros en bloque. Cuando los injertos son muy cercanos y de la misma longitud, se les llaman *en peine*.
- ◆ Los polímeros en bloque (**figura 1.1c**), son una categoría de copolímeros que presentan secuencias de tres largas cadenas de co-monómeros; estas secuencias, de dimensiones macromoleculares, son llamadas bloques. Están designadas por poli(A-B-C) por un copolímero y dos bloques poli A y poli B;
- ◆ Los copolímeros segmentados, son copolímeros en bloques cortos y numerosos. Generalmente son el resultando de procesos de extensión de cadenas a partir de oligómeros bifuncionales. Debido a la poca miscibilidad de los bloques de naturaleza química diferente estos copolímeros son

generalmente segregados en sistemas multifásicos en las cuales cada fase conserva sus propiedades.



**Figura 1.1** Combinaciones simples de dos polímeros: (a) mezclas de polímeros sin enlaces covalentes; (b) copolímero ramificado; (c) copolímero en bloques

#### 1.4.3 Polímeros AB reticulados.

A partir de dos polímeros A y B se puede sintetizar en una red. Este tipo de asociación presenta una morfología característica (figura 1.2a)

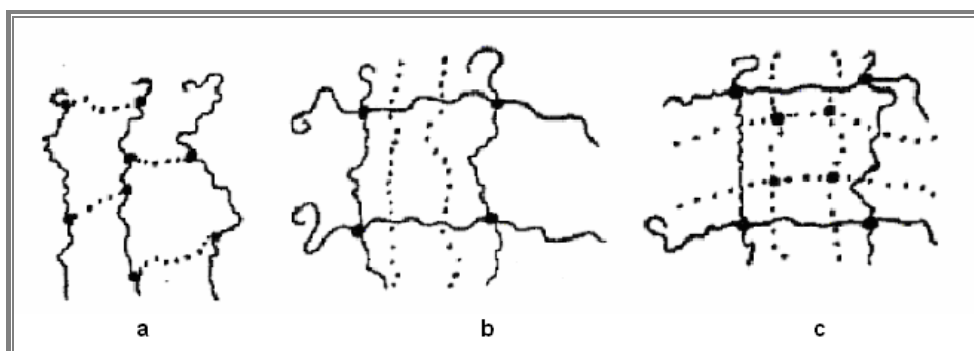
#### 1.4.4 Redes Poliméricas Interpenetradas (IPN's)

Las mezclas poliméricas y las redes poliméricas interpenetradas (IPN's) son diferentes de los copolímeros, pero al igual que ellos son usadas para reunir las características de diferentes monómeros

Las IPN's son consideradas como los materiales compuestos más recientes e innovadores. La separación de fases está limitada por el método de reticulación, al solidificar la microestructura. Las redes poliméricas interpenetradas son un caso particular de mezclas, para las cuales, la morfología está controlada por la reticulación química de al menos uno de los componentes en presencia del otro.

Esencialmente, existen dos tipos de redes interpenetradas:

- ◆ Las semi-IPN's cuando solo uno de los polímeros está reticulado y el otro no (figura 1.2b).
- ◆ La IPN en donde los dos polímeros están reticulados (figura 1.2c).



**Figura 1.2** Combinación de dos polímeros: (a) un polímero reticulado AB; (b) una semi-IPN y (c) una IPN

### 1.4.5 Mezclas Híbridas

La mayoría de los polímeros sintéticos conocidos hasta nuestros días tienen la característica de poseer una cadena principal con enlaces carbono-carbono una selección de heteroátomos no metálicos, como el oxígeno, nitrógeno, azufre o el fósforo.

Actualmente, existe un nuevo tipo de mezclas llamadas polímeros híbridos orgánicos/inorgánicos. La fase inorgánica tiene la particularidad de ser frágil, insoluble e infusible, pero su fragilidad puede ser reducida por la adición de una fase orgánica, que le da una determinada flexibilidad. Por otra parte, la fase inorgánica es un refuerzo para la fase orgánica, ya que aumenta su dureza. La mejora de las propiedades depende de la composición.



El método de sol-gel se empleó para el control del tamaño y la distribución de las partículas de la fase inorgánica en el interior de una solución orgánica de polímero, para obtener nanocompositos orgánico-inorgánico. El proceso sol-gel consiste en la hidrólisis y la condensación de un alcóxido metálico a temperatura ambiente, que permite así la obtención de una red inorgánica muy reticulada en una matriz orgánica sin riesgo de descomposición o degradación.

Típicamente, la red de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) se utiliza como fase inorgánica, obtenida por la hidrólisis y la condensación de un alcóxido, que es el solvente tetraetoxi silano (TEOS). Estas reacciones pueden ser catalizadas por una base o un ácido, para obtener morfologías diferentes según sea el caso. A un pH ácido la hidrólisis de sílice es rápida, mientras que la condensación es lenta. Esta condición permite una polimerización progresiva del monómero y se obtienen partículas tridimensionales homogéneas. A pH neutro, la concentración del monómero disminuye rápidamente y las partículas obtenidas son de gran tamaño. A pH básico, la velocidad de hidrólisis es baja en comparación con la velocidad de condensación, es posible la acumulación de las partículas y se obtienen materiales heterogéneos.

Existen distintas aplicaciones entre las cuales destacan: lentes de contacto, los materiales con un alto índice de refracción, las coberturas ópticas, los materiales ópticos no lineales, los materiales foto-cromáticos y de otras aplicaciones ópticas. Las propiedades anteriormente mencionadas no pueden ser obtenidas con sílice, puesto que es un material poroso con escasas propiedades mecánicas.

## **1.5 REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS**

### **1.5.1 Historia y Concepto**

La industria del caucho ha utilizado por muchos años esta nueva forma de elaborar materiales. En 1834, el químico alemán Friedrich Ludersdorf y el químico

estadounidense Nathaniel Hayward descubrieron que si agregaban azufre a la goma de caucho, reducían y eliminaban la pegajosidad de los artículos de caucho. En 1839, Charles Goodyear, coció caucho con azufre y perfeccionó las aportaciones de sus colegas, surgiendo así la *vulcanización*, encontrando que, de este modo, desaparecían las propiedades no deseables del caucho, en un proceso denominado vulcanización. El vulcanizado es ciertamente el proceso en donde los polímeros lineales paralelos cercanos constituyen puentes de entrecruzamiento entre sí, en donde las moléculas elásticas de caucho quedan unidas entre sí a una mayor o menor extensión.

El concepto de IPN sugiere una interpenetración a un nivel molecular, sin embargo, esto sólo es posible en polímeros que son eventualmente miscibles. La mayoría de las IPN presenta un determinado grado de segregación: en efecto, el carácter de no miscibilidad termodinámica de un gran número de mezclas de polímeros se traduce en el desarrollo de una separación de fase durante la polimerización, esencialmente antes de que la mezcla no sea gelificada y/o vitrificada. Las IPN's presentan un enmarañamiento a una escala supramolecular, cuyo orden de magnitud se determina por la competición entre dos cinéticas: de reacciones químicas de polimerización/reticulación y la del método físico de separación de fases.

Una IPN se obtiene por el entrecruzamiento simultáneo o secuencial de dos diferentes sistemas poliméricos. Una disposición más compleja se obtiene cuando dos polímeros forman redes que se traslapan en el espacio. Existe también otro tipo de red en donde los polímeros a temperatura ambiente no son compatibles, pero si se le aplica un incremento de la misma estos presentan mucha miscibilidad entre ellos, impidiendo así la separación de fases al enfriar por la existencia de enlaces covalentes que limitan el movimiento de las cadenas.

## 1.5.2 Métodos de síntesis

A nivel experimental existen dos vías de síntesis que permiten la interpenetración de los constituyentes. Estos dos métodos se diferencian por la presencia (método in situ en una etapa) o la ausencia (método secuencial en dos etapas) de constituyentes de la segunda red en las síntesis de la primera.

### 1.5.2.1 Método secuencial

El método secuencial, consiste en: sintetizar independiente una red de polímero que a continuación se hincha en una solución constituida de monómero, reticulante y de iniciador o catalizador de la segunda red de polímero. Al final de un determinado tiempo, generalmente llegando al equilibrio de hinchamiento, se procede la síntesis de la segunda red. Esto se describe en la figura 1.3 (Sperling, 2002).

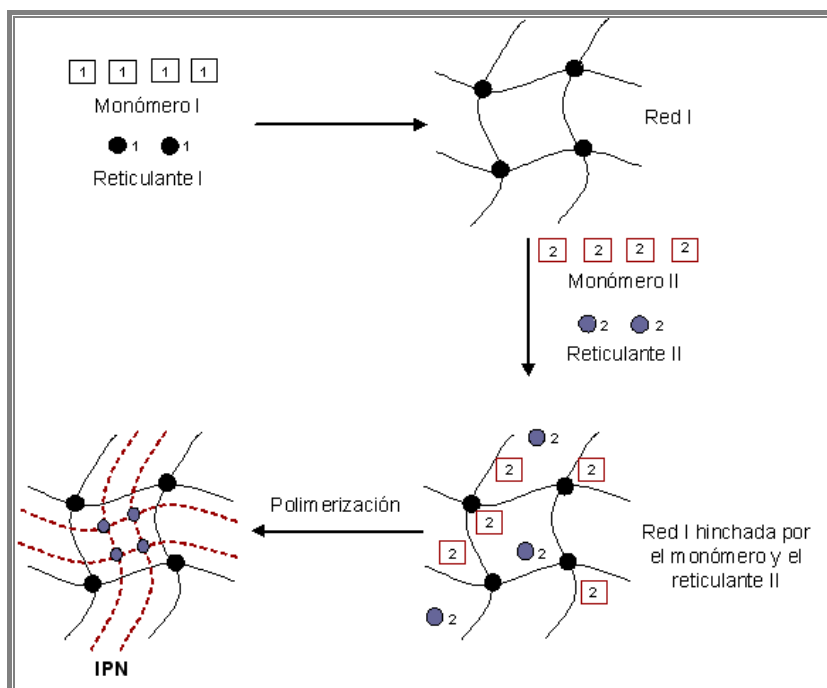


Figura 1.3 Esquematización de método secuencial para la formación de una IPN

Puesto que la síntesis de las dos redes no se correlacionan, es posible utilizar sucesivamente el mismo mecanismo de reacción para los dos sistemas: polimerización por radicales, polimerización iónica, policondensación. Se puede preparar así asociaciones entre polímeros termoestables. Las combinaciones generalmente consideradas son del tipo elastómero / termoestable en efecto, es preferible sintetizar una primera red que tenga una buena capacidad de hinchamiento y posteriormente polimerizar la red de carácter elastomérico.

Por el contrario este método presenta numerosas restricciones. En efecto, para una mezcla dada, la gama de posibles composiciones es determinada por la capacidad de hinchamiento de la primera red.

#### **1.5.2.2 Método in situ**

El método in situ consiste en mezclar todos los constituyentes de los dos sistemas en un solo paso. Además una buena miscibilidad de los diferentes reactivos, la síntesis de cada una de las redes debe llevarse a cabo según los métodos que inhiban reacciones cruzadas entre reactivos del primero y el segundo sistema. Se asocia generalmente una polimerización vía radicalica y una policondensación. La existencia de dos métodos de trabajo diferentes permiten arreglar la síntesis de las IPN según dos vías distintas: *in situ secuencial* e *in situ simultánea*

##### **1.5.2.2.1 IPN in situ SEC (secuencial)**

Se puede fijar una determinada separación de fase entre los dos procedimientos de cada una de las polimerizaciones. En este caso, los IPN sintetizados se calificarán como IPN in situ SEC (proceso secuencial) y este se describe en la figura 1.4 (Sperling, 2002)

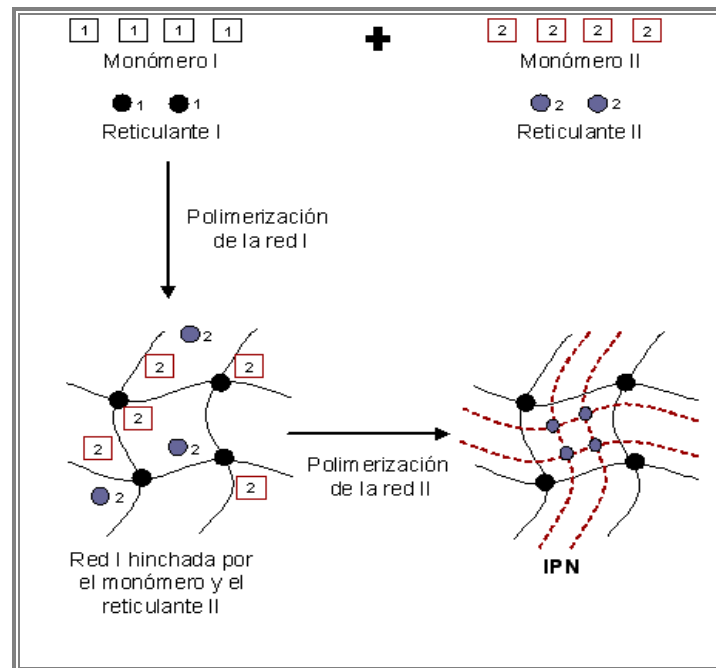


Figura 1.4 Esquematación del método *in situ* secuencial de una IPN.

#### 1.5.2.2.2 IPN *in situ* SIM (simultánea)

Se puede decir, que a partir de una mezcla inicial homogénea, se produce simultáneamente la síntesis de las dos redes. En estas condiciones las IPN sintetizadas se calificarán como IPN *in situ* simultánea (proceso simultáneo) figura 1.5 (Sperling, 2002).

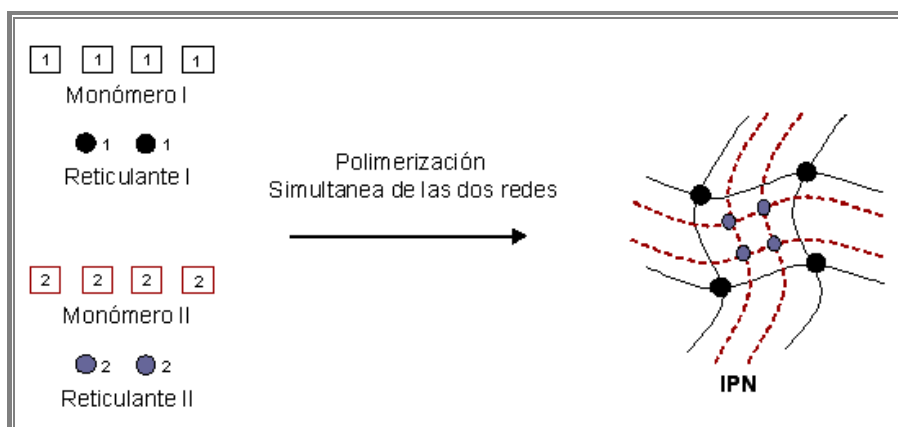


Figura 1.5 Esquematación del método *in situ* SIM de una IPN

El número de posibles pares de polímeros para la aplicación de este método de síntesis se limita más que para el método secuencial. Esto se debe a la necesidad de tener una mezcla inicial homogénea y de recurrir a mecanismos de reacción diferentes con el fin de evitar interacciones químicas entre los precursores de las dos redes.

Además del tiempo, la síntesis in situ-SIM depende del desarrollo de tres acontecimientos:

- la gelación del polímero I
- la gelación del polímero II
- separaciones en fases entre los dos polímeros

Según la naturaleza del par de polímeros o las condiciones de síntesis, estos tres acontecimientos pueden ocurrir en cualquier orden. Para cada combinación, se obtiene una morfología específica asociada a las propiedades físicas y mecánicas particulares.

### **1.5.3 Otros métodos de síntesis**

#### **1.5.3.1 Látex IPN**

Las IPN's látex son los materiales ó dos redes que aparecen en una partícula simple de látex. Estos son sintetizados por una polimerización secuencial para construir una estructura coraza-corteza. Uno de los problemas con la mayoría del IPN's es que no pueden ser moldeados después de que se formen puesto que son termoestables. Una forma de solucionar este problema es utilizar una IPN látex. Esta IPN es formada por una polimerización en emulsión. La morfología de la IPN depende de cómo se polimerizan los componentes. Ambos monómeros se agregan inmediatamente, y tenderán a darle una morfología más uniforme en las partículas (formación simultánea de IPN).

### **1.5.3.2 IPN Termoplástico**

Estas IPN's son moldeables, se pueden someter a procesos de extrusión y de reciclaje. Por lo menos un componente de estas IPN's es un copolímero en bloque, como el caucho de SBS. El otro componente es típicamente un polímero semi-cristalino o vítreo. Estas IPN's pueden tener entrecruzamientos físicos y separaciones de fases y están encaminados al uso de los elastómeros termoplásticos. Las reticulaciones físicas típicas que se presentan son de tipo iónicas, de cristalinidad o de dominio vítreo.

### **1.5.3.3 IPN gradiente**

Para estos materiales, la composición o la densidad de reticulación de las IPN's no son la misma en dos puntos diferentes a nivel macroscópico. Una manera de sintetizar estos materiales consiste en un hinchamiento parcial (hacia el equilibrio) de la red I para que penetre la mezcla del monómero II, reticulante, iniciador, etc., seguido de una rápida polimerización hacia el equilibrio difusional. De esta manera, es posible hacer una película con la red I predominando sobre la red II con un gradiente de composición a través del espesor de la película. Los estudios realizados a este tipo de IPN's están centrados al área biomédica y mecánica.

### **1.5.3.4 Semi-IPN**

Se consideran la combinación de dos polímeros según la introducción del reticulante. Existen dos tipos de semi-IPN que pueden presentarse: a) si el polímero I contiene el reticulante es una semi-IPN I; b) si el polímero II es quien está reticulado entonces es una semi-IPN II.

### 1.5.3.5 IPN Orgánica– Inorgánica

Las IPN's híbridas orgánico-inorgánico son una de las más recientes creaciones en el ámbito de los materiales interpenetrados. Este método permite la preparación de materiales a partir de dos componentes con propiedades físicas muy diferentes para su aplicación a las exigencias modernas. El material inorgánico más utilizado para este concepto es el sílice ( $\text{SiO}_2$ ) obtenido por el método químico sol-gel. Este método, produce a  $\text{SiO}_2$  con una morfología fina. Si el solvente del proceso sol-gel es un monómero polimerizable se puede producir dos reacciones independiente entonces dos reacciones independientes (véase 1.6). Al formar una IPN híbrida, se busca incrementar las propiedades térmicas y mecánicas de las IPN's orgánicas.

### 1.5.4 Morfología

La morfología de las IPN tiene una gran influencia sobre el comportamiento físico y mecánico del material. La mayoría de las IPN's y sus productos derivados presentan un determinado grado de separación de fases. No obstante, según sea el sistema, la naturaleza de las fases varía en número, en tamaño, en forma, en grado de continuidad y en el grosor de la interfase.

Generalmente, el polímero 1 forma una fase más continua en la IPN, y controla la morfología de la segunda fase. La morfología está constituida por fases interpenetradas, en una escala de 100 a 1000 Å, donde el polímero II presenta una fase menos continua, o incluso dispersada en la matriz del polímero 1. Los parámetros que pueden afectar la morfología de las IPN's tales como:

- ◆ Miscibilidad
- ◆ Densidad de reticulacion
- ◆ Método de Polimerización
- ◆ Composición



### **1.5.5 Propiedades de las IPN's**

De una manera general, las propiedades de las IPN's depende de las propiedades intrínsecas de los polímeros constituyentes, de la morfología y de las interacciones entre las fases.

#### **1.5.5.1 Propiedades físico-químicas**

Las propiedades físico-químicas de las IPN's no evolucionan linealmente con la composición y tampoco reflejan exactamente las propiedades simples de los homopolímeros.

Una IPN constituida de dos polímeros amorfos transparentes, resulta un material translúcido en forma de película fina a causa del fenómeno de difusión de luz vinculada a la presencia de dominios que tienen índices de refracción diferentes. Por consecuencia, el sistema es incompatible, con una separación de fase más pronunciada, el tamaño de los dominios aumenta, cuando estos últimos son del orden del tamaño de la longitud de onda de la luz, la difusión conduce a la obtención de un material opaco.

#### **1.5.5.2 Propiedades térmicas**

La mejora de la miscibilidad de polímeros considerados incompatibles asociados en forma de IPN, se observa, según la evolución de sus propiedades viscoelásticas por análisis dinámico-mecánico (DMA). Los parámetros generalmente determinados son el módulo de Young, los módulos de pérdida y conservación que definen la tangente del ángulo de pérdida, siendo éste el punto máximo al paso de la transición vítrea ( $T_g$ ) en presencia de las distintas fases. En el caso de una mezcla de dos polímeros no miscibles, se observan dos  $T_g$ , cada una característica de una fase (de un polímero). Cada  $T_g$  se desplazará en temperatura o en frecuencia en función

del grado de miscibilidad de los polímeros, de la composición de la mezcla y las dimensiones de la interfase. La comparación de la  $T_g$  de la mezcla con la de los homopolímeros es el método más certero para evaluar el grado de segregación de una mezcla de polímeros. Si este último, es suficientemente miscible, se observa una sola  $T_g$  situada entre los homopolímeros correspondientes. En el caso de que la mezcla sea débilmente miscible, se observan dos  $T_g$  vecinas correspondientes a los homopolímeros. Sin embargo, la existencia de una sola  $T_g$  no garantiza que exista una miscibilidad perfecta: en efecto el DMA no detecta el movimiento cooperativo de las fases cuyo tamaño es superior 15 nm y por lo tanto, siempre es necesario combinar diversas técnicas de caracterización.

### 1.5.5.3 Propiedades mecánicas

A través de las IPN, principalmente se buscan dos características, la primera es la optimización de la resistencia a la ruptura de los polímeros vítreos sometidos a esfuerzos mecánicos o ambientales (presencia de solventes), y el refuerzo de elastómeros. La potencial aplicación de una IPN en alguno de estos dos ámbitos resulta intrínsecamente vinculada a la morfología y, en particular, con el tamaño de los dominios.

Si los dominios de la IPN están entre 50-100 nm se utilizan para reforzar los plásticos, por lo cual se dispersa una pequeña cantidad de elastómero en el seno de un polímero termoplástico / termoestable. La presencia de enlaces físicos permanentes asegura una mayor resistencia a impacto. De manera similar si la cantidad del elastómero fuese mayor y la del polímero rígido disminuyera permitiría mejorar la tensión mecánica del elastómero, sin alterar su capacidad de deformación.

Por el contrario, si los dominios son del orden de 10 nm, la IPN tendrá una aplicación como material amortiguante. Cuando las IPN's presentan una morfología de talla microheterogénea, el sistema puede ser considerado como una interfase

sobre todo su volumen. Por lo tanto, si presentan una temperatura de transición vítrea amplia que se extiende entre la de los homopolímeros, significa que en realidad se tiene una serie de transiciones que corresponden a composiciones variables.

### **1.5.6 Aplicaciones de las IPN's**

Actualmente las aplicaciones de las IPN's son muy extensas, puesto que son una serie de materiales altamente reforzantes al impacto y a altas temperaturas cuando se generan compositos orgánicos/inorgánicos y en algunos casos son elevadamente biodegradables. El uso de estos materiales comprende diferentes ramas como equipos sofisticados de electrónica y optoelectrónica.

Chenal (2002) en sus estudios, reportó novedosas aplicaciones de las IPN's en el área de la medicina entre ellas materiales elaborados a partir de PTFE (teflón) y silicón, utilizados como vendajes contra las quemaduras, que poseen fuerte permeabilidad al vapor de agua y resistencia; además el uso de IPN's para la elaboración de lentes blandos.

Por otro lado, la compañía Dentsply patentó la elaboración de prótesis dentales elaboradas a partir de IPN's secuenciales de PMMA y porcelana (<http://www.dentsply.com>).

Por otro lado, la compañía Shell Chemical Co. desarrolló un termoplástico que es utilizado como aislante de instalaciones eléctricas en los motores.

Otro novedoso campo de aplicación son las resinas de intercambio iónico o bien IPN's iónicas, que son preparadas mediante polimerización en suspensión, también se usan como revestimientos, adhesivos y más.

## **1.6 Materiales Híbridos (Sánchez, 1996)**

En los últimos años, los materiales híbridos han suscitado un número creciente de estudios en los laboratorios tanto universitarios como industriales. Con el fin de analizar el conjunto de estos trabajos de manera unificada, es indispensable definir y clasificar los materiales híbridos.

Llamaremos material híbrido a todo sistema organomineral o biomineral en el cual, al menos uno de los componentes es de origen orgánico o inorgánico. Los componentes pueden ser moléculas, oligómeros o polímeros, agregados, o incluso partículas; también se les conoce como nanocompositos.

Los materiales inorgánicos adquieren cada día más importancia a causa de sus propiedades mecánicas, térmicas, ópticas, eléctricas y magnéticas, en comparación con los polímeros orgánicos puros. Estos materiales son una combinación de una red inorgánica y una red de polímero orgánico.

El mayor problema entre estos materiales es la incompatibilidad que estos presentan. Además las dificultades aumentan a causa de las diferentes estabilidades térmicas. La red inorgánica que tiene una gran estabilidad térmica, es a menudo sintetizada a alta temperatura, mientras que la red orgánica a una temperatura límite de alrededor de 250° C. Así pues, el proceso más utilizado para incorporar una red inorgánica en una red orgánica es el método sol-gel. Este método implica un alcóxido metálico como precursor a temperatura ambiente, para la formación de dicha red inorgánica por hidrólisis y condensación.

Desde un punto de vista químico, se pueden distinguir diferentes maneras de incorporar una red inorgánica en una red orgánica, según las interacciones recíprocas: *i)* materiales con una fuerte interacción (enlaces covalentes, enlaces de coordinación, iónicos); *ii)* materiales con una débil interacción (Fuerzas de Van der

Waals, enlaces hidrógeno, fuerzas hidrofílicas-hidrofóbicas) o sin interacciones químicas entre redes.

La formación de las IPN's entre sistemas orgánicos e inorgánicos, pueden elaborarse, ya sea de un proceso secuencial que consta de dos etapas o bien de una manera simultánea por la formación de las dos redes al mismo tiempo. Los materiales resultantes presentan una separación de fases microscópica, sin embargo microscópicamente son muy homogéneas.

### **1.6.1 Clasificación general de los materiales híbridos**

Los materiales híbridos se pueden clasificar según la composición química y la naturaleza de los enlaces químicos que asocian a sus componentes.

- *Composición química*

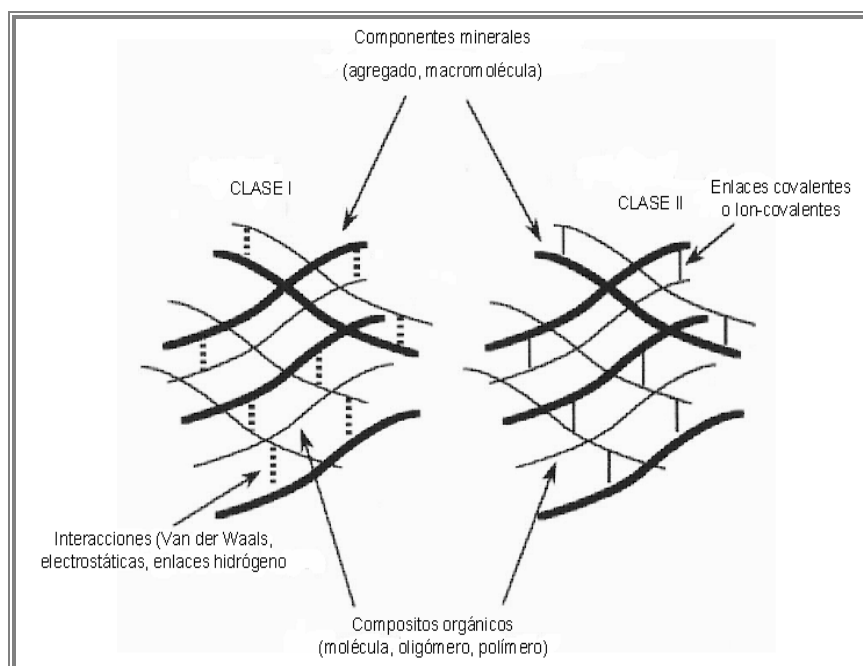
Se puede sintetizar dos tipos de híbridos: los sistemas orgánicos o minerales dopados dónde uno de dos componentes esta en mayor concentración y los sistemas híbridos orgánicos-inorgánicos donde las fracciones másicas de los compositos son del mismo orden.

- *Naturaleza de los enlaces químicos entre los componentes (Pascault, 1996)*

La *clase I* corresponde a dos sistemas híbridos, en los cuales el compuesto orgánico está simplemente atrapado en una red mineral. Las interacciones entre los componentes son débiles, esencialmente del tipo de Van Der Waals, enlaces hidrógenos o electrostáticos.

La *clase II* corresponde a dos sistemas híbridos en los cuales los compuestos orgánicos y minerales son vinculados químicamente por un enlace fuerte de

naturaleza covalente o ion-covalente. Existiendo así materiales híbridos que presentan a la vez enlaces químicos fuertes y débiles (figura 1.6).



**Figura 1.6** Representación de dos clases de materiales híbridos.

### 1.6.2 Materiales híbridos de Clase I y Clase II

#### ◆ Clase I

Para estos materiales híbridos, se encuentra únicamente la presencia de enlaces de hidrógeno que permite la obtención de materiales con una buena homogeneidad. Los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos *clase I*, las nanopartículas de sílice fueron sintetizadas por hidrólisis y condensación de un tetraóxido de silicio  $\text{Si}(\text{OR})_4$  ( $\text{OR} = \text{OEt}, \text{OMe}$ ) en presencia de polioxazolinas en etanol. En este sistema, los enlaces de hidrógenos se establecen entre los grupos silanol de la red de sílice (grupo  $\text{Si-OH}$ ) y los grupos carbonilo de funciones amida del polímero, que aseguran la buena dispersión mutua de las dos fases.

## ◆ Clase II

La homogeneidad obtenida por materiales híbridos de clase I pueden ser mejorados por la funcionalización de los polímeros orgánicos por grupos  $-\text{Si}(\text{OR})_3$  que, por hidrólisis, pueden formar conexiones covalentes o ion-covalentes con los compuestos inorgánicos, para la obtención final de materiales híbridos de clase II: esto permite también obtener un interfase más rígida y mejor definida. Numerosas macromonómeros orgánicos se funcionalizan por grupos  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$  o  $\text{Si}(\text{OR})_3$  y utilizados con el fin de sintetizar materiales híbridos de polímero-sílice.

Otro método de síntesis de los materiales híbridos implica alcóxidos metálicos heterofuncionales. Su fórmula general es  $\text{R}_x\text{M}(\text{OR}')_{n-x}$ , en la cual M representa un metal y R un grupo orgánico. El grupo alcoxi OR' tiene la posibilidad de ser hidrolizado y condensado para formar la red mineral, mientras que el grupo R no hidrolizable, será portador de la función orgánica, el cual puede ser eventualmente polimerizable.

Los materiales híbridos clase II son relativamente recientes y recibieron distintos nombres, como ORMOSILS (ORGanically MODified SILicate), ORMOCERS (ORGanically MODified CERamics) o POLYCERAM (POLYmeric CERAMics).

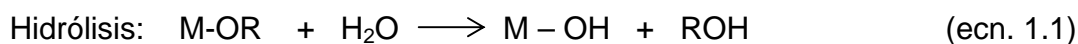
### 1.6.3 El proceso sol-gel en la obtención de materiales híbridos (*Babbonneau y col., 1996*)

La primera síntesis de materiales minerales a partir de reacciones de polimerización poniendo en juego precursores moleculares del tipo alcóxido metálico fue realizada por Ebelmen en 1845.

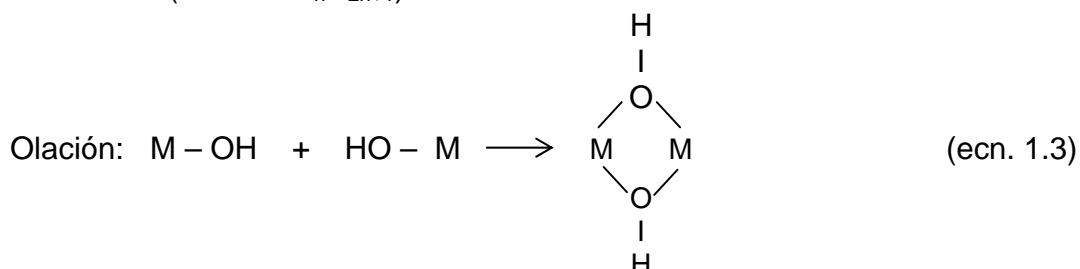
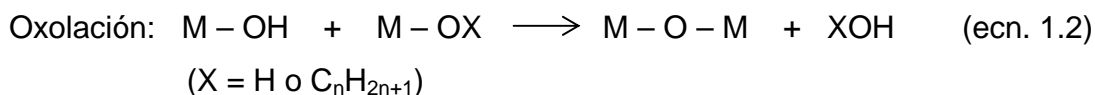
La química del proceso sol-gel conlleva a reacciones de polimerización de tipo inorgánico. En general, consiste en la hidrólisis y condensación de un alcóxido

metálico, como el tetraetoxisilano o TEOS, para producir un material cristalino a temperaturas muy bajas obteniendo materiales puros con un alto grado de homogeneidad. Un sol es una dispersión de partículas coloidales en un líquido donde las partículas son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por movimiento Browniano. Un gel es un sólido consistente de al menos dos fases donde una fase sólida forma una red rígida e interconectada con poros del orden de submicrones, que atrapa e inmoviliza una fase líquida, y cadenas poliméricas. En esencia, los monómeros hidrolizados del alcóxido metálico sufren reacciones de policondensación que permite el entrelazado formando una red tridimensional.

En la fase orgánica, los precursores son compuestos metalo-orgánicos del tipo alcóxido  $M(OR)_n$  ( $M = \text{Si, Ti, Zr, Al...}$  y  $OR = OC_nH_{2n+1}$ ). La reacción de hidrólisis es en donde una molécula de agua origina un grupo reactivo  $M-OH$  liberando una molécula de alcohol  $ROH$ , y esto corresponde a la etapa de iniciación del proceso (ecn. 1).



La formación de la red macromolecular mineral, puede obtenerse mediante reacciones de policondensación (oxolación) y/o de poliadición (olación). Durante estas reacciones, el grupo hidroxilo reactivo forma un puente oxo (ecn. 2) o hidroxilo (ecn. 3) eliminando una molécula de alcohol o agua.





Estas reacciones se efectúan a temperatura ambiente en solventes orgánicos a partir de precursores metalo-orgánicos. Estas condiciones son exactamente aquellas en las cuales se llevan a cabo numerosas reacciones de química orgánica o de la química de los polímeros. Esto se debe al método de síntesis de una red mineral en presencia de compuestos orgánicos, y así obtener verdaderos materiales híbridos o nanocompositos organominerales.

La hidrólisis y la policondensación se pueden acelerar o frenar utilizando el catalizador ácido o base correspondiente. Dependiendo de la cantidad de agua presente, la reacción de hidrólisis puede completarse o detenerse cuando el metal del precursor alcóxido,  $M(OR)_n$  está parcialmente hidrolizado.

Por lo anterior, esta técnica ha tenido un gran auge para la elaboración de materiales orgánico-metálicos, debido a las sencillas condiciones de reacción en las que se lleva a cabo este proceso.

#### **1.6.4 Morfología de materiales híbridos**

Un gel de sílice se define como una red tridimensional rígida y de partículas continuas de sílice coloidal. Se forman en medio líquidos, generalmente acuosos. Los términos alcogel y acuagel designan geles que son llenados de un líquido, ya sea alcohol o de agua. El xerogel, es un gel al cual el medio líquido se le ha eliminado, su estructura se comprime en relación a los alcogeles y a los acuageles y su porosidad se reduce a causa de la fuerza de tensión superficial producida cuando se retira el líquido. Un aerogel es un tipo especial de xerogel, en el cual el líquido se extrajo para impedir el colapso o un cambio específico en la estructura (Mai y Gerard, 1966).

La morfología de los materiales sintetizados por un proceso sol-gel es afectado por las relaciones entre precursor-agua y precursor-catalizador. La

morfología final depende de la cinética de reacción química de cadena y de la cinética de separación de fases. Por el contrario, si tenemos un sistema híbrido al cual se adicionen agentes acoplantes, estos inhiben la formación de partículas de sílice y nos da una repartición homogénea del material.

### **1.6.5 Propiedades**

Las propiedades de los materiales híbridos no solamente son la suma de las características propias de cada una de sus fases, sino que, parecen depender de la interfase entre los materiales que las constituyen. Las propiedades del material dependen de las condiciones de reacción y el precursor utilizado para la formación de red inorgánica.

### **1.6.6 Propiedades físicas**

Los materiales híbridos presentan valores de densidad y dureza más elevados que los materiales orgánicos puros. Además, un aumento de la concentración del material inorgánico se traduce a valores de las propiedades físicas más elevadas principalmente en la estabilidad térmica.

### **1.6.7 Propiedades mecánicas y viscoelásticas**

Los materiales híbridos orgánicos-inorgánico, presentan una amplia gama de propiedades mecánicas, que va de los materiales de gran composición de red inorgánica, y por lo tanto, pertenecientes a las cerámicas, hasta los materiales de escasa proporción de inorgánico. Cualquiera que sea la composición de red inorgánica presente en el material, las propiedades mecánicas serán muy dependientes de la morfología desarrollada.

En el caso de un material híbrido PMMA/SiO<sub>2</sub> de clase II, la tan  $\delta$  tiende a disminuir y el modulo E' aumenta cuando se incrementa la concentración de sílica hasta 50% en peso (Maï y Gerard, 1996); también establecieron que se pueden presentar tres tipos de materiales híbridos:

- i) Con gran concentración de compuesto orgánico
- ii) Con poca concentración de compuesto orgánico
- iii) De concentración orgánica e inorgánica similar

### **1.6.8 Propiedades térmicas**

La presencia de una red inorgánica puede ser considerada como una protección para la red orgánica, debido a que eleva la temperatura de descomposición térmica del polímero. Las temperaturas de transición térmica de los híbridos PMMA/SiO<sub>2</sub> son similares a la del polímero puro. Si se agrega un agente de entrecruzamiento (agentes acoplantes) la separación de fases es menor.

La descomposición térmica de un híbrido de PMMA/SiO<sub>2</sub> de clase II es aproximadamente a 230° C, pero la concentración del precursor de la red de sílica (TEOS), el tipo y la concentración del catalizador del proceso sol-gel y la masa molar del polímero tienen un efecto crítico sobre la estabilidad térmica del material final. Un aumento de la concentración de sílice proporciona a los materiales un grado de reticulación más elevada y, por lo tanto, una mejor estabilidad térmica. Así también, la reticulación del polímero, aumenta la estabilidad térmica del material híbrido, en comparación a la un mismo material sintetizado con un polímero lineal (Kricheldorf, 1996).

### 1.6.9. Aplicaciones

Aunque la mayoría de los materiales híbridos estén aún en fase de la investigación básica, algunos de ellos comienzan a tener ciertas aplicaciones básicamente en forma de películas y revestimientos.

Las pruebas de adherencia se han realizado con híbridos PMMA/SiO<sub>2</sub> a base de tetrametilortosilano (TMOS) y de un polímero funcionalizado. Los materiales obtenidos tienen una gran transparencia óptica, resistencia a la ruptura y excelente adhesión de los materiales.

Los materiales de PS-PMMA / SiO<sub>2</sub> clase II y PMMA / SiO<sub>2</sub> clase II están siendo sintetizados para darles aplicaciones biomédicas tales como implantes dentales.

Otra de las aplicaciones de los híbridos es en los materiales adhesivos, tal es el caso de una preparación de un monómero funcionalizado a partir de un triisocianato y de agentes de entrecruzamiento como el  $\gamma$ -aminopropil trietoxisilano y después de un proceso de hidrólisis y condensación para la formación de red de sílice, o bien en presencia o ausencia de TEOS, obteniéndose materiales con una estructura semi-cristalina. Las propiedades adhesivas aumentan con la hidrólisis y la condensación del sistema y con la introducción del TEOS. Este sistema se ha probado como protección contra la corrosión de sustratos de aluminio.

Una de las aplicaciones en el ámbito tecnológico sobresale en el procesamiento de *Láseres entonables sólidos* (ajuste a diferente longitud de onda); por ejemplo moléculas como la Rodamina 6G, al ser iluminada con luz verde, presenta el fenómeno de fluorescencia, es decir, reemitirá esa luz en otros colores (otras longitudes de onda), en su fase líquida dicha molécula orgánica se puede emplear para hacer láseres que varían su color por medio de un selector o entonador apropiado. Sin embargo, esta molécula se degrada rápidamente, es cancerígena y

no se puede condensar para obtener un sólido útil para un láser. Afortunadamente, la molécula de Rodamina 6G se puede incorporar al sol-gel, mientras es un líquido; se incorpora fácilmente y queda encerrada cuando el sol-gel solidifica. De manera que el líquido sol se puede colocar en moldes o manipular para obtener un material sólido para un láser eficiente ([http://en.wikipedia.org/wiki/The\\_Tao\\_of\\_Physics](http://en.wikipedia.org/wiki/The_Tao_of_Physics)).

## 1.7 MATERIAS PRIMAS

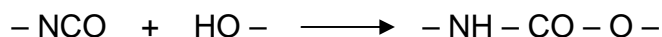
Generalmente para realizar la síntesis de IPN's, utilizamos un polímero elastomérico y uno rígido con lo cual, juntos forman un material de alto impacto con características de los polímeros individuales (homopolímeros). Para sintetizar una IPN, se necesitan diferentes reactivos, que contengan características específicas para lograr una red tridimensional. Entre las materias primas se encuentra el isocianato, el polioliol, DBTL (dibutil dilaureato de estaño, catalizador), MMA, agente reticulante, iniciador, solvente, agentes de acoplamiento, TEOS, y HCl en solución acuosa, para iniciar el proceso sol-gel y obtener la tercera red inorgánica. Todos ellos conforman una estructura híbrida como se describe a continuación.

### 1.7.1 Red de Poliuretano

Fue en 1937, cuando el químico alemán, Otto Bayer, logró la primera síntesis del poliuretano. Europa estaba inmersa en la Segunda Guerra Mundial. Por lo que, el proceso de fabricación del poliuretano fue bastante lento. Aún así, su fabricación a nivel industrial, comenzó en los inicios de la década de los 40's.

Los polímeros de alto peso molecular basados en la química del isocianato produce una gran variedad de propiedades: de suaves a duras, plásticas elásticas o termoestables, compactas o en espumas. El término de poliuretanos se atribuye a una multitud de polímeros preparados con el principio de poliadición-diisocianato.

El elemento característico de la estructura de estos polímeros es el grupo uretano formado mientras ocurre la poliadición:



Comparado con otros grupos funcionales como el éter, éster y recientemente también los grupos urea, que a menudo representan solamente una porción mínima del total de la composición, existen polímeros que no contienen o que tienen muy poca cantidad de grupos uretano. Aun así se clasifican como poliuretanos, estos son derivados de isocianatos difuncionales o polifuncionales: polieterureas, poliureas, poliisocianuratos y policarbodiimidas.

La obtención de los poliuretanos se basa en la gran reactividad del enlace doble del grupo isocianato que adiciona fácilmente compuestos con hidrógenos activos en reacciones de condensación. Las reacciones más importantes tienen lugar con compuestos que llevan grupos hidróxidos. Los isocianatos reaccionan con los grupos OH provenientes del polioliol, además se utilizan catalizadores para formar el grupo  $-NHCOO$  (uretano) también llamado carbamato. Estos catalizadores aceleran el proceso de reacción para la formación de la primera red. (Oertel, 1985)

Los grupos urea son unidades estructurales esenciales que afectan el perfil de propiedades del producto final. El poliuretano es comúnmente usado para espumas, recubrimientos y adhesivos usando polímeros precursores.

Hoy en día existen diversas categorías de poliuretanos pero dentro de ellas sobresalen tres: rígidos, flexibles y elastoméricos. Dependiendo de las materias primas, los poliuretanos presentara diversas características que van desde suaves a duras, flexibles, termoestables, espumas (rígidas o flexibles), etc. Los factores que influyen en las propiedades de estos materiales son:

- ◆ Composición química
- ◆ Grado de entrecruzamiento
- ◆ Longitud de la cadena
- ◆ Espesor o rigidez de la cadena

### 1.7.1.1 Isocianatos

Para la formación de poliuretanos se necesitan isocianatos con dos ó más grupos –NCO en la molécula. Los compuestos aromáticos así como los alifáticos y cicloalifáticos, di- y poli- isocianatos son excelentes formadores de bloques para la química del poliuretano; hoy en día los aromáticos son los de mayor importancia. La razón de esto es porque los aromáticos tienen enlazados grupos isocianatos que son significativamente más reactivos que un alifático, además en términos generales, los isocianatos aromáticos son económicamente más rentables. Los isocianatos alifáticos se usan si su reactividad es específica para el polímero en formación o si las propiedades son especiales para el producto final. Por ejemplo, en recubrimientos ligeros que solamente se pueden obtener de poliisocianatos alifáticos.

Existen diferencias significativas en las reactividades dentro de la misma clase de isocianatos. Dichas diferencias se originan de su estructura, de la influencia de los sustituyentes y de los efectos estéricos, los cuales juegan un papel muy importante. Por ejemplo en el caso del 2,4 Toluendiisocianato, el grupo isocianato está en posición *para* al grupo metilo y éste es significativamente más reactivo que el grupo isocianato en la posición *orto*. Además, la reactividad del segundo grupo isocianato puede cambiar después de que el primero haya reaccionado durante la formación del poliuretano (Hahn, 1985).

A mediados de los 80's el TDI ha sido el isocianato más importante. El TDI consiste en una mezcla de isómeros de 2,4-Toluendiisocianato. El TDI-80 esta

constituido de isómeros diisocianato en un 80% de 2,4 y 2,6 en un 20%. Este isocianato es el estándar para la producción de espumas flexibles de poliuretano.

Hoy en día, el metilendiisocianato es un poliisocianato aromático, el cual es producido en todo el mundo en grandes cantidades. Se produce por condensación de anilina con formaldehído y una fosgenación subsecuente. El MDI polimérico es la base para las formulaciones de espumas rígidas. Por otro lado, ciertos tipos de MDI también se usan para espumas flexibles de poliuretano, especialmente aquellas las cuales contienen altas cantidades del isómero 2,4.

Otros poliisocianatos de alta funcionalidad son el 4,4',4''-trisisocianato-trifenilmetano y el tetraisocianato, que son usados en el área de los adhesivos.

Existen diversos productos cuya importancia es más relevante dentro de las series alifáticas y cicloalifáticas: 1,6-hexametilen diisocianato (HDI), 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (diisocianato isoforone, IPDI) y el 4,4'-diisocianato dicitclohexilmetano (MDI hidrogenado, H<sub>12</sub>MDI). Estos diisocianatos han sido utilizados como tales o de forma modificada principalmente como recubrimientos.

Las cápsulas o bloques de isocianatos se pueden considerar como una manera especial de modificación de isocianatos. En este caso, los grupos NCO reaccionan con compuestos los cuales forman un enlace térmico débil. El isocianato puede ser regenerado elevando su temperatura. El grupo reactivo isocianato, se libera y reaccionará de la manera deseada con las funciones  $\text{OH}$  y  $\text{NH}$  las cuales están presentes en la mezcla reaccionante.

Los *isocianatos de especialidad* son derivados orgánicos que tienen la función del isocianato unida a un grupo carbonilo, o a otros elementos diferentes del carbón. Los isocianatos inorgánicos con el grupo del isocianato unido al boro, silicio,



germanio, aluminio, plomo, nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio, oxígeno, sulfuro, cloro, bromo, y se sabe que también el yodo. La síntesis estándar de isocianatos inorgánicos consiste en hacer reaccionar haluros correspondientes con sales cianato. Sin embargo, frecuentemente se utilizan otros métodos especiales en la síntesis de los isocianatos del fósforo y del sulfuro. Los isocianatos inorgánicos son considerablemente más reactivos que los isocianatos en los cuales el grupo del NCO está unido a un carbón.

#### 1.7.1.1.1 DESMODUR N 3600

El isocianato seleccionado para elaborar los materiales es el DESMODUR N3600. Es un poliisocianato alifático, trímero de hexameten-1, 6-diisocianato de baja viscosidad, que es usado como reticulante para materiales de recubrimiento o adhesivos de uso industrial o profesional. Tiene buena resistencia química y a la intemperie, excelente retención del brillo y formidables propiedades mecánicas. Por su baja viscosidad es especialmente indicado para la fabricación de sistemas de pintura de alto contenido en sólidos. Es muy compatible con los poliisocianatos alifáticos, poliisocianatos aromáticos, polioles poliéster y poliacrilatos. La figura 1.7 muestra la estructura del Desmodur N 3300 (Chenal, 2002) tomado como referencia para la propuesta de las reacciones,

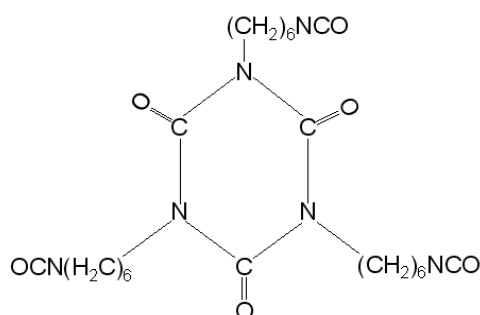


Figura 1.7. Estructura del Desmodur N 3300

### 1.7.1.2 Polioles

Los polioles contienen en su estructura grupos (OH) que son necesarios para la formación del poliuretano. Son considerados como productos químicos o polímeros hidroxifuncionales con una amplia gama de pesos moleculares.

Los pesos moleculares se extienden de 250-8000 y la cadena principal del polímero puede consistir en el homopolímero o los copolímeros de poli(óxido de alquileo), poliéster o polímeros de copoliéster, los híbridos del poliéster-poliéter, los polímeros hidrocarbonados y otros. Con frecuencia los polioles también contienen dispersiones de polímeros reforzantes, los cuales no son aditivos pero son parte integral del polirol y estos son producidos in situ por la polimerización de monómeros vinílicos.

Predominantemente, los polioles se usan como componentes para polímeros de poliuretano, pero también pueden aplicarse como modificadores o intermediarios para otros sistemas poliméricos reaccionantes, notablemente para poliésteres insaturados y para resinas epoxi.

Las características predominantes de los polioles para aplicaciones en poliuretano son: funcionalidad del hidroxilo y su distribución, peso equivalente del hidroxilo (HEW), composición de la cadena polimérica, y la estructura del grupo hidroxilo. Juntas, estas características determinan las propiedades físicas del polirol, así como su reactividad y compatibilidad con los otros componentes de la formulación del poliuretano. Las propiedades específicas del polirol son obtenidas por síntesis dirigida o mezclando polioles de diversa funcionalidad, peso molecular, reactividad y tipo.

Los polioles de alto peso molecular, se obtienen principalmente de dos clases de productos: poliéteres y poliésteres. Existen algunos productos naturales, tales

como el aceite de ricino, el cual, hoy en día ha jugado un papel muy importante en la fabricación de poliuretanos.

Inicialmente, se usaron los polioles poliéster en la elaboración de espumas flexibles de poliuretano, después la reacción de espumado se descubrió en presencia de agua. En esta área la situación cambió cuando se supo que los polioles poliésteres se adaptaban específicamente para la formación de espumas flexibles de poliuretano. Estos polioles poliéster se obtienen por la poliadición alcali-catalizada de epóxidos, para dioles o polioles de bajo peso molecular, los cuales son usados para iniciar la molécula.

Los poliésteres son de alta calidad y consistencia, ya que proveen un mejor proceso de manufactura, por la introducción continua de reacciones de condensación. Las mezclas de diversos poliésteres, llamados mezclas de poliésteres, son usados para lograr propiedades especiales en el productos finales, por ejemplo en el caso de una espuma de poliuretano poliéster. La mezcla de polioles poliéster presenta diferentes bloques construidos en la molécula. A causa de la baja tendencia a cristalizar, esta mezcla de poliésteres contribuye a la obtención de buenas propiedades físicas de poliuretanos a bajas temperaturas. Generalmente tienen un peso molecular en el rango de 1000-2000 y son líquidos ó ligeramente espesos.

El poliuretano de propiedades especiales se logra obtener con polioles de tipo poliéster por la selección de las materias primas (iniciadas con moléculas y epóxidos), pero también a través de diferentes secuencias en la estructura molecular de los poliésteres. El óxido de propileno y el óxido de etileno son los epóxidos primarios para la formación de los polioles poliéster.

### 1.7.1.2.1 Aceite de ricino

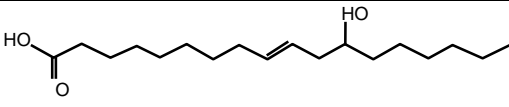
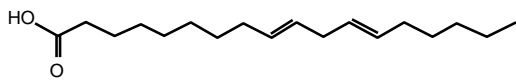
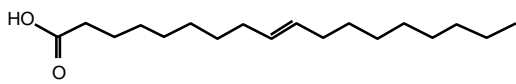
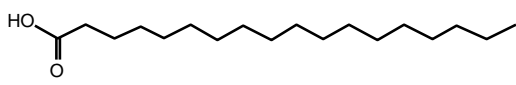
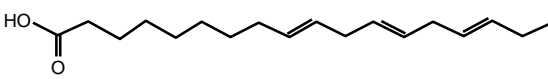
El aceite de ricino es un aceite espeso obtenido de la planta del ricino de coloración desde transparente hasta amarillo o tostado. Es inodoro y presenta un sabor desagradable. Insoluble en agua y soluble en los disolventes orgánicos. El aceite de uso medicinal se prepara a partir de las semillas peladas. El aceite de uso industrial se obtiene de las semillas sin pelar, que rinden del 45% al 55% en peso. Las semillas se prensan, y el compuesto oleaginoso que resulta se purifica y después se decolora.

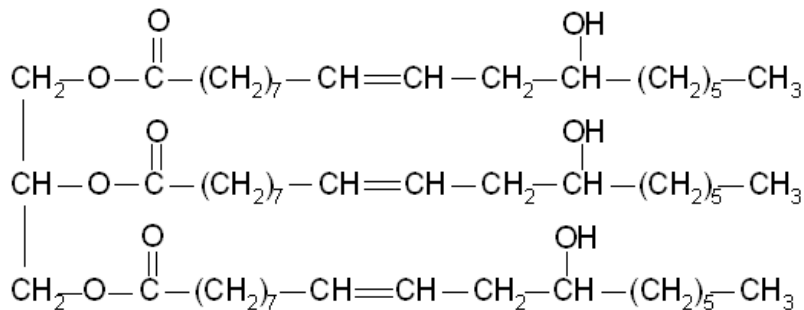
Como medicina, el aceite de ricino es un laxante, pero hoy en día está en desuso porque produce una gran irritación de la mucosa intestinal. En la industria se utiliza como lubricante en determinadas circunstancias (algunos motores de competición), como aditivo para los compuestos de nitrocelulosa, en cosméticos, en productos para aislamiento y en la manufactura de lacas y pinturas resistentes a la humedad. También, posee características sobresalientes de entre todas las grasas y aceites. Es la única fuente de un ácido graso hidroxilado 18 carbonos con un enlace doble; la uniformidad y la consistencia del producto son relativamente altas para un material natural; es una fuente renovable, no tóxica y biodegradable

Debido a la alta polaridad de sus grupos hidroxilo, el aceite de ricino por ser muy compatible es usado como plastificante para producir una gran variedad de resinas naturales y sintéticas, ceras, polímeros y elastómeros. El aceite de ricino también tiene características emolientes y de lubricantes excelentes así como una capacidad marcada de humedecer y de dispersar los tintes, pigmentos y rellenos.

Los enlaces éster, los dobles enlaces y los grupos hidroxilo en el aceite de ricino proveen sitios reactivos para la preparación de muchos derivados. La tabla 1.1 se cita la estructura de los principales componentes del aceite de ricino y la figura 1.8 presenta el componente principal del aceite de ricino.

**Tabla 1.1** Estructura de los principales componentes del aceite de ricino

ÁCIDO GRASO (% EN PESO)	ESTRUCTURA
Ácido ricinoléico 80-86	
Ácido linoléico 3.5-0.0	
Ácido oleico 7.0-8.0	
Ácido esteárico 2.5-2.0	
Ácido linolénico 0.0-3.0	
Otros	0.7-1.0%

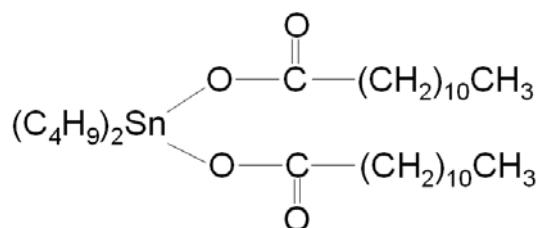
**Figura 1.8** Componente principal del aceite de ricino

### 1.7.1.3 Catalizador de la red de PU (DBTL)

Existe una gran variedad de catalizadores que pueden ser usados para acelerar la reacción del poliuretano. En especial los catalizadores organometálicos tales como octanato de estaño y el dibutil dilaurato de estaño que son usados para poliuretanos flexibles y para elastómeros microcelulares, respectivamente. Estos catalizadores generan una estructura compleja con el isocianato y un polioliol

hidroxilado, el cual debido a su naturaleza sufre inhibición debido al impedimento estérico. La reacción de gelatinización entre el isocianato y el polioliol es promovida por el catalizador organometálico (Olvera, 2003).

El dibutil dilaureato de estaño, tiene un mayor efecto catalítico en reacciones de polimerización entre el isocianato e hidroxilo que en la reacción de expansión entre el isocianato y el agua (Gómez, 2007); siendo el catalizador más utilizado para la producción de espumas de poliuretano flexibles, rígidas y semi-rígidas con una gran resistencia. La figura 1.9 nos muestra la estructura química del dibutil dilaureato de estaño.



**Figura 1.9** Fórmula del dibutil dilaureato de estaño

## 1.7.2 Red de Polimetilmetacrilato

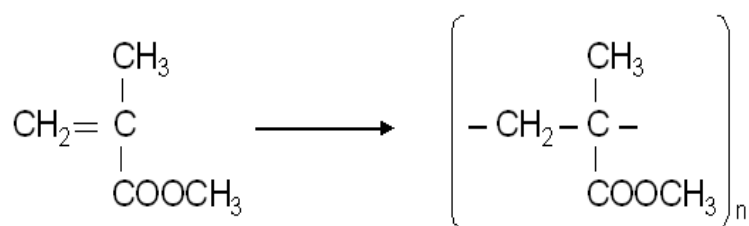
### 1.7.2.1 Metil metacrilato (MMA)

Desde el punto de vista comercial, los polímeros vinílicos son los más importantes de todos los tipos. Los acrilatos y metacrilatos pertenecen al grupo de polímeros vinílicos los cuales son obtenidos por vía radicales libres en donde se llevan a cabo procesos de reacción en cadena, en la cual ocurren polimerizaciones de adición que requieren de un iniciador para comenzar dicha reacción; la polimerización ocurre en el grupo terminal de la cadena creciente, de este modo se alcanzan rápidamente altos pesos moleculares y relativamente bajos porcentajes de conversión y el monómero está siempre presente en cantidades significativas durante el proceso.

Los poliacrilatos derivan obviamente de monómeros acrilatos y pertenecen a la familia de polímeros vinílicos. Los monómeros acrilato son ésteres que contienen grupos vinílicos, es decir, dos átomos de carbono unidos por una doble ligadura, directamente enlazados al carbono del carbonilo. Algunos acrilatos poseen un grupo metilo extra enlazado al carbono alfa, y se denominan *metacrilatos*. Uno de los polímeros metacrílicos más comunes es el poli (metacrilato de metilo).

El metil metacrilato es por mucho el más importante de los monómeros éster metacrílicos. El PMMA puede polimerizarse por solución, suspensión y procesos de emulsión. Este es completamente amorfo ( $T_g = 105^\circ\text{C}$ ) pero con alta fortaleza y excelente estabilidad dimensional debido a las cadenas rígidas del polímero. Tiene una claridad óptica excepcional y alta resistencia al impacto, a productos químicos y solventes orgánicos

La flexibilidad o rigidez de un polímero a una dada temperatura están determinadas por lo que llamamos la *movilidad de cadena*, es decir, que tan eficiente se deslizan las cadenas del polímero entre sí. Cuanto más movimiento tengan, más flexible será la cadena polimérica. El poli (metacrilato de metilo) al tener esos grupos metilo actúan precisamente para detener rápidamente todo deslizamiento que las cadenas de poli(metil metacrilato) intentaran realizar. Para simplificar, si un polímero tiene facilidad de movimiento, será flexible, mientras que si no tiene, será rígido. En la figura 1.10 se representa la reacción de polimerización del metil metacrilato.



**Figura 1.10** Polimerización del metil metacrilato

El MMA en solución, presenta mayor movimiento de las cadenas del polímero, por lo que la entropía aumenta mientras el polímero está disuelto. La transmitancia a la luz del PMMA presenta un rango de 360-1000 nm, es uno de los plásticos más resistentes y se degrada muy poco en la intemperie, tiene aplicaciones de alto voltaje en instalaciones eléctricas, presenta gran resistencia hidrolítica a los ácidos y a la hidrólisis alcalina.

Su alta transmitancia de luz permiten que el poli(metilmetacrilato) rígido sea usado en señalamientos y como sustitutos del vidrio por ser más seguros (ventanas, paneles de canchas de jockey, puertas para regaderas y como tragaluces, entre otros) en interiores y exteriores de uso doméstico, lentes de armazón, difusores, faros de automóviles, estructuras arquitectónicas, fibras ópticas para transmisión de luz, materiales dentales y lentes de contactos duros y suaves. La mayoría de estos se fabrican con poli (metacrilato de hidroxí-2-etilo), llamado también (HEMA).

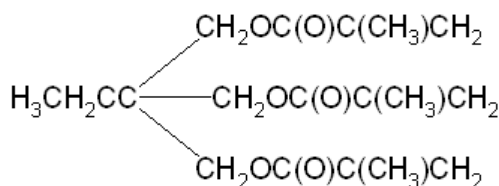
El uso en exteriores del PMMA es excelente; después de varios años bajo condiciones tropicales, el cambio en su color es extremadamente pequeño. Su temperatura de descomposición se aprecia a partir de los 200°C y a 350-450°C se produce rápidamente una cantidad de monómero y la recuperación de éste es un hecho factible.

#### **1.7.2.2 Reticulante: Trimetilol propano trimetacrilato (TRIM)**

El papel que desempeña un agente entrecruzante o reticulante es el de entrelazar dos ó más cadenas poliméricas, generando enlaces de dos tipos iónicos ó covalentes, llegando a formarse cadenas con mejores propiedades físicas. Cuando las cadenas de polímeros son enlazadas por *entrecruzamiento*, éstas pierden la capacidad de moverse como cadenas poliméricas individuales. Los agentes entrecruzantes son compuestos de bajo peso molecular los más comúnmente usados son los "epoxis", tanto en sistemas orgánicos como acuosos.



El TRIM se usa como entrecruzante para la formación de redes metacrílicas, la figura 1.11 muestra su estructura química. El entrecruzamiento inhibe el acomodamiento cerrado de las cadenas poliméricas, previniendo la formación de regiones cristalinas; se lleva a cabo mediante reacciones químicas como la vulcanización, la radiación, entrecruzamiento fotoquímico, por grupos funcionales inestables y del tipo iónico; dentro de dichas reacciones, intervienen algunos factores cruciales que deben considerarse para poder llevar a cabo la reticulación tales como calentamiento, presión y radiación, (Stevens, 1999)



**Figura 1.11** Estructura del TRIM

### 1.7.2.3 Iniciador

Para comenzar el proceso de polimerización en las redes, es necesaria la participación de reactivos que forman los radicales libres y favorecen la hidrólisis en la policondensación de las redes de PMMA y sílica, respectivamente.

Existen varios tipos de iniciadores para polimerización vía radicales libres, estos se clasifican en cuatro grandes grupos: peróxidos e hidroperóxidos, azocompuestos, iniciadores redox y algunos compuestos fotoiniciadores. La red de PMMA se sintetizó con un iniciador del tipo peróxido específicamente el peróxido de benzoilo (BPO).

### 1.7.2.3.1 Peróxido de Benzoilo (BPO)

Los peróxidos se forman en pequeñas dosis en muchos procesos de oxidación natural. Para evitar su acumulación a concentraciones dañinas los organismos suelen disponer de una enzima (la catalasa) que cataliza la dismutación del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno elemental.

Este iniciador experimenta homólisis térmica para formar radicales benzoiloxi. Estos radicales pueden generar diversas reacciones tras agregar el monómero, entre ellas recombinación, descomposición a radicales fenol, dióxido de carbono y combinación de radicales. Estos productos secundarios ocurren debido al confinamiento de las moléculas de solvente (efecto jaula), y como resultado la concentración de radicales de iniciador se agota.

Los usos son variados, desde iniciador en diversos procesos de polimerización para producir plásticos hasta médicas (dermatología), la figura 1.12 muestra la estructura química del BPO.

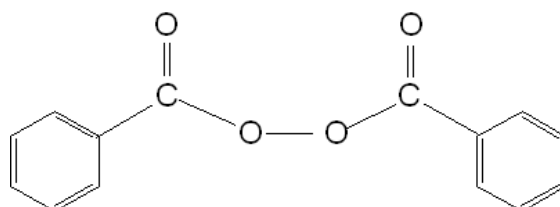


Figura 1.12 Fórmula del peróxido de benzoilo

### 1.7.3 Red de Sílica

Para la formación de la red de sílica se necesitó el Tetraetoxisilano como precursor molecular que contiene al grupo funcional (Si-OR). En el proceso de formación de dicha red se pueden producir reacciones secundarias no deseadas,

debido a las múltiples interacciones entre grupos funcionales que ocurren en este proceso en conjunto con la red del PU y el PMMA. Es necesario conocer el concepto de algunos de los productos formados en la red de sílica, entre ellos se encuentran los silicones, silicatos y los alcoxisilanos principalmente.

Los oligómeros o polímeros con enlaces covalentes de sílica o superficies silicato son de interés por varias razones incluyendo propiedades mecánicas, compatibilización en catálisis de composites o aplicaciones cromatográficas (Kricheldorf, 1996).

La sílica es un material con muchas aplicaciones, esto se debe a sus propiedades físicas, su abundancia en la naturaleza, y a que no es tóxica, además de tener diversas rutas para su obtención. Dependiendo del método de síntesis obtenemos una estructura de sílica específica, cristalina o amorfa y con esto una morfología y fisicoquímica de superficie particulares (Bonilla, 2005).

### 1.7.3.1 Tetraetoxisilano

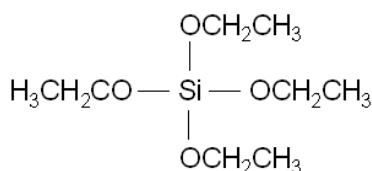
El dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y otros compuestos que contiene silicio y oxígeno constituyen más del 90% de la corteza terrestre. Los *silicatos* son compuestos en los que un átomo de silicio se encuentra rodeado de cuatro átomos de oxígeno que forman un tetraedro. En los silicatos el silicio se presenta con el número de oxidación más común: +4.

A diferencia de los silicatos, los *silicones* son cadenas de O – Si – O en posiciones de enlace restantes de átomos de silicio se encuentran sustituyentes del tipo alquilo (ejemplo:  $-\text{CH}_3$ ). Los silicones no son tóxicos y presentan buena estabilidad a las altas temperaturas, luz, oxígeno y agua.

Los *alcoxisilanos* son compuestos químicos derivados del silicio que consisten de un átomo de silicio unido a un grupo orgánico a través de un átomo de oxígeno (Si-OR). Ejemplos típicos de alcoxisilanos son el Metiltrietoxisilano  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  y el *tetraetoxisilano*  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , la figura 1.13 muestra la estructura del TEOS.

La clasificación de los tetralcoxisilanos se basa rigurosamente de acuerdo a si el enlace Si-OR permanece intacto o se hidroliza en la aplicación final. La susceptibilidad a la hidrólisis, volatilidad y otras propiedades de los alcoxisilanos predice sus aplicaciones particulares.

La diferencia más significativa entre los alcoxisilanos y silicones es la *susceptibilidad del enlace Si-OR a la hidrólisis*. Los alcoxisilanos son vistos operacionalmente como líquidos que dan lugar al dióxido de silicio, que es de importancia comercial considerable.



**Figura 1.13** Estructura química del TEOS

En la formación de la red de sílice a partir del tetraetoxisilano y de otros alcoxisilanos, llegan a formarse derivados hidroxilo. Estos derivados de los silanos en los cuales los grupos hidróxilo se atan al silicio son *silanoles* ( $\text{SiOH}$ ).

Además de los silanoles, se generan también los *siloxanos* y su fórmula es  $\text{H}_3\text{Si}-(\text{OSiH}_2)_n-\text{OSiH}_3$ , de acuerdo con el número de átomos de silicón tales compuestos son disiloxano, trisiloxano, etc.

### 1.7.3.2 Catálisis ácida: Solución acuosa de ácido clorhídrico (HCl)

Se preparó una solución de HCl que se usó para iniciar el proceso de hidrólisis y condensación del TEOS. La relación molar utilizada se mencionará en el capítulo 2.

La policondensación del alcóxido de sílice produce partículas coloidales que se enlazan unas con otras para formar una estructura tridimensional. En este proceso, el catalizador juega un papel importante debido a la carga iónica de las partículas de sílice, con una influencia directa en la velocidad de policondensación. Así, a pH bajo por ejemplo, las partículas de sílice soportan cargas iónicas muy pequeñas por lo que pueden chocar y agregarse formando cadenas, dando lugar al gel polimérico. En caso contrario, a pH alto, donde la solubilidad es mayor, las partículas crecen en tamaño relativo y disminuyen en número, ya que las más pequeñas se disuelven, y la sílice se ubica sobre las partículas más grandes.

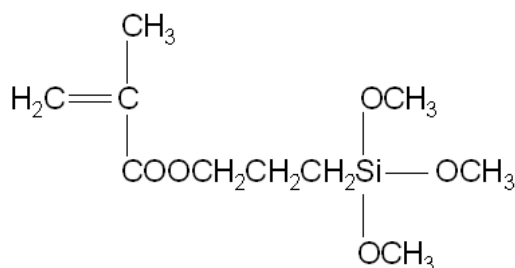
### 1.7.4 Agentes acoplantes: Red de PU y Red de PMMA

Los agentes acoplantes son normalmente bifuncionales y tienen el propósito de modificar la superficie de silicatos. Estos grupos bifuncionales son los silicones derivados, diseñados para desarrollar entre uno y tres enlaces covalentes estables con grupos OH<sup>-</sup> en las superficies de silicatos.

Los agentes acoplantes o también llamados agentes de injerto, se han utilizado en las redes ternarias para proporcionar mejores propiedades físicas a los materiales previamente obtenidos y con el uso de estos reactivos, se esperan mejores propiedades mecánicas en el composito vítreo reforzado (Kricheldorf, 1996).

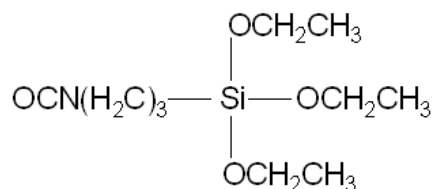
Los agentes acoplantes utilizados en las redes ternarias de PU / PMMA / SiO<sub>2</sub> son: 3-(trimetoxi silil) propil metacrilato (TSMA) y el  $\gamma$ -isocianato propil trietoxi silano (IPTS), que corresponden a las redes de PMMA y la de PU en el sistema tricomposito.

El TSMA (figura 1.14) posee un doble enlace capaz de copolimerizar con el metacrilato de metilo y grupos metoxi silano  $\text{SiOCH}_3$  que son capaces de reaccionar con grupos funcionales similares del TEOS, para así poder formar redes más complejas (sílice).



**Figura 1.14** Estructura química del TSMA

Por su parte, el IPTS (figura 1.15), contiene dentro de su estructura un grupo isocianato capaz de formar un grupo uretano en presencia del polioliol seleccionado y de un grupo etoxi silano ( $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ ) que ayuda a la formación de una red de sílice reforzada.



**Figura 1.15** Estructura del IPTS

### 1.7.5 Polimerización en masa y en solución.

Para la obtención de nuestros materiales se llevaron a cabo dos métodos de polimerización: en masa y en solución.

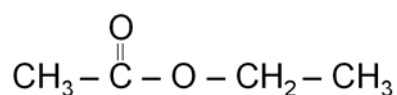
La polimerización en masa ocurre en donde es utilizado solamente el monómero, también llamada en volumen o en bloque, solo se encuentra en el sistema el monómero, el polímero y el iniciador.

La polimerización en solución presenta una gran ventaja: el diluyente disipa el calor. Invariablemente el monómero y el diluyente son miscibles siempre; además permite que el proceso de reacción sea más uniforme. Se utiliza principalmente cuando se desea aplicar la propia solución polimérica y se emplea bastante en policondensación.

Otra de las ventajas es que se limita la temperatura de reacción con el punto de ebullición del disolvente, y operando con disolventes de punto de ebullición bajo, se obtienen polímeros de pesos moleculares muy elevados en el caso de una polimerización muy exotérmica.

Para la obtención de las redes individuales (PU, PMMA, SiO<sub>2</sub>) se usó polimerización en masa; las IPN's binarias (PU/PMMA, PU/SiO<sub>2</sub> y PMMA/SiO<sub>2</sub>) se sintetizaron en un medio solvente, en donde el PMMA cumple esta función y el acetato de etilo es el diluyente en la red de PU que contenía SiO<sub>2</sub>. Las redes híbridas ternarias se sintetizaron usando polimerización en masa, debido a que el PMMA actúa como tal en el medio al incorporar los monómeros que formaran el sistema tricomposito.

El acetato de etilo o etanoato de etilo (figura 1.16). Es un líquido incoloro, con olor a frutas, menos denso que el agua y ligeramente miscible con ella. Sus vapores son más densos que el aire.



**Figura 1.16** Estructura del acetato de etilo.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Este capítulo detalla las propiedades de los reactivos utilizados en la síntesis de las IPN's individuales, binarias y los materiales híbridos; además se describen la síntesis y técnicas de caracterización empleadas.

### 2.1 MATERIAS PRIMAS

A continuación, la tabla 2.2 describe las materias primas y la función que desempeñaron en el proceso de síntesis.

**Tabla 2.2.** Reactivos utilizados en la síntesis de IPN's

<i>REACTIVOS</i>	<i>FUNCIÓN</i>
Desmodur N 3600	NCO: Monómero
Aceite de ricino (poliol POH)	OH: Monómero
Dibutil dilaureato de estaño (DBTL)	Catalizador
el $\gamma$ -isocianato propil trietoxi silano (IPTS)	Agente acoplante (Red de PU)
Metil metacrilato (MMA)	Monómero
Trimetilolpropano trimetacrilato (TRIM)	Reticulante
Peróxido de Benzoilo	Iniciador
3-(trimetoxi silil) propil metacrilato (MSMA)	Agente acoplante (Red de PMMA)
Tetraetoxisilano	Monómero
Solución: ácido clorhídrico (HCl)	Catalizador ácido
Acetato de etilo	Solvente

#### 2.1.1 Desmodur N 3600 trímero de hexameten-1, 6-diisocianato.

Es un poliisocianato alifático marca Bayer, líquido de incoloro a amarillento, casi inodoro y de alta pureza puesto que está libre de solventes (ver tabla 2.3)



**Tabla 2.3** Especificaciones del Producto (Desmodur N3600)

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Contenido de NCO, %	23.0 ± 0.5
Viscosidad a 23°C, mPa•s	1200 ± 300
Monómero HDI, %	0.25 máximo
Densidad	1.16g/cm <sup>3</sup> a 20° C

### 2.1.2 Aceite de ricino (POH)

Poliol poliéster de la marca Aldrich usado en la elaboración de la red de PU. Está compuesto de diversos ácidos grasos (capítulo 1), principalmente de ácido ricinoléico de 80 a 86% en peso. La tabla 2.4 muestra las características del poliol proporcionada por el proveedor a condiciones normales de temperatura y presión.

**Tabla 2.4** Especificaciones del Producto

<b>PROPIEDADES FISICAS</b>	<b>VALOR</b>
Densidad (25° C)	0.961 g/ml
Índice de Yodo	81-91
Índice de Saponificación	176-187
Peso específico	0.96 - 0.968

Este último valor correspondería, únicamente, al ácido ricinoléico, pero como forma parte de una composición conjunta de otros ácidos grasos, teniendo así, una composición variante entre un 80 a 86% en peso.

### 2.1.3. Catalizador: Dibutil Dilaureato de Estaño (DBTL)

La información técnica del DBTL marca Aldrich fue proporcionada por el proveedor, reportada por Gómez (2008) que muestra en la tabla 2.5 a 25° C y 1 atm.

**Tabla 2.5** Datos técnicos del catalizador

Datos generales	Valores
Pureza	95%
Densidad	1.066 g/ml
Peso molecular	631.56
Indice de refracción	n <sub>20/D</sub> 1.471

### 2.1.4 Agente acoplante de la red de PU (IPTS)

El IPTS es el agente de injerto entre redes de PU y sílica, proviene de sociedad Sigma-Aldrich marca Fluka con una pureza del 95%. Es un líquido ligeramente viscoso de alta toxicidad. La tabla 2.6 muestra las propiedades físicas y químicas del reactivo.

**Tabla 2.6** Datos técnicos del IPTS

Propiedades	Valores
Peso molecular	247.37
Punto de ebullición	283° C a 1 atm
Densidad	1.002 g/cm <sup>3</sup>

### 2.1.5 Metil metacrilato (MMA) (monómero)

El metacrilato de metilo es el monómero utilizado en la red de PMMA; proviene de la marca Aldrich con una pureza del 99%. La tabla 2.7 presenta algunas de las propiedades de dicho monómero.

**Tabla 2.7** Datos técnicos del MMA

Propiedades	Valores
Pureza	99%
Peso molecular	100.12
Densidad	0.943 g/cm <sup>3</sup>

### 2.1.6 Trimetilolpropano trimetacrilato (TRIM, reticulante)

El TRIM pertenece a la marca Aldrich y esta inhibido con 175 ppm de metil-éter-hidroquinona (MEHQ). Los datos técnicos del TRIM se presentan en la tabla 2.8.

**Tabla 2.8** Datos técnicos del TRIM

Propiedades	Valores
Peso molecular	338.4
Densidad	1.06 g/cm <sup>3</sup>
Índice de refracción	1.469 a 20° C

### 2.1.7 Peróxido de Benzoilo

El peróxido de benzoilo es el iniciador para el MMA en la formación de radicales libres. Su fórmula condensada es C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>; tiene un peso molecular de 242.23 g/gmol, proveniente de la MARCA Merck-Schuchardt y contiene un 25% de humedad.

### 2.1.8 Agente acoplante de la red de PMMA (MSMA)

Este agente de injerto en la red de PMMA y sílica, pertenece a la sociedad Sigma-Aldrich marca Fluka con una pureza del 98%. Es un líquido incoloro, soluble

en agua. Los datos técnicos se proporcionaron por el proveedor y se presentan en la tabla 2.9.

**Tabla 2.9** Datos técnicos del MSMA

<b>Propiedades</b>	<b>Valores</b>
Peso molecular	248.35
Densidad	1.045 g/cm <sup>3</sup>
Índice de refracción	1.431
Punto de ebullición	190° C
Viscosidad	0.003 Pascales

### 2.1.9 Tetraetoxisilano (TEOS): precursor para la formación de la red de sílica

El tetraetoxisilano proveniente de la sociedad sigma-Aldrich marca Fluka, tiene por fórmula condensada C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si. Los datos técnicos se observan en la tabla 2.10

**Tabla 2.10** Datos técnicos del TEOS

<b>Propiedades</b>	<b>Valores</b>
Peso molecular	208.33
Densidad	0.933
Índice de refracción	1.4
Punto de ebullición	163-167° C

### 2.1.10 Solución Ácido clorhídrico

Es el catalizador ácido del proceso sol-gel y esta solución se preparó con una relación molar [H<sub>2</sub>O] / [Si] = 3 y [HCl] / [Si] = 0.05.

### 2.1.11 Acetato de etilo

Solvente proveniente de la marca Sigma-Aldrich con 99.5% de pureza cuya fórmula es  $C_4H_8O_2$ . Posee un peso molecular de 88.11 y su densidad es de 0.9.

## 2.2 ECUACIONES DE LAS REACCIONES

La composición de las IPN's se determinaron mediante las ecuaciones propuestas por Djomo (1982), en fracción masa:

$$m (tot) = m (PMMA) + m (PU) \quad (\text{ecn. 2.4})$$

$$m (PMMA) = m (MMA) + m (TRIM) \quad (\text{ecn. 2.5})$$

$$m (PU) = m (N3600) + m (POH) \quad (\text{ecn. 2.6})$$

$$[PMMA](\%) = 100 * \frac{m(PMMA)}{m(tot)} \quad (\text{ecn. 2.7})$$

$$[PU](\%) = 100 * \frac{m(PU)}{m(tot)} \quad (\text{ecn. 2.8})$$

La relación estequiométrica  $K$ , corresponde a la concentración de las funciones isocianato e hidroxilo, y se puede determinar la concentración entre catalizador y entrecruzantes en el PU; de la misma manera para el reticulante y el iniciador el sistema PMMA, utilizando las siguientes relaciones:

$$K = \frac{[NCO]}{[OH]} = \frac{m(N3600) * I(NCO)}{m(POH) * Eq(OH)} \quad (\text{ecn. 2.9})$$

$$[DBTL](\%) = 100 * \frac{m(DBTL)}{m(PUR)} \quad (\text{ecn. 2.10})$$

$$[TRIM](\%) = 100 * \frac{m(TRIM)}{m(PMMA)} \quad (\text{ecn. 2.11})$$

$$[BPO](\%) = 100 * \frac{m(BPO)}{m(PMMA)} \quad (\text{ecn. 2.12})$$

Donde:

$m(N3600)$  = fracción peso del desmodur

$I(NCO)$  = índice de isocianato

$Eq(OH)$  = equivalente hidroxilo

El índice de isocianato utilizado fue el reportado por Bonilla (2005), y la determinación del equivalente OH se obtuvo con las ecuaciones 2.13 y 2.14, reportadas por Djomo (1982):

$$Mn = \frac{2 \times 17 \times 100}{\%OH} \quad (\text{ecn. 2.13})$$

$$Eq.OH = \frac{10 \times \%OH}{17} \quad (\text{ecn. 2.14})$$

Con la finalidad de obtener la formación de la red inorgánica se utilizaron las ecuaciones 2.15 y 2.16, para la relación molar de  $[H_2O]/[Si] = 3$  y  $[HCl]/[Si] = 0.05$ . Esta relación molar fue reportada por Bonilla (2005):

$$P = [CM] * PM * V \quad \text{para } (H_2O \text{ y } HCl) \quad (\text{ecn. 2.15})$$

$$P_{SiO_2} = P_{TEOS} + P_{HCl} + P_{H_2O} \quad (\text{ecn. 2.16})$$

Donde:

$P_{\text{HCl}}$  y  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  = masa de  $\text{H}_2\text{O}$  y de  $\text{HCl}$

CM = concentración molar

PM = peso molecular

V = volumen

$M_{\text{SiO}_2}$  = masa total de la red inorgánica

$P_{\text{TEOS}}$  = masa de TEOS

$P_{\text{HCl}}$  = masa de  $\text{HCl}$

$P_{\text{H}_2\text{O}}$  = masa de  $\text{H}_2\text{O}$

## 2.3 PROCEDIMIENTO

### 2.3.1 Síntesis de la red de PU

A temperatura ambiente, se mezcló el triisocianato y el polioli en un recipiente, con una relación molar NCO/OH de 2.5 (constante), propuesta por Bonilla (2005). Una vez homogenizado, se agregó el 1.5% en peso de catalizador y con agitación magnética por 2 minutos se incorporaron todos los componentes. La mezcla obtenida se vació en un molde hermético de vidrio con cubiertas de poliéster y una separación con cordón de teflón; se dejó reposar 30 minutos en un baño ultrasónico para eliminar burbujas generadas por el  $\text{CO}_2$ . La reacción se realizó en un baño de temperatura controlada a  $60^\circ \text{C}$  por 24 horas. Se eliminó monómero residual en estufa a  $80^\circ \text{C}$ .

### 2.3.2 Síntesis de la red de PMMA

El MMA y 3% en peso del TRIM se colocaron en un recipiente y se mezclaron magnéticamente. Se agregó el 0.5% en peso de iniciador (BPO) y con agitación magnética se incorporó para obtener una mezcla homogénea. Finalmente, la muestra obtenida se vació en un molde y sumergieron en un baño a  $60^\circ \text{C}$  por 24

horas para completar la reacción. La eliminación de monómero residual de la película obtenida, se llevó a cabo en una estufa a 80° C por 24 horas.

### **2.3.3 Síntesis de la red de Sílica**

El TEOS se vació en un recipiente y se agregó una solución acuosa de HCl, con la relación molar  $[H_2O] / [Si] = 3$  y  $[HCl] / [Si] = 0.05$ . Esta muestra se colocó en un molde y la reacción se llevó a cabo fuera de la luz hasta gelación en un baño de temperatura controlada a 60° C por 16h en las mismas condiciones que en la red de PMMA y se eliminó el monómero residual en estufa a 80° C.

### **2.3.4 Síntesis del sistema binario PU/PMMA**

Se mezclaron los monómeros NCO, OH, MMA y TRIM en un recipiente (con relación en peso de 50/50) y se agregó el 0.5% en peso de BPO para la formación de la red de PMMA y se homogenizó. Finalmente se adicionó el catalizador para la formación de la red de PU y nuevamente se homogenizó por 2 min. La muestra se vació en un molde de vidrio y se dejó reposar en un baño ultrasónico por 30 minutos para eliminar burbujas. La reacción se efectuó en un baño de temperatura controlada a 60° C por 24 horas y se llevó a estufa de vacío para eliminar monómeros residuales.

### **2.3.5 Síntesis del sistema PU / SiO<sub>2</sub>**

En acetato de etilo se disolvieron los monómeros el NCO, el OH y el TEOS (necesario para obtener un 5, 10, 15% en peso de SiO<sub>2</sub> en la muestra final). Se agregó el 1.5% en peso del catalizador de PU y se homogenizó. Se adicionó la solución acuosa de HCl y por último, la muestra se colocó en el molde de vidrio. Se llevó a un baño ultrasónico para eliminación de burbujas, se dejó reaccionar en un



baño a 60° C por 24 horas y la muestra se colocó en estufa de vacío. Las concentraciones obtenidas fueron 95/5, 90/100 y 85/15.

### **2.3.6 Síntesis del sistema PMMA/ SiO<sub>2</sub>**

Se agregó en un principio el monómero MMA utilizado como solvente para el resto de los componentes. Se homogenizó el TRIM y el TEOS (5, 10, 15% en peso calculado). El iniciador de la red de PMMA se incorporó por agitación magnética y finalmente se adicionó la solución acuosa de HCl. La mezcla fue colocada en un molde de vidrio, llevándose a cabo la reacción a 60° C por 24 horas. Por último, la película formada, se llevó a estufa de vacío.

### **2.3.7 Síntesis del sistema PU/PMMA/SiO<sub>2</sub> sin agentes acoplantes**

Con base en la mayor cantidad de TEOS incorporada en los sistemas binarios, se determinó la cantidad de sílica con la que se formó el sistema de tres redes, manteniendo una relación 45/45/10 en peso. Se mezclaron los monómeros (NCO, OH, MMA, TRIM y el TEOS) en un recipiente. Se agregó el iniciador de la red de PMMA y se homogenizó. Posteriormente, fue incorporado y mezclado el catalizador de la red de PU por 2 minutos hasta homogenizar completamente. Finalmente, se adicionó la solución acuosa y se homogenizó por última vez, colocando la muestra en un molde de vidrio y dejando reposar en un baño ultrasónico, se eliminaron las burbujas generadas por el CO<sub>2</sub> liberado durante el proceso de reacción. La reacción se realizó en un baño a 60° C por 24 horas. La película obtenida, se llevó a estufa de vacío durante 24 horas a 80° C para eliminación de monómeros residuales.

### **2.3.8 Síntesis del sistema PU/PMMA/SiO<sub>2</sub> con agentes acoplantes**

Los agentes acoplantes utilizados IPTS para el PU y el MSMA del PMMA, se agregaron en un 4% en peso máximo, calculado para la red ternaria; el proceso de síntesis para esta IPN, se realizó con los mismos pasos de la red sin acoplantes.

## **2.4 CARACTERIZACIONES**

Las IPN's que se formaron fueron caracterizadas mediante las técnicas de: espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), propiedades dinámico-mecánicas (DMA), y microscopía electrónica de barrido (SEM); además se realizaron pruebas de hinchamiento en acetato de etilo.

### **2.4.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)**

Los espectros se obtuvieron de un espectrómetro Spectrum One marca Perkin Elmer con una resolución de 2 cm<sup>-1</sup> y 32 scan. Las muestras obtenidas se pulverizaron manualmente y fueron incorporadas en una pastilla de KBr.

### **2.4.2 El análisis termogravimétrico (TGA)**

Las mediciones se llevan a cabo en un TGA TA Instruments Modelo SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA, introduciendo 10-20 mg de muestra en una charola de aluminio. Esta se coloca en una termobalanza, ajustando una rampa de de temperatura de ambiente a 800° C, con una velocidad de calentamiento de 5° C / min en atmósfera de nitrógeno.

### **2.4.3 Propiedades dinámico-mecánicas (DMA)**

Esta es la técnica más sensible para medir transiciones de segundo orden. Se utilizará un analizador dinámico-mecánico TA Instrument DMA 2980 utilizando la mordaza Dual Cantilever. La frecuencia a utilizar será de 1 Hz y se aplicará el siguiente ciclo de temperaturas: (i) equilibrio a -100°C, (ii) isotérmico 1 min., (iii) rampa de temperatura de -100 a 200°C con una velocidad de calentamiento de 3°C/min. La dimensión de las muestras es de 26\*12\*2 mm<sup>3</sup>.

### **2.4.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

Las muestras fueron analizadas en un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) modelo DSM CARL SEISS, Germany. El tamaño de las muestra fue de 5 x 5 mm usando un voltaje de 5 Kv.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Síntesis de las IPN's

Bonilla y col., 2005, sintetizaron materiales híbridos constituidos de PU/PMMA/SiO<sub>2</sub> con y sin agentes de acoplamiento, utilizando el Desmodur N3300, un polioliol poliéter para el PU, un azocompuesto como iniciador de la red de PMMA y el método sol-gel para obtener la red de sílica *in situ*. Los materiales híbridos contenían diferentes concentraciones de TEOS y de agentes acoplantes, en donde la formación de la red de sílica y dichos agentes, proporcionaron a las IPN's, una mejoría en la estabilidad térmica y transparencia óptica muy relevante, pero la dureza del material no aumentó como se esperaba con el reforzamiento de la red de sílica.

Para la síntesis de PU se utilizó una relación de molar NCO/OH de 1.25, un polioliol comercial ARCOL F-3022 y el isocianato Desmodur N3600 con el cual se obtuvieron materiales que presentaban gran cantidad de burbujas, originándose esto, por la liberación de CO<sub>2</sub> y se atribuyó dicho comportamiento de la reacción, a que el polioliol contenía un alto grado de humedad.

La segunda red se propuso a partir de estireno (monómero) y el divinilbenceno (DVB) como reticulante. Sin embargo, no se obtuvieron resultados muy satisfactorios, debido a que, el proceso sol-gel para la formación de sílica necesita una solución acuosa de HCl, esto ocasionaba que la muestra quedara con un aspecto lechoso por el alto grado de humedad, lo que resultó en un material muy opaco. La inmiscibilidad del estireno, el TEOS y el catalizador ácido generó muchos aglomerados atribuidos al TEOS no reaccionado, que se observaron en las muestras finales presentando regiones con una separación de fases. Por lo anterior se realizó el cambio de monómero.

Consecuentemente, las materias primas con las cuales se obtuvieron mejores resultados fueron: el Desmodur N3600, aceite de ricino, MMA, TRIM, BPO, TEOS y solución de HCl, así como el uso de los agentes acoplantes descritos en el capítulo II (TSMa y el IPTS). Una vez que se determinaron las materias primas para la red de PU, se sintetizaron usando relaciones molares de NCO/OH de 1.25 y 2.5. Las muestras obtenidas con una relación de 1.25 no alcanzaron a gelificar con el tipo de isocianato y polirol utilizados. Lo anterior se puede atribuir a que en la reacción de polimerización del aceite de ricino algunos grupos OH quedaron sin reaccionar ocasionando que la interacción entre NCO/OH no fuera la adecuada y la IPN no se formara quedando una muestra muy viscosa.

Por otro lado las muestras obtenidas con la relación 2.5 polimerizaron en un tiempo aproximado de 20 minutos a temperatura ambiente y en baño maría a 60° C simulando las condiciones de reacción de las otras dos redes.

Con base en los estudios desarrollados en el ámbito de los materiales híbridos, la incorporación de TEOS para la formación de la red de sílica a los sistemas binarios de PU y PMMA se realizó hasta en un 15% y 20 % en peso con 0.05% de iniciador. Las IPN's que contenían PU/SiO<sub>2</sub> con una concentración de 95/5 y 90/10 % en peso , presentaron un aspecto muy transparente y de consistencia sólida. Por otro lado, IPN's cuyas composición de PU/SiO<sub>2</sub> fueron 85/15 y 80/20 % en peso , no alcanzaron de manera satisfactoria el proceso de gelación esperado, presentando estas últimas un aspecto muy gomoso de difícil manipulación, atribuyéndose a las reacciones secundarias que se forman en la polimerización de dichos materiales como el Si-OH.

En las IPN's de PMMA/SiO<sub>2</sub>, la incorporación de TEOS se logró en un 20% en peso del total calculado. Las muestras obtenidas que contenían una relación PMMA/SiO<sub>2</sub> a partir de TEOS de 95/5 y 90/10% en peso, resultaron ópticamente transparentes. Por otro lado, las IPN's cuya concentración de TEOS fue de 15 y 20%,

presentaron algunos aglomerados atribuidos a la formación de la red de sílica fuera de la red orgánica generando materiales muy opacos de baja homogeneidad.

Por lo anterior, la síntesis del sistema híbrido ternario, se realizó incorporando un 10% en peso de TEOS como máximo y una relación de PU/PMMA de 50/50, siendo este el punto de partida para la elaboración de la red híbrida con y sin agentes de acoplamiento. La IPN de PU/PMMA resulto muy transparentes además de ser una muestra muy flexible.

La concentración de la red híbrida resultante PU/PMMA/SiO<sub>2</sub> es de 45/45/10, sin agente acoplante; la concentración máxima permitida de dichos agentes (IPTS y TSMA) para ser considerados como materiales híbridos es hasta de un 4% en peso total de la red ternaria, resultando una IPN ópticamente transparente en comparación con la red sin agentes. La tabla 3.12, 3.13 y 3.14 contienen los resultados de las IPN's obtenidas con diferentes concentraciones de TEOS y una relación molar constante de NCO/OH=2.5, las muestras que representan a los sistemas binarios y ternarios se han remarcado con rojo.

**Tabla 3.12** IPN's sintetizadas con PU/SiO<sub>2</sub> a diferentes concentraciones de TEOS

% en peso		Aspecto de la muestra
PU	TEOS	
95	5	Translúcida, flexible
90	10	Translúcida, flexible
85	15	Translúcida, suave-gomosa
80	20	Translúcida gomosa

De acuerdo a los resultados obtenidos, que han sido reportados en la tabla 3.12, se observó que aumentando la concentración de TEOS en la formulación, las muestras adquirirían un aspecto muy gomoso de difícil manipulación, esto puede ser

atribuido a que se formó un exceso de silanol (Si-OH) y algunas otras reacciones secundarias, entre ellas la poliurea y probablemente el haluro de carbamilo, como lo muestran los infrarrojos. La muestra de PU/SiO<sub>2</sub> cuya concentración es de 85/15 se caracterizó para corroborar la existencia de los enlaces Si-O-Si, los grupos representativos del SiO<sub>2</sub> se muestran en los infrarrojos

La tabla 3.13 contiene las relaciones de PMMA y TEOS utilizados para la formación de la IPN. Las muestras que contenían más de un 10% en TEOS calculado para la formulación presentaron marcada separación de fases y muchas aglomeraciones que se atribuyen a sílica que se formó fuera de la red orgánica, observando muchas fracturas en la superficie del material.

**Tabla 3.13** IPN's sintetizadas de PMMA/SiO<sub>2</sub> a diferentes concentraciones de TEOS

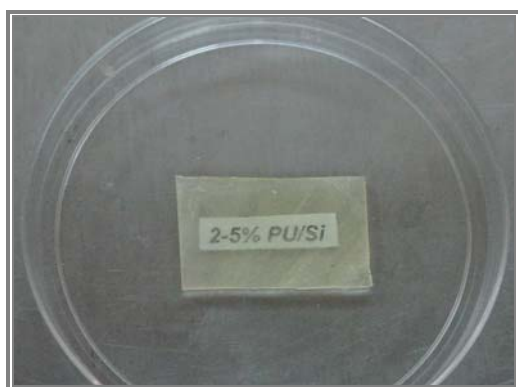
% en peso		Aspecto de la muestra
PMMA	TEOS	
95	5	Translúcida, rígida
90	10	Translúcida, rígida
85	15	Opaca, semirígida
80	20	Opaca-Blanca, frágil

En la tabla 3.14 se presentan los resultados de las redes ternarias con y sin agentes acoplantes. Cabe mencionar que estos materiales mejoraron su aspecto al introducir agentes acoplantes. Para la síntesis de estas redes se tomaron las mismas condiciones de las redes binarias obteniendo el sistema ternario dando como resultado IPN's semirígidas, con una mejor formación de la red inorgánica, que se observó en los análisis de TGA en la sección 3.2.1.2 mostrando un peso residual del 10% en sílica, esto se debe a que la red inorgánica y los agentes de acoplamiento

proporcionan mayor reticulación al sistema y por consiguiente mayor estabilidad térmica. En la figura 3.17 se observan las fotografías de los materiales obtenidos.

**Tabla 3.14** IPN's sintetizadas de PU/PMMA/SiO<sub>2</sub> a diferentes concentraciones de TEOS

% en peso sintetizado					Aspecto de la muestra
PU	PMMA	TEOS	IPTS <sub>(Ag.Ac PU)</sub>	TSMA <sub>(Ag.Ac MMA)</sub>	
45	45	10	-	-	Translúcida, semirígida
41	41	10	4	4	Transparente, semirígida



a)



b)



c)



d)

**Figura 3.17** Fotografías de algunas IPN's sintetizadas: a) 95PU/5SiO<sub>2</sub>, b) 90PMMA/10SiO<sub>2</sub>, c) 45PU/45PMMA/10SiO<sub>2</sub> y d) 41PU/41PMMA/10SiO<sub>2</sub>-4% de IPTS y TSMA (% en peso)



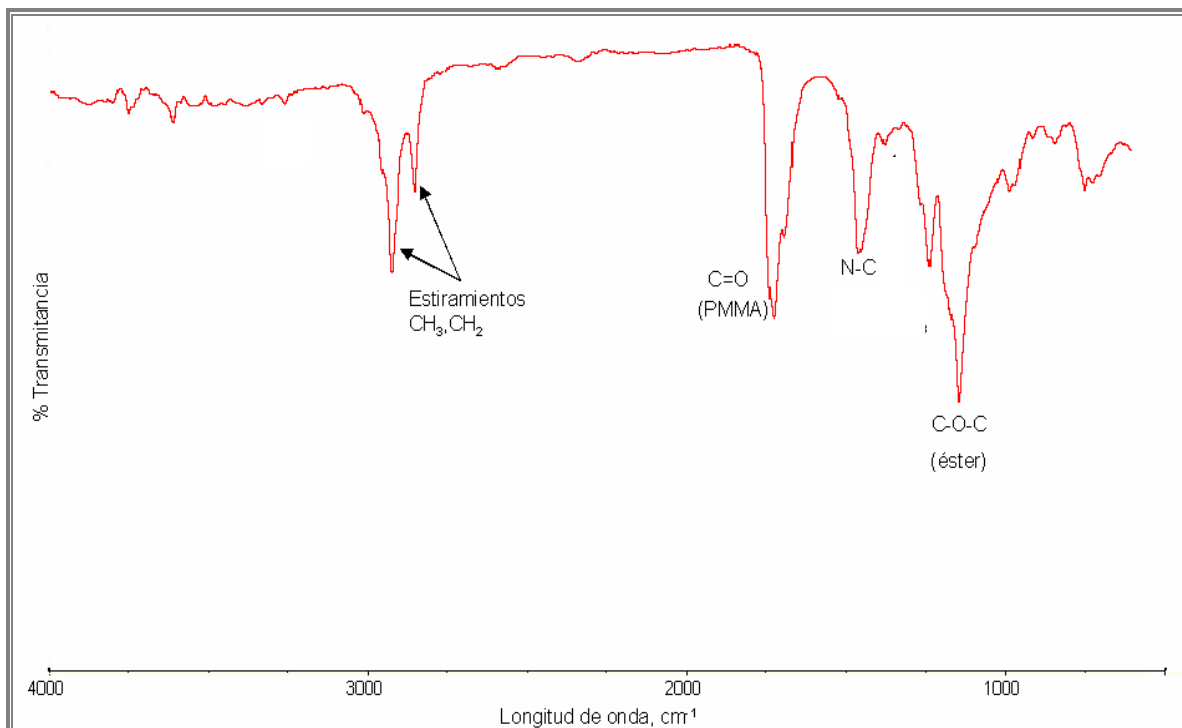
## 3.2. CARACTERIZACIONES

### 3.2.1. Espectroscopia infrarroja: FTIR

Este análisis nos permite identificar los grupos funcionales característicos de las IPN's de PU/PMMA (red binaria) y SiO<sub>2</sub> (red individual). La figura 3.18, representa el espectro infrarrojo perteneciente a la red de PU/PMMA con una relación de 50/50 % en peso, en donde se aprecian los grupos representativos de la red. La ausencia del pico en la región de los 2270-2230 cm<sup>-1</sup> (NCO) y la banda de los grupos vinilo (C=C) en el rango de 1690-1635 cm<sup>-1</sup>, nos indican la formación de la IPN de PU/PMMA. La IPN muestra bandas asignadas al grupo uretano; la señal a 3750 cm<sup>-1</sup> corresponde a los grupos hidroxilo residuales y a 1370 cm<sup>-1</sup> la flexión N-C; localizada junto a la banda de C=O. En el espectro, en el rango de los 3450-3300 cm<sup>-1</sup> no es posible observar la primer banda perteneciente al grupo uretano, atribuyéndolo a reacciones entre los componentes de la red. El pico ubicado a 1720 cm<sup>-1</sup> del enlace C=O, representa el estiramiento simétrico del grupo carbonilo; a 1083 cm<sup>-1</sup> se presenta una banda fuerte, que se atribuye a la flexión del enlace C-O originada por la cadena del poliol utilizado (poliol poliéster) y las bandas en el rango de los 1007-675 cm<sup>-1</sup> corresponden a las flexiones de los grupos alquénicos que se encuentran presentes dentro de la estructura del aceite de ricino (Mazo, 2006).

Por otra parte, en la red de PMMA, las asignaciones correspondientes a las vibraciones de tensión asimétricas (stretching) -CH : los metilenos (-CH<sub>2</sub>) a 2970 cm<sup>-1</sup> y metilos (-CH<sub>3</sub>) a 2826 cm<sup>-1</sup>; así como también un estiramiento asimétrico del grupo éster C-O-C a 1100 cm<sup>-1</sup>. Comúnmente en el rango de los 1475-1365 cm<sup>-1</sup> se corroboran las bandas de los grupos metilenos y metilos, sin embargo, en este espectro no es posible verlos, esto se atribuye al enmarañamiento que probablemente se está produciendo entre las cadenas, recordando que, la frecuencia del movimiento depende no sólo de la fuerza del enlace y de los átomos que

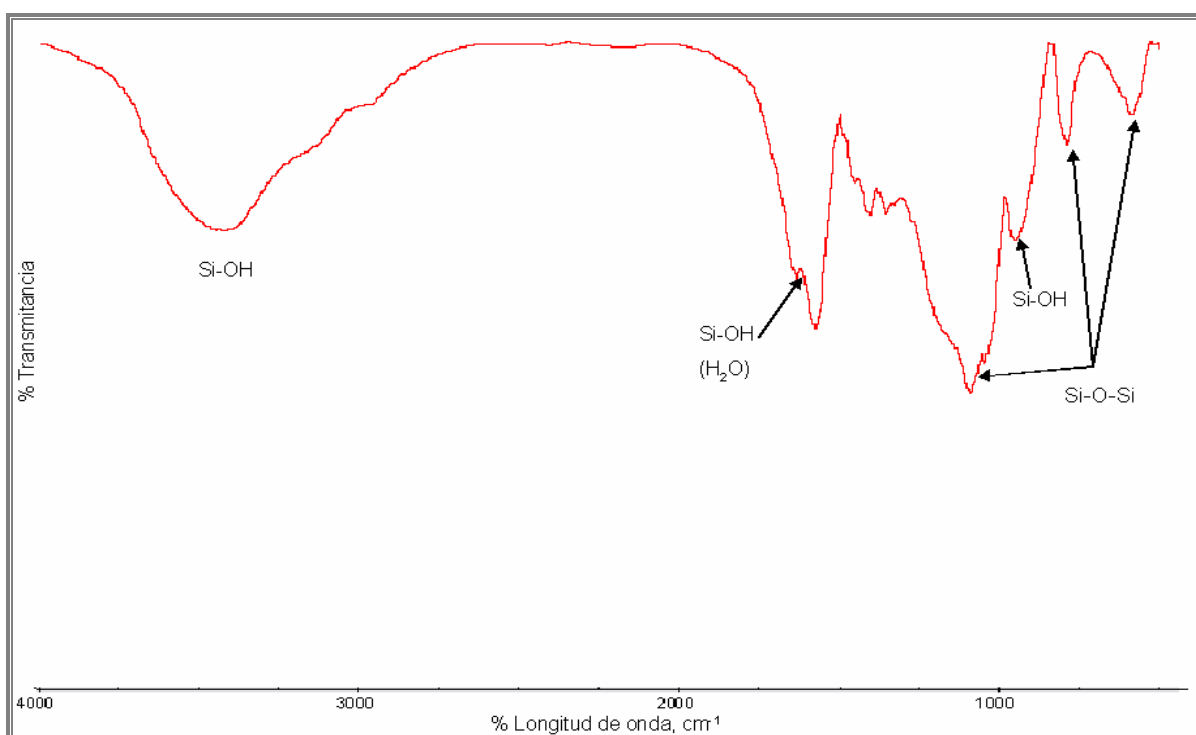
intervienen, sino también del ambiente y de la molécula completa, (Wingrove y Caret, 1981).



**Figura 3.18** Espectro IR para la red de PU/PMMA: 50/50% en peso

La figura 3.19 presenta el infrarrojo de la red de sílice individual, la cual se tomó como patrón para la verificación de los grupos Si-O-Si (sílice) y Si-OH (silanoles) en las redes binarias y el sistema híbrido. Las bandas de absorción características del grupo funcional Si-O-Si, se presentan a 1250-1000, 810-770 y 640-530  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas están asociadas principalmente a tres razones: a vibraciones de balanceo del átomo de oxígeno alrededor de un eje que une los dos átomos de silicio (640-530); el estiramiento simétrico del átomo de oxígeno a lo largo de la línea que bisecta al eje formado por los dos átomos de silicio (810-770  $\text{cm}^{-1}$ ). La banda restante y su hombro a una longitud de onda más alta, se debe a un movimiento asimétrico de estiramiento, en el que el átomo de oxígeno se mueve hacia atrás y hacia delante a lo largo de una línea paralela al eje que une los dos

átomos de silicio (González y col., 2000), corroborando con esto, la presencia de una red inorgánica. Sin embargo, las bandas de absorción a  $980-900\text{ cm}^{-1}$  y de  $3750-3000\text{ cm}^{-1}$ , son originadas por el silanol residual, lo que nos indica que la formación de la red de sílice no es completa. Además, la región entre  $1700-1530\text{ cm}^{-1}$ , corresponde a la vibración causada por la flexión de las moléculas de agua contenidas en la red o bien un exceso de silanol (Velásquez, 2000) que se generaron en la reacción del PU y a la policondensación del proceso sol-gel.



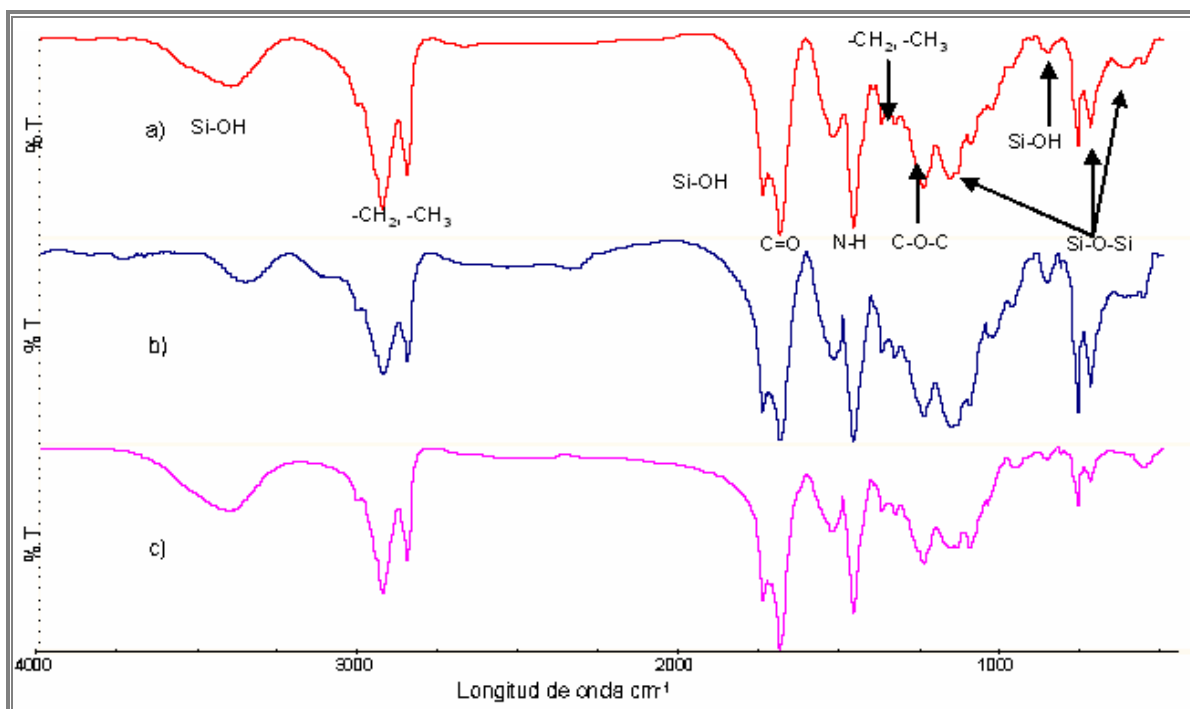
**Figura 3.19** Espectro FTIR para la red de  $\text{SiO}_2$

La figura 3.20 muestra el espectro infrarrojo de la red del sistema PU con 5, 10 y 15% en peso de TEOS. Es notable la existencia de los grupos representativos de PU y  $\text{SiO}_2$  en los tres espectros. Las tres composiciones de TEOS para formar la red de sílice indican que se formó la red de inorgánica en la red de poliuretano; las bandas representativas de la red inorgánica ( $\text{SiO}_2$ ) a  $1103-1079$ ,  $789-751$  y  $585-507\text{ cm}^{-1}$ . La banda del grupo uretano a  $1468\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la flexión N-H. El grupo

carbonilo unido a la amina monosustituida (-CO-NH-) a  $1526\text{cm}^{-1}$ . Las flexiones y estiramientos del grupo carbonilo (C=O) se encuentra a  $1742\text{ cm}^{-1}$ . Los picos que representan a los estiramientos asimétricos C-H se observan en el rango de los  $2987\text{-}2822\text{ cm}^{-1}$  corroborando su aparición a los  $1320\text{-}1362\text{ cm}^{-1}$ .

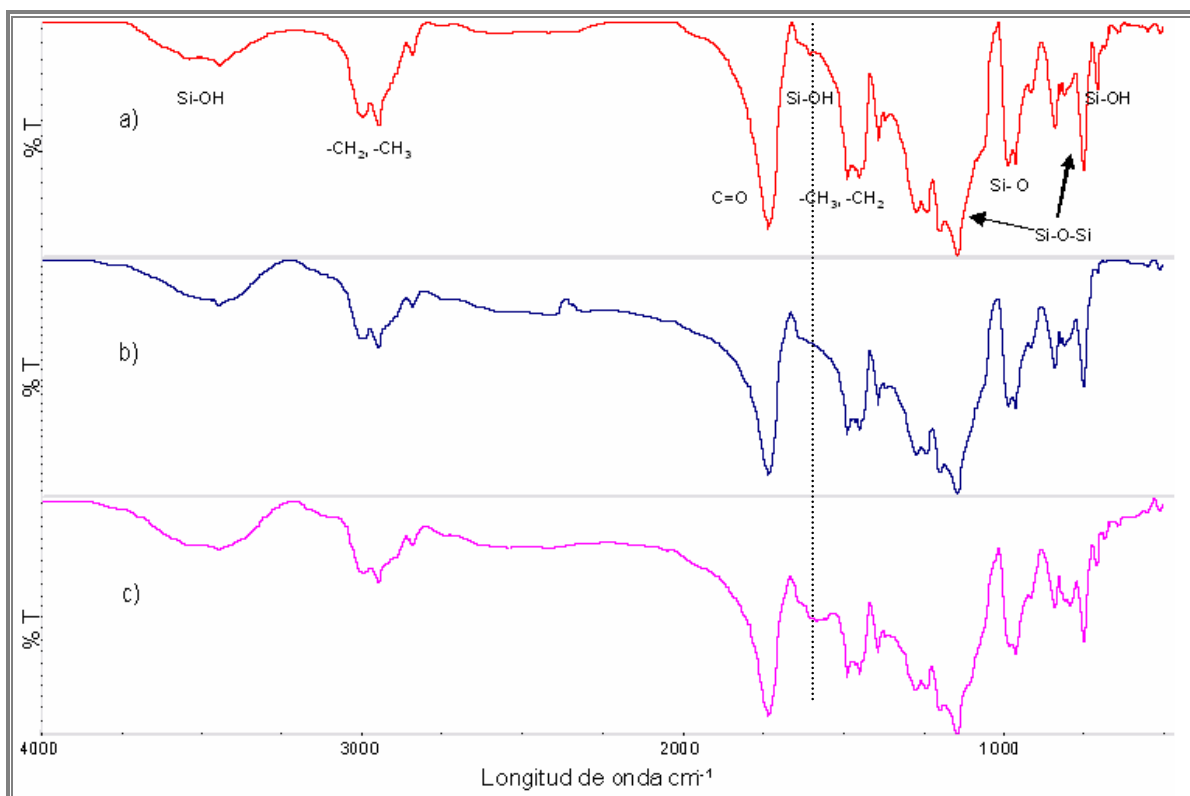
Los espectros 3.20 a), b) y c) presentan las bandas del enlace Si-OH en la región de los  $3700\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ , lo cual nos indica que hay mucha formación de silanol, obtenido como producto secundario de las reacciones del TEOS y los componentes de ambas redes (orgánica-inorgánica). Es notoria la aparición del enlace de la amida primaria que se generó por la existencia de poliurea en el material obtenida como producto secundario de las reacciones del PU, éste se encuentra en el rango de los  $1630\text{-}1708\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo el espectro 3.20 b) muestra que la intensidad de los picos Si-O-Si y Si-OH, aumentan y disminuyen, respectivamente. Con lo anterior, se puede suponer que hay una formación más completa de la red de sílica en el espectro de la figura 3.20 b) que en las otras dos IPN's (figuras a y c), además ambos espectros presentan la banda a  $3700\text{-}3300$  con una intensidad mayor que la figura 3.20 b) interfiriendo en la reticulación del sistema creando una red parcial de sílica ocasionado por el silanol residual. La síntesis de los materiales binarios de PU/SiO<sub>2</sub> mostraron que a medida que se aumentaba el porcentaje de TEOS en el peso total de la muestra (concentración mayor a 80/10% en peso), la formación de la red no se lleva acabo adecuadamente, obteniendo muestras mas gomosas.

Es importante mencionar que, no puede ser descartada la posibilidad de que la banda intensa presente en el rango de los  $1700\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$ , se deba a la existencia de moléculas de agua o bien el enlace Si-OH, que se está generando en gran cantidad. Este hecho se corroborar con el análisis termogravimétrico (TGA) para las muestras que contienen PU/SiO<sub>2</sub> y no para las IPN's de PMMA/SiO<sub>2</sub>. También se debe tomar en cuenta la naturaleza del poliol, que con mayor número de OH's libres favorecerán la aparición de este producto secundario no deseado.



**Figura 3.20** Espectro FTIR para la red de PU/SiO<sub>2</sub>: a) 95/5, b) 90/10 y c) 85/15% en peso.

El espectro infrarrojo del sistema PMMA/SiO<sub>2</sub> se muestra en la figura 3.21 a), b) y c), cuyas concentraciones son 95/5, 90/10 y 85/5 % en peso, respectivamente. Las bandas características de la red de PMMA presentan los estiramientos de los grupos metilos (-CH<sub>3</sub>) a 2994 y metilenos (-CH<sub>2</sub>) a 2942 cm<sup>-1</sup>, corroborando su aparición a 1470cm<sup>-1</sup> y a 1738 cm<sup>-1</sup> se observa la banda del grupo carbonilo (C=O), asignada al grupo éster de la cadena del PMMA. Los picos característicos para los enlaces Si-O-Si se encuentran a 1214-1120, 852-748 cm<sup>-1</sup> y 516-490 cm<sup>-1</sup>; los grupos OH se encuentran en la región de los 3300-3700cm<sup>-1</sup> y 950-1008 cm<sup>-1</sup>. Aparentemente, los tres espectros de las muestras, no presentan grandes cambios, sin embargo, en la figura 3.21 c) se detecta un hombro a 1640-1547 cm<sup>-1</sup> que no se observa en las figuras 3.21 a) y b) y se atribuye a grupos silanoles en el medio, producidos por la naturaleza del polioli y sobretodo por la mayor concentración de TEOS que propicia la formación de estos.

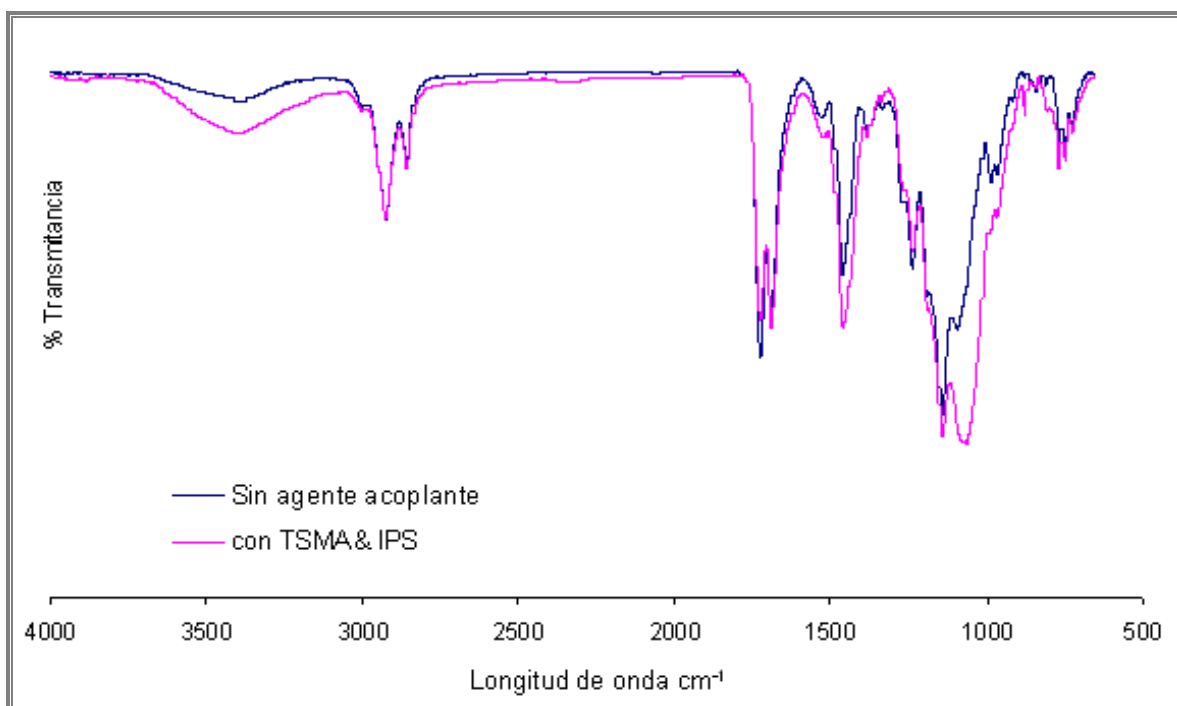


**Figura 3.21** Espectro FTIR para la red de PMMA/SiO<sub>2</sub>: a) 95/5, b) 90/10 y c) 85/15% en peso.

Con lo anterior se determinó que la mejor relación para el sistema híbrido ternario estaba definido por la red de PMMA/SiO<sub>2</sub> con 90/10 % en peso, puesto que la formación de silanol residual (3700-3300 cm<sup>-1</sup>) mostrado en la figura 3.21 b) es menor en comparación con la de los sistemas a) y b), en conjunto con la mayor homogeneidad que presentó la muestra final además de la translucidez y rigidez del material.

Finalmente, en la figura 3.22 se observa muestra el espectro infrarrojo de la red ternaria incorporando al sistema orgánico una cantidad de TEOS de 10% del peso total calculado para la red y un 4% en peso de los agentes acoplantes. Los espectros mostrados representan los grupos funcionales característicos de la red ternaria sin agentes y con agentes acoplantes. En la región de los 3200-3670 y 940-

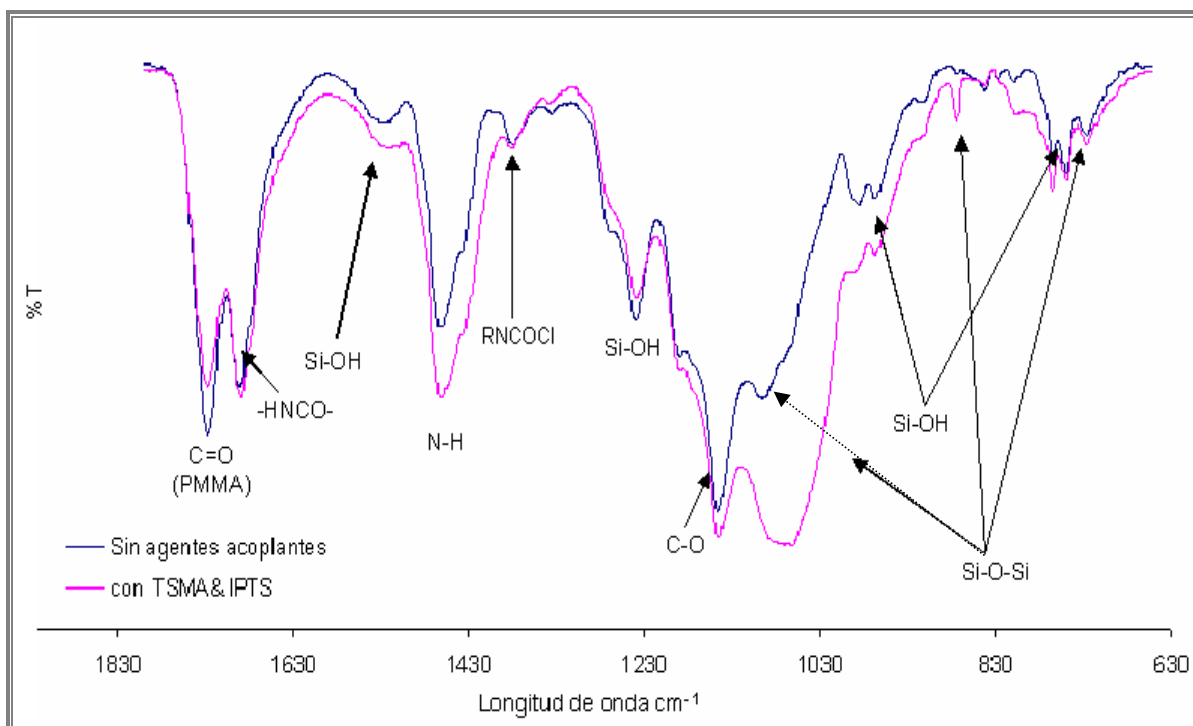
1002  $\text{cm}^{-1}$ , de ambos espectros, se encuentra las bandas atribuidas a los grupos –OH, éstas se originan por los OH's del polioliol y al silanol residual.



**Figura 3.22** Espectro FTIR para el sistema PU/PMMA/SiO<sub>2</sub> en un intervalo de 4000–500  $\text{cm}^{-1}$

A 1360  $\text{cm}^{-1}$  de los dos espectros se localiza un pico que se atribuye a la posible formación de halogenuro de carbamilo generado por la reacción del ácido clorhídrico combinado con el isocianato usado en la formulación del PU, además se encuentra una banda intensa que se atribuye al grupo uretano N-C a 1460  $\text{cm}^{-1}$ . Además a 2854 y 2922  $\text{cm}^{-1}$ , se localizan los picos de los grupos metilos (-CH<sub>2</sub>) y metilenos (-CH<sub>3</sub>). Los picos característicos del PMMA (C=O y C-O) a 1724 y 1140  $\text{cm}^{-1}$ , sílica, silanol residual, haluro de carbamilo y el enlace del grupo uretano N-H se esquematizan en la figura 3.23 con una escala de 1830-630  $\text{cm}^{-1}$ , observando una gran intensidad en las bandas del espectro sintetizado con agentes acoplantes. A 1685  $\text{cm}^{-1}$  se presenta un pico que puede ser generado por la presencia de posibles reacciones secundarias tales como la poliurea dentro de la IPN (Pretsch, 1996), en donde los grupos N-H son altamente reactivos frente a los isocianatos (Desmodur

N3600), generando enlaces del tipo urea (amida I<sup>a</sup> -HNCO-) y esta intensidad se ve en mayor proporción en el espectro que contiene IPTS, debido a que se funcionaliza la red de PU y PMMA con el TSMA.



**Figura 3.23** Espectro FTIR para el sistema PU/PMMA/SiO<sub>2</sub> en un intervalo de 1830- 630 cm<sup>-1</sup>

Cabe mencionar que es importante considerar la cantidad de reacciones secundarias que se están generando dentro de nuestro material, puesto que ellas influirán en las propiedades térmicas y mecánicas de los sistemas híbridos de PU/PMMA/SiO<sub>2</sub> con y sin agentes acoplantes. Además, el uso de estos últimos disminuyó la intensidad de los picos atribuidos al silanol residual.

### 3.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

En la termogravimetría (TGA), para un polímero entrecruzado, un incremento de la temperatura causa que el movimiento molecular sea cada vez mayor hasta que las moléculas del polímero se degradan. Este proceso ocurre por etapas, cuando una



sustancia es calentada a diferentes temperaturas sufre una serie de transformaciones, las cuales son atribuidas a los cambios en la masa de dicha sustancia.

Las muestras caracterizadas corresponden a los sistemas híbridos binarios y ternarios con y sin agentes acoplantes. La figura 3.24 representa el TGA de la red de PU/SiO<sub>2</sub> con 95/5, 90/10, 85/15. Observando el comportamiento característico para la red orgánica considerando que al llegar a 500° C toda la parte orgánica se ha degradado y después de esta temperatura el peso residual corresponde a una red de sílice.

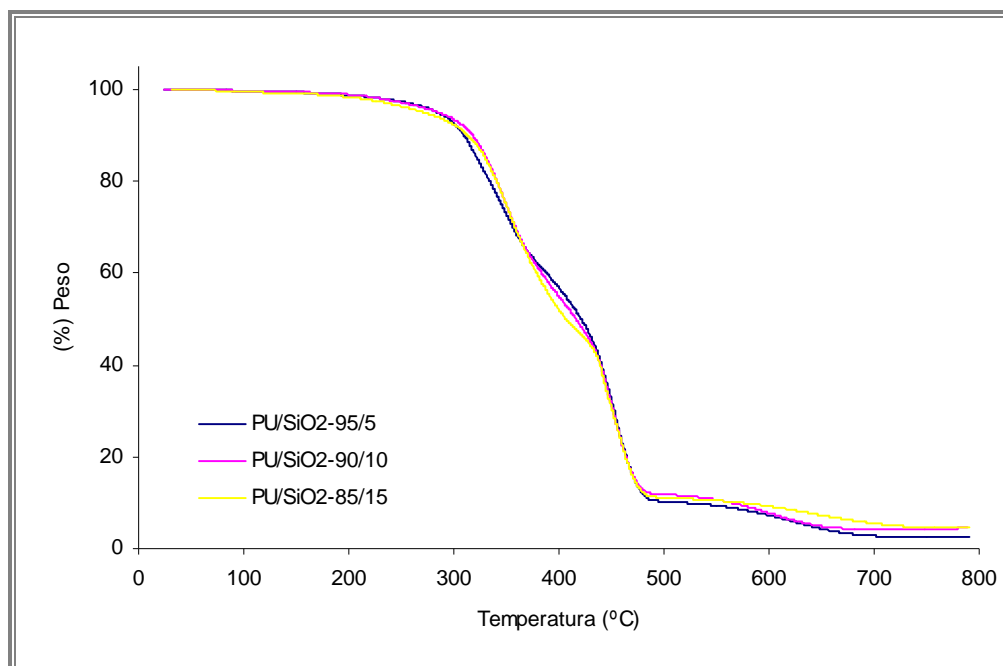
En los termogramas se puede observar que los cambios en el comportamiento de la curva para las tres muestras son mínimos, sin embargo la muestra de PU-90/10 que contiene un 10% en TEOS, presenta una mejor estabilidad térmica en la respuesta de pérdida en peso, esto puede atribuirse a mejor entrecruzamiento de la red de sílice, corroborándose con las bandas de absorción en el IR, además la formación de silanol residual fue menor en comparación con las muestras cuyas relaciones contenían un 5% y 15% en peso de TEOS. Por otro lado, las micrografías de SEM muestran una homogeneidad mayor en la muestra de PU-90/10, siendo esta última la más adecuada para la síntesis del sistema híbrido ternario.

Es notorio también que estas diferencias en pérdida de peso, muestran que la red se está descomponiendo de tres etapas. La primera de ellas se presenta en el rango de los 280-370 °C, esta pérdida en peso es de un 64% causada por los segmentos suaves del PU y primordialmente a la pirólisis producida por el CO<sub>2</sub>. En este rango se lleva a cabo la despolimerización del PU, el rompimiento de los enlaces uretano y la descomposición del poliol. Por otro lado, es notorio que no existe humedad relevante en el material, puesto que la pérdida en peso antes de los 200 °C es casi imperceptible.

La segunda etapa de degradación ocurre en el rango de los 367-485 °C que se atribuye a la descomposición térmica de los segmentos rígidos de PU. Además, los espectros de las IPN's de PU/SiO<sub>2</sub> mostraron que existen bandas atribuidas a los enlaces de poliurea que pudo haberse formado como producto secundario, cuya descomposición térmica puede estarse llevando a cabo en esta etapa. Es notoria la gran estabilidad térmica que alcanza el PU al incluir la red de sílica, puesto que, los polímeros orgánicos puros se descomponen alrededor de los 400 °C.

La tercera etapa de degradación ocurre a partir de los 480 °C, en donde puede suponerse que sigue degradándose parte del polioliol de la red orgánica, que al llegar a una temperatura de 500 a 670 °C la descomposición se atribuye a la combinación de la red de sílica con silicio residual, y no a una red de sílica formada al 100%, por lo que en la última etapa después de los 670 °C se tiene el silicio residual. La espectroscopía infrarroja presenta diversas bandas del enlace Si-OH, cuya presencia repercute en las propiedades mecánicas realizadas al material.

En estudios realizados por Todor (1976) acerca de los procesos químicos que pueden detectarse por análisis térmicos, describe a los compuestos hidratados de tipo mineral, los cuales contienen grupos OH<sup>-</sup> (iones) en su molécula. Y esencialmente existe una gran diferencia entre las moléculas de agua y las cargas negativas del ión OH<sup>-</sup>; los iones hidroxilos tienen la capacidad de reemplazar en compuestos químicos otros iones de cargas negativas, las moléculas de agua no tienen esta propiedad, puesto que solo participan en la formación de enrejamientos cristalinos. Este proceso de eliminación de hidroxilos unidos al sílice se efectúa marcadamente desde los 500-700 °C, considerando que muy cercanamente a los 800 °C se tiene solo la red de sílica, que como es notorio la cantidad que llegó a formarse es menor a la esperada, puesto que Bonilla (2005), reportó que para una incorporación de TEOS del 10% en la formulación corresponde a una formación de red de SiO<sub>2</sub> de 16% en peso teórico, esto ocurre si se tiene una correcta interacción de los grupos característicos de cada red.

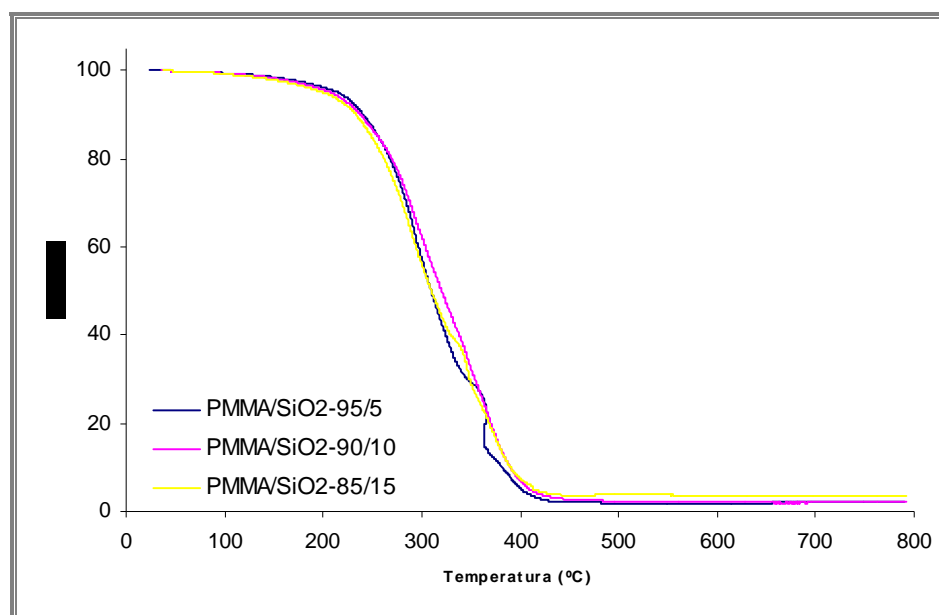


**Figura 3.24** Termograma TGA de las redes binarias de PU/SiO<sub>2</sub>

Lo anterior, se corrobora con los espectros FTIR de PU/SiO<sub>2</sub> que mostraron limitado número de bandas del enlace Si-O-Si, picos muy anchos y repetitivos de Si-OH, lo cual podría atribuirse también a la existencia de TEOS (monómero residual) sin reaccionar que no fue posible cuantificar, además el impedimento estérico y naturaleza del poliol, producen un enmarañamiento de las cadenas, influyendo sin lugar a dudas en los sitios activos para formar la IPN. La figura 3.25 muestra el termograma TGA de la red binaria de PMM/SiO<sub>2</sub>, en donde la estabilidad térmica de la muestra es cercana a los 800 °C. Se puede ver que la curva que representa a la IPN de PMMA/SiO<sub>2</sub> cuya relación es de 90/10 presenta una mayor resistencia a la descomposición térmica, puesto que toda la parte orgánica a una temperatura cercana a los 400 °C se ha descompuesto; adicional a esto las propiedades ópticas de la muestra fueron mejores en comparación con las muestras cuya relación de PMMA/SiO<sub>2</sub> es de 95/5 y 85/15. Con lo anterior podemos considerar que por encima de 500 °C se encuentra solo la red de sílica. El TGA de la muestra con 95/5 de

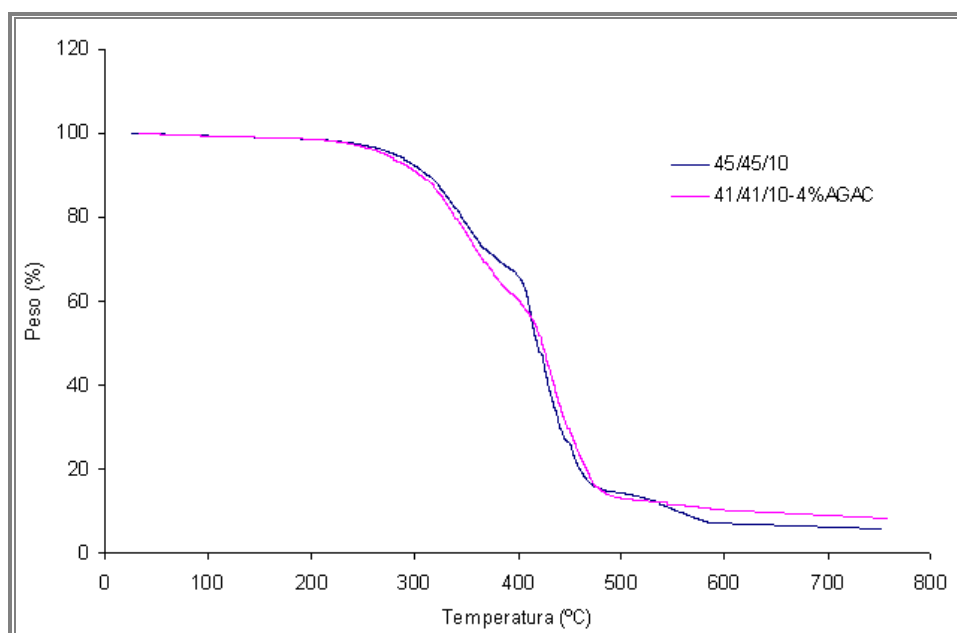
PMMA/SiO<sub>2</sub> presenta un hombro aproximadamente a 350 °C que puede atribuirse a un reacomodo en las estructuras orgánicas/inorgánicas del material.

Olvera y col., 2007 mediante los resultados obtenidos a partir de materiales orgánicos con cargas inorgánicas de sílica y alúmina en IPN's de PU/PMMA, encontraron que la estabilidad térmica si se veía afectada de manera sutil con el uso de estas alcanzando casi los 600 °C en la descomposición total de la red. La diferencia en el uso de cargas inorgánicas y la síntesis *in situ* de la red de SiO<sub>2</sub> con el TEOS como precursor, radica en que los primeros actúan como rellenos de los espacios libres existentes en la IPN de PU o la de PMMA, los cuales no generan enlaces con el resto de los componentes de la red y los segundos forman enlaces covalentes en las cadenas orgánicas. La técnica de síntesis *in situ*, conlleva un gran número de reacciones secundarias que se ven reflejadas tanto en los espectros infrarrojos como en los resultados obtenidos de termogravimetría. No obstante, los materiales finales no presentaron separaciones de fases a nivel macroscópico obteniendo muestras translúcidas.



**Figura 3.25** Termograma TGA de las redes binarias de PMMA/SiO<sub>2</sub>

La figura 3.26 muestra el termograma de la red ternaria cuya concentración final corresponde a un 45/45/10 y 41/41/10-4% en agentes acoplantes, del peso total calculado de la muestra. Se observa que la pérdida en peso hasta los 200 °C es muy pequeña, esto puede atribuirse a que la humedad en el material es muy poca, pero a partir de los 245-378 °C se muestra una pérdida en peso significativa, en esta primera etapa pueden estarse descomponiendo los segmentos suaves del PU, la pirolisis del CO<sub>2</sub> y el PMMA en las dos curvas con y sin agentes. En una segunda etapa la IPN ternaria que no contiene agentes de acoplamiento presenta un hombro en un rango de 378-464 °C que puede ser originado por la descomposición térmica de productos orgánicos secundarios como la poliurea que fue posible observar en los espectros infrarrojos, los segmentos rígidos del PU, los grupos hidroxilos y la completa descomposición de PMMA. Los FTIR de las redes binarias y las IPN's ternarias mostraron las bandas de absorción representativas de los grupos Si-OH, los cuales se corroboran con el análisis termogravimétrico presentándose en una tercera etapa de descomposición en el rango de los 487-589 °C, los grupos hidroxilos unidos al sílice se remueven alrededor de los 450 °C (Todor, 1976) y trazas de OH's del polioli.



**Figura 3.26** TGA de las redes ternarias de PU/PMMA/SiO<sub>2</sub>

La IPN sintetizada sin agentes acoplantes presentó su estabilidad térmica muy cercana a los 800 °C con un peso residual del 7%, el cual se atribuye únicamente a la red de SiO<sub>2</sub> puesto que se considera que toda la parte orgánica se descompuso alrededor de los 500 °C. Sin embargo el uso de agentes de acoplamiento incrementó dicha estabilidad manifestando un peso residual mayor en el contenido de SiO<sub>2</sub> del 10.58%, esto se debe a que dichos agentes contienen dentro de su estructura química grupos de Si-O que aumentan los sitios activos para generar la polimerización de la red inorgánica además del TEOS, ocasionando que la red obtenga un peso residual mayor de sílice.

Comparando los termogramas binarios con el sistema híbrido ternario con y sin agentes, se observa una ligera disminución en la estabilidad térmica de los últimos, esto puede ser atribuido al hecho que al incorporar las tres redes en una sola pueden estarse generando productos no deseados o impedimentos estéricos que no permiten al sistema inorgánico reaccionar adecuadamente para la formación de los enlaces covalentes que habrían proporcionado una mayor temperatura de descomposición y refuerzo al sistema ternario.

### **3.2.3 Propiedades dinámico-mecánicas (DMA)**

Las pruebas de FTIR y TGA ayudan a determinar la presencia de los grupos característicos de las redes así como también la degradación térmica por etapas de cada uno de los materiales sintetizados. El DMA determinará las propiedades dinámico-mecánicas de los materiales binarios y ternarios sintetizados en este trabajo.

El análisis dinámico mecánico es una herramienta que ayuda a determinar las propiedades de viscoelasticidad como el módulo de deformación (rigidez) y energía de disipación (amortiguación) de materiales sólidos y sólidos blandos. Además,

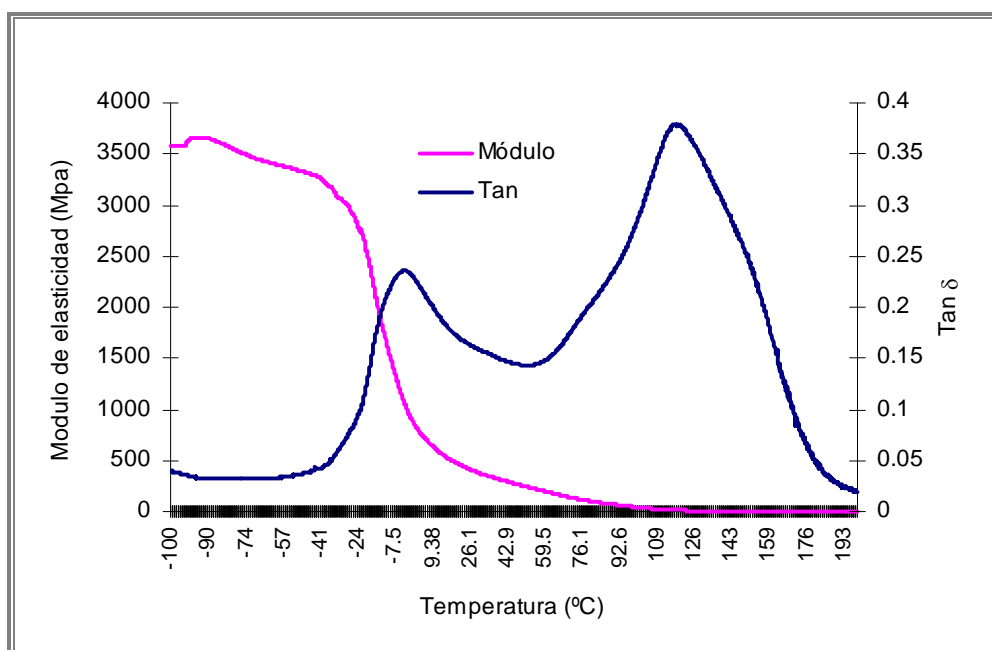
determina transiciones vítreas secundarias que no se obtienen mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En las figuras 3.27 a 3.31 se muestran las gráficas de análisis dinámico-mecánico de cada uno de los materiales, se obtienen diferentes temperaturas de transición vítrea de los polímeros presentes y los módulos de almacenamiento de cada una de las IPN's, además, se detectan algunos movimientos moleculares dentro de la misma curva, en estas gráficas se aprecia que el pico más alto en la curva de  $\text{Tan } \delta$  es del PU y es el que presenta mayor módulo de almacenamiento debido a que este polímero es el que le da mayor elasticidad y flexibilidad a la red.

Cuando la línea del módulo de almacenamiento comienza a descender el material va perdiendo sus propiedades viscoelásticas y cuando esta curva llega a cero se manifiesta un pico en la  $\text{Tan } \delta$  ( $T_g$ ) debido al cambio de estado en el material. Las pruebas mecánicas determinan algunos aspectos de la morfología de las IPN's tales como la continuidad de las fases y características de las interfases; existen otros métodos para verificar la separación de fases entre los materiales tales como las pruebas de SEM que nos muestran la superficie de la muestra caracterizada observándose una mala miscibilidad entre las IPN's binarias no presentada en los materiales ternarios.

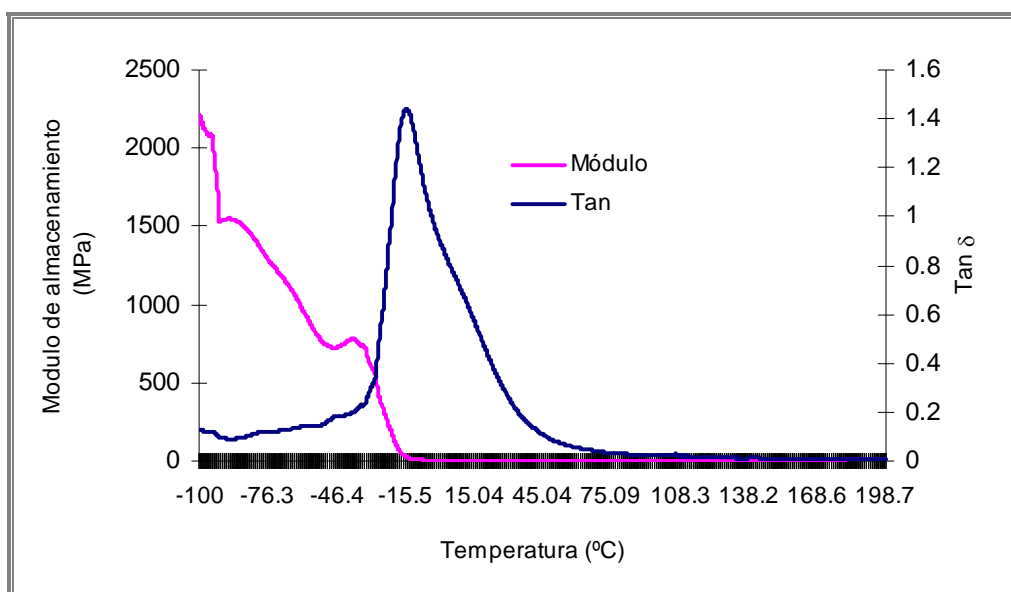
La figura 3.27 de la IPN de PU/PMMA binaria (relación molar 1:1) a pesar de tener un módulo de almacenamiento alto de 3630 MPa, presenta una separación de fases microscópica puesto que la  $\text{Tan } \delta$  de la muestra presenta dos  $T_g$  a  $-3^\circ \text{C}$  atribuida al PU y otra a  $120^\circ \text{C}$  originada por el PMMA, lo cual nos indica que es una IPN verdadera. La mayor reticulación de esta IPN ocasiona que presente mayor módulo de almacenamiento. En conjunto con lo anterior la respuesta esperada al sintetizar una red inorgánica en una orgánica es que esta última sea reforzada por los enlaces de  $\text{SiO}_2$  dándole mayor dureza y resistencia al impacto, puesto que las redes inorgánicas proporcionan mejores propiedades mecánicas,

La figura 3.28 muestra el siguiente comportamiento: al incrementar la concentración de sílica en la red de PU de los sistemas binarios el módulo de almacenamiento es muy bajo, lo cual nos indica que la red no se está formando correctamente obteniendo una red parcial de  $\text{SiO}_2$  y consecuentemente no está reforzándose como se esperaba, por lo que este hecho afecta grandemente en las propiedades mecánicas. La  $\text{Tan } \delta$  presenta una  $T_g$  a  $-14.5^\circ\text{C}$ , con lo cual, podemos suponer que la sílica reaccionó con el PU, aunque no de manera completa, esto se pudo observar en los espectros IR cuyas bandas de Si-OH están presentes en la IPN; además, los termogramas mostraron la estabilidad térmica por encima de los  $500^\circ\text{C}$  atribuyéndose a una mezcla de silanol y silicio residual. La IPN de PU/ $\text{SiO}_2$  que fue sintetizada con una composición de 90/10 % en peso no fue posible caracterizarla mediante esta técnica debido a que la muestra era suave, con lo cual es de esperarse que se tenga un bajo módulo de almacenamiento atribuyéndose a que se produjeron en el material reacciones secundarias de la policondensación sol-gel como grupos silanoles libres y OH's del poliuretano.



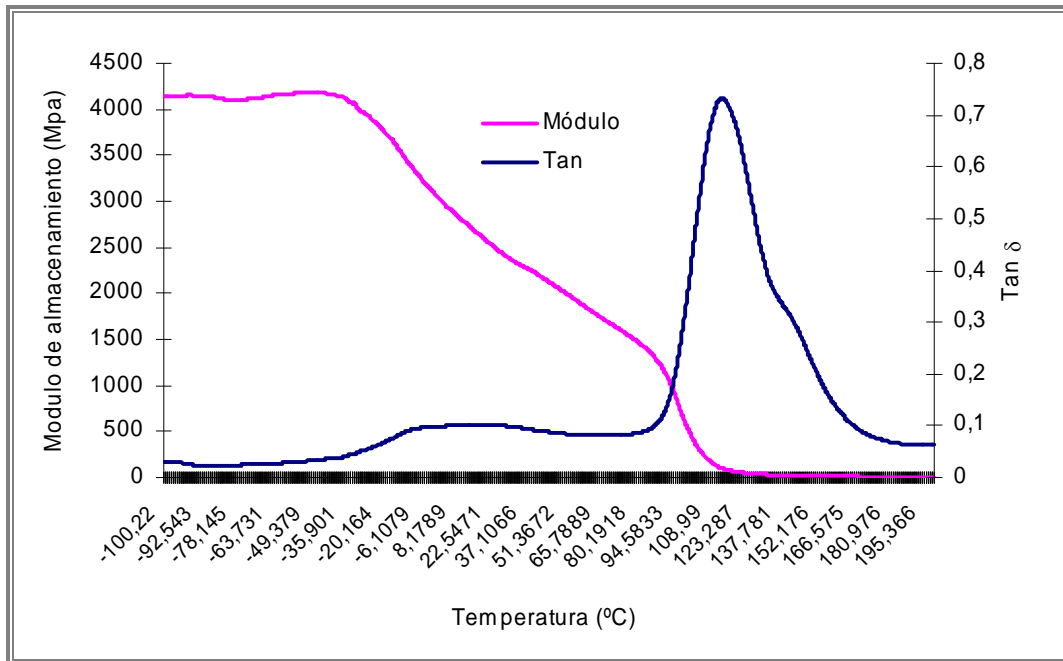
**Figura 3.27** Módulo de almacenamiento y  $\text{Tan } \delta$  para una IPN de 50PU/50PMMA % en peso con 0.5% de BPO y 1.5% de DBTL.



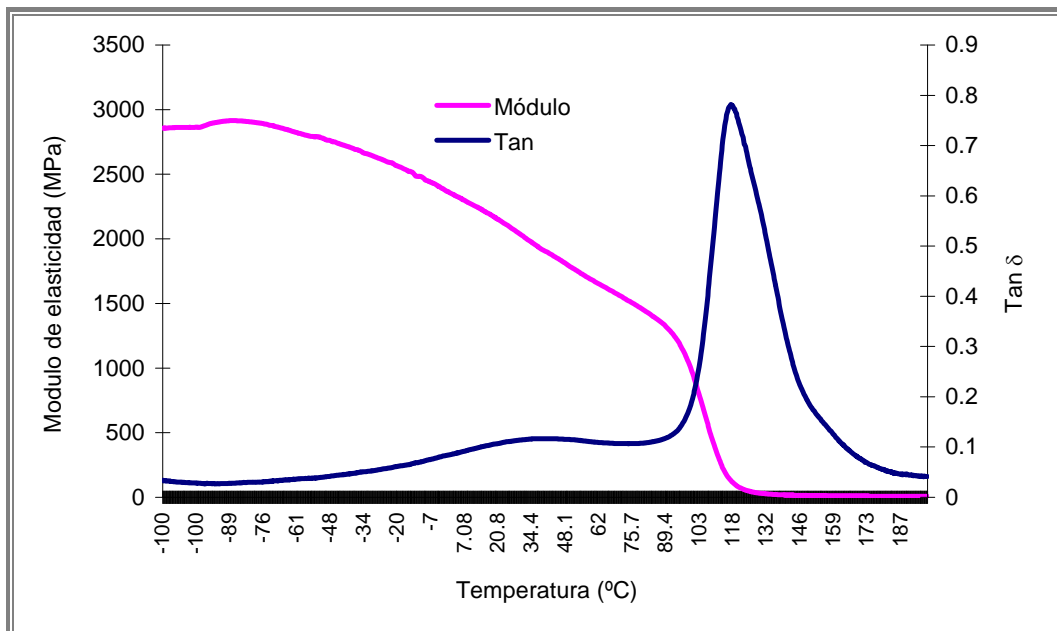


**Figura 3.28** Módulo de almacenamiento y Tan  $\delta$  para una IPN de 95PU/5SiO<sub>2</sub> % en peso con 0.5% de BPO y 1.5% de DBTL.

La figura 3.29 y 3.30 muestran las curvas del módulo y Tan  $\delta$  para las muestras de PMMA/SiO<sub>2</sub> cuya concentración es de 95/5 y 90/10 % en peso respectivamente, en donde se puede observar una sola transición a 117° C lo cual nos indica que la red de sílica está interaccionando adecuadamente con el PMMA formando una IPN y el módulo de almacenamiento se ve afectado a medida que se aumenta la concentración de sílica este disminuye su valor, esto se debe a que aumentan los sitios activos de grupos Si-O en conjunto con las moléculas de agua de la catálisis ácida, propician las condiciones para formar reacciones no deseadas. Es notorio que el módulo de elasticidad decrece conforme la concentración de sílica aumenta en el sistema, puesto que para la IPN de PMMA/SiO<sub>2</sub> con 95/5 % en peso se registra un módulo de 4154 MPa mientras que para la de 90/10 % en peso el módulo es menor 2882 MPa, este comportamiento puede ser atribuido a productos que prepolimerizaron como el Si-OH, desfavoreciendo a las propiedades mecánicas de las redes de PU y PMMA binarias.



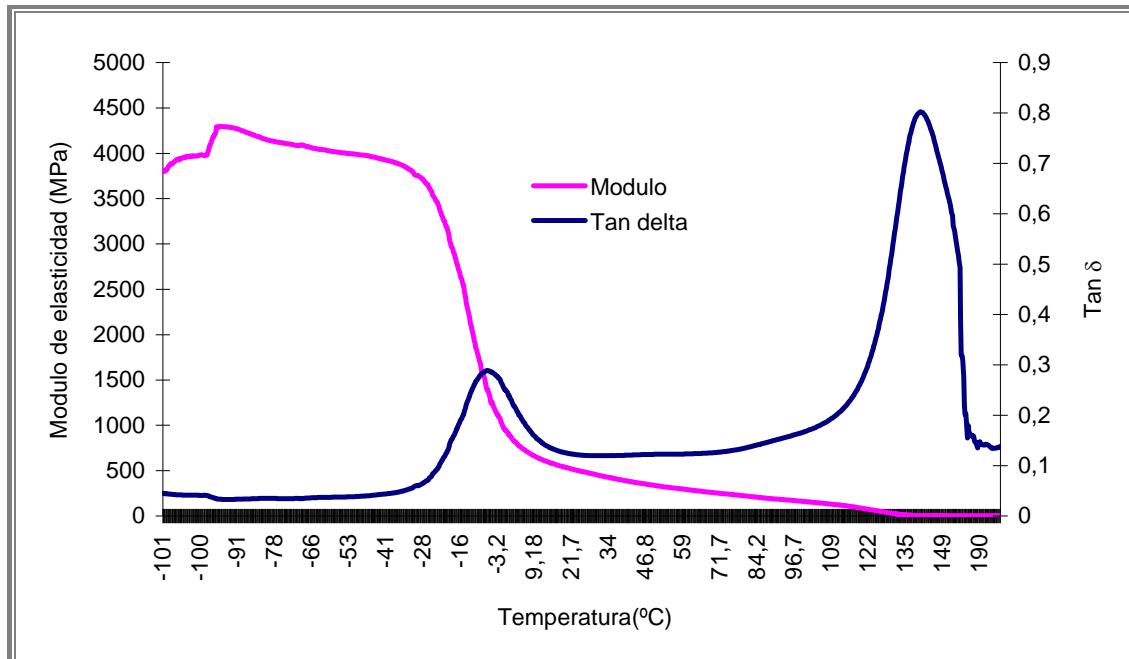
**Figura 3.29** Módulo de almacenamiento y  $\text{Tan } \delta$  delta para una IPN de 95PMMA/5SiO<sub>2</sub> % en peso con 0.5% de BPO.



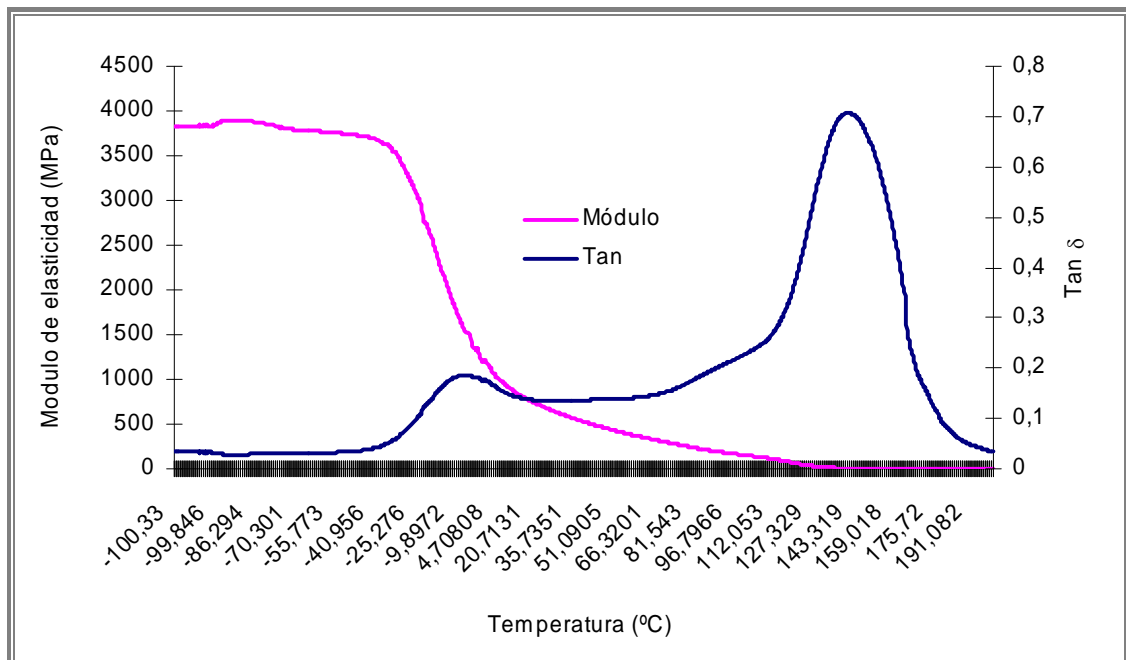
**Figura 3.30** Módulo de almacenamiento y  $\text{Tan } \delta$  delta para una IPN de 90PMMA/10SiO<sub>2</sub> % en peso con 0.5% de BPO.

Los estudios de FTIR mostraron la presencia de grupos silanol, puesto que los espectros muestran bandas de significativa intensidad afectando en el módulo de elasticidad de los materiales híbridos ternarios con y sin agentes acoplantes. Las figuras 3.31 y 3.32 muestran los módulos de almacenamiento y  $\text{Tan } \delta$  de los sistemas híbridos ternarios. En la figura 3.31 se observan dos transiciones la primera a  $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$  atribuidas al PU y la segunda a  $141\text{ }^{\circ}\text{C}$  del PMMA lo cual nos indica que se formó una IPN en donde la transición de la sílica no es posible determinarla lo que puede suponerse que está reaccionando con ambas redes. Por otro lado, la figura 3.32 refleja una disminución mínima en el módulo de elasticidad, sin embargo las dos transiciones que presenta el material muestra la separación de fases existente, la primera de ellas corresponde al PU a  $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$  y la segunda asignada al PMMA a  $141\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sin embargo la disminución del pico atribuido a la transición del PU disminuye al incluir dentro de la formulación del sistema híbrido ternario los agentes acoplantes y consecuentemente la separación de fases que se presenta en los materiales, lo cual puede atribuirse a que el IPTS y el TSMA están generando un mejor entrecruzamiento del material, esto se corrobora con los infrarrojos puesto que las IPN's sintetizadas con IPTS y TSMA disminuyen la intensidad de las bandas del silanol. No obstante, la existencia de grupos residuales, interfieren en los módulos de almacenamiento de las IPN's ocasionado que no se forme una completa red de  $\text{SiO}_2$ .

La morfología y miscibilidad de los componentes afectan grandemente en las propiedades mecánicas de los materiales finales. Dos picos separados del factor de pérdida ( $\text{Tan } \delta$ ) indican una inmiscibilidad del sistema, además la altura de los picos indica una mejor continuidad de fase en la mezcla del polímero, si el material exhibe un pico mas alto, representa la fase más continua; considerando que dos picos de la misma altura, quizás resulte una fase dual mas continua, Hourston (1998).



**Figura 3.31** Módulo de almacenamiento y Tan  $\delta$  para una IPN de 45PU/45PMMA/10SiO<sub>2</sub> % en peso con 0.5% de BPO y 1.5% de DBTL

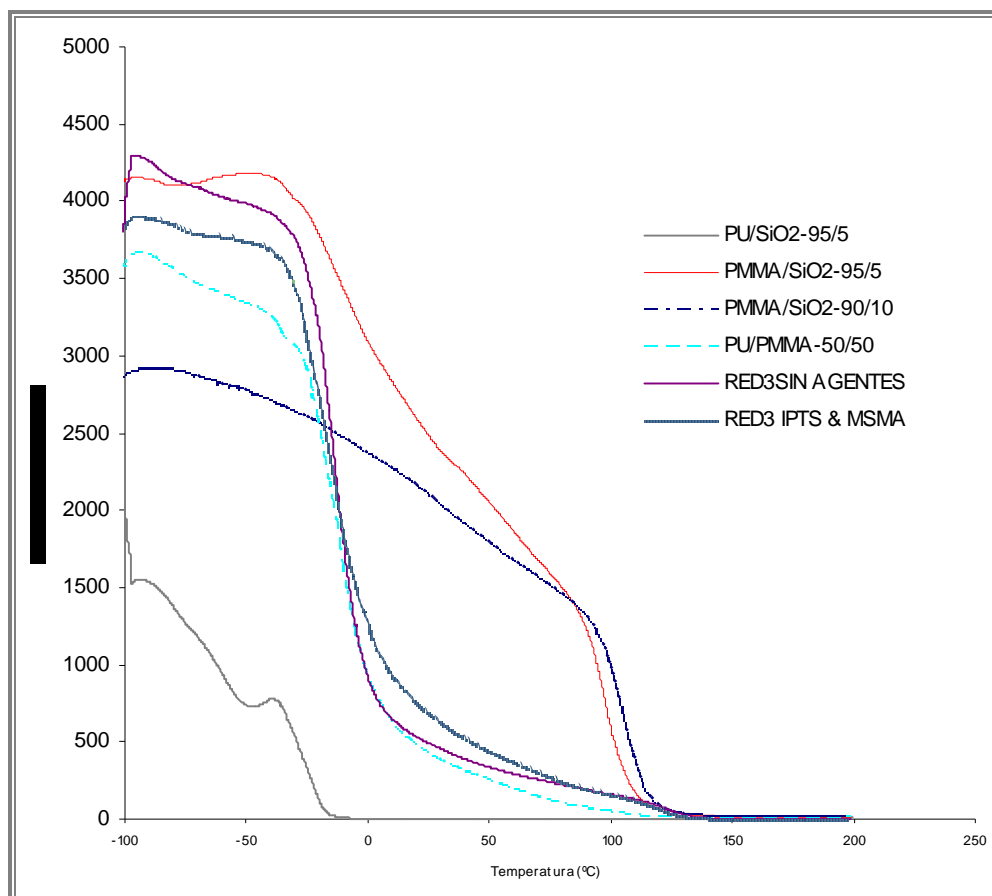


**Figura 3.32** Módulo de almacenamiento y Tan  $\delta$  para una IPN de 41PU/41PMMA/10SiO<sub>2</sub> y 4% en peso de IPTS-TSMA.

La figura 3.33 muestra los módulos de elasticidad de los materiales obtenidos y se puede observar que el uso de la red inorgánica dentro de un sistema orgánico afecta significativamente; al aumentar la cantidad de inorgánico en el material se produce mayor cantidad de silanol, que interviene en la formación de una red completa de sílica y la estabilidad térmica, generando un mal entrecruzamiento y por siguiente el material no está siendo reforzada como se esperaba. Además, los espectros infrarrojos revelaron la existencia de grupos no deseados en la red, que son el resultado de la naturaleza del PU y del proceso sol-gel, afectando al entrecruzamiento de la misma. Los picos más altos de la  $\text{Tan } \delta$  revelan la existencia de una fase mejor definida en la red y los materiales existentes dentro de la IPN, lo que hace pensar que la sílica está reaccionando con el PU y el PMMA y no es posible determinar la transición de la red inorgánica.

Si se compara el módulo de almacenamiento en los diferentes materiales analizados (figura 3.33), se puede observar que la IPN que presenta mayor valor son las concentraciones de 95PMMA/5SiO<sub>2</sub> y la red de PU/PMAA/SiO<sub>2</sub> sin agentes acoplantes. Esto se atribuye al hecho que los grupos residuales (Si-OH) afectan la reticulación del sistema puesto a medida que se aumenta la concentración de TEOS en la formulación se generan mayor porcentaje de silanol residual que no fue posible cuantificar; además, la estructura del polioliol, los agentes acoplantes y reacciones secundarias podrían afectar las propiedades mecánicas desfavorablemente.

El módulo de almacenamiento mide la resistencia de un material a la deformación cuando se aplica una fuerza externa. Se observa que la mayoría de los materiales presenta una pérdida muy rápida en el módulo de almacenamiento; las muestras de PMMA/SiO<sub>2</sub>, no tienen este comportamiento, puesto que ocurre en mayores rangos de temperatura, asociándolo con la relajación del material de los grupos isocianatos (NCO), OH's (polioliol, silanol) y TEOS no reaccionado en el material que no fue posible cuantificar.

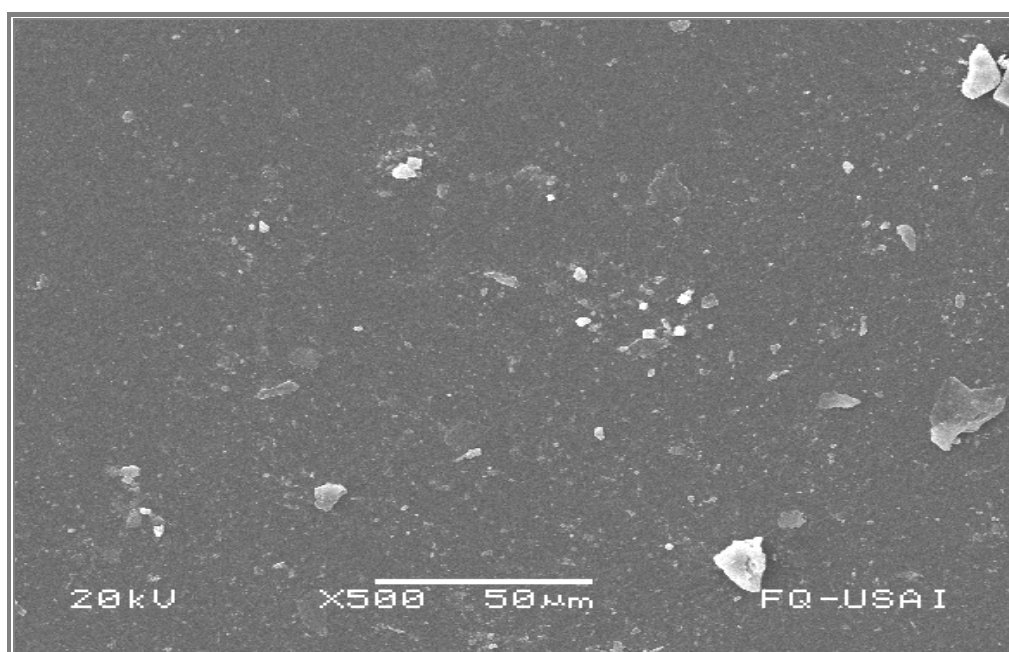


**Figura 3.33** Módulo de almacenamiento y Tan  $\delta$  para IPN's binarias y ternarias híbridas .

### 3.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido ayuda a determinar las estructuras cristalinas, huecos en la matriz polimérica, la morfología de las fracturas y aglomerados. Los parámetros más importantes que determinan la morfología de una IPN son, en primera instancia, la separación de fase y por otro lado, el enmarañamiento físico entre los dos sistemas (Chenal, 2002). La evidente separación de fase está ligada a la movilidad de las cadenas macromolecular y a la viscosidad del medio de reacción. A partir del momento en donde uno de los dos sistemas alcanza su punto de gelación, la separación de fase se confina y el tamaño

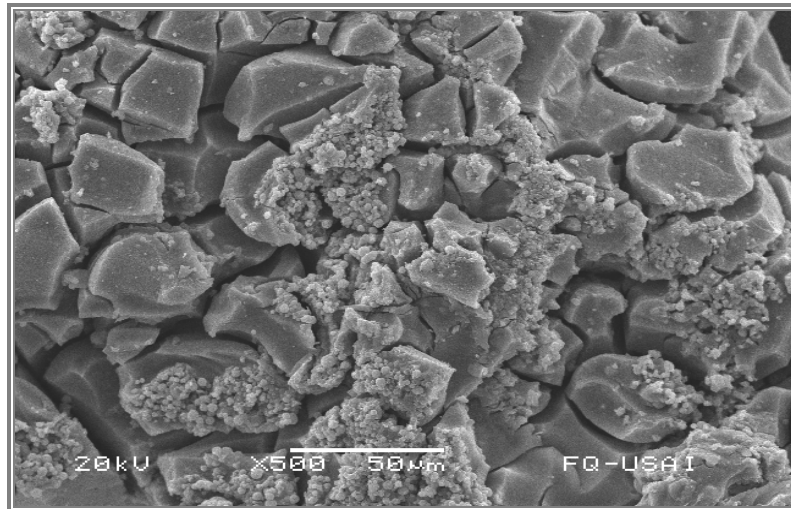
de los dominios va en aumento. Cuando el segundo sistema ha gelificado, la separación de fases se detiene. La figura 3.34, representa la micrografía de la red de PU/PMMA con una relación equimolar (50/50). Los materiales finales obtenidos son transparentes y no presentan separaciones de fase. No obstante, la micrografía muestra pequeñas partículas blancas que pueden atribuirse a la formación de óxido de silicio.



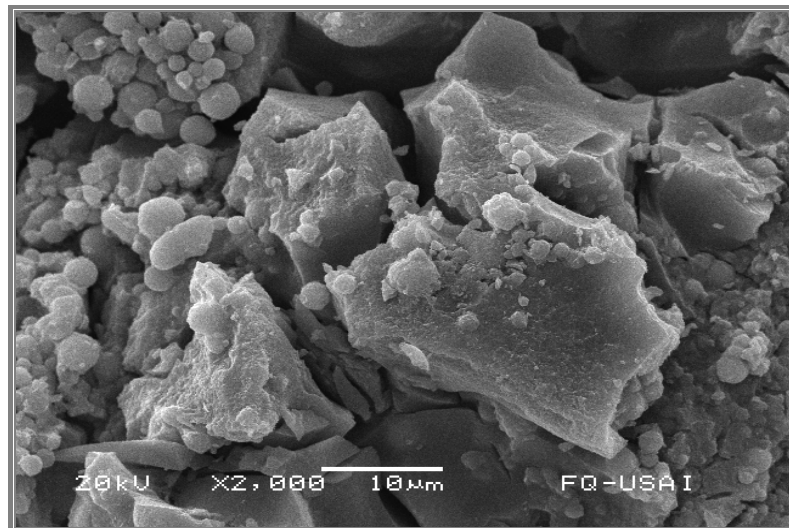
**Figura 3.34** SEM de la red 50PU/50PMMA % en peso a X500.

En la figura 3.35 se observan las micrografías de la red de sílica a diferentes acercamientos, obtenida mediante el método sol-gel, a una temperatura de 60 °C en baño maría, simulando las condiciones de reacción de las redes orgánicas. Los cristallitos obtenidos muestran una estructura no homogénea.

Los diferentes acercamientos permiten ver que las micropartículas esféricas están adheridas en la superficie de los cristallitos. Esto puede ser atribuido a porciones de prepolímero Si-OH como se mostró en los estudios de FTIR.



a)



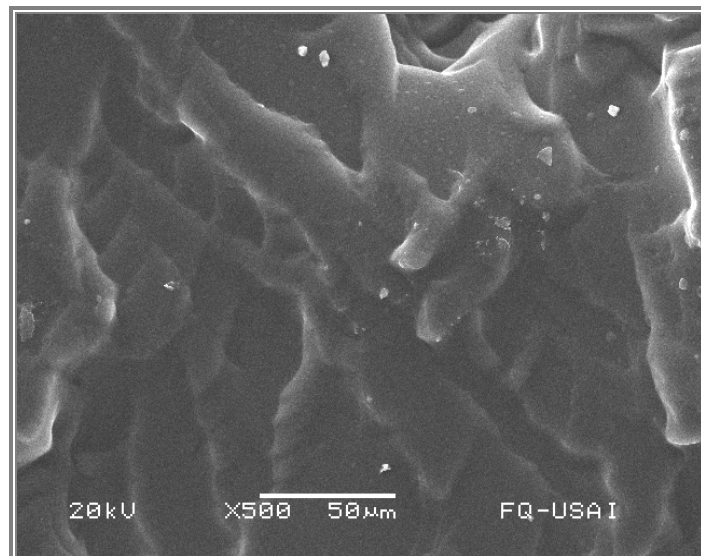
b)

**Figura 3.35** SEM de la red de sílica obtenida por el proceso sol-gel. (a)X500 y (b) X2000.

La morfología de las IPN's de PU/SiO<sub>2</sub> en diferentes concentraciones 95/5 y 90/10, se muestran en las micrografías de la figura 3.36 a) y b). Es notoria la separación de fases que ocurre a nivel microscópico del sistema PU y la sílica; se pueden observar algunas manchas esféricas que pueden atribuirse a monómero sin reaccionar, aglomerados de pequeñas cantidades de iniciador no homogenizado correctamente o impurezas del medio. Las regiones blancas son atribuidas a la sílica



formada en el medio aunque la falta de miscibilidad de los materiales genera la separación de fases y el grado de conversión que alcanza mediante el proceso sol-gel fue poco. No obstante, las reacciones secundarias que se llevan a cabo en el PU y las que se producen en la polimerización de la sílica, afectaron el entrecruzamiento del sistema binario y las propiedades mecánicas.



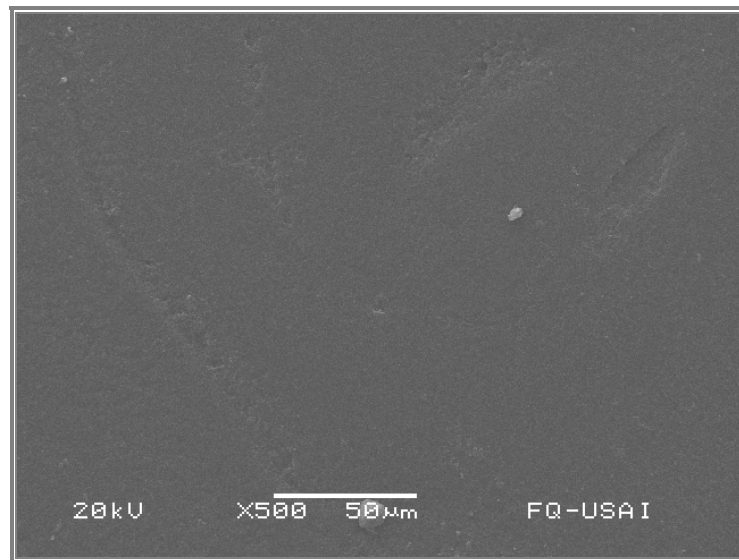
a)



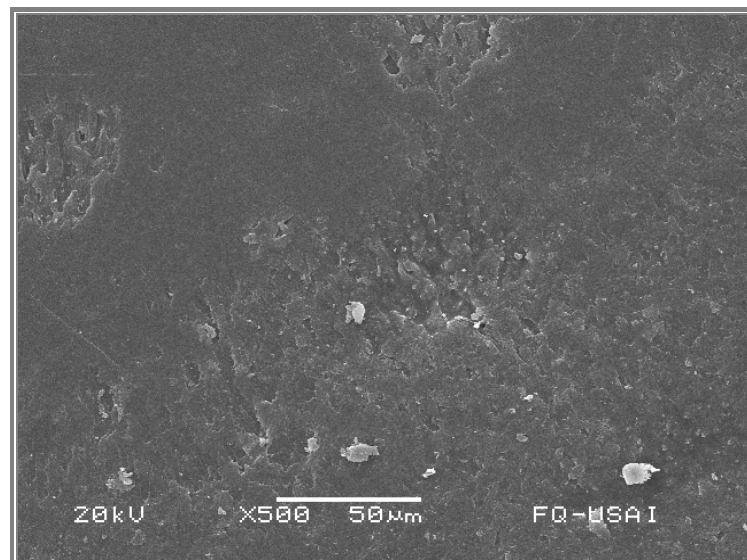
(b)

**Figura 3.36** Micrografías de la red de PU/SiO<sub>2</sub>: (a) 95/5 y (b) 90/10 a X500.

En la figura 3.37 se observan las micrografías de las IPN's de PMMA/SiO<sub>2</sub> cuyas relaciones son a) 95/5 y b) 90/10. La figura 3.37 a) muestra una superficie mas homogénea en comparación con la figura 3.37 b) tiene regiones blancas atribuidas a la red de sílica puesto que a mayor concentración de ésta, la superficie del material presentaba huecos que a nivel macroscópico no se detectaron.



(a)



(b)

**Figura 3.37** Micrografías de la red de PMMA/SiO<sub>2</sub>: (a) 95/5 y (b) 90/10 a X500.

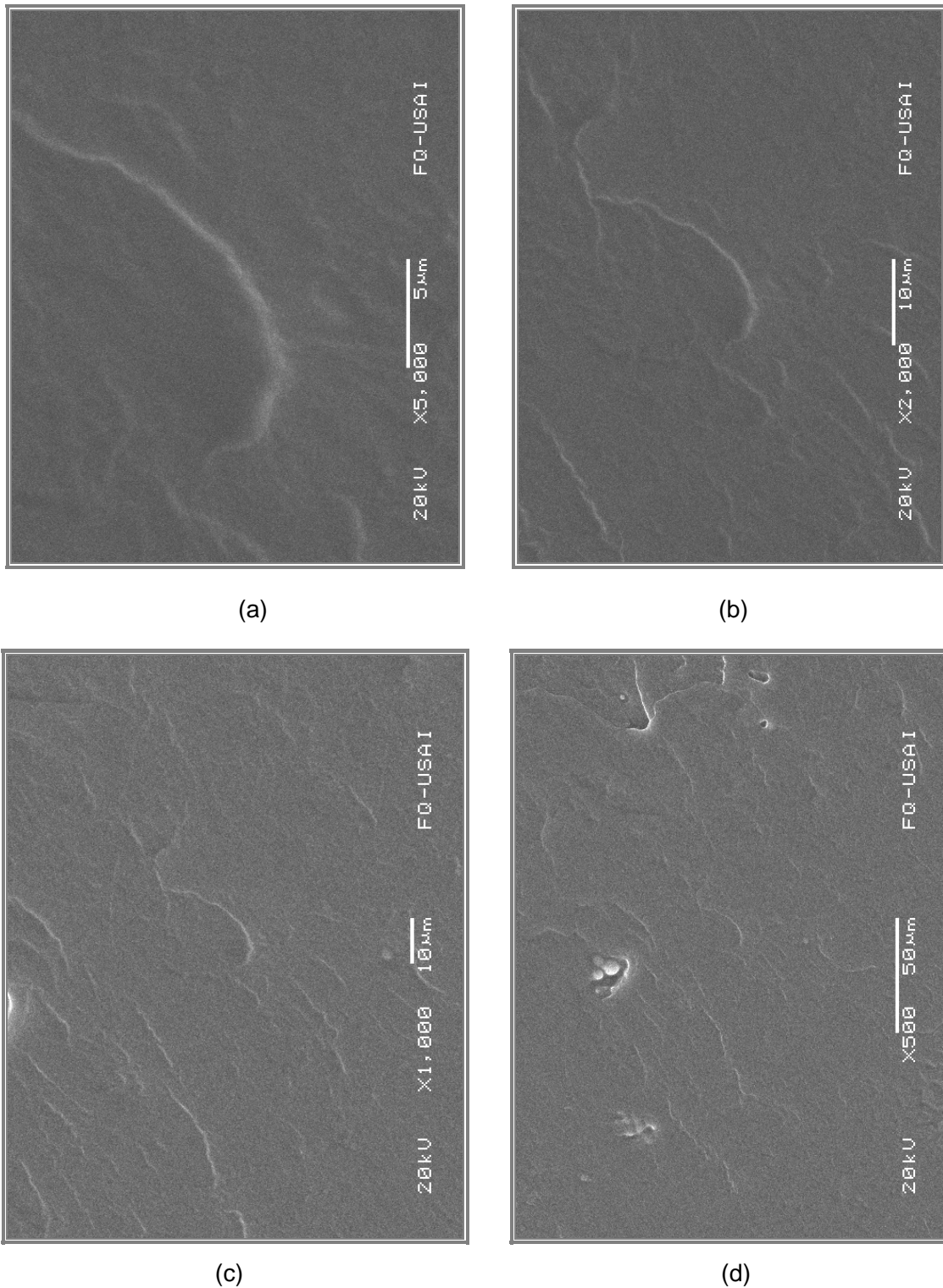
Finalmente, las figuras 3.38 y 3.39 muestran la morfología de la superficie de las redes ternarias que presentan mayor homogeneidad, pero el uso de agentes acoplantes proporcionan al material una morfología más homogénea lo cual se reflejó en los gráficos de la  $\tan \delta$  de la sección anterior, generando una disminución significativa en los valores de la misma.

Las figuras 3.38 a), b), c) y d) para el sistema con 10% en peso de TEOS sin agentes acoplantes se observa una morfología continua en la muestra, lo cual indica que no hay separación de fases. No obstante, se aprecian algunas regiones blancas que pueden ser atribuidas a partículas de PMMA o reacciones secundarias existentes entre los precursores de las redes.

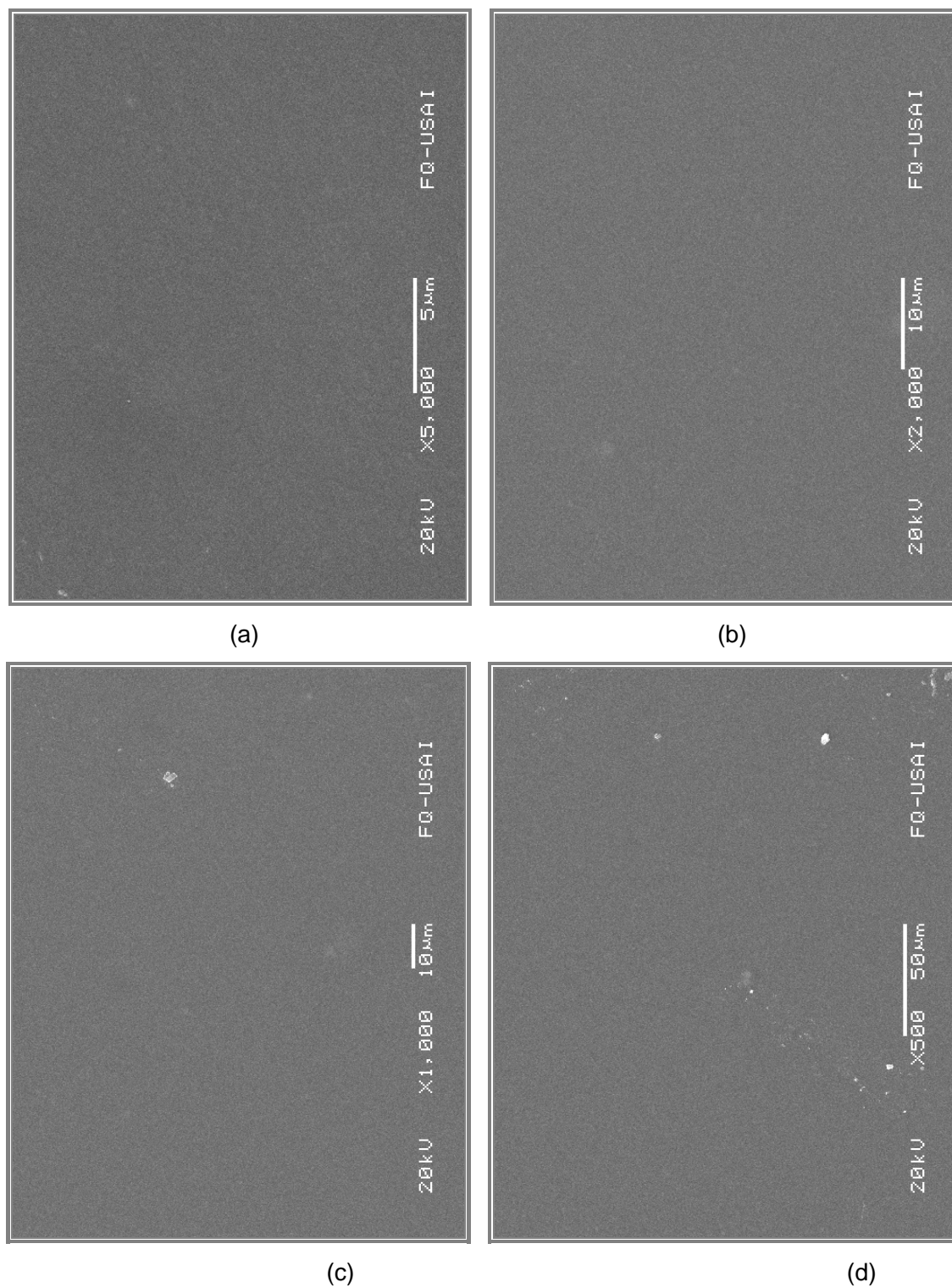
Por otro lado, las micrografías 3.39 a), b), c) y d) para el sistema PU/PMMA/SiO<sub>2</sub> que contiene 10% en peso de TEOS y 4% de IPTS y MSMA se observan diferentes acercamientos del sistema en donde no aprecian separaciones de fase. Esto se debe a que los agentes acoplantes aumentan la homogeneidad del sistema, dando lugar a la formación de enlaces covalentes impide la separación de fases macroscópica entre las redes orgánicas e inorgánicas. Los materiales finales presentaron una gran transparencia.

Las redes híbridas obtenidas fueron ópticamente transparentes y el uso de agentes acoplantes mejoró la homogeneidad de las IPN's. No obstante las propiedades mecánicas de la misma no presentaron un aumento en el módulo de elasticidad como se esperaba debido a que los productos secundarios ocasionaron que se formara una red parcial de sílica y no en su totalidad.

El uso de la técnica SEM proporciona información acerca de la homogeneidad de la muestra así como la morfología de la superficie, mostrando que con el uso de agentes acoplantes proporciona mayor homogeneidad a la superficie de la IPN mejorando la estabilidad térmica del sistema.



**Figura 3.38** Micrografías de la red de PU/PMMA/SiO<sub>2</sub> sin agentes  
(a) X5000, (b) X2000, (c) X1000 y (d) X500.



**Figura 3.39** Micrografías de la red de PU/PMMA/SiO<sub>2</sub> con pIPTS y MSMA: (a) X5000, (b) X2000, (c) X1000 y (d) X500.

## CONCLUSIONES

- ✚ La realización de las redes binarias, determinaron los tiempos y condiciones de reacción para la síntesis del sistema ternario, en donde los factores ambientales afectaron en la obtención de algunas de ellas.
- ✚ En los estudios de FTIR se observaron los grupos representativos de cada sistema, en donde la aparición de diversas bandas atribuidas al silanol (Si-OH) nos indican que no se obtuvo una conversión completa sino parcial de sílica. Los grupos característicos de los sistemas individuales (SiO<sub>2</sub>), binarios y ternarios de cada red fueron determinados mediante esta técnica.
- ✚ Los termogramas reflejaron la degradación térmica de las redes binarias principalmente en el rango de los 370 y 650° C, en donde se llevaron a cabo las más importantes pérdidas de peso del sistema. Esto pudo generarse por reacciones secundarias tales como poliurea, silanoles o TEOS prepolimerizado que no fue posible cuantificar.
- ✚ El TGA de las muestras de PU/SiO<sub>2</sub> y PMMA/SiO<sub>2</sub> revelaron la poca concentración de sílica obtenida dentro del sistema orgánico; aunque la cantidad de sílica formada en el sistema binario fue poca, la estabilidad térmica de dicho sistema si presentó importantes cambios.
- ✚ Las pruebas realizadas a las IPN's ternarias, revelaron que al incorporar las tres redes en un solo sistema, repercuten en cuatro puntos importantes: 1) formación de productos secundarios, 2) la estabilidad térmica de los materiales, 3) homogeneidad de los sistemas y 4) propiedades mecánicas.
- ✚ El análisis dinámico-mecánico mostró desplazamientos en los valores de T<sub>g</sub> para el PU y PMMA en comparación con valores teóricos y experimentales reportados por algunos autores en donde han sido usadas cargas inorgánicas. La formación de la red de sílica *in situ* en el sistema orgánico influyó en dichos

desplazamientos. Los picos mas altos que presentan los valores de Tan delta obtenidos de las IPN's nos indica que es la fase mejor definida.

- ✚ El uso de IPTS y MSMA funcionalizan la IPN ternaria, disminuyendo la intensidad de los picos en la Tan delta, lo cual indica que se tiene mayor compatibilidad en la red híbrida; aunque en el espectro infrarrojo de la muestra se observa un pico atribuido a la poliurea, la IPN es muy transparente.
- ✚ Mediante SEM se mostró la superficie de los materiales, las cuales nos indican que para los sistemas binarios hay separaciones de fase. Este comportamiento se atribuye a la falta de miscibilidad en los constituyentes de la red. Por otro lado, las redes ternarias con y sin agentes observadas mediante no presentan separaciones de fase, lo cual brindó al material mayor homogeneidad y transparencia.
- ✚ La cantidad máxima de TEOS utilizado para la obtención de la red de sílica en la red orgánica fue de 10% esperando obtener un valor semejante en el termograma. En las redes binarias de PU/SiO<sub>2</sub> se obtuvo un peso residual de sílica de 3,4 y 5% en cambio la red de PMMA/SiO<sub>2</sub> presentó valores mas bajos a lo esperado 2, 3 y 4%, lo cual se debió a que se formaron cantidades considerables de silanol que no fue posible cuantificar.
- ✚ La funcionalización de la red ternaria mejoró la formación de sílica, generando enlaces covalentes, entre las fases de los polímeros orgánicos y la parte inorgánica, puesto que el valor del peso residual en dicho sistema fue de 9.75% muy cercano la valor esperado. Por el contrario, la IPN PU/PMMA/SiO<sub>2</sub> sin gentes acoplantes el valor en peso residual de sílice es cercano al 7%.
- ✚ Finalmente, las pruebas mecánicas demostraron que al incorporar mayor cantidad de TEOS al sistema estas presentaran un bajo modulo de almacenamiento, mayor separación de fases.

- ▀ Las pruebas dinámico-mecánicas determinaron los valores de  $T_g$  de los sistemas binarios y ternarios y se observó un desplazamiento de los valores de las  $T_g$  comparados con los reportados teóricamente cercanos a los 50 °C para el PU y 130 °C del PMMA, y las bandas a predicen la formación del sistema ternario.
- ▀ La síntesis de IPN's híbridas se realizó de manera satisfactoria, obteniendo redes translúcidas y transparentes. Con este trabajo se esperaba que la red inorgánica y los agentes acoplantes funcionalizaron las redes y proporcionaran mayor estabilidad térmica y un aumento en el módulo de almacenamiento. Sin embargo, se determinó que a medida que aumenta la concentración de sílica en el material la estabilidad térmica si mejora pero el módulo de almacenamiento no. Lo anterior se atribuye a que existen inconvenientes para que la red inorgánica pueda formarse correctamente generados por impedimentos de la estructura orgánica y los enlaces covalentes entre redes lo cual se corroboró con las pruebas de FTIR y el porcentaje bajo (9%) del peso residual a más de 650° C determinado por las pruebas de TGA.



## ANEXOS

Para la mejor comprensión de términos manejados en este trabajo, se presenta una explicación mas detallada de algunas palabras claves del sistema PU/PMMA/SiO<sub>2</sub>

- **Agentes acoplantes:** también llamados de entrecruzamiento. Son sustancias químicas que contienen dos grupos funcionales en una molécula generando enlaces covalentes entre los sistemas orgánico / inorgánico.
- **Alcóxido:** también llamados alcoholatos, son compuestos del tipo ROM, siendo R un grupo alquilo, O un átomo de oxígeno y M un ion metálico u otro tipo de catión (TEOS).
- **Baño ultrasónico:** consiste en un equipo que genera movimientos ondulatorios constates. Este fue empleado para generar la remoción de las moléculas de CO<sub>2</sub> en las IPN's como resultado de las reacciones del PU. Su uso fue muy importante puesto que los materiales finales no reflejaron la existencia de las mismas.
- **Composito:** es un material constituido por dos o más componentes, los realizados en este trabajo son llamados híbridos por su origen.
- **In situ:** Es el método en el cual se lleva a cabo la reacción de todos los monómeros en donde son agregados a un mismo tiempo. El orden que se sigue depende de de la velocidad de reacción de cada una de las redes.
- **IPN's:** Redes Poliméricas Interpenetradas, pos sus siglas en inglés.
- **Precursor:** Es la sustancia utilizada para obtener la red inorgánica SiO<sub>2</sub>. En este caso, es un alcóxido llamado tetraetoxisilano o tetraetilortosilicato (TEOS).

- **SiO<sub>2</sub>:** Es la red inorgánica que se ha sintetizado mediante el proceso sol-gel. Esta red no actúa como sino como una tercera red interconectada con dos redes orgánicas cuya finalidad es mejorar la estabilidad térmica y aumentar las propiedades mecánicas de las mimas
- **Sistemas híbridos ternarios:** Es la IPN sintetizada con tres redes diferentes en este caso son el PU, PMMA y Sílica a partir de TEOS, para generar una sola red unida mediante enlaces covalentes.

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Babonneau, F., Sanchez C., "Stratégies de Synthèse des Matériaux Hybrides", ed. Masson, Paris, 1996, p. 33-55.
- Bonilla, M., G. A., Tesis de doctorado: "Réseaux Hybrides Interpénétrés", Instituto Charles Sadron, Estrasburgo, Francia, 2005
- Brown, T. L., LeMay H. E, Bursten, B. E. "Química la ciencia central", Prentice Hall Hispanoamericana S.A, 1998, p. 907-909.
- Chenal, J.M., Tesis de doctorado: "De l'importance des conditions de synthèse sur la modification de l'interphase d'un système interpénétré de deux polymères réticulés", Estrasburgo, Francia, 2002.
- De la Torre, R., Jaime, P., Artículo: "Diseño, Caracterización Y Aplicación De Nuevos Materiales Híbridos Para Películas, Recubrimientos Y Sólidos Porosos", Universidad de Chile, 2005.
- Derrough, S., Tesis de doctorado: "Réseaux polymères Interpénétrés a gradient d'indice de réfraction", Instituto Charles Sadron, Estrasburgo, Francia, 1993.
- Djomo, H., Tesis de doctorado: "Réseaux polymers interpénétrés à base de polyuréthane et de polyméthacrylate de méthyle: Synthèse, caractérisation, propriétés", Instituto Charles Sadron, Estrasburgo, Francia, 1982.
- Gómez, J.M.A., Armenta, R.J.L., Mendoza, M.A.M, Robledo, M.J.G., Díaz, Z.N.P, Terres, R.E., "Degradación térmica y enzimática de redes poliméricas interpenetradas", Revista Iberoamericana de Polímeros, vol. 8(5), 2007, p. 363-373.
- González, J., Pérez, J.F., "Vidrios SiO<sub>2</sub> nanocompuestos preparados por sol-gel", Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío, Vol. 11, 2000, 1-16.
- Hahn, W., "Polyurethane Handbook", 2ed., Hanser, Munich, 1985,11-16, 33-37, 55-56, 65-69.
- He, X., Widmaier, J. M., Meyer, G. C., Artículo: "Kinetics Of Phase Separation in Polyurethane /Polystyrene Semi-1 Interpenetrating Polymer Networks. 1.Light Transmission Studies", Polymer International, Vol. 32, 1993, 289-293.
- He, X., Widmaier, J. M., Meyer, G. C., Artículo: "2.Microscopy Observations and Theoretical Approach", Polymer International, Vol. 32, 1993, 295-301.

- Hourston, D.J., Schäfer, F.U., Bates, J.S., Gradwell, M.H., Artículo: "TMXDI-Based Poly(ether Urethane)/Polystyrene Interpenetrating Polymer Networks: 1. Morphology And Thermal Properties", Polymer, Vol. 39,1998, 3311-3320.
- Hourston, D.J., Schäfer, F.U., Gradwell, M.H., Song, M., " 2. T<sub>g</sub> Behavior, Mechanical And Modulus-Composition Studies", Polymer, Vol. 39, 1998, 5609-5617
- Kricheldorf, H.R., "Silicon in polymer synthesis: Polymerizations on Silica or Silicate Surfaces", ed. Springer, Alemania, 1996, 58-59.
- Kricheldorf, H.R., "Coupling Agents: Introducción y Síntesis on Silica or Silicate Surfaces", ed. Springer, Alemania, 1996, 404-406.
- Klempner, D., "Advances in Interpenetrating Polymer Networks", Ed. Lancaster-Basel, 1989, 1-2.
- Kumar, H., Kumar, A., Siddaramaiah, Artículo: "Physico - Mechanical, Thermal And Morphological Behaviour Of Polyurethane / Poly(Methyl Methacrylate) Semi-Interpenetrating Polymer Networks", Elsevier, Vol.91, 2006,1097-1104.
- Liang, J. L., Liu, H. T., Ku, W. H., Wang, G. M., "Advances in Interpenetrating Polymer Networks", 1989, ed. Advisory Board, USA, p. 2, vol. 1.
- Lipatov, Y. S., "Microphase separation in Interpenetrating Polymer Network and their viscoelasticity", 1979, ed. Advisory Board, USA, p. 261, vol. 1.
- Mammeri, F., Rozes, L., Le Bourhis, E. Sanchez, C., Artículo: "Elaboration and Mechanical Characterization Of Nanocomposites Thin Films: Part II. Correlation Between Structure and Mechanical Properties of SiO<sub>2</sub>-PMMA Hybrid Materials", Elsevier, Vol.26, 2006, 267-272.
- Maï, C., Gerard, J.F., "Applications des matériaux hybrides aux revêtements fonctionnels", ed. Masson, Paris, 1996, p. 91-92.
- Mazo, P. C., Restrepo, G., Estenoz, D. "Síntesis y caracterización de espumas de Poliuretano utilizando aceites vegetales: XIV Congreso colombiano de química" Armenia-Quindío, mayo 2006.
- Odian, G., Libro: "Principles of Polymerization", 3a. ed., Ed. John Wiley and Sons, Inc. New York, 1993, 212-213, 311-312, 518.
- Oertel, G., Polyurethane Hand book, 2ed., Hanser, Munich, 1985,11-16, 33-37, 55-56, 65-69.
- Olvera, I.V., "Estudio comparativo de una red polimérica interpenetrada a partir de PU-Almidón y metilmetacrilato", 2003, p. 44-72.

- 
- Olvera, I.V., Armenta, R.J.L., Antonio, C.R.C., Mendoza, M.A.M, artículo: "Comportamiento térmico de IPN's de PU / PMMA modificados con cargas inorgánicas", Revista Iberoamericana de Polímeros, vol. 8(4), 2007, p. 313-322
  - Pascault, J.P., "Híbridos y polímeros Orgánicos-inorgánicos", ed. Masson, Paris, 1996, p. 59-63
  - Pretsch, E., Cler, T., SEibl, J., Simon, "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos", Alambra Longman, España, 1996, claves I.5 - I.250.
  - Rodrigues, D.E., Risch, B.G., Wilkes, G.L., Artículo: "Phase Separation Behaviour Of Silicate Phases Grown in poly(methyl methacrylate) by a Sol-Gel Process", Chem. Mater. Vol.9,1997, 2709-2719.
  - Sanchez C., "Les Matériaux Hybrides: Définition et Classification", Ed. Masson, Paris, 1996, 27-31.
  - Sanchez C., "Matériaux Hybrides : Introduction in Matériaux Hybrides", Ed. Masson, Paris , 1996, p. 17-19.
  - Saunders, K.J., "Organic Polymer Chemistry", Chapman & Hall, 1a. ed., Londres, p. 135-40 , 387,388.
  - Sperling, L. H., "Advances in Interpenetrating Polymer Networks", 1989, ed. Advisory Board, USA, p. 1, vol. 1.
  - Sperling, L. H., Hu, R. "Polymer Blends Handbook", 2002, ed. Springer, p. 417-418.
  - Stevens, M.P., Libro: "Polymer Chemistry", primera edición, ed. Oxford University Press, New York, 1999, 10, 88,168, 169, 265-272.
  - Tabka, M.T., Tesis de doctorado: "Réseaux polymers interpénétrés in situ simultanés: Cinétique de formation et propriétés", Instituto Charles Sadron, Strasburgo, Francia, 1990.
  - Tan, P., Xie, H., "Advances in interpenetrating polymer networks", (1984), ed. Advisory Board, USA, vol. 1 p. 2.
  - Todor, D. N., "Thermal Analysis of Minerals", 1976, ed. Abacus Press, p. 187-218
  - Velázquez, G., Martín, M.O, "Cuantificación por IR de agua directamente unida a una matriz polimérica", Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío, 11,2000, 24-31.

- Widmaier, J.M., Meyer, G.C., “Chemical aspects in the formation of interpenetrating Polymer Networks” (1987), ed. Advisory Board, USA, p155, vol.1.
- Wingrove, A. S., Caret, R. L. “ Química orgánica: espectroscopía infrarroja”, 1981, p 559-571.

#### Consultas en internet:

- 🌐 <http://www.pslc.ws/macrog/mpm/analysis/ipns.htm>
- 🌐 <http://astromania.deyave.com/saladelectura/ESPECTROSCOPIAINFRARROJA.doc>
- 🌐 <http://www.fis.cinvestav.mx>
- 🌐 <http://quimica.ugto.mx/revista/6/alcoxidos.htm>
- 🌐 <http://www.eis.uva.es/~macromol/curso03-04/PMAM/aplicaciones.htm>
- 🌐 <http://www.pslc.ws/macrog/mpm/ipn/types.htm>
- 🌐 <http://www.groshea.com>
- 🌐 <http://www2.uca.es/grup-invest/geles/paginas/intro.html>
- 🌐 <http://www.jorplast.com.br/cbipep/cbip5ep.html>
- 🌐 [http://server.scharlau.com/Scharlau/MSDS/es/PE0160\\_ES.pdf](http://server.scharlau.com/Scharlau/MSDS/es/PE0160_ES.pdf)
- 🌐 <http://www2.udec.cl/sqrt/fich/ACETATO.htm>
- 🌐 <http://www.textoscientificos.com/quimica/isocianatos/propiedades>
- 🌐 [http://www.pacesa.es/img/intranet/situacionpur\\_pir.pdf](http://www.pacesa.es/img/intranet/situacionpur_pir.pdf)