

PERSPECTIVAS Y USO DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS EN EL MEJORAMIENTO DE MATERIALES REFORZADOS POLIMÉRICOS

J. Vega-Baudrit^{1,2*}, M. Sibaja-Ballester², J.M. Martín Martínez³, M. Porras²

1) Laboratorio Nacional de Nanotecnología LANOTEC, CeNAT, San José, Costa Rica, *correo electrónico: jvegab@hotmail.com

2) Laboratorio de Polímeros POLIUNA, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica

3) Laboratorio de Adhesión y Adhesivos, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Alicante, España.

ABSTRACT

The aim of this paper is to study the effect of incorporating a hydrophilic fumed nanosilica in the formulation of polyurethane adhesives with different NCO/OH to improve its thermal, rheological and adhesive properties. Hydrophilic fumed silica was incorporated to polyurethane adhesives with different NCO/OH.

The hypothesis is that the degree of phase segregation of the polyurethane is affected by the presence of silica and the formation of hydrogen bonds. Therefore, there should be a variation of properties in polyurethanes in response to the presence of dispersed silica.

Key words: polyurethanes, nanomaterials, nanotechnology, silica, adhesives.

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es el estudio del efecto de la incorporación de una nanosílice pirogénica hidrófila, en la formulación de adhesivos de poliuretano con distinta relación NCO/OH para mejorar sus propiedades térmicas, reológicas y adhesivas.

Se incorporó una sílice pirogénica hidrófila a adhesivos de poliuretano con distinta relación NCO/OH. La hipótesis planteada supone que el grado de segregación de fases del poliuretano se afecta debido a la presencia de la sílice, así como la formación de enlaces de hidrógeno. Por lo tanto, debería existir una variación de propiedades en los poliuretanos como respuesta a la presencia de la sílice dispersada.

Palabras clave: poliuretanos, nanomateriales, nanotecnología, sílices, adhesivos.

INTRODUCCION

La estructura primaria de un poliuretano segmentado es producto de la composición química, tipo, peso molecular y distribución de segmentos duros y blandos, distribución de la longitud del bloque y del grado de ramificación. La estructura primaria determina la estructura secundaria y la orientación tridimensional de las cadenas, cristalinidad y, por lo tanto, la morfología de los poliuretanos. Tanto la estructura primaria como la secundaria contribuyen a las propiedades finales de los poliuretanos [3].

La estructura de los poliuretanos segmentados corresponde a copolímeros en bloque tipo (AB)_n constituida por segmentos o dominios blandos y duros. Los segmentos blandos pueden estar constituidos por cadenas del poliéster, y corresponden a la parte elastomérica del polímero. Poseen por lo general una temperatura de transición vítrea muy baja. Los segmentos duros están constituidos por el isocianato y el extendedor de la cadena. Presentan una estructura rígida, constituida básicamente por grupos uretano unidos a grupos aromáticos [1] y determinan la estructura del poliuretano.

El contenido en segmentos duros en un poliuretano termoplástico determina en gran medida la separación de fases del poliuretano y su estructura segmentada. Al aumentar su contenido, disminuye el peso molecular del poliuretano y su cristalinidad; el polímero presentará una mayor separación de fases, producto de la incompatibilidad con los segmentos blandos. Tanto las propiedades reológicas y mecánicas como las adhesivas, se ven afectadas [1]. Asimismo, se ha demostrado que un mayor contenido de segmentos blandos, aumenta el orden en la estructura del mismo, producto de las interacciones entre los segmentos blandos. Así, tanto las propiedades térmicas como viscoelásticas y de superficie se ven favorecidas [1].

Semsarzadeh y colaboradores [4] realizaron un estudio del efecto de la relación NCO/OH en poliuretanoisocianuratos en las propiedades termogravimétricas, medidas de espectroscopia FTIR-IR, medidas de densidad e hinchamiento. *Yongshang* y colaboradores [2, 7] han estudiado diferentes relaciones NCO/OH en redes de poliuretano con el fin de evaluar el efecto de la variación de dicha relación en la morfología y por lo tanto en las propiedades del poliuretano.

En este trabajo se estudiarán las propiedades de poliuretanos con distinto contenido de segmentos duros, al incorporar nanosílices pirogénicas hidrófilas. Para ello, se utilizará una nanosílice pirogénica hidrófila (HDK N20) y se prepararán poliuretanos con una relación de NCO/OH de 1,05, 1,15 y 1,25; es decir, se aumentará el contenido de segmentos duros en el poliuretano. De este modo se modificarán las interacciones entre los grupos silanol de la sílice pirogénica y las cadenas del poliuretano, aportando nuevas evidencias a la existencia de enlaces de hidrógeno entre ambos.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Síntesis de los poliuretanos. El sistema experimental utilizado para la preparación de los poliuretanos consistió de un reactor de vidrio encamisado. Para eliminar la humedad en el reactor durante el proceso de síntesis, fue necesario eliminar la humedad de los reactivos de partida.

La reacción de síntesis se llevó a cabo en dos pasos. La primera consistió en la obtención del prepolímero con grupos isocianato terminales.

La reacción de polimerización se detuvo en el instante en que el porcentaje de grupos isocianato libres en el prepolímero coincidió con el teórico.

Las cantidades utilizadas para la preparación de los poliuretanos con distintas relaciones NCO/OH se incluyen en la Tabla 1.

Tabla 1. Cantidades utilizadas para la preparación de poliuretano con distinta relación NCO/OH.

Reactivo	Poliuretano (NCO/OH)		
	1,05	1,15	1,25
	Cantidad ($\pm 0,05$ g)		
Poliadipato de 1,4-butanodiol - (F530)	300,00	300,00	300,00
1,4-butanodiol –(BDO)	0,55	1,66	2,77
difenilmetandiisocianato –(MDI)	32,27	35,36	38,42

Caracterización de los poliuretanos segmentados. Para la caracterización de los poliuretanos segmentados sintetizados, se utilizaron las técnicas de espectroscopia IR –FTIR (Nicolet), reometría de platos paralelos y calorimetría diferencial de barrido (DSC) (TA).

Obtención de los adhesivos de poliuretano. Para preparar los adhesivos de poliuretano en base solvente, se utilizó el poliuretano segmentado preparado. Las nanosílices fueron fabricadas por Wacker Chemie (Burghausen, Alemania). El tamaño nominal de partículas primarias es de 7 nm. De acuerdo con Wacker-Chemie, el área nominal de la superficie específica de todos los nanosílice es de 200 m²/g.

La preparación de las mezclas se llevó a cabo con butanona como disolvente, durante 2 horas a 2.000 rpm (20% peso de poliuretano y 2% peso de nanosílice). En la Tabla 2 se muestra la nomenclatura utilizada en este capítulo para los adhesivos de poliuretano que contienen sílices pirogénicas.

Tabla 2. Nomenclatura utilizada para los adhesivos de poliuretano que contienen sílices pirogénicas.

Relación NCO/OH	1,05	1,15	1,25
Adhesivo de poliuretano con sílice pirogénica	PU105	PU115	PU125

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los poliuretanos con distinta relación NCO/OH. Los poliuretanos sintetizados con distinta relación NCO/OH fueron caracterizados mediante espectroscopía IR-FTIR. En la Figura 1 y en la Tabla 3 se observan las principales señales características, así como sus respectivas asignaciones.

No se aprecian diferencias significativas entre los poliuretanos, excepto de una mayor intensidad de las bandas entre 900 y 1.300 cm⁻¹, la cual aumenta al hacerlo la relación NCO/OH.

Del mismo modo, no se observa la banda característica de los grupos isocianato (-NCO) cercana a 2.250 cm^{-1} , indicando que la reacción en la síntesis del poliuretano fue completa. Se observan las bandas a $3.346 - 3.440\text{ cm}^{-1}$, procedentes del estiramiento del grupo uretano. El primer pico es debido al estiramiento asimétrico debido al N-H libre, que no forma enlace de hidrógeno.

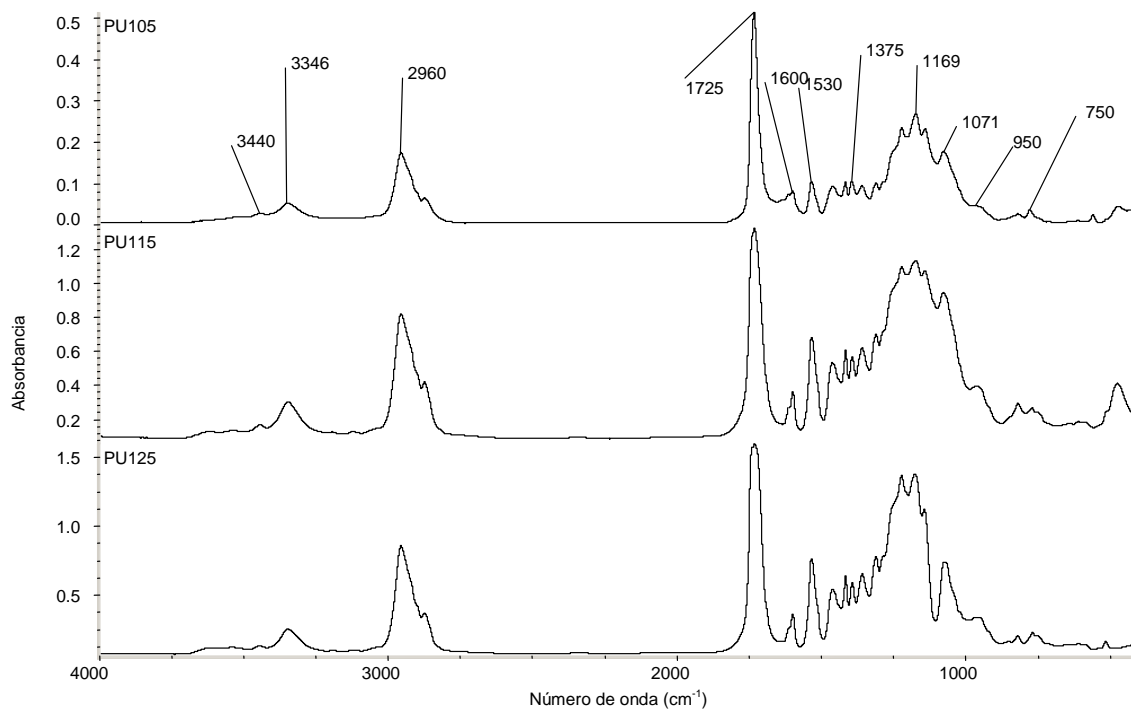


Figura 1. Espectros IR-FTIR de los poliuretanos con distinta relación NCO/OH.

A 1.725 cm^{-1} se observa la banda característica perteneciente al grupo carbonilo del grupo uretano. A 1.530 cm^{-1} la banda correspondiente al estiramiento CN del uretano, y cercana a 1.350 cm^{-1} se observa el pico relacionado con la tensión del grupo COC del poliéster utilizado en la síntesis.

En la Figura 2 se muestra una comparativa de las curvas calorimétricas (DSC) del segundo barrido correspondiente a las tres muestras de poliuretano, desde -80 hasta 80°C .

Tabla 3. Bandas IR de absorción características de los poliuretanos con distinta relación NCO/OH.

Frecuencia (cm ⁻¹)	Asignación	Tipo de vibración
3.440 – 3.345	N-H	Estiramiento del grupo uretano; el primer pico se debe al estiramiento asimétrico del N-H libre, el segundo se debe a N-H unidos por enlace de hidrógeno.
2.960	C-H	Tensión y estiramiento alifático
1.725	C=O	Tensión y estiramiento del grupo uretano.
1.600	C=C	Estiramiento en el plano del anillo aromático.
1.530	C-N N-H	Estiramiento, Flexión, interacciones de torcimiento entre el H y los orbitales π del anillo aromático.
1.520	C=N	Estiramiento, variable.
1.465, 1.375	C-H	Flexión del grupo -CH ₂ -.
950, 1.169, 1.300	C-O-C	Tensión.
750, 550	Aromático	Tensión y Flexión.

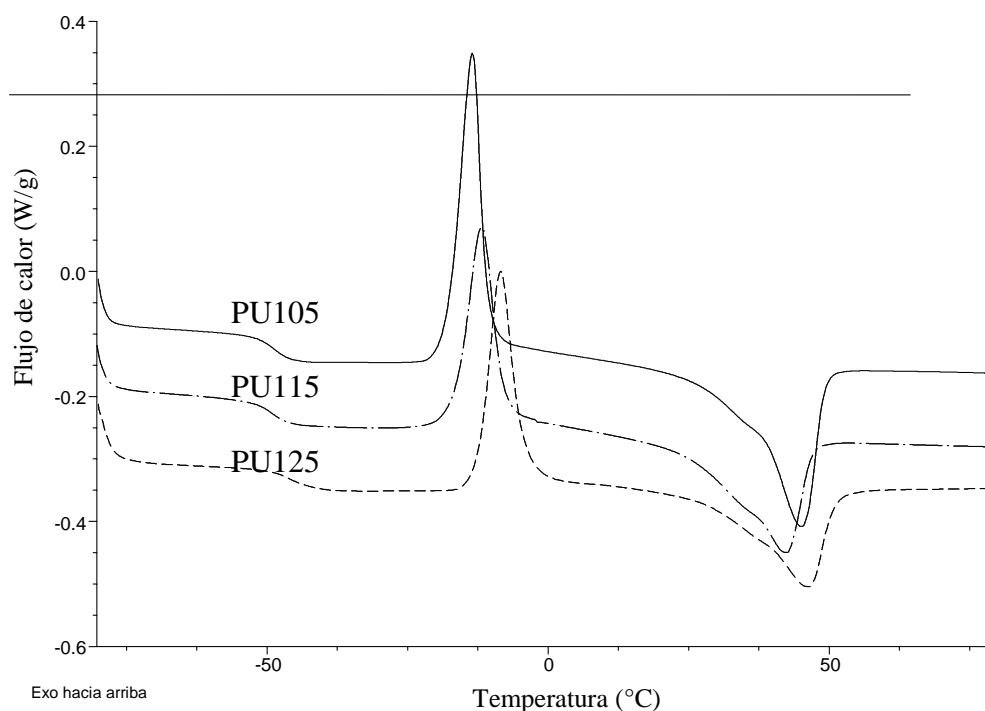


Figura 2. Curvas calorimétricas (DSC) de los poliuretanos con diferente relación NCO/OH. Barrido de temperaturas desde -80 hasta 80°C

La primera temperatura de transición vítrea (T_{g1}) está cercana a -48°C y se asocia a los segmentos blandos del poliuretano. Entre -8 y -13°C se observa la cristalización de los segmentos blandos, con una entalpía de cristalización situada entre -20 y -26 J/g. Asimismo, cercano a 46°C se observa la temperatura de fusión de los segmentos blandos, con una entalpía de fusión que ronda los 26 J/g. Finalmente, un segundo termograma DSC realizado hasta 300°C muestra una segunda

temperatura de transición vítrea (T_{g2}) cercana a 250°C, y que corresponde a los segmentos duros. En la Tabla 4 se resumen los principales resultados obtenidos.

Tabla 4. Resultados obtenidos mediante DSC para los poliuretanos con distinta relación NCO/OH.

<i>Parámetro</i>	<i>Valor obtenido</i>		
Relación NCO/OH	1,05	1,15	1,25
Temperatura de transición vítrea $-T_{g1}$ (°C)	-49	-48	-46
Temperatura de transición vítrea $-T_{g2}$ (°C)	251	246	246
Temperatura de fusión (°C)	46	45	46
Entalpía de fusión (J/g)	31	28	25
Temperatura de cristalización (°C)	-14	-10	-8
Entalpía de cristalización (J/g)	-29	-27	-25

Si la estructura del poliuretano estuviese dominada por los segmentos duros, se esperaría que al aumentar la relación NCO/OH, es decir, el contenido de segmentos duros en el polímero, la separación de fases del poliuretano disminuyera, así como la movilidad de las cadenas. Por lo tanto, el poliuretano sería menos ordenado y cristalino, y valores como la T_{g1} , la temperatura y entalpía de cristalización, así como la entalpía y temperatura de fusión serían menores. Esto no concuerda con los resultados obtenidos.

En la Tabla 5 se muestran los valores estequiométricos de los porcentajes de segmentos duros y blandos para los poliuretanos. Como es de esperarse, al aumentar la relación NCO/OH, aumenta el contenido de segmentos duros en los poliuretanos, pero siempre los valores son pequeños, inferiores al 12% en peso.

Tabla 5. Valores estequiométricos del contenido de segmentos duros y blandos para los poliuretanos de distinta relación NCO/OH.

<i>Relación NCO/OH</i>		<i>1,05</i>	<i>1,15</i>	<i>1,25</i>
Porcentaje de Segmentos (%)	Duros	9,8	10,5	11,3
	Blandos	90,2	89,5	88,7

Los resultados obtenidos mediante reología de platos paralelos se muestran en las Figuras 3. En la Figura 3a se muestra la comparativa entre los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida

(G'') en función del aumento de la temperatura, a una frecuencia constante de 1 Hz para el poliuretano con una relación NCO/OH de 1,25. Se observa una disminución en ambos módulos con el aumento de la temperatura. Asimismo, se observa un punto de cruce entre el módulo viscoso y elástico cercano a 107°C, debido al cambio de régimen reológico del material al variar la temperatura. En ese punto, el valor de ambos módulos es el mismo. Por encima de esa temperatura, el poliuretano se comporta predominantemente como un material viscoso y por debajo actúa como un material elástico.

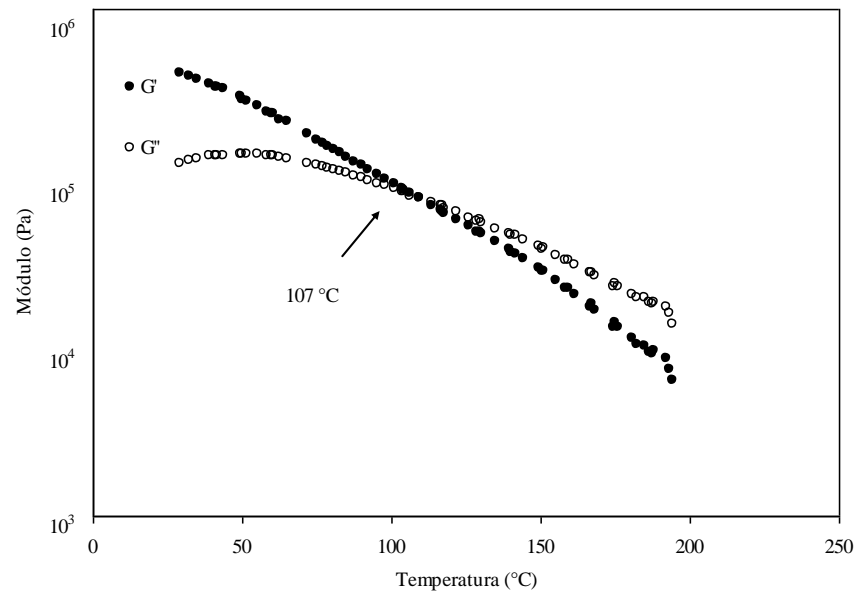


Figura 3a. Curvas reológicas obtenidas mediante reometría de platos paralelos para el poliuretano con una relación NCO/OH de 1,25.

En la Figura 3b y 3c, se incluyen las curvas reológicas comparativas para los módulos G' y G'' de los poliuretanos con distinta relación NCO/OH. Para el módulo de almacenamiento G' , se observa un aumento en todo el intervalo de temperatura al incrementarse la relación NCO/OH. Esta misma situación se presenta con el módulo de pérdida (Figura 3c); en todo el ámbito de temperatura, el material con una relación NCO/OH de 1,05 presenta el menor valor.

En la Tabla 6 se incluyen las temperaturas de cruce y su respectivo módulo, para los poliuretanos con distinta relación NCO/OH. Se observa que al incrementarse dicha relación, aumenta el valor de la temperatura de cruce entre los módulos, debido al mayor contenido de segmentos duros en el poliuretano. Asimismo, el mayor módulo de cruce entre G' y G'' lo presenta el poliuretano con la relación NCO/OH de 1,25. La diferencia entre los otros dos poliuretanos en el módulo de cruce es poco significativa.

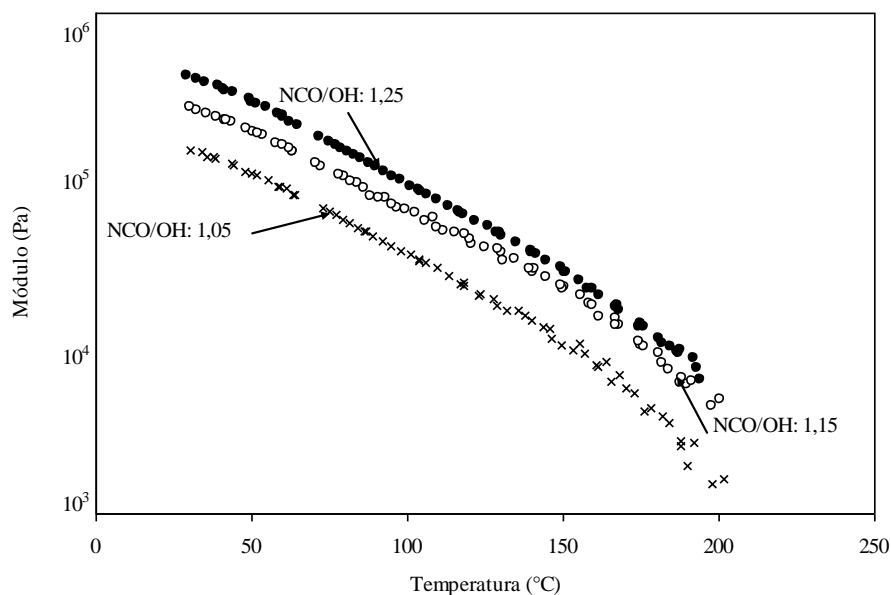


Figura 3b. Variación del módulo elástico (G') frente a la temperatura para los poliuretanos con distinta relación NCO/OH.

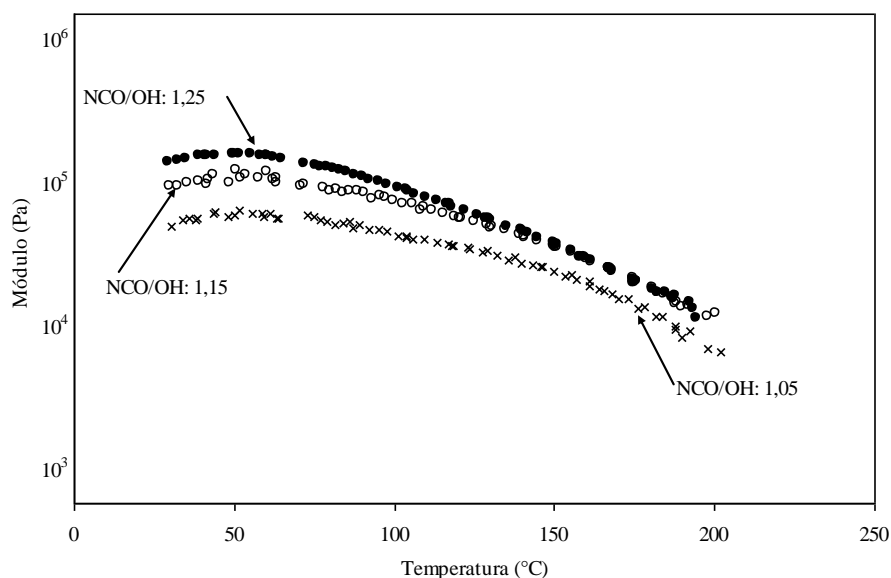


Figura 3c. Variación del módulo viscoso (G'') frente a la temperatura para los poliuretanos con distinta relación NCO/OH.

Tabla 6. Valores de la temperatura y módulo en el cruce de los módulos elástico y viscoso para los poliuretanos con distinta relación NCO/OH.

<i>Relación NCO/OH</i>	<i>1,05</i>	<i>1,15</i>	<i>1,25</i>
Temperatura de reblandecimiento (°C)	85	101	107
Módulo en el cruce (Pa)	$4,9 \cdot 10^4$	$4,8 \cdot 10^4$	$7,8 \cdot 10^4$

Se espera que la muestra con la mayor relación NCO/OH, es decir, la que posee el mayor contenido de segmentos duros, presente los mayores valores en los módulos de almacenamiento y pérdida, así como un aumento de la temperatura y módulo de reblandecimiento, debido a la mezcla de fases. Como se ha determinado por espectroscopia IR-FTIR, al aumentar la relación NCO/OH aumenta el grado de separación de fases (DPS), se produce una mayor movilidad de las cadenas en el polímero, por lo tanto es más ordenado y cristalino, y tanto las propiedades térmicas como reológicas se mejoran. En la Tabla 7 se muestran los valores de DPS obtenidos mediante espectroscopia IR-FTIR.

Tabla 7. Valores del grado de separación de fases (DPS) obtenidos a partir de los espectros IR de los poliuretanos con distinta relación NCO/OH.

<i>Relación NCO/OH</i>	<i>1,05</i>	<i>1,15</i>	<i>1,25</i>
DPS	83,3	86,4	88,6

Caracterización de los adhesivos de poliuretano que contienen sílice pirogénica. Los poliuretanos con distinta relación NCO/OH y conteniendo sílice pirogénica, se analizaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la Figura 4 se incluyen las micrografías obtenidas.

Al aumentar la relación NCO/OH se observa un aumento de la segregación de fases del poliuretano. En las correspondientes muestras con la sílice pirogénica (PU105, PU115, PU125) se observa que al incorporar dicha carga al poliuretano, aumenta el grado de separación de fases. Este efecto, como es de esperarse, es menos evidente en el poliuretano con la menor relación NCO/OH, donde se observan zonas claras y oscuras, que corresponden a las fases de los segmentos blandos y duros, respectivamente. Es decir, es el material que se ve menos afectado por la presencia de la sílice pirogénica, y presenta la menor segregación de fases. Por otra parte, el grado de agregación de la sílice aumenta al hacerlo la relación NCO/OH en el poliuretano.

En la Figura 5 se incluyen los espectros IR de los adhesivos de poliuretano con y sin sílice correspondiente a la relación NCO/OH de 1,25. En la Tabla 8 se incluyen las asignaciones de las bandas.

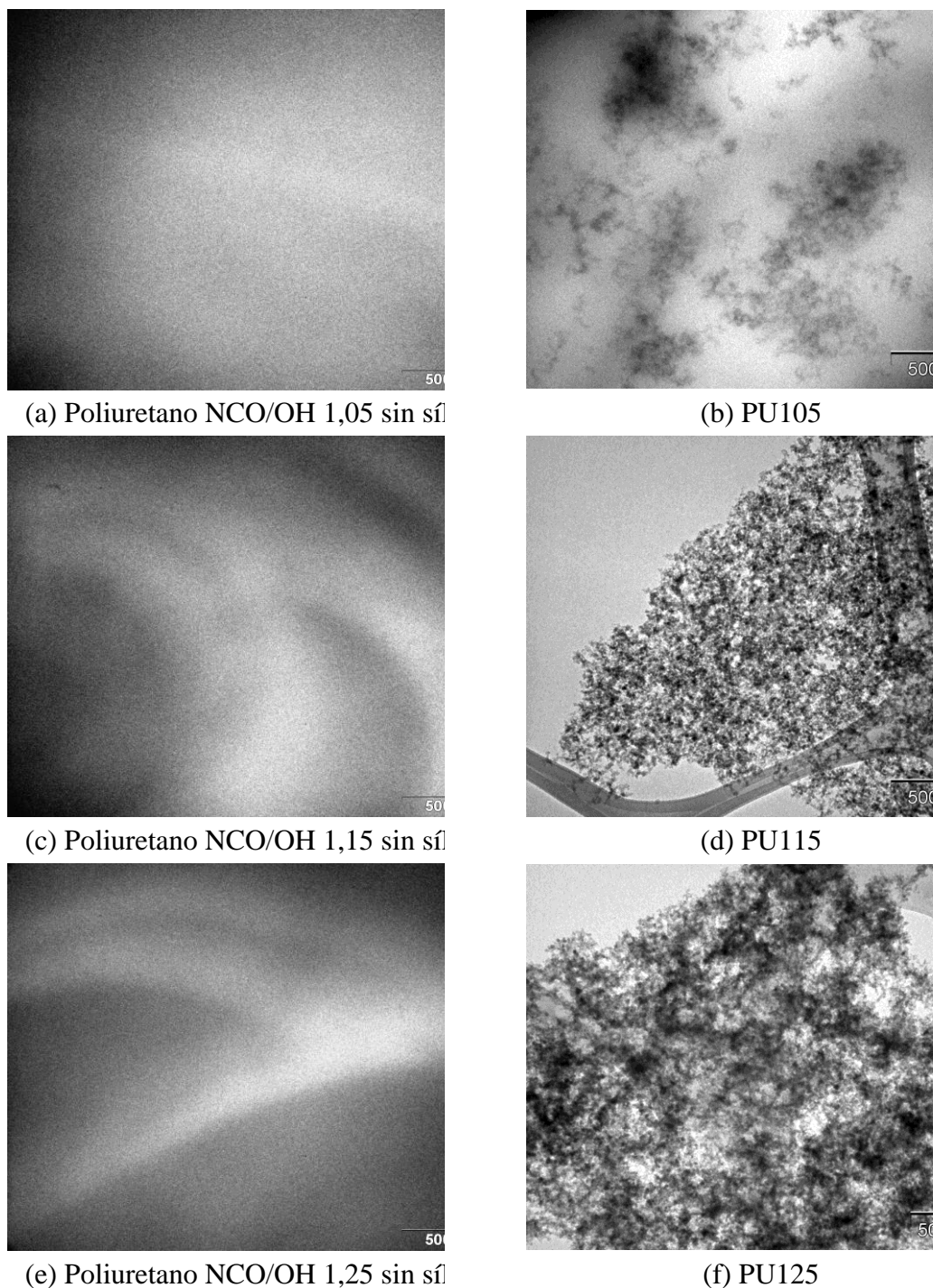


Figura 4. Micrografías TEM para los poliuretanos con distinta relación NCO/OH.

Como en el poliuretano sin sílice, para cuantificar el efecto de la sílice en la segregación de fases, se utilizó la espectroscopia de IR-FTIR. Se calculó el grado de segregación de fases (DPS) y el grado de mezcla de fases (DPM) [5, 6]. Como es de esperarse, no se observa la banda característica a 2.250 cm^{-1} debida al grupo isocianato. Asimismo, aparece la banda del carbonilo de grupo uretano. Los espectros IR son similares, con excepción de las bandas relacionadas con las

vibraciones de la sílice pirogénica. La adición de sílice pirogénica no altera la estructura química del poliuretano.

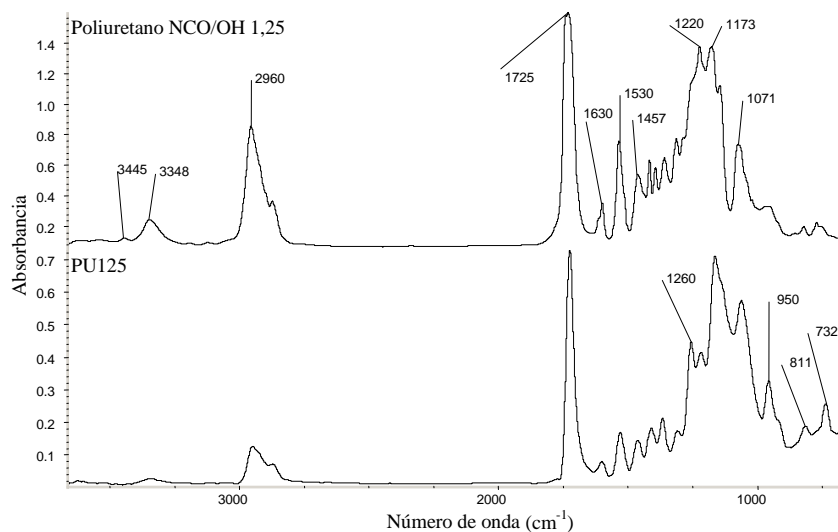


Figura 5. Espectros IR de los poliuretanos con y sin sílice con una relación NCO/OH de 1,25.

En la Figura 6 se muestra el grado de separación de fases de los poliuretanos obtenidos mediante espectroscopia IR-FTIR.

Tabla 8. Bandas de absorción IR características de los adhesivos de poliuretano que contienen nanosílices pirogénicas.

Frecuencia (cm ⁻¹)	Asignación	Tipo de vibración
3.445, 3.348	N-H	Estiramiento, uretano libre y enlace de hidrógeno, respectivamente
2.960	C-H	Tensión
1.725	C=O	Estiramiento grupo uretano.
1.530, 1.300, 1.220	N-H, CN, Ph	Estiramiento, enlace de hidrógeno entre el H y los orbitales π del anillo aromático, débil
1.530	N-H	Flexión
1.457, 1.350	C-H	Vibración de deformación
1.630	SiO-H	Vibración de deformación
1.260	Si-O, Si-H	Vibración de tensión y de deformación
1.110-1.000	Si-O-C, Si-O-Si	Vibración de tensión.
950, 1.071, 1.173, 1.300	C-O-C	Vibración de tensión
811	Si-OH, Si-OC, Si-O-Si	Vibración de tensión
1.600, 732, 550	Aromático	Vibración de tensión y flexión

En los poliuretanos que no contienen sílice pirogénica hidrófila, al aumentar la relación NCO/OH, aumenta el grado de separación de fases, a pesar de que aumenta el contenido de segmentos duros del poliuretano. Con la incorporación de la sílice hidrófila al poliuretano, el grado de separación de fases se favorece en todos los poliuretanos.

Los grupos silanol de la sílice incrementan la posibilidad de formar enlaces de hidrógeno en el polímero, por lo que los enlaces interuretano, más favorecidos energéticamente, interactúan en mayor proporción y se favorece una mayor interacción entre los segmentos blandos del poliuretano, causando una mayor segregación de fases entre los segmentos duros y blandos del polímero.

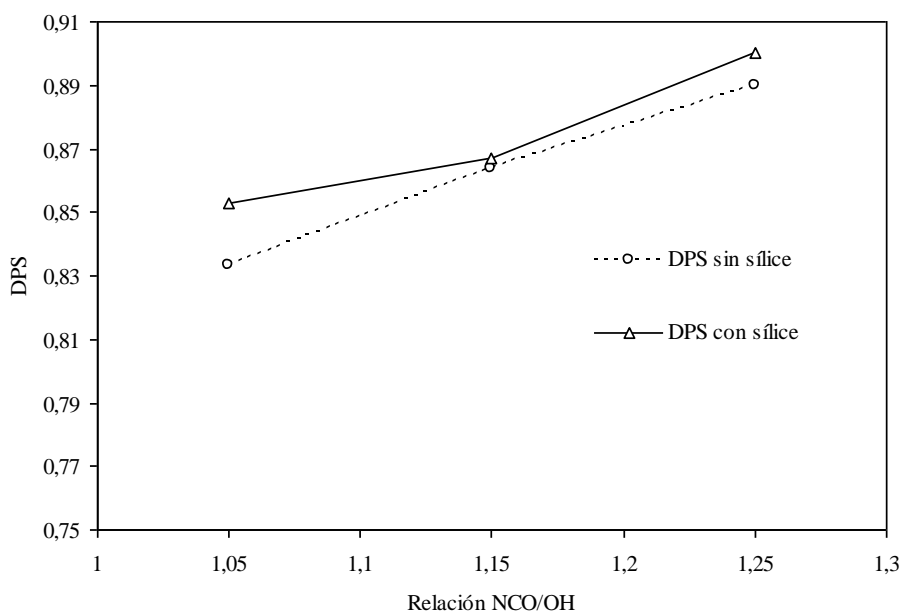


Figura 6. Valores de DPS para los poliuretanos con distinta relación NCO/OH.

Para estudiar la interacción existente entre los poliuretanos con distinta relación NCO/OH y la sílice hidrófila, se estudiaron las propiedades térmicas y la cristalinidad de los poliuretanos. Se utilizó calorimetría diferencial de barrido (DSC), así como la difracción de rayos X.

Los resultados obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido se muestran en la Figura 7. Se realizó un doble barrido de calentamiento desde -80 hasta 80°C . Se obtuvieron las temperaturas de fusión y cristalización de los segmentos blandos, así como los cambios de entalpía relacionados con ambos procesos. Asimismo, se obtuvieron las transiciones vítreas T_{g1} y T_{g2} .

Como se ha mencionado, la primera transición vítrea está asociada a los segmentos blandos del poliuretano. Para la síntesis de los poliuretanos se utilizó un polirol cuyas cadenas son poco polares. Se espera que conforme aumente la relación NCO/OH, aumente la repulsión entre los segmentos blandos y duros, y así se vea favorecida la segregación de fases. El poliuretano presentará un mayor orden y por lo tanto será más cristalino.

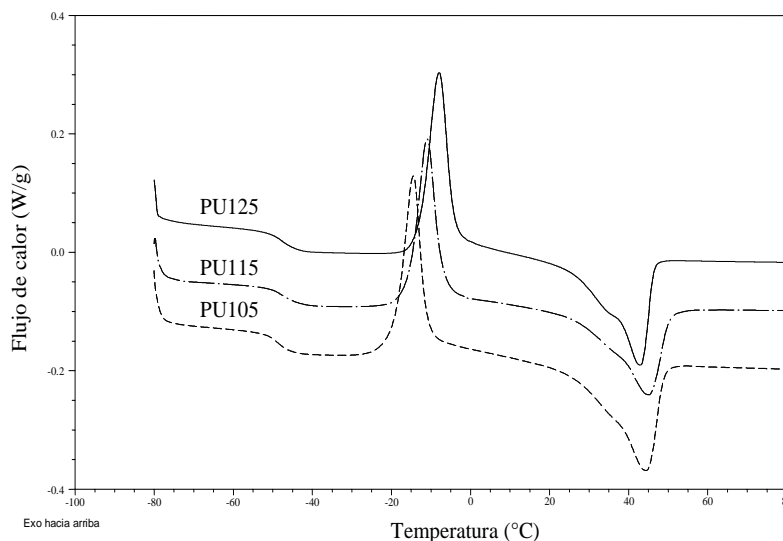


Figura 7. Curva calorimétrica (DSC) para los poliuretanos con distinta relación NCO/OH y sílice pirogénica hidrófila. Segundo barrido.

En la Figura 8 se muestran los valores de la primera transición vítrea para los poliuretanos que contienen sílice y se comparan con los obtenidos para los polímeros sin sílice.

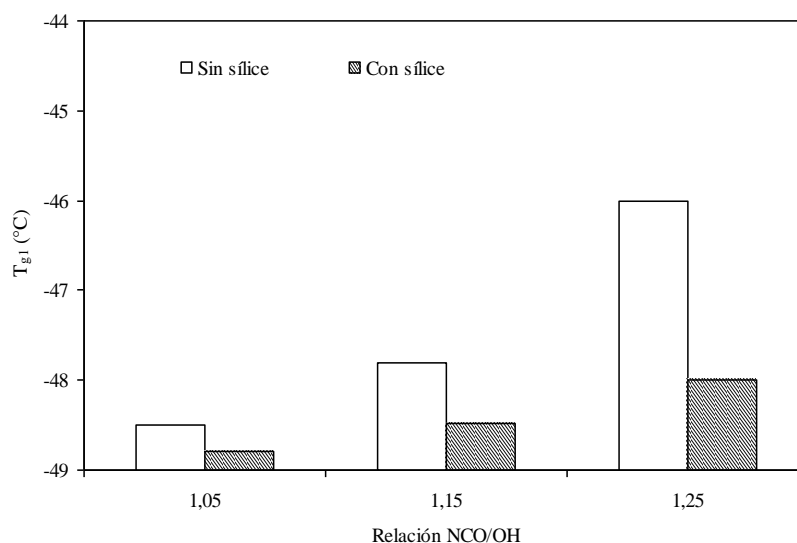


Figura 8. Temperaturas de transición vítrea obtenidas mediante DSC para los poliuretanos con distinta relación NCO/OH.

Dentro de la serie de poliuretanos sin sílice, se observa un aumento de la T_{g1} como respuesta al aumento de la segregación de fases del polímero. Al incorporarse sílice pirogénica, los valores de la temperatura de transición vítrea disminuyen respecto a los poliuretanos que no contienen sílice.

En los poliuretanos que contienen sílice, el equilibrio asociación-disociación del enlace de hidrógeno se favorece hacia la formación de más enlaces de hidrógeno, específicamente hacia la formación de más interacciones entre los segmentos duros, a costa de la ruptura de las interacciones

entre segmentos duros y blandos. Estas interacciones son más fuertes que las interacciones entre segmentos blandos consigo mismos y con los grupos silanol de la sílice, por lo que en el poliuretano, a pesar de que se establezcan interacciones entre los segmentos blandos, estas son menos energéticas que las que existían entre los segmentos duros y blandos, por lo que el polímero necesitará menos energía para alcanzar la transición vítrea, cristalizar o para fundir, produciéndose estos fenómenos a menor temperatura.

Otras propiedades afectadas por la presencia de la sílice pirogénica son la entalpía (Figura 9) y temperatura de cristalización (Figura 10). Durante el primer barrido de DSC, el material es reblandecido hasta 80°C y luego es enfriado rápidamente hasta -80°C para fijar las cadenas del polímero, de tal forma que durante el segundo barrido de temperatura, se puedan observar los cambios energéticos relacionados con la estructura cristalina del material.

Al comparar los poliuretanos que no contienen sílice pirogénica, si se incrementa la relación NCO/OH, la entalpía de cristalización disminuye. Asimismo, el proceso de cristalización en frío se da a mayores temperaturas. PU105 sin sílice posee la mayor entalpía de cristalización, es decir es el proceso de cristalización más exotérmico y como es de esperarse, se da a una menor temperatura. En este poliuretano, al poseer una menor DPS, se favorecen las interacciones entre segmentos blandos y duros, que son energéticamente más favorables que las observadas entre los segmentos blandos consigo mismos. Al aumentar la relación NCO/OH del poliuretano sin sílice, el DPS aumenta y se establecen más interacciones entre los segmentos blandos, que poseen menos energía que las anteriores, así la entalpía de cristalización disminuye respecto a la de PU105 sin sílice, y el proceso de cristalización se observa a mayores temperaturas. La muestra PU125 sin sílice posee por lo tanto la menor entalpía de cristalización, y el proceso de cristalización se observa a mayores temperaturas.

Asimismo, en las muestras que contienen sílice pirogénica, al aumentar la relación NCO/OH, aumenta la entalpía de cristalización y el proceso de cristalización en frío se observa a menores temperaturas. Esto se debe a que las principales interacciones que se establecen en los poliuretanos con sílice corresponden a segmento blando-segmento blando debido al aumento de la segregación de fases respecto al poliuretano sin sílice, lo que afecta al equilibrio asociación-disociación de enlace de hidrógeno. Así la muestra de poliuretano con mayor DPS, se ve más afectada por la presencia de la sílice (PU125), y posee la mayor entalpía de cristalización, y su temperatura de cristalización aparece a menores valores respecto de PU115 y PU105.

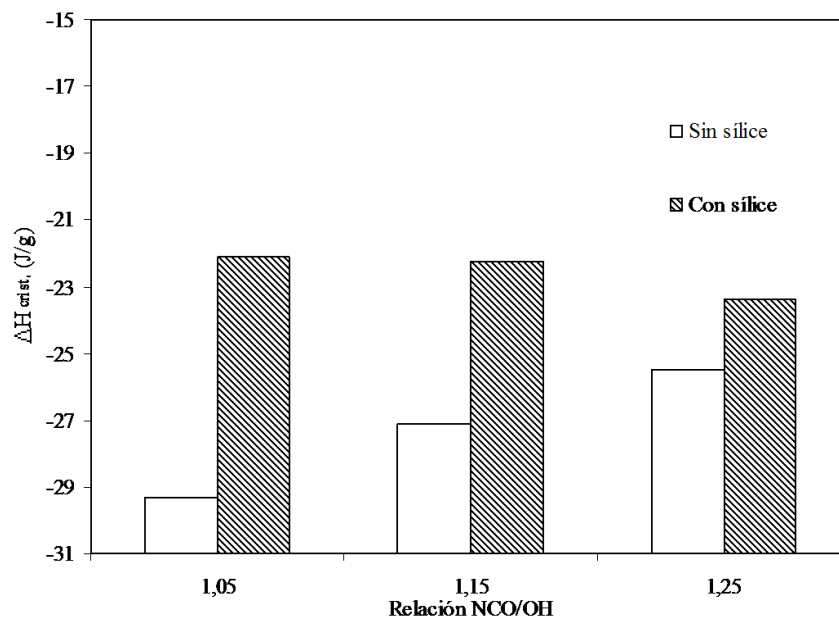


Figura 9. Entalpías de cristalización obtenidas mediante DSC para los poliuretanos con distinta relación NCO/OH.

Finalmente, se observa que los poliuretanos que no contienen sílice, liberan más energía durante el proceso de calentamiento que las muestras que contienen sílice. Asimismo, el proceso de cristalización en frío del poliuretano se observa a una menor temperatura. Esto se debe a que las muestras sin sílice poseen un menor DPS.

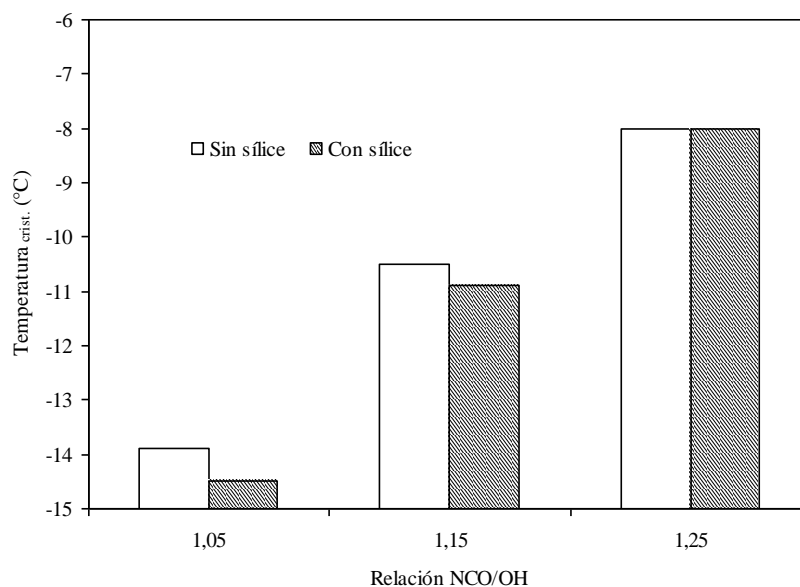


Figura 10. Temperaturas de cristalización obtenidas mediante DSC para los poliuretanos con distinta relación NCO/OH.

En la Figura 11 se incluyen los resultados obtenidos en la entalpía de fusión (reblandecimiento) de los poliuretanos.

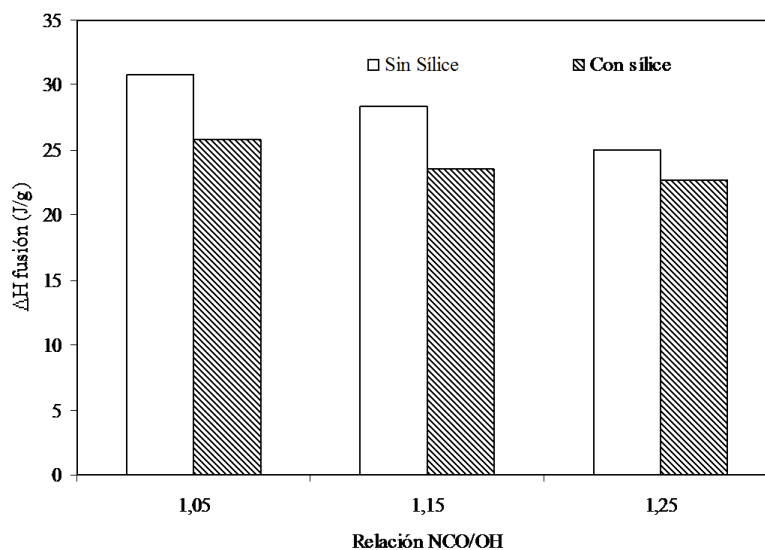


Figura 11. Entalpías de fusión obtenidas mediante DSC para los poliuretanos con distinta relación NCO/OH.

En las muestras sin sílice, la entalpía de fusión disminuye con el incremento de la relación NCO/OH, como resultado del aumento de la segregación de fases del poliuretano, y es necesario aplicar una menor contenido de energía para lograr el reblandecimiento del poliuretano. PU105 sin sílice posee la mayor entalpía de fusión, es decir es el proceso que necesita mayor energía para reblandecer el polímero; y como es de esperarse, se da a una mayor temperatura de fusión (Figura 12). En este poliuretano, al poseer un menor DPS, se favorecen las interacciones entre segmentos blandos y duros, que son energéticamente más favorables que las observadas entre los segmentos blandos consigo mismos. Al aumentar la relación NCO/OH del poliuretano sin sílice, el DPS aumenta y se establecen más interacciones entre los segmentos blandos, que poseen menos energía que las anteriores, y así la entalpía de fusión disminuye, y el proceso de fusión se da a menores temperaturas. La muestra PU125 sin sílice posee por lo tanto la menor entalpía de fusión. En este caso, la diferencia entre la temperatura de fusión de los poliuretanos sin sílice con distinta relación NCO/OH es poco significativa.

En los poliuretanos que contienen sílice pirogénica, al aumentar la relación NCO/OH, disminuye la entalpía de fusión y el proceso de reblandecimiento se produce a menores temperaturas. Esto es debido a que las principales interacciones que se establecen en los poliuretanos con sílice corresponden a los segmentos blandos consigo mismos, debido al aumento de la segregación de fases como consecuencia del efecto de la presencia de la sílice hidrófila sobre el equilibrio asociación-disociación de enlace de hidrógeno. Así la muestra de poliuretano con mayor DPS, se afecta más por la presencia de la sílice (PU125), y posee la menor entalpía de fusión

y su temperatura de fusión se observa a menores valores respecto de los demás poliuretanos con sílice.

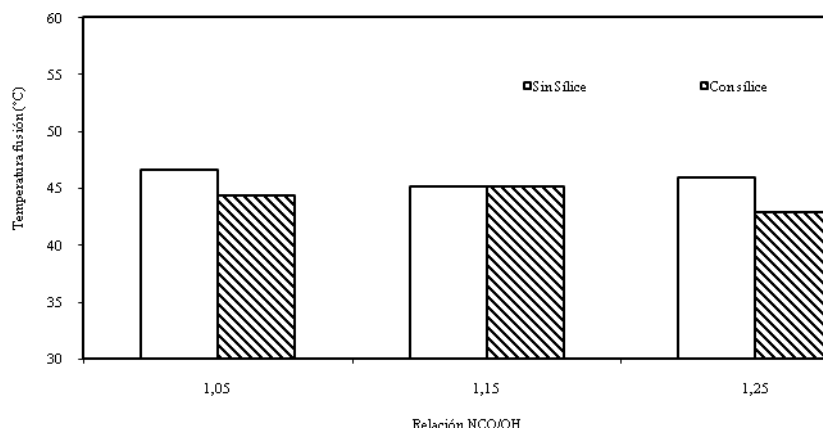


Figura 12. Temperaturas de fusión obtenidas mediante DSC para los poliuretanos con distinta relación NCO/OH.

Finalmente, los poliuretanos que no contienen sílice, necesitan una mayor energía durante el proceso de calentamiento para fundir respecto de las muestras que contienen sílice. Asimismo, el proceso de fusión del poliuretano sin sílice se observa a una mayor temperatura que las muestras que contienen sílice hidrófila. Lo anterior se da porque las muestras sin sílice poseen un menor DPS, así se favorecen las interacciones entre segmentos blandos y duros, que son energéticamente más fuertes que las observadas entre los segmentos blandos consigo mismos en los poliuretanos con sílice, por lo que se requiere más energía para su fusión.

Asimismo, se estudio el efecto de la incorporación de la sílice hidrófila en poliuretanos con distinta relación NCO/OH mediante difracción de rayos X (XRD). En la Figura 13 se incluyen los difractogramas obtenidos, los cuales muestran como en los estudios anteriores, picos de difracción importantes entre $2\theta = 20^\circ$ y $2\theta = 25^\circ$, infiriendo que los poliuretanos son materiales cristalinos.

Como se muestra en la Tabla 9 (**Falta**), las muestras que contienen sílice presentan tres reflexiones principales a 2θ : ($21,2-21,7^\circ$); 2θ : ($22,2- 22,4^\circ$) y 2θ : ($24,1- 24,6^\circ$). Algunas reflexiones de (101) son poco significativas, por lo que no fue posible cuantificarlas.

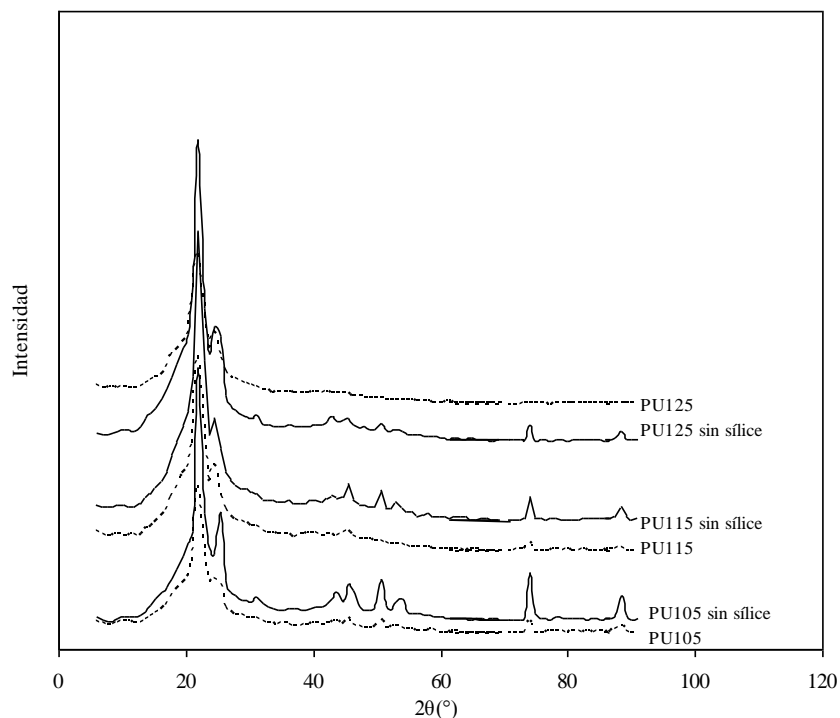


Figura 13. Difractogramas de rayos X de las muestras de adhesivos de poliuretano con y sin sílice pirogénica.

CONCLUSIONES

El estudio morfológico de los poliuretanos sin sílice indica que el aumento de la relación NCO/OH incrementa el grado de segregación de fases (DPS), debido al efecto de repulsión que se establece entre los segmentos duros polares del poliuretano y las cadenas no polares del polioli.

Con la incorporación de la sílice hidrófila al poliuretano, el grado de separación de fases se favorece en todos los poliuretanos, indicando una posible interacción de los grupos silanol de la sílice mediante enlaces de hidrógeno con el polímero.

BIBLIOGRAFIA

1. Arán-Aís, F., *Síntesis y caracterización de poliuretanos termoplásticos que contienen resinas de colofonia y su aplicación como adhesivos*, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, 2000
2. Huang J, Zhang L “Effects of NCO/OH molar ratio on structure and properties of graft-interpenetrating polymer networks from polyurethane and nitrolignin”, *Polymer*, **43(8)**, 2287 (2002)
3. Oertel G “*Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing, Application, Properties*”. Hanser: Munich, 2^a ed., 1993
4. Semsarzadeh MA, Navarchian AH “Effects of NCO/OH ratio and catalyst concentration on structure, thermal stability, and crosslink density of poly(urethane-isocyanurate)”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 963 (2003)
5. Tien Y, Wei K “High-tensile-property layered silicates/polyurethane nanocomposites by using reactive silicates as pseudo chain extenders”, *Macromolecules*, **34** (26), 9045 (2001)

6. Tien Y, Wei K “Hydrogen bonding and mechanical properties in segmented montmorillonite/polyurethane nanocomposites of different hard segment ratios”, *Polymer*, **42** (7), 3213 (2001)
7. Yongshang, L., Zhang, L., Morphology and mechanical properties of semi-interpenetrating polymer networks from polyurethane and benzyl konjac glucomannan, *Polymer*, 43(14), 3979-3986 (2002).